

**Collège Doctoral d'Architecture, Géologie, Environnement et
Construction (ArGENCo)**

Service de Géo-ressources, Génie Minéral et Métallurgie Extractive.

**Extraction, purification et séparation du tantale et
du niobium contenus dans le coltan du Kivu (RDC)**

Par Mbaya Shikika Alidor

Thèse présentée et défendue le 16 novembre 2023 devant le jury composé des professeurs :

Eric Pirard, Université de Liège (Président)

Stoyan Gaydardzhiev, Université de Liège (Promoteur)

Fabrice Muvundja Amisi, Institut Supérieur Pédagogique de Bukavu et Université Catholique de Bukavu (Co-promoteur)

Alexandre Chagnes, Université de Lorraine – Nancy (Membre)

Mac Mugumaoderha Cubaka, Institut Supérieur Pédagogique de Bukavu et Collaborateur scientifique–Université de Namur (Membre)

En vue de l'obtention du diplôme de Docteur en Sciences de l'Ingénieur.

16 novembre 2023

Remerciements

« L'esprit qui persévere, c'est l'esprit fort qui se débrouille au travers mille difficultés. Ni le talent, ni l'intelligence, ni le génie ne peuvent remplacer la persévérence. Elle est l'essence de la réussite ».

(condensé de Swami Sivananda, Calvin Coolidge et Abraham Lincoln)

Cette thèse a été menée grâce à l'appui financier de l'Académie de Recherche et Enseignement Scientifique -Commission de la Coopération au Développement (ARES-CCD), à travers un Projet de Recherche et de Développement (PRD) : le coltan du Kivu. Je suis très reconnaissant aux financements reçus de leur part. Je remercie aussi les financements additionnels reçus de la part de la Faculté des Sciences Appliquées de l'ULiège pendant la triste crise sanitaire de la pandémie Covid-19.

Infini merci à Dieu, qui après m'avoir fait grâce lors de la sélection de ma candidature, m'a accompagné jusqu'au terme de mes études. Je porte en moi l'assurance immesurable de son amour et de sa bénédiction.

La thèse est un travail de longue haleine, et surtout solidaire. Les temps de progression et les moments de découragements de cette thèse, je les ai surmontés grâce à mon Promoteur, le Professeur Stoyan Gaydardzhiev. Je suis arrivé à Liège en 2019 avec un piètre niveau rédactionnel, rédigeant avec assez d'erreurs scientifiques. Quatre ans de formation après, et ce grâce à l'abnégation et la détermination qui m'ont caractérisé, la satisfaction est grande d'avoir appris à l'école de mon mentor. Il a su par sa sympathie orienter mes travaux en me laissant une réelle autonomie, devenant ainsi pour moi un modèle humain au-delà d'être mon Maître scientifique. Dieu sait combien je lui serai toujours très reconnaissant d'avoir guidé mes recherches, et de m'avoir conduit à cette grande victoire : ma thèse. Скъпи Стояне, докторът на науките, който си направил от мен, винаги ще ти бъде благодарен.

Mon co-promoteur de thèse, le Professeur Fabrice Muvundja Amisi est un autre Maître à qui je dois cent mercis. Va-t-il se souvenir de ce jour où je décrochais à son tout premier appel pour lui rassurer dans un français hésitant, ma disponibilité et mon intérêt pour le projet PRD ? Dès lors, nous avons passé le reste des jours à parler du coltan comme un mystère à découvrir. Au-delà de ses compétences scientifiques, Fabrice m'a appris à mériter sans défendre ses échecs par des antivaleurs. Soucieux de l'état stressant, et solitaire que je traversais à Bukavu, il n'hésitait pas de m'inviter à passer du temps avec lui dans sa famille ou dans les sorties du Rotary Club Mwangaza de Bukavu dont il est membre. Je lui exprime ma gratitude pour toute sa confiance m'accordée, notamment la gestion du laboratoire de URSTIME, et l'encadrement scientifique des étudiants à sa supervision. Cher Fabrice : « Kwokwo bwenene oku bwikubagirwa n'oburhabale, ndangalire okubukwanana ensiku zoshi ».

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse pour leur bienveillance et leurs suggestions pertinentes. Je remercie tout particulièrement le Professeur Éric Pirard d'avoir accepté de présider le jury d'examen de cette thèse. Merci également d'avoir répondu à mes invitations doodle malgré son temps fort chargé, et d'avoir donné des précieuses orientations à mes recherches lors nos réunions de comité de thèse. Je suis heureux de compter le Professeur Alexandre Chagnes parmi les membres de jury pour l'examen de cette thèse.

Je remercie le Professeur Mac Mugumaoderha Cubaka. Ses précieuses contributions et ses remarques pertinentes lors de nos réunions de comité de thèse ont été indispensables dans l'évolution de ma thèse au niveau local. Merci surtout pour le transport de mes échantillons et

leurs préparations pour les analyses PIXE et DRX. Grace à lui, le temps d'analyse de mes échantillons au PIXE a été abrégé, me permettant ainsi de mieux avancer avec mes recherches. A chaque fois que je doutais, il me disait : « ne stresse pas, tout ira mieux ». Merci pour la collaboration que j'espère encore conserver très longtemps. A travers lui, je souhaite aussi remercier son épouse Lune Maruba, qui n'a jamais hésité de m'inviter pendant les moments festifs lors de mes séjours à Liège.

Je remercie les professeurs Philippe Lambin et Philippe Ghoshez. J'ai apprécié pendant ces 4 années d'études nos échanges, et vos disponibilités à conduire le projet PRD à terme. Cette thèse n'en serait pas une si vous ne vous étiez pas profondément impliqués dans la phase de sa formulation et son argumentation. Votre sympathie est un témoignage d'amitié entre les chercheurs Congolais et Belges.

Je remercie le Professeur Amisi Safari, je salue son pragmatisme face à mes difficultés, et surtout sa facilitation administrative à Bukavu. Safari m'a particulièrement marqué par son rythme de travail dans les conditions aussi difficiles comme celles de la RDC.

Je remercie la Professeure Marie-Rose Bashwira pour son indéniable apport dans le projet PRD. A travers elle, je salue l'aide précieuse reçue de son équipe CEGEMi pendant nos campagnes d'échantillonnages.

Je remercie ceux qui ont donné de l'identité à mes échantillons et m'ont permis d'identifier les différentes phases y contenues aussi complexes qu'elles étaient. Je remercie le Professeur Frédéric Hatert (service de Géologie, ULiège) qui en dépit de ses occupations, a conjugué beaucoup d'efforts pour arriver à identifier certaines phases complexes contenues dans mes échantillons. Si les analyses minéralogiques sont correctement présentées dans cette thèse, c'est grâce au Dr Hassan Bouzahzah du service GeMMe (ULiège) à qui je dois jeter les fleurs. Grâce à sa créativité et sa promptitude à se familiariser aux minéraux, le coltan a pu être vaincu. Il me répétait chaque fois, « ne t'en fais pas, tu arriveras à t'habituer à tes échantillons ». Le Dr Julien Colaux (Service SIAM, UNamur) a grignoté à son précieux temps, des heures pour analyser mes échantillons au PIXE. Je lui exprime ici toute ma gratitude. Le Dr Cédric Malherbe (Service GreenMat, ULiège) et le Dr Tumanov (UNamur) sont également remerciés pour toutes les analyses FT-IR et DRX effectuées à Namur.

Je remercie David Bastin, Mohamed Aatach, et Fanny Lambert pour leurs disponibilités à m'aider à trouver des solutions aux problèmes rencontrés pendant mes recherches. Il n'a pas été facile de réaliser les essais dans les conditions drastiques au laboratoire GeMMe, néanmoins la créativité de tous a permis d'utiliser d'autres voies. Je remercie les anciennes et nouvelles secrétaires du Collège d'ArGENCo Nadia Elgara, Leila Lang, Tania Yernaux, et Danielle Lange pour tous les services rendus à chacun de mes passages au secrétariat.

Thanks are due to Manivannan Sethurajan for his scientific contributions to my first paper published in Hydrometallurgy. He helped me to improve my style of writing scientific papers. I also owe a special thank to all the reviewers of Hydrometallurgy, Minerals Engineering, Minerals, and Sustainable metallurgy journals whose suggestions improved the quality of our published papers and data presentation.

Le coltan du Kivu, c'est tout un monde, et il y a ceux qui m'ont été des guides précieux, m'apportant la lumière dans le noir épais des sites miniers. Je pense aux collègues François Zabene, Godefroid Ameli et Nathan Aokowa qui m'ont assisté lors de mes campagnes d'échantillonnage. Ensemble, nous avons fait des marches de plus de 5 heures en brousse, parfois sous la pluie, à la recherche des échantillons de coltan. Zabene n'oubliera

pas qu'à force de monter des collines, mes énergies s'étaient épuisées, à ce moment où j'ai pris Kakanga comme un cauchemar. Les gars, « muko bana ume ».

Je remercie tous les chercheurs et les techniciens du service de Génie minéral de l'Université de Liège que j'ai rencontrés pendant mon doctorat. Je remercie tout particulièrement, Sébastien Blastisug, Sabrina Blastisug, et Marine Sauvaire qui m'ont facilité l'analyse de mes échantillons et la confection des sections polies. Je pense à tous les Ingénieurs de recherche avec qui nous avons partagé des bons moments à la pause de midi, au GeMMe midi, au beer club de vendredi ou au barbecue. C'est l'occasion de remercier Walter Rivera, Paul André, Arpit Parmar Aubin Bukasa à qui je souhaite bonne chance pour le reste de sa thèse, et Michele Batutiako qui ne cessait de me rappeler qu'elle est aussi Congolaise. Je souhaite tout particulièrement exprimer ma gratitude à mon ami Robert Baudinet, qui m'a donné un ordinateur quand j'avais de soucis avec mon ancien ordinateur.

Je remercie le ministère de Mines du Sud Kivu, le CEEC, la SAEMAPE, et les présidents des coopératives minières du Sud Kivu d'avoir accepté de collaborer avec nous, en nous facilitant l'accès aux sites miniers et à l'échantillon. Ensemble, nous avons pu discuter du nouveau code minier 2018 pour démontrer l'intérêt des recherches sur un minerai aussi stratégique qui est le coltan.

Je remercie les membres des Départements de Chimie Physique, et de Physique Technologie de l'Institut Supérieur Pédagogique pour leur franche collaboration pendant mes séjours à Bukavu. D'une façon, comme d'une autre, j'ai reçu les encouragements et les soutiens de mes ainés et professeurs, je cite les professeurs Innocent Mano, Pascal Masilya, Kise Kisekelwa, et Jacques Riziki.

C'est aussi pour moi l'occasion de rendre hommage à mon papa Germain Lenduka qui comprit depuis mon petit âge que l'instruction de qualité est le meilleur investissement qu'un père modeste puisse offrir à son fils. A l'approche du 19 Mai 2019, jour où je quittais Lubumbashi pour me rendre à Bukavu, j'ai pressenti une forte confiance de sa part. Il m'a dit : « je connais ton éducation. Tu connais le bien et le pratique, et ta maturité est irréprochable, vas et tu réussiras ». Depuis lors, il ne passait un jour sans m'avoir au téléphone, devenant une force de motivation pour moi. Papa, je me suis battu pour toi, pour ton amour, pour ton investissement, et tu devrais en être fier. Je témoigne ici ma gratitude, qui si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de ton amour et ta confiance dont j'ai toujours été bénéficiaire.

Quelle tête de mule serais-je devenu si ma maman Claudine Ndaya ne traçait pas depuis bien longtemps le chemin directeur de mon éducation ? Je garde encore ce souvenir de l'aéroport de Luano, quand elle me prit dans ses bras, pour me rassurer du soutien infaillible que le ciel devrait me réservé. Dieu a exaucé tes prières Claudine, je n'ignore pas non plus que je te manque depuis 4 ans, comme tu me manques aussi. Ma prière pour toi est que « Nzambi wa bukokeshi akulama, akupesha makanda a mubidi ».

Je souhaite souligner l'hospitalité bénéficiée de la part de mon oncle Remy Manda et son épouse Antoinette Cibola, lors de mes séjours à Kinshasa. Je voudrais surtout lui remercier pour son accompagnement lors de démarches d'obtention de mes visas pour la Belgique. « Nzambe abatela bino na libota nyonso ».

Je ne saurais me taire face à l'amour, le soutien et la gentillesse reçus de mes frères et sœurs. Ils sont : Nelly Mwenyi et son époux, Anne-Gisèle Ntumba, Emilie Lubuya, Lydia Cibola, Marcel Ngandu, Joël Nshindi, Trésor Kamanyola, Nels Ntita et son épouse Vivine Ntita.

Je remercie vivement nos secrétaires locales Sophie Ngoy et Sophie Ngayirwa qui ont abattu un travail qui mérite d'être mentionné ici, notamment en me facilitant l'accès aux divers frais prévus dans mon projet de thèse.

Bukavu est depuis quatre ans ma nouvelle ville, elle ne peut l'être sans ces personnes généreuses que je côtoie avec leurs bonnes humeurs. Un « aksanti sana » à mon amie Sylvie Imata, et à son époux Alain Mulungula pour le verre partagé au « Karaoké » pendant mes jours de stresses. Je n'oublie pas Aloïse Ndele, Rodrigues Lukendo, Gradi Neema, Joyeuse Mudagi pour nos échanges amicaux.

Je remercie mes colocataires doctorants de la rue sainte Marie 12 qui ont éclairé mes sombres jours : Adrien Banwitiya et Ange Ilangala.

J'adresse une pensée particulière à ma future épouse dont le nom est encore un mystère. Quoiqu'il arrive, je lui avouerai ouvertement qu'elle est à moi. De peur que cette parole ne s'envole, j'ai pensé la cocher ici.

Et puis, il y a ceux qu'on ne pense plus à remercier parce qu'ils sont là depuis toujours : les collègues, les cousins, les tantes, les oncles, les amis, merci d'avoir toujours été là pour moi !

Que ce chapitre soit loin de s'achever.

En mémoire de :

toutes les victimes Congolaises de l'insécurité engendrée par l'exploitation irrationnelle des ressources minérales de coltan,

et

de mon unique Oncle paternel Marcel Ngandu, que j'ai perdu en le 13 mars 2016.

Je vous adresse une pensée particulière...

Cette thèse est dédiée à :

A mon papy, Alidor Mbaya Shikika, de qui je tire tous les noms. Savoure le parachèvement de l'œuvre pour laquelle tu as émis des souhaits de réussite.

A ma future progéniture

Table des matières

Remerciements	I
Table des matières	VII
Liste des figures	X
Liste des tableaux	XV
Abréviations	XVII
Résumé.....	XVIII
Abstract	XX
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Tantale et niobium : Applications, Production mondiale, Contexte géologique, et Enjeux liés à l'exploitation minière en RDC	7
I.1. Histoire de la découverte du tantale et du niobium	7
I.2. Propriétés physiques et chimiques du Ta et Nb.....	8
I.3. Applications du tantale et niobium	9
I.3.1. Applications du niobium.....	9
I.3.2. Applications du tantale	10
I.3.3. Répartition des usages de tantale et de niobium	11
I.4. Réserves, ressources et production mondiales.....	11
I.4.1. Réserves mondiales.....	11
I.4.2. Abondance naturelle et ressources mondiales de tantale et de niobium	12
I.4.3. Producteurs mondiaux	12
I.4.4. Prix du tantale et du niobium.....	14
I.5. Contexte géologique et minéralogique du coltan du Kivu	16
I.5.1. Contexte géologique	16
I.5.2. Minéralogie du coltan de Lulingu et de Numbi.....	18
I.6. Enjeux liés à l'exploitation minière du coltan au Kivu.....	20
I.6.1. Aperçu général	20
I.6.2. Techniques d'exploitation artisanale du coltan brut	20
I.6.3. Traitement artisanal du minerai brut.....	21
I.6.4. Impact environnemental des activités minières artisanales du coltan.....	22
Chapitre II : Revue de la littérature sur la métallurgie extractive du tantale et du niobium.....	23
II.1. Introduction.....	23
II.2. Ressources minérales de Ta et de Nb	23
II.3. Métallurgie extractive de Ta-Nb.....	29
II.3.1. Prétraitement du minerai.....	29

II.3.2. Préconcentration physique	29
II.3.3. Flottation	30
II.3.4. Lixiviation d'un minéral de Ta-Nb.....	31
II.3.5. Procédés de séparation de Ta et Nb	43
II.3.6. Production des oxydes et des métaux de Ta et de Nb	51
II.4. Conclusion	53
Chapitre III : Matériels et méthodes	56
III.1. Procédures d'échantillonnage et techniques de caractérisation.....	56
III.1.1. Echantillonnage	56
III.1.2. Mesure de la radioactivité.....	57
III.1.3. Méthodes de caractérisation chimique	58
III.1.4. Méthodes de caractérisation minéralogique	61
III.2. Résultats de caractérisation des échantillons	65
III.2.1. Analyse radioactive	65
III.2.2. Analyse granulométrique	66
III.2.3. Broyabilité	67
III.2.4. Caractérisation chimique	69
III.2.5. Caractérisation minéralogique	72
III.3. Réactifs utilisés et extractants organiques.....	79
III.4. Méthodes expérimentales	80
III.4.1. Séparation magnétique du coltan et de la cassitérite.....	80
III.4.2. Etude du grillage alcalin des échantillons de coltan et lixiviation aqueuse	81
III.4.3. Etude de la fluoruration et lixiviation acide.....	83
III.4.4. Traitement des lixiviats alcalins.....	84
III.4.5. Etude de la purification et séparation du Ta et du Nb par extraction par solvant.....	86
Chapitre IV :	88
Résultats et discussions.....	88
IV. 1. Aspects thermodynamiques et cinétiques de l'extraction alcaline du Ta et du Nb du coltan de Numbi	88
IV.1.1. Introduction	88
IV.1.2. Résultats et discussions.....	89
IV.1.3. Conclusion	101
IV. 2. Optimisation des paramètres d'extraction alcaline du Ta et du Nb du coltan de Lulingu : Etude statistique par les méthodes de Taguchi et ANOVA	102
IV.2.1. Introduction	102
IV.2.2. Méthodologie de Taguchi et ANOVA	103
IV.2.3. Résultats et discussions.....	104

IV.2.4. Conclusion	111
IV.3. Fluoration et lixiviation acide du Ta et du Nb contenus dans le coltan de Lulingu	112
IV.3.1. Introduction	112
IV.3.2. Résultats et discussions.....	113
IV.3.3. Conclusion	124
VI.4. Fluoration du coltan de Numbi	124
IV.4.1. Introduction	124
IV.4.2. Résultats et discussion	124
IV.4.3. Conclusion	129
Chapitre V :.....	130
Purification et séparation du tantale et du niobium.....	130
V.1. Traitement des lixiviats alcalins et séparation du Ta et du Nb	131
V.1.1. Production des lixiviats oxaliques à partir des lixiviats alcalins	131
V.1.2. Séparation et purification du Ta et du Nb contenus dans les lixiviats oxaliques.....	137
V.2. Séparation du Ta et du Nb à partir des lixiviats à base de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$	152
V.2.1. Introduction	152
V.2.2. Résultats et discussion	153
Conclusion générale et perspectives.....	188
Références bibliographiques.....	193
ANNEXES.....	i

Liste des figures

Figure I. 1. Répartition des usages de la production mondiale : (a) du niobium en 2015 (b) du tantalum en 2012.	11
Figure I. 2. Production mondiale de concentrés de niobium de 2016 à 2020.	13
Figure I. 3. Production minière de tantalum et part de la production mondiale de la région des Grands Lacs (ligne rouge pointillée) représentant les exportations cumulées de la RDC, du Rwanda et du Burundi.	13
Figure I. 4. Fluctuations du prix du tantalum sur la période 2002-2016, y compris les principaux événements connexes.	15
Figure I. 5. Estimations du prix à l'export du niobium au Brésil et au Canada.	15
Figure I. 6. Cartographie indiquant le Kibara belt (KIB) et le Karagwe-Ankole belt (KAB) tel que défini par Tack et al. (2010).	17
Figure I. 7. Géolocalisation des sites de Numbi et de Lulingu, province du Sud-Kivu, République Démocratique du Congo.	18
Figure I. 8. Sites miniers de Numbi en activité durant notre campagne d'échantillonnage en juillet 2019.	19
Figure I. 9. Photographies prises à Numbi en Juillet 2019 par nous-mêmes. (a) Site de Fungamwaka, (b) Site de Misumari, (c) Site de Kowet (d) pré-concentré de coltan après lévigation, séchage et triage magnétique manuel.	20
 Figure II. 1. Distribution mondiale de quelques minéraux de Ta et de Nb économiquement importants (image développée sur base de http://www.d-maps.com).	26
Figure II. 2. Schéma type de séparation magnétique appliquée aux minéraux de coltan.	30
Figure II. 3. Filières métallurgiques de traitement des minéraux primaires de Ta et de Nb : (a) opérations en amont, (b) hydrométallurgie du Ta et du Nb, (c) production des composés purs de Ta et de Nb.	32
Figure II. 4. Schéma type de lixiviation à l'acide fluorhydrique de minéraux de Ta-Nb.	33
Figure II. 5. Schéma type d'extraction du Ta et du Nb par le difluorure d'ammonium.	35
Figure II. 6. Synthèse des techniques de lixiviation acide (sans fluorure) et alcaline pour le traitement des minéraux à faible teneur de Ta et de Nb, avec les données métallurgiques associées. La même couleur indique les données relatives au processus.	41
Figure II. 7. Schéma type de traitement des lixiviats alcalins pour la production d'un mélange d'oxydes de Ta et Nb.	42
Figure II. 8. Schéma type du procédé Marignac.	44
Figure II. 9. Schéma type d'un procédé de chloration.	45
 Figure III. 1. Photographie d'un dosimètre Radex de terrain (a) et d'un compteur Geiger-Müller de laboratoire (GeMMe) (b).	57
Figure III. 2. Photographie du spectromètre XRF BRUKER S8 TIGER du service GeMMe.	59
Figure III. 3. Principe de l'émission de rayonnement X induite par des particules chargées.	59
Figure III. 4. Plateforme PIXE-SIAM du Département de Physique de l'Université de Namur.	60
Figure III. 5. Digesteur à micro-ondes (a), et le spectromètre ICP-AES Varian Liberty 100 (b) utilisés respectivement pour la minéralisation et l'analyse des solutions d'attaque.	61
Figure III. 6. Principe de base de la diffraction à rayons X.	62
Figure III. 7. Photographie des diffractomètres de rayons X de L'ULiège (a) et de L'UNamur (b).	63
Figure III. 8. Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.	64

Figure III. 9. Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans cette étude (a) ; et l'évaporateur Bolzers MED utilisé pour carboner la zone d'intérêt de la lame mince avec le graphite (b).	64
Figure III. 10. Modèle expérimental utilisé pour l'étude de la broyabilité de nos échantillons.	67
Figure III. 11. Courbes de broyabilité des échantillons de Numbi et de Lulingu.	68
Figure III. 12. Diffractogramme DRX de l'échantillon brut de Numbi.	72
Figure III. 13. Diffractogramme DRX de l'échantillon brut de Lulingu.	72
Figure III. 14. Images MEB d'une zone capturée de la section polie de l'échantillon de coltan avec les principales phases minérales (image de dessus) et cartographie EDS pour le Nb, Ta, Fe et Mn (quatre images de dessous).	74
Figure III. 15. Spectre EDS, et composition élémentaire des principaux minéraux porteurs de Ta et de Nb de l'échantillon de Numbi. Spectre 1-wodginit, Spectre 5-colombo-tantalite, et Spectre 7-microlite.	75
Figure III. 16. Image MEB d'une zone capturée de la section polie, et cartographie EDS d'un grain de coltan de Lulingu.	77
Figure III. 17. Spectre EDS et composition élémentaire du coltan (spectre 8) et de la cassitérite (spectre 10) observés à la Figure III.16.	78
Figure III. 18. Différentes méthodes expérimentales sur les échantillons étudiés.	80
Figure III. 19. Photographie du séparateur magnétique haute intensité Carpco CC WHIMS.	81
Figure III. 20. Photographie de quelques équipements et matériels : (a) utilisés à Liège (b) utilisés à Bukavu.	82
Figure III. 21. Schéma descriptif et photographie du montage de fluoruration pour l'extraction du Ta et du Nb (a) statif, (b) agitateur magnétique avec plaque chauffante, (c) récipient en téflon, (d) condenseur à reflux, (e) entrée de l'eau de refroidissement, et (f) sortie de l'eau de refroidissement)....	83
Figure III. 22. Schéma type de bilan matière pour l'extraction par solvant, et photographies de différentes fractions générées lors de l'extraction à partir des milieux oxaliques.	86
 Figure IV. 1. Images MEB (à gauche) et spectres EDS correspondants (à droite) de minéraux contenant le Ta et le Nb entraînés dans la fraction magnétique.	90
Figure IV. 2. Variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température des quelques réactions susceptibles d'avoir lieu pendant le grillage alcalin.	91
Figure IV. 3. Effet du ratio KOH/minéral sur la récupération du Ta et du Nb (température de grillage : 550 °C, granulométrie : $d_{80} = 75 \mu\text{m}$).	93
Figure IV. 4. Effet de la granulométrie sur la récupération du Nb (a) et du Ta (b).	94
Figure IV. 5. Effet de la température de grillage sur la récupération du Nb (a) et du Ta (b) après lixiviation à l'eau.	95
Figure IV. 6. Tracé de $1-(1-\alpha)^{1/3}$ en fonction du temps de grillage pour les trois fractions granulométriques, Nb (a), Ta (b).	97
Figure IV. 7. Tracé de la constante de vitesse apparente (k) en fonction de $1/r_0$ pour le Ta et Nb.	98
Figure IV. 8. Tracé de $1-(1-\alpha)^{1/3}$ en fonction du temps de grillage à différentes températures (taille des particules : $-75 + 45 \mu\text{m}$, ratio massique KOH/ore : 3/1).	98
Figure IV. 9. Tracé de $\ln(k)$ en fonction de l'inverse de la température.	99
Figure IV. 10. Diffractogrammes XRD du résidu de lixiviation aqueuse : 10 min de grillage (a), 1 h de grillage (b) (ratio massique KOH/ore : 3/1, température de grillage : 550 °C).	100
Figure IV. 11. Images MEB du résidu de lixiviation avec cartographie EDS pour le Nb, le Ta et les autres métaux présents dans l'échantillon.	101

Figure IV. 12. Images MEB et cartographie EDS de Ta, Nb et K du résidu de lixiviation aqueuse (ratio molaire KOH/(Ta,Nb) ₂ O ₅ = 13,2, température de grillage = 450 °C, temps de grillage = 2 h).....	109
Figure IV. 13. Spectres DRX du résidu de lixiviation à différents ratios molaires KOH/(Ta,Nb) ₂ O ₅ (température de grillage : 450 °C, granulométrie du minerai : - 105 + 75 µm, durée du grillage : 2 h).	110
Figure IV. 14. Effet de la granulométrie du coltan sur la récupération du Ta (a) et du Nb (b).....	113
Figure IV. 15. Rendement de dissolution du coltan en fonction du temps de fluoruration (ratio massique NH ₄ F.HF/minerai : 3/1, température de fluoruration : 200°C).....	114
Figure IV. 16. Spectre PIXE du résidu de lixiviation (fraction granulométrique : -75+45 µm, NH ₄ F.HF : 3/1, température de fluoruration : 200 °C, durée de fluoruration : 2,5 h). Les limites de détection de Ta et de Nb sont faibles et mettent en évidence la robustesse de la technique PIXE.....	115
Figure IV. 17. Effet du ratio massique NH ₄ F.HF/minerai sur la récupération de Ta (a) et de Nb (b).....	116
Figure IV. 18. Spectre PIXE du résidu de lixiviation (granulométrie : -75+45 µm, NH ₄ HF ₂ /minerai : 5/1, température de fluoruration : 200°C, durée de fluoruration : 2,5 heures).....	118
Figure IV. 19. Effet de la température de fluoruration sur la récupération du Ta (a) et du Nb (b) en fonction du temps de fluoruration.....	119
Figure IV. 20. Flowsheet résumant le procédé de fluoruration et de lixiviation acide sulfurique du minerai de coltan de Lulingu.....	121
Figure IV. 21. Diffractogrammes du minerai brut de coltan de Lulingu (a) et des résidus de fluoruration (200 °C, 2,5 h) et de lixiviation acide, ratios NH ₄ F.HF/minerai : 3/1 (b), 5/1 (c).....	122
Figure IV. 22. Diffractogrammes des résidus de lixiviation après fluoruration à différentes températures ; ratio massique NH ₄ FHF/minerai : 5/1, durée de fluoruration : 2,5 h.....	123
Figure IV. 23. Effet des paramètres de fluoruration (fractions granulométriques, ratio massique NH ₄ F.HF/minerai, températures) sur les moyennes marginales d'extraction du Ta et du Nb	126
Figure IV. 24. Diffractogrammes DRX des résidus issus de lixiviation acide du produit de fluoruration du coltan de Numbi à différentes températures.....	127
Figure IV. 25. Effet de la concentration de H ₂ SO ₄ sur la lixiviation du produit de fluoruration (a) temps de lixiviation de 60 minutes, et (b) temps de lixiviation de 30 minutes.....	128
 Figure V. 1. Effet du ratio molaire Ca/(Ta + Nb) sur la précipitation des principaux métaux présents dans les lixiviats alcalins.	131
Figure V. 2. Images MEB et cartographie EDS du précipité de Ta-Nb par le Ca(OH) ₂	133
Figure V. 3. Effet de la concentration d'acide oxalique sur la récupération par lixiviation.	135
Figure V. 4. Diffractogramme DRX du résidu de lixiviation oxalique du précipité.	136
Figure V. 5. Effet du ratio solide-liquide.	136
Figure V. 6. Effet de la température sur la lixiviation du Ta et du Nb.	137
Figure V. 7. Structure chimique de l'Aliquat® 336.	139
Figure V. 8. Effet de la concentration d'Aliquat® 336 sur l'extraction du Ta et du Nb.	141
Figure V. 9. Relation linéaire log D _(Ta,Nb) = f(log [Aliquat® 336,M]) pour l'extraction du Ta et du Nb à partir de la phase aqueuse oxalique.	142
Figure V. 10. Spectre IR de la phase organique d'Aliquat® 336 (14% dilué dans le kérosène) -(b), et d'Aliquat® 336 chargé en ions oxalates de Ta et de Nb (a).....	143
Figure V. 11. Effet de la concentration d'Aliquat® 336 sur l'extraction du Ta et du Nb pour un ratio O/A=2.	144
Figure V. 12. Effet de la concentration d'Aliquat® 336 sur le rendement d'extraction et coefficients de distribution de Fe, Ca, et Mn (O/A=2, pH=1,08, temps de contact=15 min, à température ambiante).	144

Figure V. 13. Facteurs de séparation du Nb (a) et du Ta (b) vis à vis de Ca, Fe, et Mn.	145
Figure V. 14. Effet du temps de contact sur l'extraction du Ta et du Nb par l'Aliquat® 336.	146
Figure V. 15. Effet du pH de la phase aqueuse sur l'extraction du Ta et du Nb.	147
Figure V. 16. Effet de la température sur l'extraction du Ta et du Nb.	148
Figure V. 17. Relation du log D _M vs 1/T pour l'extraction du Ta et du Nb.	148
Figure V. 18. Effet du ratio O/A sur l'extraction du Ta et du Nb.	149
Figure V. 19. Rendement de stripage de Ta et de Nb à partir de la phase organique chargée en ions oxalates : (1) H ₂ SO ₄ (2M), (2) HNO ₃ (0,7M) +H ₂ C ₂ O ₄ (0,5M), (3) HNO ₃ (0,5M), (4) NH ₄ F (1M), (5) HCl (1M), (6) H ₂ O, (7) H ₂ C ₂ O ₄ (1M), (8) H ₂ C ₂ O ₄ (0,5M) +HNO ₃ (0,3M) +NaNO ₃ (0,15M).	150
Figure V. 20. Facteurs de séparation Nb/Ta de la phase organique chargée en ions oxalates : (1) H ₂ SO ₄ (2M), (2) HNO ₃ (0,7M) +H ₂ C ₂ O ₄ (0,5M), (3) HNO ₃ (0,5M), (4) NH ₄ F (1M), (5) HCl (1M), (6) H ₂ O, (7) H ₂ C ₂ O ₄ (1M), (8) H ₂ C ₂ O ₄ (0,5M) +HNO ₃ (0,3M) +NH ₄ Cl (0,15M).	151
Figure V. 21. Effet des différents niveaux des paramètres étudiés sur l'extraction du Ta par le MIBK.	156
Figure V. 22. Effets des différents niveaux des paramètres étudiés sur l'extraction du Ta par l'OCL.	157
Figure V. 23. Effet de la concentration d'acide sulfurique sur l'extraction par solvant du Ta et du Nb, (a) avec le MIBK et (b) avec l'OCL....	158
Figure V. 24. Effet de la concentration d'acide sulfurique sur le facteur de séparation du Ta vis-à-vis du Nb.	159
Figure V. 25. Relation linéaire log D vs log [H ₂ SO ₄].	161
Figure V. 26. Spectres IR des phases organiques de 100% MIBK (bleu), MIBK chargé en Ta (vert) et MIBK chargé en Nb (rouge).	162
Figure V. 27. Spectres IR des phases organiques de 2-OCL à 100% (bleu), OCL chargé en Ta (en vert), et OCL chargé en Nb (en rouge).	163
Figure V. 28. Facteurs de séparation du Ta vis-à-vis du Fe et du Mn, (a) MIBK et (b) OCL.	164
Figure V. 29. Flowsheet général de séparation du Ta et du Nb par extraction sélective en utilisant le MIBK et le stripage à partir des phases chargées, y compris les différents flux associés. Les traits noirs indiquent les flux aqueux et les traits rouges les flux organiques. Les valeurs reprises dans les tableaux sont des concentrations exprimées en ppm du métal.....	167
Figure V. 30. Effet de la concentration de l'Aliquat® 336 sur l'extraction du Ta et du Nb.	168
Figure V. 31. Facteurs de séparation du Ta et du Nb, en fonction de la concentration d'Aliquat® 336.	169
Figure V. 32. Sélectivité du Ta et du Nb vis-à-vis des impuretés dont le Fe et le Mn.	169
Figure V. 33. Relation logD _(Ta,Nb) vs log [Aliquat®336]....	170
Figure V. 34. Spectre FT-IR des phases organiques d'Aliquat® 336 (3%) et l'Aliquat® 336 chargé en Ta. Les 15% de Nb co-extrai ts avec le Ta ne sont détectables sur le spectre.....	171
Figure V. 35. Effet du temps de contact sur l'extraction du Ta et du Nb.....	172
Figure V. 36. Effet de la concentration d'acide sulfurique sur l'extraction du Ta et du Nb.	172
Figure V. 37. Effet du ratio O/A sur l'extraction du Ta (a) et du Nb (b)-à gauche ; et isotherme d'extraction correspondante du Ta(a) et du Nb (b) à droite.	174
Figure V. 38. Effet de la concentration d'acide nitrique sur le stripage du Ta et Nb. Le Ta a été stripé à partir d'une phase organique titrant 4203 mg/L-Ta, et le Nb à partir d'une phase organique contenant 12056 mg/L-Nb.	175
Figure V. 39. Spectre DRX des oxydes de Ta (a) et de Nb (b) produits dans cette étude.....	178
Figure V. 40. Images MEB des oxydes de Ta, ainsi que les spectres EDS associés à quelques zones capturées.....	179

Extraction, purification et séparation du tantal et du niobium contenus dans le coltan du Kivu (RDC)	
Figure V. 41. Images MEB-EDS des oxydes de Nb, ainsi que les spectres EDS associés.....	179
Figure V. 42. Besoin en réactifs à l'unité de lixiviation du Ta et du Nb à partir du coltan de Lulingu.	
.....	182
Figure V. 43. Besoin en réactifs pour l'unité de purification et de séparation du Ta et du Nb à partir du coltan de Lulingu. (a) pour le procédé développé dans cette étude, (b) pour le procédé HF.....	184
Figure V. 44. Besoin en réactifs pour l'unité de précipitation du Ta et du Nb pour les deux procédés comparés : (a) procédé développé dans cette thèse et (b) procédé HF.....	186

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Propriétés physiques et chimiques du Ta et Nb.	8
Tableau II. 1. Quelques minéraux économiques de Ta et Nb.....	25
Tableau II. 2. Principaux gisements de Ta et Nb dans le monde.	27
Tableau II. 3. Principaux acteurs industriels et procédés employés pour obtenir des produits finis à base de Ta-Nb.....	28
Tableau II. 4. Propriétés magnétiques de quelques minéraux accompagnant le coltan.	30
Tableau II. 5. Synthèse de quelques études de laboratoire ayant utilisé le NH ₄ HF ₂ pour extraire le Ta et le Nb.	36
Tableau II. 6. Synthèse de quelques procédés ayant utilisé des lixiviants autre que ceux contenant le fluor.	37
Tableau II. 7. Quelques études réalisées sur la lixiviation alcaline du Ta et du Nb à échelle de laboratoire.....	40
Tableau II. 8. Comparaison des propriétés des extractants usuels de Ta et de Nb.	48
Tableau II. 9. Quelques études réalisées à échelle de laboratoire sur d'extraction par solvant de Ta et de Nb.	49
Tableau III. 1. Facteurs de conversion appliqués au minerai de coltan pour la détermination de sa radioactivité, tel que suggéré par le TIC (2016).....	58
Tableau III. 2. Dose effective (μ Sv/h) et radioactivité (Bq/g) des échantillons de Numbi et Lulingu..	65
Tableau III. 3. Analyse granulométrique de l'échantillon concassé de Numbi.....	66
Tableau III. 4. Analyse granulométrique de l'échantillon concassé de Lulingu.	66
Tableau III. 5. Analyse granulochimique de l'échantillon de Numbi, après confirmation du temps de broyage de 25 minutes.....	68
Tableau III. 6. Analyse granulochimique de l'échantillon de Lulingu après confirmation du temps de broyage de 27 minutes.....	69
Tableau III. 7. Analyse XRF de l'échantillon brut de Numbi.	69
Tableau III. 8. Analyse XRF de l'échantillon brut de Lulingu.....	69
Tableau III. 9. Analyse PIXE de l'échantillon brut de Numbi.	70
Tableau III. 10. Analyse PIXE de l'échantillon brut de Lulingu.	70
Tableau III. 11. Analyse chimique ICP-AES de l'échantillon brut de Numbi.	71
Tableau III. 12. Analyse chimique ICP-AES de l'échantillon brut de Lulingu.	71
Tableau III. 13. Composition minéralogique de l'échantillon de Numbi.....	76
Tableau III. 14. Composition minéralogique de l'échantillon de Lulingu.	79
Tableau IV. 1. Bilan métallurgique de séparation du coltan et la cassiterite.	89
Tableau IV. 2. Composition élémentaire EDS de quelques zones capturées de la Figure IV.4....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau IV. 3. Teneurs de Ta et Nb dans différentes fractions granulométriques étudiées.	94
Tableau IV. 4. Constantes de vitesse apparentes et coefficients de corrélation des modèles pour les trois fractions granulométriques étudiés.....	97
Tableau IV. 5. Facteurs examinés lors du grillage alcalin et leurs niveaux.	104
Tableau IV. 6. Récupérations de Ta et Nb (après grillage et lixiviation à l'eau) et ratios S/N du plan expérimental L ₁₆ (4 ⁴).	105

Tableau IV. 7. Ratio S/N par niveaux des facteurs étudiés, degré d'influence et rang de chaque paramètre-Ta	106
Tableau IV. 8. Ratio S/N par niveaux des facteurs étudiés, degré d'influence et rang de chaque paramètre-Nb.....	106
Tableau IV. 9. ANOVA pour l'extraction du Ta.....	108
Tableau IV. 10. ANOVA pour l'extraction du Nb.....	108
Tableau IV. 11. Analyse EDS de quelques zones capturées à Figures IV.15.	109
Tableau IV. 12. Composition chimique du lixiviat issu de la fluoruration et de la lixiviation à l'acide sulfurique.....	120
Tableau IV. 13. Conditions opératoires utilisées pour la fluoruration du coltan de Numbi.	125
Tableau IV. 14. Rendements d'extraction des métaux du coltan pour les 9 tests du Tableau IV.13. .	125
Tableau V. 1. Analyse EDS des zones capturées de la Figure V.2.	134
Tableau V. 2. Composition chimique de la phase aqueuse.	139
Tableau V. 3. Coefficients de distribution (D) et rendements d'extraction (E) de Ta et de Nb pour les extractants testés.....	140
Tableau V. 4. Composition chimique des phases aqueuse et organique de Ta et de Nb.....	149
Tableau V. 5. Composition chimique (mg/L) des 5L de lixiviats générés à Bukavu (pH=3,09)	154
Tableau V. 6. Composition chimique (mg/L) des 5L des lixiviats générés à Liège (pH=2,68).....	154
Tableau V. 7. Plan expérimental de Taguchi avec différents paramètres et leurs niveaux.	154
Tableau V. 8. Résultats d'extraction avec le MIBK.....	155
Tableau V. 9. Résultats d'extraction avec l'OCL.....	155
Tableau V. 10. Coefficients de distribution du Ta et du Nb dans la tranche d'acidité de 1-3 M de H ₂ SO ₄	160
Tableau V. 11. Coefficients de distribution et rendements de stripage du Ta à partir des phases chargées de MIBK et d'OCL (après extraction sélective du Ta à 3M).	165
Tableau V. 12. Coefficients de distribution et rendements de stripage du Nb à partir des phases de MIBK et d'OCL (après extraction à 8M).	165
Tableau V. 13. Facteurs de séparation FS _{Ta/Nb} en fonction du temps de contact.....	172
Tableau V. 14. Facteurs de séparation du Ta vis-à-vis du Nb en fonction de la concentration de l'acide sulfurique.....	173
Tableau V. 15. Composition chimique XRF des oxydes de Ta.	177
Tableau V. 16. Composition chimique XRF des oxydes de Nb.....	177
Tableau V. 17. Prix des réactifs utilisés dans cette étude.....	181
Tableau V. 18. Coûts des réactifs pour le traitement d'une tonne de coltan de Lulingu par le procédé de fluoruration et le procédé HF à l'unité de lixiviation.....	183
Tableau V. 19. Coûts de réactifs de l'unité d'extraction par solvant et stripage du Ta et du Nb pour le traitement d'une tonne de minerai de coltan.	185
Tableau V. 20. Coût de réactifs de l'unité de précipitation du Ta et du Nb pour le traitement d'une tonne de minerais de coltan.	186

Abréviations

ACV	: Analyse de Cycle de Vie
Aliquat® 336	methyl trioctylammonium chloride
ANOVA	: Analyse de la Variance
BGS	: British Geological Survey
BRGM	: Bureau de recherches géologiques et minières
CEEC	: Centre d'Expertise, d'Evaluation et de Certification
CHO	: Cyclohexanone
FTIR	: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GeMMe	: Géoressources, Génie Minéral, et Métallurgie Extractive
HDEHP	: di (2-ethylhexyl) phosphoric acid
HSE	Hygiène, Sécurité et Environnement
HSLA	: High Strength Low Alloy steel (acier faiblement allié)
ICP-AES	: Spectroscopie d'Emission Atomique à Plasma à Couplage Inductif
IR	: Infra Rouge
KAB	: Karagwe Ankole Belt
KIB	: Kibara Belt
LCT	: Lithium, Césium et Tantale
MEB-EDS	: Microscopie Electronique à Balayage avec Spectroscopie par Energie Dispersive des rayons X
MIBK	: Methyl Isobutyl Ketone
N235	: tri-alkyl amine
NORM	: Naturally Occurring Radioactive Materials
O/A	: Ratio phase organique/phase aqueuse
OCL	: Octanol
OPEX	: OPerative EXPenses (Coûts opératoires)
PDF	: Powder diffraction file
PIXE	: Particle Induced X-ray Emission
PXRF	: Spectrométrie portable de fluorescence à rayon X
RDC	: République Démocratique du Congo
S/N	: Ratio signal-bruit
SAEMAPE	: Structure d'Assistance et d'Encadrement minière à petite échelle
SIAM	: Synthesis, Irradiation and Analysis of Materials
SOMINKI	: Société Minière du Kivu
SX	: Extraction par solvant
TBP	: Tri-Butylyde Phosphate
TDA	: tri-n-décyl amine
TDDA	: tri-n-dodécyl amine
TIC	: Tantalum-niobium International Center
TOA	: ti-n-octyl amine
USD	: dollars américains
XRF	: Spectrométrie de fluorescence des rayons X
ZEA	: Zone d'Exploitation Artisanale

Résumé

Les procédés industriels de purification et de séparation de tantalum (Ta) et de niobium (Nb) contenus dans les minerais de colombo-tantalite (coltan) reposent exclusivement sur la lixiviation à l'acide fluorhydrique, et l'extraction par solvant à l'aide du MIBK. Cependant, face aux contraintes environnementales actuelles, d'autres procédés moins risqués sur l'hygiène, la santé et la sécurité méritent d'être développés. Cette thèse vise l'extraction, la purification et la séparation du Ta et du Nb sans utiliser l'acide fluorhydrique en un stade de son procédé.

Deux échantillons des minerais primaires de coltan du Sud-Kivu (RDC) collectés dans les zones d'exploitation artisanale (ZEA) de Numbi (territoire de Kalehe) et Lulingu (territoire de Shabunda) ont été étudiés. La caractérisation au moyen des techniques chimiques et minéralogiques a permis de révéler les différences de ces deux échantillons, notamment en termes des proportions des métaux cibles, et de leurs phases porteuses.

Deux procédés ont été étudiés, le procédé alcalin et le procédé de fluoration couplé à la lixiviation acide sulfurique. Les performances métallurgiques de ces deux échantillons lors du traitement alcalin diffèrent, mais sont toutes acceptables en termes de récupération des métaux cibles. Les aspects cinétiques et thermodynamiques du grillage alcalin de l'échantillon de Numbi et l'optimisation des paramètres de grillage alcalin de l'échantillon de Lulingu ont été étudiés en détail. Le procédé de fluoration a montré des performances semblables à ceux qui offre le procédé de lixiviation à l'acide fluorhydrique. La méthode développée a par ailleurs permis de diminuer la consommation de l'agent fluorant ainsi que les effets nocifs des gaz générés. Le lixiviat produit (de faible acidité) donne l'opportunité de séparer le Ta et de Nb par extraction sélective.

Une nouvelle voie de traitement des lixiviats alcalins a été envisagée pour séparer le Ta et le Nb. Elle a consisté à une précipitation quasi-totale de tous les deux métaux par l'hydroxyde de calcium suivi de la lixiviation à l'acide oxalique. La purification au moyen de l'extraction par l'Aliquat® 336 s'est révélé intéressante, mais les tentatives de séparation sélective lors du stripage n'ont pas donné des résultats très satisfaisants.

La purification et la séparation du Ta et du Nb à partir des lixiviats issus du procédé de fluoration ont d'abord été réalisées par l'OCL et le MIBK, connus comme les extractants les plus utilisés à échelle industrielle. Ensuite, l'Aliquat® 336 s'est révélé avantageux vis-à-vis des extractants précités, aussi bien d'un point de vue technique qu'environnemental. Cette

Extraction, purification et séparation du tantale et du niobium contenus dans le coltan du Kivu (RDC)

étude a montré la possibilité de séparer le Ta et le Nb en utilisant l’Aliquat® 336, et produire les oxydes de haute pureté de Ta et de Nb. Les analyses XRF, DRX et MEB-EDS ont permis de caractériser les produits finaux obtenus et de déterminer leur pureté.

Mots clés : Coltan, Tantale, Niobium, Oxyde purs de tantale et de niobium, Grillage alcalin, Fluoration, Lixivation, Extraction par solvant.

Abstract

Current industrial processes of the purification and separation of tantalum (Ta) and niobium (Nb) bearing columbite-tantalite (coltan) ores rely exclusively on hydrofluoric acid leaching and solvent extraction using MIBK. However, due to the harmful effect of HF, more environmentally friendly processes deserve to be developed. This thesis aims to develop a technological concept for purification and separation of Ta and Nb from the South Kivu coltan ore without using hydrofluoric acid at any stage of the process.

Two primary coltan ores samples from South Kivu (DRC) were collected in two artisanal mining zones (ZEA), namely Numbi (Kalehe territory) and Lulingu (Shabunda territory). Chemical and mineralogical characterizations being done revealed distinguished differences in both samples, in terms of the target metals contents, ratios and the carrier phases.

Two processes were investigated, based namely on alkaline process and fluorination approach coupled with sulfuric acid leaching. The metallurgical performance during the alkaline treatment differed somehow for both samples but were all ultimately acceptable in terms of Nb and Ta recoveries. The kinetic and thermodynamic aspects of alkali roasting of the Numbi coltan ore and the optimization of alkali roasting parameters for the Lulingu sample were studied. The fluorination process demonstrated similar performance to that of the hydrofluoric acid leaching process. Furthermore, the developed method witness a reduced the consumption of the fluorinating agent and more important less harmful effects of the generated gases. The resulting leachate has low acidity, which provides an opportunity to separate Ta and Nb using selective extraction.

A novel route for treatment of the alkaline leachates was investigated to separate Ta and Nb. This involved almost complete precipitation of both metals by calcium hydroxide, followed by oxalic acid leaching of the precipitate. The Ta and Nb purification using Aliquat® 336 based extractant were successfully carried out but attempts to separate these metals during stripping stage have not led to satisfactory results.

The purification and separation of Ta and Nb from fluoride leachates was carried out using OCL, MIBK, Aliquat® 336. The Aliquat® 336 extractant proved to be advantageous over the rest ones, in terms of technical and environmental point of view. This part of the thesis demonstrated the possibility of Ta and Nb separation using Aliquat® 336 to produce high-purity Ta and Nb oxides in powder form. XRF, XRD and SEM-EDS inspection of the obtained powders shed light on their intrinsic characteristics in light of their utilisation.

Keywords: Coltan, tantalum, niobium, alkali roasting, fluorination, leaching, solvent extraction.

Introduction générale

Le sous-sol de la République Démocratique du Congo est un réservoir pour plusieurs ressources minérales qui lui ont valu en 1892, le qualificatif de « scandale géologique » par le géologue Belge Jules Cornet. Il regorge notamment le diamant, l'or, le cuivre, le cobalt, le zinc, le wolframite, le spodumène, la cassitérite, le coltan, etc. Le coltan de la RDC est exploité artisanalement à l'Est du pays le long du Kibara belt qui comprend les provinces du Sud Kivu, Nord Kivu, Maniema et Tanganyika. Bien que les réserves en coltan ne soient pas bien documentées, il est estimé que le pays détient plus de 50% des réserves africaines ([Nest, 2011](#); [Deetman et al., 2018](#); [Schütte et Näher, 2020](#)). Le coltan est l'un des rares minerais de la croûte terrestre dont l'abondance exprimée en fonction de ses principaux métaux est très faible, soit 2 ppm pour le tantale et 24 ppm pour le niobium ([Allain et al., 2019](#); [Shikika et al., 2020](#)), en dépit de leur demande toujours croissante dans le secteur de nouvelles technologies. En conséquence, ces métaux sont déclarés critiques par l'Union Européenne et les Etats Unis d'Amériques ([European Commision, 2017](#); [Schulz et al., 2017](#)).

Le coltan contribue à l'essor économique du Kivu depuis le boom minier du tantale en 2000 ([Martineau, 2003](#)). Il est péniblement exploité et vendu à un prix à la fois dérisoire et arbitraire, fixé par l'acheteur. Ces pénibles conditions d'exploitation, jointes aux conflits fréquents et à la présence des groupes armés, confèrent au coltan de la RDC le triste qualificatif de « minerai de sang ». Des efforts ont été fournis par des organismes nationaux et internationaux pour prôner la traçabilité de l'approvisionnement du coltan et éventuellement l'industrialisation locale visant à extraire et purifier ses métaux. De même, le nouveau code minier de la RDC 2018¹, entend, entre autres, établir des mesures légales en matière de transparence dans l'industrie minière, de traçabilité et de certification des substances minérales. En outre, le code minier interdit l'exportation de minerais à l'état brut sans que celui-ci ne soit transformé partiellement ou totalement. Malheureusement, l'application des textes et des recommandations susmentionnés tarde à se matérialiser, ce qui contribue moins à la croissance économique de la RDC.

Par ailleurs, les informations chimiques et minéralogiques du coltan de la RDC sont quasi-inexistantes. La vente du coltan exploité dans des conditions pénibles est confidentielle entre le vendeur et l'acheteur, et seul le Ta est coté de manière forfaitaire sur base de l'analyse

¹ Journal Officiel de la RDC du 28 mars 2018. Loi n°18/001 modifiant et complétant la Loi n° 007/2002 du 11 juillet 2002 portant Code minier.

chimique réalisée par l'acheteur, et ce sans contre-expertise. Il en résulte que les creuseurs artisanaux et les acteurs œuvrant dans ce secteur ne bénéficient pas à juste valeur les efforts de leur travail.

Le coltan ou la colombo-tantalite est un minerai contenant le tantale (Ta) et le niobium (Nb), deux métaux réfractaires ayant une importance technologique prouvée ([Hayes and Burge, 2003](#); [Kabende, 2020](#); [Shikika et al., 2020](#)). Ils sont très similaires d'un point de vue de leurs propriétés chimiques et physiques, ce qui rend leur séparation et leur purification difficiles ([Ayanda and Adekola, 2011](#)). Leurs propriétés intrinsèques, telles que la très haute résistance à la corrosion, la superconductivité, la capacité électrique élevée et la biocompatibilité font d'eux des métaux hautement stratégiques. Ils possèdent des applications différentes et non interchangeables, quoique toujours ensemble dans leurs minerais. Le niobium est principalement utilisé dans la production du ferroniobium destiné à la fabrication des aciers micro-alliés. Ces derniers servent à la construction des voitures, des bâtiments, des navires et des équipements de raffinerie, etc. Le tantale est, quant à lui, le principal composant des condensateurs miniaturisés utilisés dans la microélectronique. La demande de ces deux métaux est en pleine expansion. Il est avancé que l'augmentation de la demande mondiale de voitures, de téléphones portables, d'ordinateurs, d'aimants superconducteurs et d'autres appareils de haute technologie stimulera probablement la demande de niobium et de tantale.

Les procédés de lixiviation, de purification et de séparation du Ta et du Nb mettent en œuvre des conditions chimiques drastiques ([Htwe and Kay, 2008](#); [Rodriguez et al., 2015](#)). Les procédés les plus courants sont basés sur l'utilisation de l'acide fluorhydrique, des agents alcalins, et de la chloration. Actuellement, les seuls procédés industrialisés sont des procédés d'extraction liquide-liquide opérés en présence du mélange d'un acide minéral fort et de l'acide fluorhydrique. En effet, le milieu fluorhydrique est l'un de rares milieux, dans lequel se dissolvent le Ta et le Nb en quantité pondérale ([Deblonde, 2015](#)). Cependant, son utilisation est entachée des effets nocifs, notamment des émissions gazeuses d'environ 6 à 7 % d'HF et la génération des eaux usées contenant des ions fluorures et de l'HF résiduel ([He et al., 1997](#); [Polyakov and Polyakova, 2003](#); [Wang et al., 2009](#)). Le traitement de ces effluents et la nécessité de gérer la pollution à base de HF représente un défi environnemental et économique majeur pour les industries extractives de Ta-Nb.

En outre, l'hydrométallurgie de ces métaux utilise généralement le méthyl isobuthyl de cétone (MIBK) comme solvant d'extraction liquide-liquide. Le MIBK, en raison de son point

éclair très faible (14°C) possède un risque élevé d'explosion dans les usines hydrométallurgiques où les fluctuations de température et des étincelles sont censées se produire (Ungerer, 2012; Micheau et al., 2019). Même si son remplacement par d'autres solvants comme l'octanol (OCL) est déjà effectif à échelle de laboratoire et industriel, le milieu acide fluorhydrique reste, jusqu'à présent, irremplaçable. D'autres extractants organiques et des résines échangeuses d'ions sont testés pour séparer le Ta et le Nb, aussi bien à partir des milieux fluorhydriques que non fluorhydriques. Parmi eux, les amines tertiaires et quaternaires s'avèrent appropriés du fait de leur sélectivité même à des acidités faibles. Actuellement, l'Alamine 336 et l'Aliquat® 336 ont été les plus étudiés au laboratoire pour l'extraction liquide-liquide du Ta et du Nb, cependant presqu'exclusivement à partir des milieux HF.

Ces dernières décennies, la voie alcaline a suscité un intérêt grandissant dans le traitement des minerais pauvres de Ta-Nb (moins de 20% Ta et/ou Nb). Cependant, elle tarde à s'imposer comme une alternative sérieuse au procédé HF, à cause de la difficulté de séparer le Ta et le Nb. Nombreuses études menées sur l'extraction alcaline du Ta et du Nb se sont limitées à la lixiviation, ou à la production d'un mélange d'oxyde mixte de Ta-Nb, sans les séparer. Les travaux de Deblonde (2015) sur la spéciation du Ta et du Nb dans les milieux aqueux basiques ont permis d'élaborer un procédé de séparation de Ta et de Nb à partir de ces milieux. Cependant, la limite de pH basique exigé (≤ 12) constitue un couac pour les procédés alcalins qui génèrent des solutions de fortes basicités comme c'est le cas avec ceux explorés dans cette thèse.

Cette thèse se veut être une contribution dans le traitement du coltan Congolais. A notre connaissance, elle est la toute première du secteur minier de coltan du Kivu. L'extraction chimique du Ta et du Nb à partir du mineraï primaire de coltan nécessite des études fondamentales allant de la caractérisation complète à la séparation de ces deux métaux. La mise au point d'un procédé hydrométallurgique de séparation du Ta et du Nb est au centre de préoccupations de cette thèse dont l'intérêt est évident. Elle se focalise principalement sur l'extraction chimique (lixiviation), la purification et la séparation du Ta et du Nb contenus dans deux échantillons du Sud Kivu, à savoir le coltan de Numbi (territoire de Kalehe) et de Lulingu (territoire de Shabunda). Elle poursuit les objectifs spécifiques suivants :

- (i) La caractérisation chimique et minéralogique des échantillons de coltan de Numbi et de Lulingu. Des telles informations sont quasi-inexistantes sur ces échantillons.

Cet objectif permettra donc de documenter les acteurs œuvrant dans le secteur minier du Kivu (creuseurs, coopérants, ministère des mines, chercheurs, etc.) sur les données qualitatives et quantitatives du coltan ;

- (ii) Le Développement d'un procédé de lixiviation du Ta et du Nb excluant l'utilisation de l'acide fluorhydrique ;
- (iii) La purification du Ta et du Nb des autres impuretés co-lixivierées ; ainsi que la séparation du Ta et du Nb, indispensable pour l'obtention des oxydes de haute pureté.

Pour atteindre nos objectifs, nous avons été amenés à comprendre, à l'aide d'une recherche bibliographique poussée la métallurgie extractive du Ta et du Nb. Nous avons porté notre attention sur des procédés émergeants qui excluent l'utilisation de l'acide fluorhydrique. Ensuite, nous avons recouru à l'approche méthodologique suivante :

- (i) La caractérisation systématique et complète de deux échantillons étudiés, nécessaire pour le choix du procédé et utile pour les interprétations ultérieures ;
- (ii) La mise au point d'un procédé de lixiviation du Ta et du Nb. Compte tenu des contraintes environnementales, le procédé alcalin et le procédé de fluoration au bifluorure d'ammonium ont été les seuls étudiés. La réalisation des tests de grillage alcalin a cherché à ressortir les aspects cinétiques et thermodynamiques du processus, pour lixivier le maximum de Ta et de Nb possible. Les essais de fluoration ont permis de convertir le Ta et le Nb en des complexes solubles dans une solution d'acide sulfurique avec des performances similaires au procédé classique ;
- (iii) L'étude de la purification et de la séparation du Ta et du Nb à partir des lixiviat générés par les procédés investigués en réalisant l'extraction par solvant. Les tests d'extraction par solvant ont permis de dégager les conditions convenables pour purifier les deux métaux et les séparer éventuellement.

En dehors de l'introduction et de la conclusion, ce travail comprend deux parties structurées autour de 5 chapitres comme suit :

- (i) La première partie est une revue de littérature et comprend deux chapitres. Le chapitre 1 présente les données technico-économiques du tantalum et du niobium, le contexte géologique du coltan du Kivu, et les enjeux socio-économiques liés à son exploitation. Le chapitre 2 présente l'état de l'art bibliographique sur la

métallurgie extractive du tantalum et du niobium. Il décrit les différentes opérations mises en œuvre pour lixivier, purifier et séparer le Ta et le Nb, y compris celles réalisées pour produire des oxydes et des métaux purs.

- (ii) La deuxième partie est expérimentale, et regroupe les résultats des divers tests réalisés sur les échantillons de coltan. Le chapitre 3 décrit les matériels et les méthodes utilisés pendant nos investigations, et présente les résultats de caractérisation des échantillons. Le chapitre 4 présente les résultats des études expérimentales réalisées sur nos deux échantillons. Il s'agit des aspects cinétiques et thermodynamiques du grillage potassique du coltan de Numbi, l'optimisation des paramètres de grillage potassique du coltan de Lulingu, ainsi que la fluoruration et lixiviation acide de tous les deux. Enfin, le chapitre 5 reprend les résultats des études réalisées sur les lixiviats alcalin et acide pour purifier et séparer le Ta et le Nb.

I. Etude bibliographique

Chapitre I. Tantale et niobium : Applications, Production mondiale, Contexte géologique, et Enjeux liés à l'exploitation minière en RDC

Ce chapitre présente un aperçu des données technico-économiques du tantale et du niobium. C'est entre autres les propriétés, les applications, la production, les réserves mondiales, et les prix. Ensuite, le contexte géologique du coltan du Kivu, et les enjeux liés à son exploitation sont abordés.

I.1. Histoire de la découverte du tantale et du niobium

Nous ne serons pas hors contexte si nous commençons ce chapitre par une petite histoire. Le tantale (Ta) et le niobium (Nb) tirent leurs noms dans la mythologie Grecque : Tantalus, roi de Lydie, fils du dieu suprême Zeus et père de Pélops et Niobé a été soumis à un supplice éternel pour avoir servi la chair de son propre fils comme nourriture à ses dieux. Furieux de cet acte insensé, ces derniers l'ont condamné à rester à jamais sous un arbre fruitier, debout dans l'eau jusqu'au menton. Dès qu'il tentait de boire, le niveau de l'eau diminuait ; et l'arbre fruitier s'éloignait quand il tendait la main pour cueillir les fruits. Par allusion, le minéral qu'avait découvert Anders G. Ekeberg (1767-1813) en 1802 a été immergé pendant un temps prolongé dans l'acide et n'a donné aucune réaction. Ekeberg lui donna ainsi le nom de tantale en raison de la difficulté qu'il a éprouvée comme « un supplice de Tantalus » ([Habashi, 2001; Lichtervelde, 2006](#)).

Une année avant (1801), un autre élément avait été découvert par le Chimiste Anglais Charles Hatchett (1765-1847), et fut nommé columbium en mémoire de l'origine du minéral analysé. Le columbium de Hatchett et le tantale de Ekerberg étaient très similaires et furent considérés comme identiques (Gupta and Suri, 1994). Par conséquent, les chimistes de l'époque s'étaient trompés en les considérant pendant plus de 40 ans après leurs découvertes comme des formes allotropiques d'un même élément.

En 1820, Jacob Berzelius isole le tantale, mais les confusions persistaient toujours autour de ces métaux. En 1844, les travaux du Chimiste Allemand Heinrich Rose permirent de lever ces confusions en prouvant que le tantale et le columbium étaient deux éléments distincts. Il changea le nom columbium en niobium, en mémoire de Niobé, la fille de Tantalus dans la mythologie Grecque. Les noms columbium et niobium coexistèrent jusqu'en 1949 lorsque le International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) opte définitivement pour le niobium. Cependant, la majorité des métallurgistes et des producteurs commerciaux américains continuent à utiliser le nom columbium pour désigner le métal, et son symbole est Cb ([Cardarelli, 2000; Waters et al., 2004](#)).

Finalement en 1866, Jean Charles Galissard de Marignac (1817-1894) parvint à séparer ces deux éléments en utilisant la différence de solubilité de leurs sels fluorhydriques ([Linnen et al., 2013; Marshall et Marshall, 2013; Filella, 2017](#)). Il a pu confirmer définitivement qu'il s'agissait bien de deux métaux distincts.

I.2. Propriétés physiques et chimiques du Ta et Nb

Le tantale et le niobium sont deux métaux stratégiques dotés des propriétés chimiques et physiques exceptionnelles, et hautement prisés par l'industrie technologique. Ils sont ductiles et superconducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont très résistants à la corrosion, à des hautes températures, et leurs points de fusion sont élevés. Leur résistance à la corrosion est dû au fait qu'ils forment une couche fine et adhésive d'oxyde qui couvre le matériau duquel ils sont élaborés et empêche ainsi la corrosion ([Burt et al., 1995; Cunningham, 2000; Dechema, 2008](#)). Le Tableau I.1 regroupe quelques propriétés physiques et chimiques du tantale et du niobium.

Tableau I. 1. Propriétés physiques et chimiques du Ta et Nb.

Propriétés	Tantale	Niobium
Structure cristalline	Cubique face centrée	Cubique face centrée
Volume atomique (cm ³ mol ⁻¹)	10,9	10,87
Rayon atomique (pico mètre)	64	64
Densité	16,6	8,6
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	180,88	92,91
Point de fusion (°C)	2996	2477
Point d'ébullition (°C)	5560	4744
Capacité calorifique (JK ⁻¹)	0,15	0,26
Conductivité thermique à 20°C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	54,4	53,7
Conductivité électrique (Sm ⁻¹)	8,1.10 ⁶	66.10 ⁶
Dureté (échelle de Mohs)	6,5	6
Électronégativité	1,5	1,6
Section d'absorption thermique des neutrons (Barns/atome)	21,3	1,1
Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	[Kr]4d ⁴ 5s ¹
Énergie de première ionisation	761	652

Sources : [Gupta et Suri \(1994\); Bose et Gupta \(2001\); Nete \(2013\); Filella \(2017\)](#).

Les données regroupées dans le Tableau I.1 témoignent les similarités importantes que possèdent le tantale et le niobium. Les grands écarts dans leurs propriétés sont observés au niveau de la densité et de la section d'absorption thermique des neutrons. La densité du niobium est de 8,52, soit la moitié de celle du tantale qui est de 16,62. Cette différence peut servir pour les séparer par concentration gravimétrique. Le tantale a une section d'absorption thermique 20 fois plus grande que celle du niobium. Cette propriété départage ces deux métaux dans leurs usages. Par exemple, le niobium en raison de sa faible section d'absorption thermique des neutrons est utilisé comme revêtement des combustibles nucléaires et des réacteurs d'avions ; tandis que le tantale dans des applications qui nécessitent des très hautes résistances à la corrosion.

I.3. Applications du tantale et niobium

Le tantale et le niobium sont utilisés à l'état pur, sous forme d'oxydes, de carbure ou sous forme d'alliages.

I.3.1. Applications du niobium

Le niobium est principalement utilisé dans la production du ferroniobium. Ce dernier est un alliage à base de Fe-Nb couramment utilisé dans la construction et dans la fabrication des matériaux résistants à des hautes températures. Environ 75 % de la production mondiale du ferroniobium sont utilisés dans la fabrication des aciers faiblement alliés HSLA (high strength low-alloy steel) ([Nete, 2013](#)). En effet, le niobium améliore la résistance et réduit la déformation du joint de grain de l'acier HSLA. Ce dernier est utilisé dans la fabrication de carrosseries de véhicules, de voies ferrées, et de coques de navires d'oléoducs, et gazoducs ([Schulz et al., 2017](#)). L'incorporation du niobium dans l'acier inoxydable permet d'augmenter sa résistance mécanique, sa résistance à la corrosion et d'éviter sa fragilité ([Gupta and Suri, 1994; Waters et al., 2004; Nete, 2009, 2013](#)). La faible section de capture thermique des neutrons que possède le niobium fait de lui un métal fiable pour la production des alliages de zirconium utilisés dans la construction de réacteurs nucléaires ([Gupta and Suri, 1994; Waters et al., 2004](#)).

Le niobium possède également des applications médicales en raison de sa non-toxicité et de son inertie physiologique. Il est utilisé dans les implants médicaux (sous forme d'alliage Ti-Zr-Nb) pour favoriser une ostéointégration rapide (l'adhésion du tissu osseux au métal) et dans la fabrication des dispositifs médicaux tels que les stimulateurs cardiaques ([Nete, 2013](#)).

Une autre application remarquable du niobium est son usage sous forme d'aimant supraconducteur généralement à base de deux alliages : Nb-Ti et Nb₃Sn. L'alliage Nb-Ti est couramment utilisé dans l'imagerie par résonance magnétique au sein de Large Hadron Collider (LHC)² ; et l'alliage Nb₃Sn, dans le projet ITER³ ([Deblonde et al., 2016c; Schulz et al., 2017](#)). Le niobium est également utilisé sous forme d'un acide niobique solide qui sert de catalyseur dans la conversion de l'huile de palme en biodiesel ([Kleber et Rocha, 2006](#)).

I.3.2. Applications du tantale

Les applications du tantale sont basées sur son point de fusion élevé, sa ductilité, sa faible pression de vapeur, et sa forte résistance aux attaques chimiques à moins de 150 °C ([Waters et al., 2004](#)).

L'industrie électronique consomme environ la moitié de la production mondiale de tantale. Ce dernier est utilisé dans la fabrication des condensateurs électroniques en raison de sa capacité particulière à stocker et à libérer de l'énergie ([Schulz et al., 2017; Generowicz et Kulczycka, 2020](#)). Cette capacité permet aux composants d'être exceptionnellement petits, ce qui privilégie son usage dans les applications sensibles à l'espace, telles que les télécommunications (les téléphones portables) et le stockage de données (les disques durs).

La grande résistance à la corrosion du tantale le rend utile dans les industries de fabrication de tuyaux, de réservoirs et de réacteurs. Dans l'industrie des matériaux, les superalliages de tantale sont principalement utilisés dans les applications aérospatiales telles que les revêtements de moteurs à réaction et des turbines à gaz ([Soto-viruet et al., 2013](#)). Le tantale forme avec le carbone, un alliage extrêmement dur, et idéal pour la fabrication des outils de coupe. Il est également utilisé dans la production des projectiles à usage militaire et de superalliages destinés à l'industrie aéronautique.

Comme le niobium, le tantale possède également des applications médicales suite à son inertie vis-à-vis des fluides corporels humains et la tolérance non irritante des tissus corporels. Il est généralement utilisé dans la fabrication des prothèses de hanche et de genou, ainsi que dans les reconstructions chirurgicales ([Nete, 2013](#)). Le tantale sous sa forme d'oxyde pur est également utilisé pour augmenter l'indice de réfraction du verre à lentilles.

² Le Large Hadron Collider (LHC) est l'accélérateur de particules le plus grand et le plus puissant du monde.

³ International nuclear fusion reactor (ITER) est la plus grande expérience de physique des plasmas par confinement magnétique au monde et le plus grand réacteur expérimental de fusion nucléaire.

Les utilisations détaillées du tantale et du niobium, ainsi que de leurs dérivés métallurgiques sont présentées respectivement dans les annexes A.1 et A.2. Quelques objets à base de tantale et de niobium sont illustrés aux annexes A.3.

I.3.3. Répartition des usages de tantale et de niobium

Les Figures I.1(a) et I.1(b) donnent la répartition des utilisations du niobium en 2015 et du tantale en 2012 ([BRGM, 2015, 2016](#)). La Figure I.1(a) indique qu'environ 90 % du niobium produit dans le monde ont été utilisés dans la fabrication du ferroniobium. Le reste de la production mondiale de niobium a été utilisé dans la fabrication de superalliages, dans l'optique, dans la fabrication de supraconducteurs et des outils de coupe.

Le marché du tantale est beaucoup mieux réparti que celui du niobium. Environ 39 % de la production mondiale de tantale ont été utilisés dans la fabrication des condensateurs miniaturisés pour l'électronique mobile (Figure I.1(b)). Le reste a été utilisé dans la fabrication de superalliages, d'outils de coupe (carbure de tantale), de composés chimiques et de prothèses médicales.

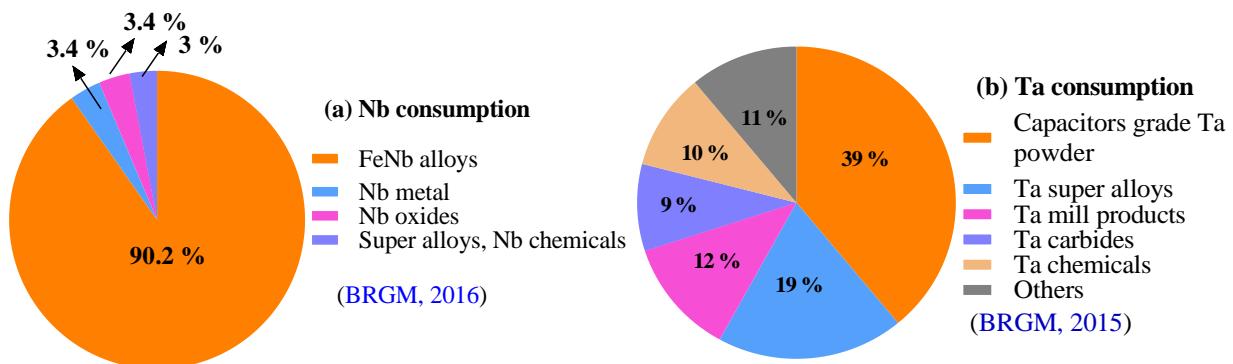


Figure I. 1. Répartition des usages de la production mondiale : (a) du niobium en 2015 (b) du tantale en 2012.

I.4. Réserves, ressources et production mondiales

I.4.1. Réserves mondiales

Comparativement aux nombreux autres métaux, les réserves mondiales de tantale et de niobium ne sont pas bien documentées (Richard and Kathryn, 2011), néanmoins, le Brésil et le Canada sont les plus grandes réserves de niobium ([Magdalena et al., 2021; USGS, 2021](#)). Les réserves de tantale sont importantes en Australie, et en Afrique centrale, principalement en République Démocratique du Congo ([Richard et Kathryn, 2011; BGR, 2021](#)). Il convient

toutefois de noter que les réserves déclarées ne comprennent pas celles des sites miniers artisanaux situés dans les régions instables.

En République Démocratique du Congo, les données statistiques sur les réserves minières du coltan ne sont ni documentées ni accessibles. Elles sont toutefois estimées très importantes et d'aucuns n'hésitent pas d'avancer les chiffres de plus de 50% de réserves africaines. Cependant, seule la sous-région de Manono-Kitotolo au Katanga renfermerait une réserve minérale (Sn, Ta, Li) estimée à 100 millions de tonnes ([Bassot et Morio, 1989](#)). C'est probablement la plus large région du type LCT renfermant les minéraux de cassitérite et les minéraux du groupe de columbite ([Pohl et al., 2013](#)).

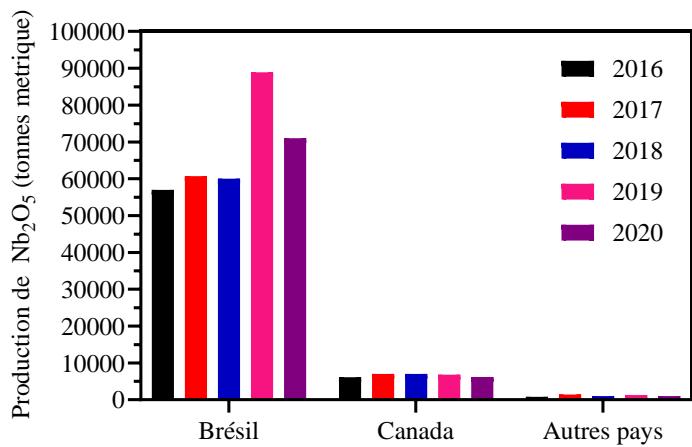
I.4.2. Abondance naturelle et ressources mondiales de tantalum et de niobium

Le tantalum et le niobium font partie des métaux critiques tel que classifié par l'Union Européenne et les Etats Unis d'Amérique ([European Commission, 2017; Schulz et al., 2017](#)). Leurs abondances dans la croûte terrestre sont extrêmement faibles, soit 24 ppm-Nb et 2 ppm-Ta ([Makanyire et al., 2016; Yang et al., 2018; Allain et al., 2019](#)).

La principale ressource du niobium est le pyrochlore, un minéral contenant 20-70 % de niobium. Des quantités appréciables du niobium sont aussi rencontrées dans la columbite et la colombo-tantalite (coltan). Le tantalum est quant à lui abondant dans la tantalite, et dans le coltan. D'autres quantités importantes se trouvent dans le microlite, et dans la columbite ([Polak, 2009](#)). En raison de leurs faibles abondances, d'autres sources secondaires comme les scories d'étain et les déchets électroniques constituent des potentielles ressources de tantalum et de niobium.

I.4.3. Producteurs mondiaux

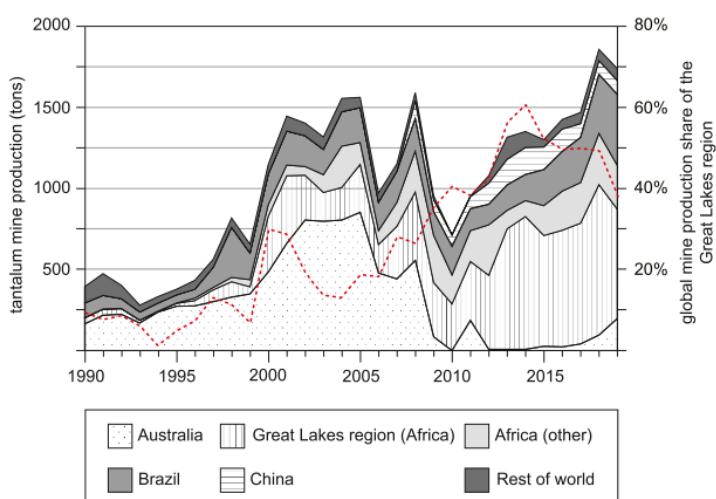
Le Brésil et le Canada sont les principaux producteurs mondiaux des concentrés de niobium tel que montré à la Figure I.2 ([USGS, 2018, 2019, 2021](#)). De faibles quantités de niobium proviennent de la Chine, Angola, Mozambique, RD Congo, Gabon, Groenland, Nigeria, Éthiopie, Égypte, Zimbabwe, Malawi, Russie, Afrique du Sud et États-Unis.



(Source: adapté aux données publiées par [USGS, 2018, 2019, 2021](#)).

Figure I. 2. Production mondiale de concentrés de niobium de 2016 à 2020.

La production des concentrés de tantalum est abondante en Afrique centrale, dans la région des Grands Lacs. Depuis 2009, cette région a pris la place de l'Australie et de la Chine en tant que premier producteur mondial de concentrés de tantalum (Schütte and Näher, 2020). Comme on peut le voir sur la Figure I.3, de 2013 à 2018, la production de tantalum dans la région a représenté environ 50 % de la production mondiale (Schütte and Näher, 2020). Par ailleurs, de 2016 à 2020, la production de concentré de tantalum en RDC a représenté environ 28,5 à 39,4 % de la production mondiale ([USGS, 2018, 2019, 2021](#)), ce qui le classe comme le plus grand producteur mondial du coltan.



(Source: [Schütte et Näher, 2020](#)).

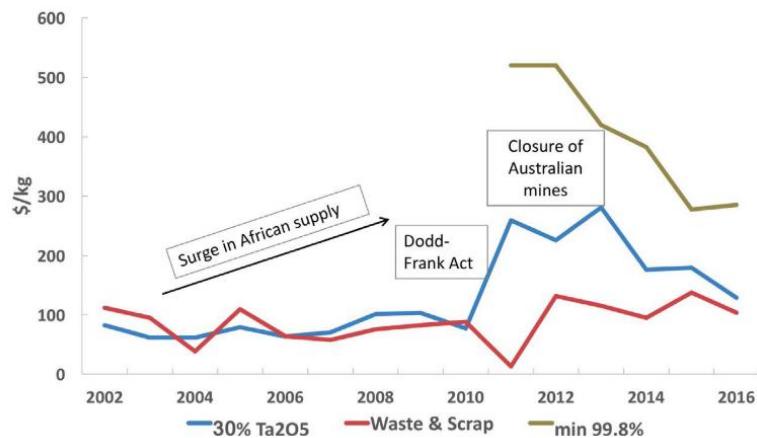
Figure I. 3. Production minière de tantalum et part de la production mondiale de la région des Grands Lacs (ligne rouge pointillée) représentant les exportations cumulées de la RDC, du Rwanda et du Burundi.

I.4.4. Prix du tantale et du niobium

Le prix d'un matériau de tantale et de niobium sur le marché international dépend fortement de la teneur en Ta_2O_5 et en Nb_2O_5 ([Kabende, 2020](#)). D'après le rapport publié par le Tantalum-Niobium International Study Center (TIC) en 2017, le mineraï contenant environ 20-30% de Ta_2O_5 , ou plus de 35% de Nb_2O_5 est vendable sur le marché international. Contrairement à de nombreux autres métaux, le tantale et le niobium ne sont pas négociés sous une bourse telle que le London Metal Exchange ([Papp, 2008, 2015, 2018; Mancheri et al., 2018](#)). Il existe néanmoins deux principaux mécanismes de négociation des prix ([Mancheri et al., 2018; Papp, 2018](#)):

- (i) Les prix de contrats à long terme : sont ceux où le prix est négocié entre l'acheteur et le vendeur et reste généralement confidentiel ;
- (ii) Les prix au comptant : englobent généralement des prix inférieurs à ceux des contrats à long terme. Les matériaux certifiés exempts de conflits sont assortis d'une prime supplémentaire. Une grande partie de l'approvisionnement provenant de la production minière artisanale en RDC est échangée sur le marché au comptant.

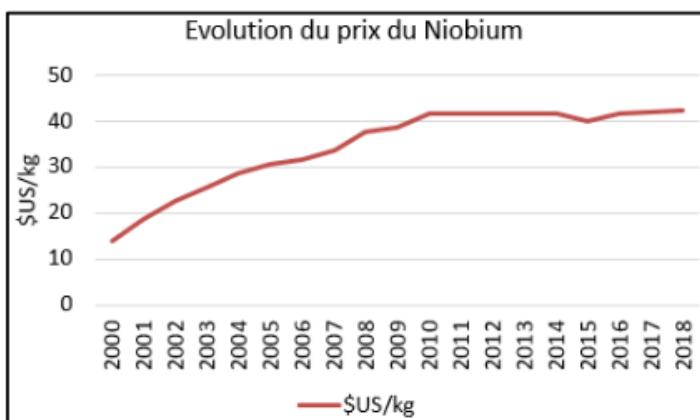
Les prix du tantale sur la période allant de 2002 à 2016 sont présentés à la Figure I.4 ([Mancheri et al., 2018](#)). Comme on peut le voir, au début de l'année 2010, les prix du tantale ont augmenté rapidement en raison de l'amélioration des conditions économiques mondiales. C'est notamment suite à l'explosion du marché des télécommunications car la demande était largement supérieure aux capacités de production ([Deblonde, 2015](#)). En outre, la loi Dodd-Frank des Etats-Unis est entrée en vigueur le 21 juillet 2010 ([Kohl, 2010; Choulet, 2011](#)), et a incité les entreprises américaines à divulguer l'utilisation de minéraux de conflit provenant de la RDC ([Bloem, 2021](#)). Cela a augmenté le risque d'approvisionnement dans les industries et a entraîné l'augmentation des prix du tantale trois fois plus que les années précédentes ([Mancheri et al., 2018](#)). De plus, la fermeture des mines Australiennes a été l'une des causes du maintien de prix à la hausse jusqu'au début de l'année 2013.



(Source: [Mancheri et al., 2018](#)).

Figure I. 4. Fluctuations du prix du tantalum sur la période 2002-2016, y compris les principaux événements connexes.

Tout comme le tantalum, les prix du niobium sont également négociés sur base des contrats à long-terme. Quelques informations sont néanmoins publiées à posteriori par des grands producteurs mondiaux comme le Brésil à travers le Département National de la Production Minérale au Brésil (DNPM) et le Canada. Cependant, ces prix concernent le ferroniobium standard qui est un indicateur sérieux du marché du niobium. La Figure I.5 donne les prix du niobium de la période allant de 2000 à 2018. Comme on peut le voir, l'utilisation croissante du niobium dans la fabrication de l'acier a fait grimper le prix à 40 \$US/kg en 2010 qui s'est ensuite stabilisé jusqu'en 2018.



(Source : [TRCM, 2020](#); <https://www.metalary.com/niobium-price/>⁴).

Figure I. 5. Estimations du prix à l'export du niobium au Brésil et au Canada.

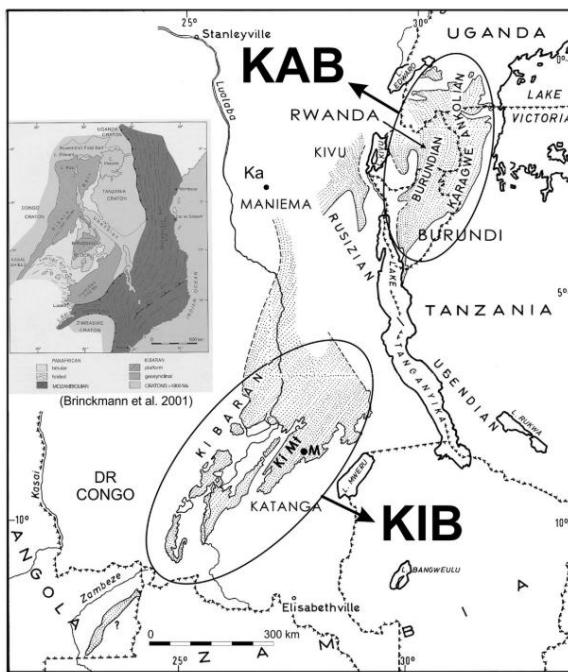
⁴ Consulté le 20 avril 2023. Ces prix ne sont que des estimations. Ils sont agrégés à partir de sources multiples. Les prix réels peuvent varier en fonction de la région, du fournisseur ou de divers autres facteurs.

I.5. Contexte géologique et minéralogique du coltan du Kivu

I.5.1. Contexte géologique

Contrairement à d'autres régions de la RDC (comme celles du Katanga, par exemple), où les unités géologiques sont bien définies et cartographiées, le cadre géologique et tectonique de la région du Kivu reste peu connu. La structure géologique du Kivu n'est connue que de manière parcellaire, essentiellement près de la frontière avec le Rwanda et le long du lac Kivu.

En République Démocratique du Congo, le Kibara belt est la province métallogénique qui abrite de nombreux gisements avec une minéralisation du type Sn-W-Nb-Ta. Le Kibara belt a d'abord été décrit comme une chaîne mesoprotérozoïque unique d'orientation générale NE-SO, qui s'étend sur une longueur de 1300 km depuis le Katanga en passant par le Kivu-Maniema, le Rwanda et Burundi, jusqu'au S-O de l'Ouganda et le N-O de la Tanzanie ([De Waele et al., 2008; Tack et al., 2010; Debruyne et al., 2015; Ilombe et al., 2017](#)). Cependant, considérant que le Kibara belt est entrecoupé par la chaîne Paléoprotérozoïque Ubendienne-Ruzizienne d'une part et par la branche occidentale du Rift Est Africain d'autre part, les auteurs [Tack et al. \(2010\)](#) subdivisent le Kibara belt en deux segments : le Nord-Est et le Sud-Ouest. Dès lors, les géologues considèrent que le Burundi, le Rwanda, l'Ouganda et la Tanzanie appartiennent à la région du Karagwe Ankole belt (KAB), tandis que Manono-Kitolotolo (au Katanga, RDC) appartient à la région de Kibara belt (KIB) (Figure I.6). Les régions de Kivu-Maniema n'ont pas été prises en compte dans la nouvelle subdivision à cause de leurs complexités géologiques. Les mêmes auteurs émettent toutefois l'hypothèse selon laquelle ces deux régions seraient une continuité de Karagwe Ankole belt. Cette subdivision n'est pas encore universelle d'autant plus que certains auteurs continuent à considérer la région de Kivu comme faisant partie du Kibara belt.



Inséré après ([Tack et al., 2010; Fernandez-Alonso et al., 2012](#)).

Figure I. 6. Cartographie indiquant le Kibara belt (KIB) et le Karagwe-Ankole belt (KAB) tel que défini par Tack et al. (2010).

Le Kibara belt est d'âge néoprotérozoïque (1000-900 Ma) et se compose principalement de métasédiments clastiques paléo-mésoprotérozoïques envahis par plusieurs générations de granites ([Loun et al., 2018](#)). Elle forme une province métallogénique qui comprend différents types de granite avec des minéralisations associées: cassitérite, colombo-tantalite, wolframite, or, monazite, amblygonite, beryl, etc. ([BEGE-RDC, 2014](#)). La minéralisation primaire du coltan dans le Kibara belt se présente sous forme des veines de quartz et des pegmatites ([Dewaele et al., 2013](#)).

Le plus vaste gisement de la ceinture Kibarienne est le gisement de Manono-Kitolotolo (au Katanga). Elle est constituée de nombreuses mines à ciel ouvert qui s'étendent sur une superficie de 800 m de largeur et 15 km de longueur ([Dewaele et al., 2015](#)). Au début de 1915 jusqu'à la fin de l'exploitation au milieu des années 1980, le gisement a produit environ 140.000 tonnes de concentré de cassitérite et 4.500 tonnes de concentré de colombo-tantalite ([Dewaele et al., 2015](#)). En outre, ce gisement contient le spodumène dont les réserves ont été évaluées au début des années 1980 à 330 000 tonnes de Li, ce qui en ferait la quatrième mine la plus vaste de lithium dans le monde ([Dewaele et al., 2015](#)).

I.5.2. Minéralogie du coltan de Lulingu et de Numbi

Les échantillons étudiés dans cette thèse proviennent des sites localisés dans la région métallogénique de Kivu, précisément dans le Sud Kivu. Il s'agit du site de Lulingu (dans le territoire de Shabunda) et de Numbi (dans le territoire de Kalehe) (Figure I.7).

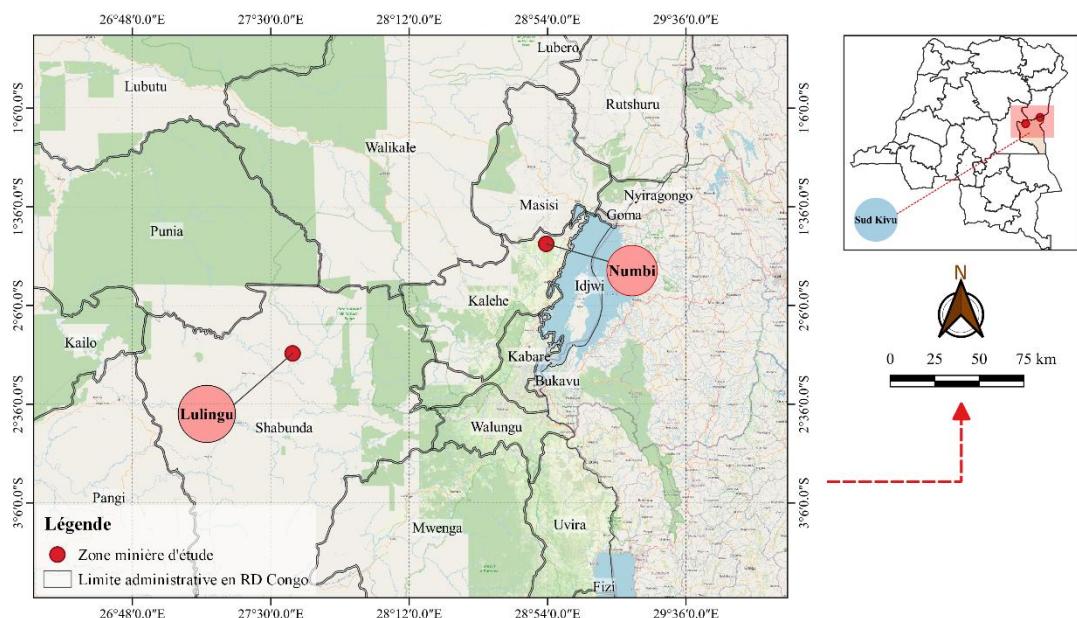


Figure I. 7. Géolocalisation des sites de Numbi et de Lulingu, province du Sud-Kivu, République Démocratique du Congo.

Le site de Lulingu est connu comme celui qui fournit la plus grande partie de coltan produit au Sud-Kivu ([BEGE-RDC, 2014](#)). Il est situé sur la bordure sud du dôme granitique et gneissique de Kasese et affleure sur 150 km suivant la direction NO- SE ([BEGE-RDC, 2014](#)). Le coltan y est généralement rencontré dans les gisements stannifères (Sn, Nb, Ta) qui sont des pegmatites de faibles dimensions, localisées à l'intérieur des massifs granitiques à muscovite. La minéralisation est constituée de la cassitérite et de la colombo-tantalite encaissés dans les filons de quartz. Les autres minéraux accessoires des gisements de ce district sont : tapiolite, amblygonite, quartz, béryl, spodumène, fluorine, bismuthinite, topaze, chrysobéryl, brookite, scheelite, pyrite, etc. ([BEGE-RDC, 2014](#)).

La structure géologique et la minéralisation de la région de Numbi a été étudiée par [Loun et al. \(2018\)](#) et [Oyediran et al. \(2020\)](#). Ces auteurs s'accordent que la région de Numbi est constituée des pegmatites granitiques riches en Sn-Ta-Nb dont la colombo-tantalite, le microlite et la wodginita sont les minéraux porteurs de Ta et de Nb. Ces pegmatites sont localisées dans la partie nord de Numbi, précisément dans les localités de Mungwe et

Musumari qui font partie de 25 sites miniers de Numbi (Figure I.8 & I.9). Dans les sites restants, seulement 5 % des ressources en Ta et Sn se trouvent dans des gisements primaires (pegmatites et veines de quartz contenant de la cassitérite), tandis que 10 % se trouvent dans des gisements éluviaux et 85 % dans des gisements alluviaux ([Oyediran et al., 2020](#)).

La Figure I.8 géolocalise dix de 25 sites miniers de Numbi exploités principalement pour le coltan, qui ont été en activité lors de notre campagne d'échantillonnage en juillet 2019. La Figure I.9 donne les images de quelques sites. L'échantillon utilisé dans cette étude est un composite de Fungamwaka. Les analyses chimiques XRF effectuées au spectromètre portable Vanta de quelques échantillons non représentatifs (environ 20-35g chacun) d'autres sites sont présentés dans les annexes B de cette thèse. Les techniques d'échantillonnage du coltan de Numbi (site de Fungamwaka) et de Lulingu, ainsi que leurs caractérisations complètes seront présentées dans le chapitre III.

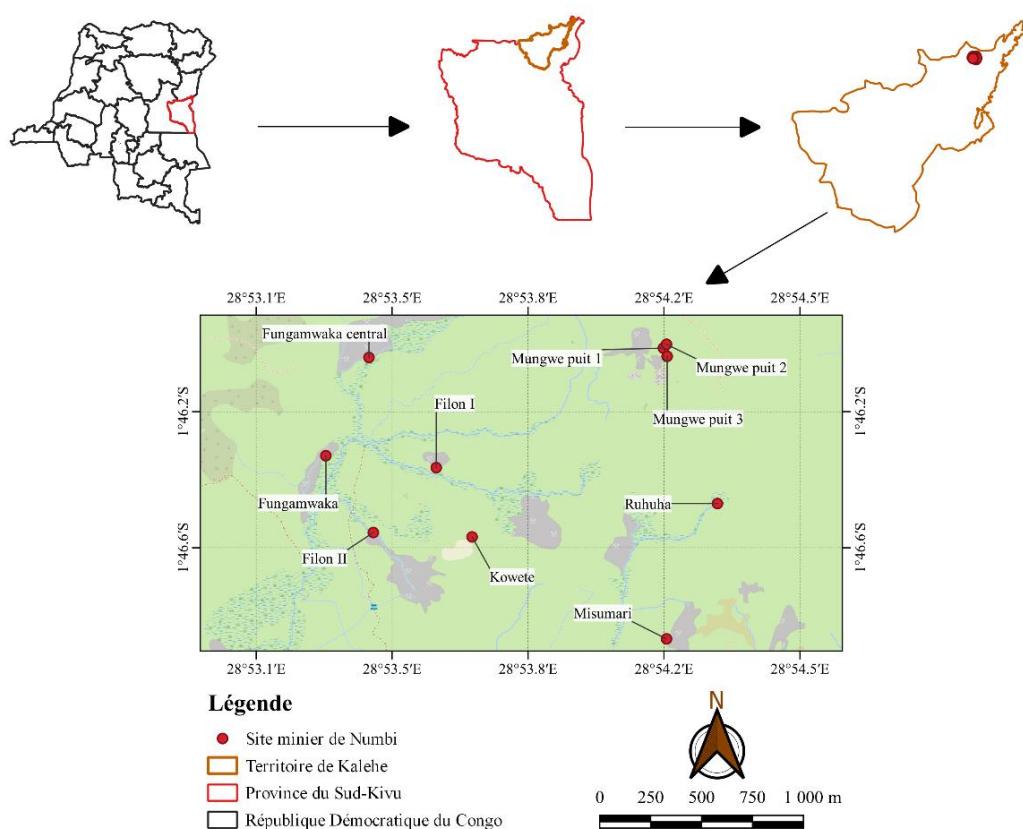


Figure I. 8. Sites miniers de Numbi en activité durant notre campagne d'échantillonnage en juillet 2019.



Figure I. 9. Photographies prises à Numbi en Juillet 2019 par nous-mêmes. (a) Site de Fungamwaka, (b) Site de Misumari, (c) Site de Koweit (d) pré-concentré de coltan après lévigation, séchage et triage magnétique manuel.

I.6. Enjeux liés à l'exploitation minière du coltan au Kivu

I.6.1. Aperçu général

L'exploitation minière du coltan sur toute l'étendue du Sud Kivu se fait artisanalement depuis la faillite de la société minière du Kivu (SOMINKI) en 1997. Cette exploitation a connu son véritable essor pendant les guerres en RDC, et surtout celles de 1998 à 2004 (Ngaboyeka and Sanganyi, 2008). Depuis plus de deux décennies, les minerais de coltan Congolais constituent un des enjeux récurrents de l'insécurité et des conflits armés dans le Kivu. D'où la triste appellation de « coltan de sang », en référence aux « diamants de sang » qui avaient provoqué des violences similaires en Afrique du Sud (Nete, 2013).

Un autre enjeu inévitable de l'exploitation artisanale du coltan est la menace de la biodiversité, et de l'environnement en général. En effet, l'exploitation se fait de façon incontrôlée, sans aucune mesure de protection environnementale, entraînant des effondrements de terrains, et des pertes des espèces végétales et animales. Aucune mesure de restauration n'est prévue ni envisagée après déclassement des mines.

I.6.2. Techniques d'exploitation artisanale du coltan brut

L'exploitation minière artisanale du coltan au Sud-Kivu se fait à travers des puits et galeries lorsqu'il s'agit des gisements primaires filoniers se trouvant à des dizaines de mètre

de profondeur. Le creusage des puits se fait de façon manuelle au moyen des marteaux, burins, pioches, des pelles, corde, etc., et le soutènement de galeries est fait en bois.

L'exploitation des gisements primaires en occurrence ceux des pegmatites est pénible pour les creuseurs artisanaux, et risqué pour les vies au regard des techniques utilisées pour détruire la roche. L'exploitation manuelle d'une roche de pegmatite conduit à une faible production d'autant plus que l'accès à la minéralisation peut prendre 3 à 5 mois. Néanmoins, les processus d'altération secondaire des pegmatites ont provoqué un enrichissement éluvial de la minéralisation primaire de coltan. Ces processus rendent aisée l'exploitation car ils désagrègent la roche minéralisée dure en particules molles et plus petites qui sont faciles à exploiter par des méthodes manuelles ou semi-mécanisées. L'enrichissement alluvial du minerai de pegmatite peut aussi avoir lieu, et conduire à la formation de placers de coltan. Ces derniers constituent une composante importante de la production artisanale, comme c'est le cas autour de la région minière de Numbi.

La pénurie d'eau saisonnière est un facteur d'impact opérationnel majeur pour l'exploitation artisanale à toutes les échelles. L'accès à l'eau pour le prétraitement du minerai par différence de gravité est nécessaire pour maintenir la productivité du site. C'est ainsi que des mécanismes de transport, de pompage et de stockage de l'eau dans des réservoirs sont mis en place sur de nombreux sites d'exploitation.

I.6.3. Traitement artisanal du minerai brut

La technique utilisée lors du traitement artisanal du minerai de coltan est le traitement classique par gravimétrie, connu sous le nom de « lévigation ». Elle sépare l'utile de la gangue en utilisant leurs différences de densité. La procédure consiste à déposer au moyen d'une bêche le minerai dans le canal où on draine de l'eau des rivières environnantes. Les minéraux moins denses sont entraînés par l'eau, tandis que les denses (essentiellement le coltan) se déposent au fond de la bêche. Le matériau résultant est ensuite séché au soleil, puis stocké pour la séparation magnétique. Cette dernière a lieu *in situ* ou dans les centres de négoce, où sont installés quelques équipements comme les concasseurs, et les séparateurs magnétiques. A l'issue de ces étapes, un premier préconcentré est obtenu. Une deuxième étape de traitement comprend, de manière variable, le triage manuel, et le soufflage d'air. Le concentré final est par la suite emballé et taqué pour permettre sa traçabilité le long de la chaîne d'approvisionnement.

I.6.4. Impact environnemental des activités minières artisanales du coltan

Aucune information n'a jusqu'alors été rapportée sur la toxicité du tantale, du niobium, et du coltan dans la littérature ([Filella, 2017; MSP-REFRAM, 2017; Usanov et al., 2013](#)). Le seul risque associé est celui des poudres de coltan, qui, comme toute autre poudre, peuvent être irritantes ([MSP-REFRAM, 2017](#)).

Dans la province du Sud-Kivu, l'exploitation artisanale du coltan est réalisée dans des conditions non contrôlées dignes du médiéval, conduisant aux dommages environnementaux et à la détérioration des paysages ([Usanov et al., 2013](#)). L'une des principales préoccupations majeures est la déforestation à grande échelle : les mineurs abattent les forêts pour libérer des terres et les espaces de vie. Le bois est également nécessaire pour construire les structures minières et les camps à proximité des sites miniers. La déforestation entraîne des effets négatifs sur la faune et la flore. En outre, des organisations de protection de l'environnement ont indiqué que le développement d'une mine artisanale, illicite et illégale a détruit l'habitat naturel du gorille, dans le parc des Virunga ([Habiyaremye et Ruremesha, 2020](#)).

Les activités d'exploitation minière artisanale utilisent de l'eau lors de l'enrichissement gravimétrique classique du minerai de coltan. Ceci conduit à la génération des minéraux de gangues, ainsi qu'aux effluents d'eau qui sont déversés dans les cours d'eau, entraînant par la suite une augmentation de la charge sédimentaire des rivières. La charge sédimentaire peut encore augmenter pendant la saison des pluies à cause de l'érosion intensifiée par les activités artisanales ([BGR, 2021](#)). Une forte charge sédimentaire devrait être évitée puisqu'elle augmente les risques d'inondation, ce qui peut nuire aux zones agricoles. De plus, les activités minières artisanales sont associées à une utilisation importante et mal contrôlée de l'eau. Par conséquent, une pénurie d'eau locale peut se produire pendant la saison sèche.

Un autre problème environnemental lié à l'exploitation du coltan concerne la présence de matières radioactives naturelles (NORM), qui posent des problèmes de transport aux frontières internationales. Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique ([AIEA, 2018](#)) et le Tantalum International Study Center ([TIC, 2019](#)), la teneur globale en U_3O_8 et ThO_2 qui équivaut à 10 Bq/g, est la limite de la teneur admissible en matières radioactives naturelles pour le transport. De plus, la dose radioactive effective ($\mu\text{Sv/h}$) devrait être inférieure à la limite requise⁵ pour assurer la sécurité des opérateurs artisanaux.

⁵ Cette limite est relative car elle dépend d'un organe à un autre. Néanmoins, une échelle est disponible.

Chapitre II : Revue de la littérature sur la métallurgie extractive du tantale et du niobium

Ce chapitre présente un état de connaissances sur la métallurgie extractive du Ta et du Nb. Il est basé sur le contenu adapté de l'article : « *A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium* ». Shikika, A. ; Sethurajan, M. ; Muvundja, M.; Mugumaoderha, M.C.; Gaydardzhiev, St. *Hydrometallurgy* 198 (2020) 105496.

II.1. Introduction

L'extraction du Ta et du Nb à partir de minérais primaires et ressources secondaires est basée sur les techniques courantes de la métallurgie extractive des métaux non ferreux. Cependant, leur lixiviation et leur séparation constituent un grand défi pour les métallurgistes. À cet effet, les procédés existants et émergeants de production du Ta et du Nb sous forme des oxydes et des métaux purs sont revus dans ce chapitre. Les opérations réalisées en amont et en aval de la chaîne métallurgique de ces deux métaux sont également abordées.

Les différentes opérations du traitement hydrométallurgique du Ta et du Nb, à savoir la lixiviation et l'extraction par solvant, sont décrites en mettant en évidence leurs avantages et leurs inconvénients. Le stripage, en tant qu'opération permettant de séparer sélectivement le Ta et le Nb est également décrit.

II.2. Ressources minérales de Ta et de Nb

Il existe trois principaux types de gisements de Ta et Nb qui peuvent être regroupés comme suit ([Linnen et al., 2013; Melcher et al., 2016](#)) :

- (i) les carbonatites et roches associées (pyrochlore : riche en Nb) ;
- (ii) les granites et syénites alcalines et peralcalines (riches en Nb, Ta et terres rares); et
- (iii) les granites et pegmatites de la famille lithium, césium et tantale (LCT).

Ces trois types de gisements regorgent plus de 150 minéraux de Ta et Nb ([Nete, 2009; Theron et al., 2011](#)). Cependant, seuls deux groupes des minéraux à savoir les titano-niobates et les tantalio-niobates, sont considérés comme économiquement rentables dans l'extraction du Ta et du Nb. Le groupe des titano-niobates constitue la plus grande source de ces deux métaux. Au sein de ce groupe, on distingue un sous-groupe de pyrochlore avec une prédominance du Nb dans la matrice minérale (40-65% Nb_2O_5) ; et un sous-groupe microlite, avec une

prédominance du Ta ([Nete, 2009](#); [Linnen et al., 2013](#); [Nguyen et Lee, 2019](#)). Le groupe des tantalо-niobates est principalement riche en Ta, et contient aussi le Nb en quantités exploitables. Dans ce groupe, se trouvent les minéraux tels que la tantalite, la columbite, et la colombo-tantalite connue sous le nom du coltan. Les scories d'étain contenant environ 1-3 % de Ta_2O_5 sont également considérées comme matières premières pour la production du Ta.

Le Tableau II.1 résume quelques minéraux économiques de Ta et de Nb, et la Figure II.1 donne la répartition mondiale des quelques gisements contenant ces minéraux. Par ailleurs, le Tableau II.2 présente les principaux gisements de minerais de Ta et de Nb ainsi que les entreprises qui les exploitent. Les minerais de Ta-Nb sont souvent concentrés par des techniques de séparation gravimétrique, de séparation magnétique et de flottation. En général, le concentré issu de la flottation du pyrochlore est utilisé comme matière première pour la production du ferroniobium. À cet effet, le concentré est mélangé avec les oxydes de fer et d'aluminium et le Nb_2O_5 est réduit via la réaction aluminothermique en niobium qui se joint à l'oxyde de fer pour former un ferro-alliage, communément appelé ferroniobium ([Dufresne and Goyette, 2001](#)). Ce dernier est ensuite purifié par fusion au moyen d'un four à faisceau d'électrons afin d'atteindre la qualité requise.

Le Tableau II.3 regroupe les principales industries qui fabriquent des produits finaux de haute pureté (99,99 %) à base de Ta et de Nb tels que les métaux purs, les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 , et les carbures de Ta et Nb. Comme on peut le voir, les concentrés de Ta-Nb utilisés couramment comme matière première sont généralement lixivierés avec un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique. Les lixiviat résultats sont purifiés et concentrés par extraction par solvant avec du MIBK et rarement avec du TBP.

Tableau II. 1. Quelques minéraux économiques de Ta et Nb.

Minéral	Formule chimique ^(a,b,c)	Caractéristiques ^(d,e)	Localisation ^(d,e)
Microlite	$(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})\text{O}_6$	Contient les éléments de terre rare et les oxydes de fer. Couleur : jaune pâle à brun ; densité : 6,3 à 6,4 ; association de la tantalite, columbite et ilmenite. Structure cristalline : cubique isomorphe	Norvège, Suède, Zimbabwe, Etats-Unis, Brésil, Australie, Madagascar
Colombite/tantalite	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	Les proportions de Ta et Nb varient. Le coltan a une structure orthorhombique. Couleur : noir au rouge brun ; Elle se trouve dans les pegmatites syénitique and granitique. Densité : 5,2 à 8,2 (en fonction de la teneur de Ta).	Norvège, Finlande, Russie, Australie, Etats-Unis, Brésil, RDC, Japon, Madagascar, Ethiopie, Nigeria
Pyrochlore	$(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$	C'est la source la plus importante du Nb, sa densité est de 4,3 à 5,8 g/cm ³ ; il s'agit d'un niobate de calcium contenant des quantités importantes de Fe, Mn, F et d'autres métaux alcalins. Il a une structure octaédrique.	Brésil, Canada, RDC
Tapiolite/ Mossite	$\text{FeMn} (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	Structure tétragonale. Tapiolite : contient moins de Nb que de Ta. Mossite contient plus de Nb que de Ta.	Maroc, Egypte
Fergusonite	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_6$	Minéral occurrent dans les pegmatites granitiques riches en terres rares ; structure monoclinique ; couleur brune à jaune ; densité : 5,6 à 5,8.	Norvège, Suède, Russie, Rhodésie, Sri Lanka, Etats-Unis, Australie, Madagascar
Samarskite	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{Fe}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Sn})_2\text{O}_6$	Structure orthorhombique ; de densité 4,2 à 6,2. Minéral hautement radioactif.	Egypte, Canada, Inde, DRC

(a) [Zhu et Cheng \(2011\)](#), (b) [Schulz et al. \(2017\)](#), (c) [Alfonso et al. \(2016\)](#), (d) [Ignace \(2005\)](#), (e) [USGS Mineral Resources On-Line Spatial Data](#) (dernière consultation, le 23 Avril 2020).

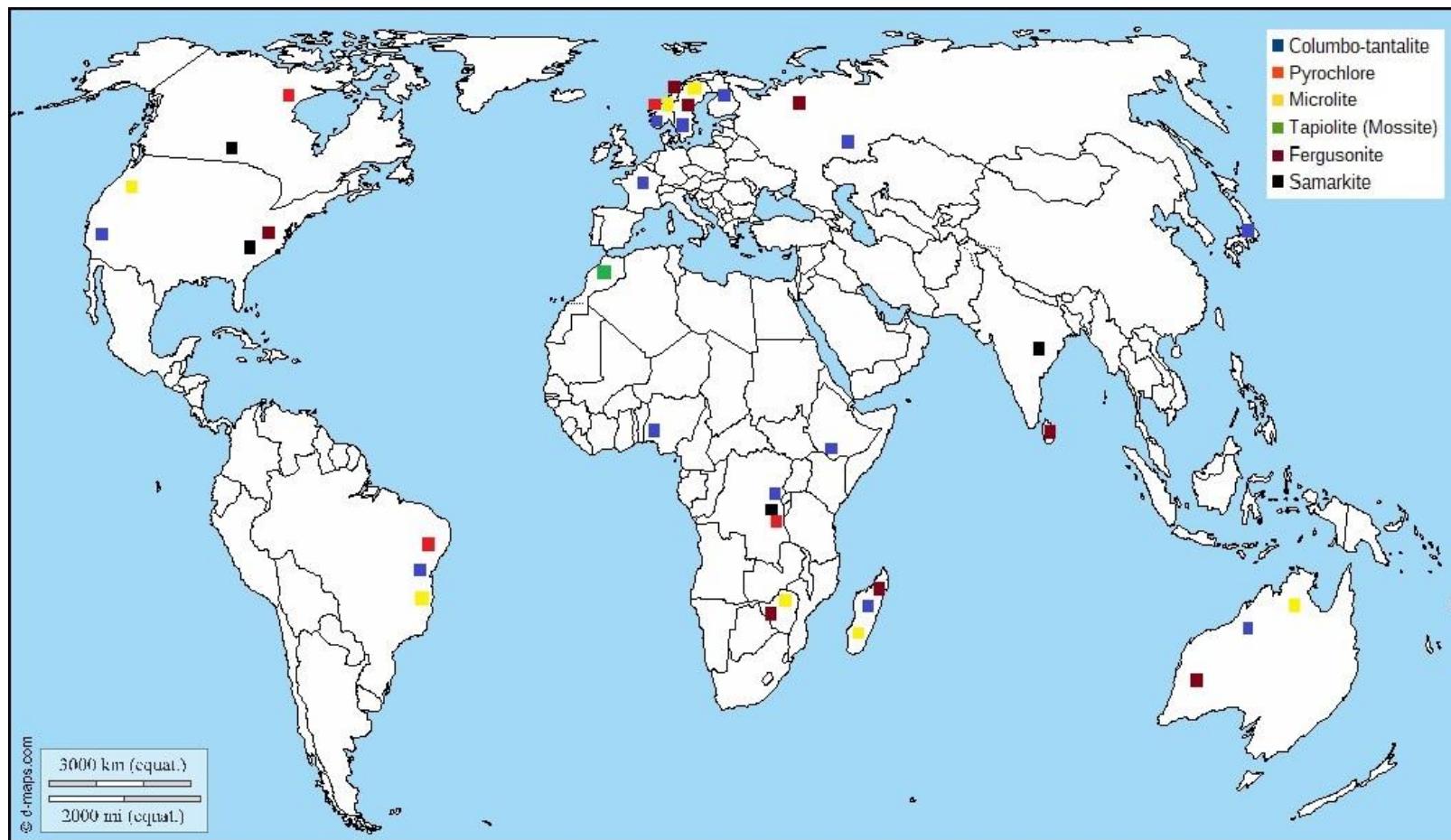


Figure II. 1. Distribution mondiale de quelques minéraux de Ta et de Nb économiquement importants (image développée sur base de <http://www.d-maps.com>).

Tableau II. 2. Principaux gisements de Ta et Nb dans le monde.

Gisement ^(a,b,d)	Société Minière ^(a,c)	Pays	Type des minéraux ^(a,d,e)	Réserves ^(e) (Mt)	Teneur moyenne ^(e) , (%)		Traitement
					Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	
Araxá	CBMM	Brésil	Carbonatite	462	2,48		Flottation, réduction aluminothermique
Mine de Catalão	China Molybdenum	Brésil	Carbonatite	42	1,2		Flottation, réduction aluminothermique
Mine de Niobec Aley	Magris Resources Inc. Taseko Mines Ltd.Corp	Canada	Carbonatite	630	0,42		Flottation, réduction aluminothermique
Mines de Greenbushes	Global Advanced Metals	Australie	Pegmatite	68	0,023	0,026	Concentration physique
Mines Wodgina	Global Advanced Metals	Australie	Pegmatite	28		0,042	Concentration physique
Volta Grande	Advanced Metallurgical Group	Brésil	Pegmatite	6	0,009	0,038	Flottation
Mine Mt Cattlin	Galaxy Resources Ltd.	Australie	Pegmatite	10		0,015	
Tanco	Cabot Corporation	Canada	Pegmatite	2		0,22	
Mine de Pitinga	Mineracao Taboca	Brésil	granite	267	0,22	0,027	Réduction aluminothermique
Mine Kenticha	Elenito Mining	Ethiopie	Pegmatite	116		0,02	Concentration physique
Tabba Tabba	Pilbara Minerals	Australie	Pegmatite	0,318		0,095	
Abu Dabbab	Gippsland Ltd.	Egypte	Granite	32		0,027	
Mine Yichun	Ningxia Non-ferrous Metals	Chine	granite per-alumineux	175*		0,025*	Concentration physique
Manono, Lueshe	-	RDC	Pegmatite, carbonatite	-	-	-	Activité artisanale
Numbi, Lulingu, Walikale, etc.	-	RDC	Pegmatite, carbonatite, granite	-	-	-	Activité artisanale

(a) BRGM (2012, 2011), (b) Mackay and Simandl (2014), (c) Papp (2008) (d)* Linnen et al. (2013), (e) Bourgeois et al. (2017).

Tableau II. 3. Principaux acteurs industriels et procédés employés pour obtenir des produits finis à base de Ta-Nb.

Usine	Localisation	Matière première	Produits finaux	Procédé	Référence
Ningxia Non-ferrous Metals		concentré de Ta-Nb	Ta, Ta ₂ O ₅ et Nb ₂ O ₅		
Conghua Tantalum and Niobium Smeltery (CTNS)		concentré de Ta-Nb	Ta ₂ O ₅ et Nb ₂ O ₅		
F and X Electro-Materials Limited	Chine	concentré de Ta-Nb	Ta ₂ O ₅ et Nb ₂ O ₅ , Ta et Nb	Lixivation HF-H ₂ SO ₄ , SX au MIBK, et rarement l'octanol	
Fogang Jiata Metals		concentré de Ta-Nb	TaF ₅ , K ₂ TaF ₇		
Ningxia orient		concentré de Ta-Nb	TaF ₅ , TaCl ₅ , K ₂ TaF ₇		(a,b,c,d)
Global Advanced Metals	Australie	Ta ore	Poudre de Ta, Ta ₂ O ₅		(d,e)
Cabot Corp.		Ta-Nb ore	Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , Ta et Nb, carbure de Ta et Nb.		
HC. Start Inc.	États-Unis	concentré de Ta-Nb	Ta et Nb, poudre de Ta	Lixivation HF-H ₂ SO ₄ , SX au MIBK	(c,d)
Wah Chang		Concentré de Pyrochlore	Nb, alliage Fe-Nb, and K-salt		
Niotan Inc.		Ta ₂ O ₅	Poudre de Ta		
Companhia Industrial Fluminense (CIF)	Brésil	Ta-Nb ore	Ta ₂ O ₅ et Nb ₂ O ₅	N.A	(d,f)
Solikamsk Magnesium works	Russie	minerai de loparite	Ta et Ta ₂ O ₅	Lixivation HF-H ₂ SO ₄ , SX au TBP	(c,d)
Ulba Metallurgical		concentré de Ta-Nb	Ta et Ta ₂ O ₅	Lixivation HF-H ₂ SO ₄ , SX au MIBK	(c,d,g)
Irtysh Chemical and Metallurgical Works	Kazakhstan	concentré de Nb	Nb et Nb ₂ O ₅	N.A.	
Mitsui Mining and Smelting Co	Japon	concentré de Ta-Nb	Nb ₂ O ₅ et Ta ₂ O ₅ , Nb et Ta, carbure de Ta	Lixivation HF-H ₂ SO ₄ , SX au MIBK	(d,h)
H.C. Starck GmbH and Co. KG	Allemagne	concentré de Ta-Nb	Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , Ta et Nb metal, Ta carbide, K-salt, Fe-Nb alloy	Chloration	(c,d,i)

(a) He et al. (1997), (b) Papp (2008) (c) Papp (2015), (d) BRGM (2012, 2011), (e) www.globaladvancedmetals.com , (f) www.cif.ind.br , (g) www.ulba.kz, www.mitsui-kinzoku.co.jp, (i) Singh (2001).

II.3. Métallurgie extractive de Ta-Nb

II.3.1. Prétraitement du minerai

Le choix d'une étape appropriée de prétraitement est souvent considéré comme un facteur clé pour établir un procédé d'extraction techniquement viable. Le prétraitement des minéraux de colombo-tantalite implique des opérations courantes de fragmentation, telles que le concassage et le broyage, souvent associées à une classification dimensionnelle. La granulométrie finale de chacune de ces opérations est principalement dictée par les opérations ultérieures et la nécessité d'éliminer des minéraux de gangue. Si l'opération ultérieure est la séparation gravimétrique ou magnétique, il est fortement conseillé d'effectuer un broyage grossier afin d'éviter les pertes de matière sous forme de fines particules. Lorsque l'opération ultérieure est la lixiviation, un broyage fin est nécessaire afin de libérer les minéraux utiles et accroître la surface spécifique des phases minérales.

II.3.2. Préconcentration physique

Les méthodes physiques de concentration d'un minerai de Ta-Nb (séparation gravimétrique et magnétique) permettent de séparer les minéraux de colombo-tantalite des autres minéraux qui les accompagnent ([Gérôme et Charlier, 2017](#)). La densité d'un minerai de coltan est dictée par la teneur en tantalum et se situe généralement entre 5,3 et 7,8 g/cm³ ([Mirji et al., 2016](#)). Cependant, lorsque la teneur en tantalum est faible, d'autres minéraux présents, comme la cassitérite et le wolframite, peuvent présenter des densités proches de celle de la colombo-tantalite. Par conséquent, la différence de densité devient négligeable et la concentration gravimétrique inefficace.

La séparation magnétique est bénéfique non seulement pour le traitement des minéraux de fer, mais aussi pour le traitement des minéraux de colombo-tantalite ([Heizmann et Liebetrau, 2017](#)). La méthode est basée sur les susceptibilités magnétiques des différents minéraux à séparer. Dans la plupart des cas, le coltan est accompagné d'autres minéraux utiles comme le wolframite, la cassitérite, l'ilménite, le rutile, et de minéraux de gangue comme la magnétite, l'hématite, la muscovite et le quartz. Les propriétés magnétiques de ces divers minéraux sont résumées dans le Tableau II.4. Le coltan et le wolframite sont paramagnétiques, tandis que la cassitérite, la muscovite et le quartz sont non magnétiques. La magnétite est le minéral ayant la susceptibilité magnétique la plus élevée. Par conséquent, un champ magnétique faible (< 0,5 T) permet de séparer la magnétite du reste des minéraux. La

fraction restante peut ensuite être soumise à une séparation magnétique à haute intensité ($> 0,5$ T) pour séparer le coltan et d'autres minéraux comme la cassitérite, le quartz et la muscovite.

Tableau II. 4. Propriétés magnétiques de quelques minéraux accompagnant le coltan.

Fortement magnétique	Paramagnétique	Faiblement paramagnétique	Non magnétique	Diamagnétique
Magnétite	Coltan, wolframite, tourmaline, ilménite, tantalite, colombite	Pyrochlore, Microlite, betafite	Quartz, silicate, silice, muscovite,	Cassitérite, zircone rutile

(Modifié de [Adetunji et al., 2005; Bulatovic, 2010](#)).

La Figure II.2 décrit les étapes de la séparation magnétique du coltan des autres minéraux qui l'accompagnent.

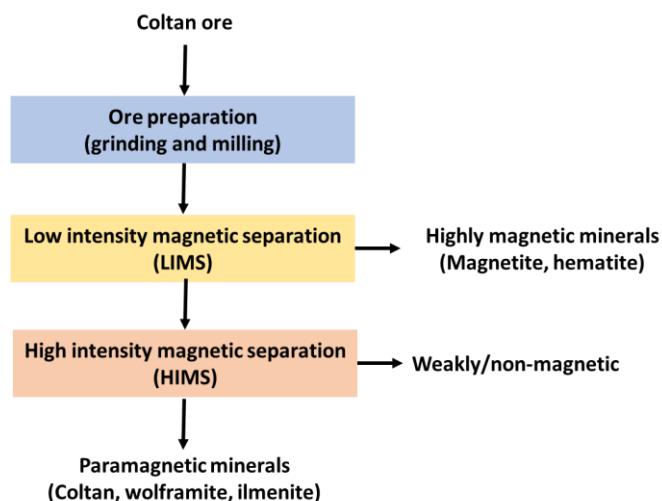


Figure II. 2. Schéma type de séparation magnétique appliquée aux minerais de coltan.

II.3.3. Flottation

La concentration du coltan par flottation est moins développée, seule la flottation du pyrochlore est actuellement pratiquée à l'échelle industrielle ([Dufresne et Goyette, 2001; Burt, 2016](#)). La flottation a lieu à un pH acide (2,5-3,5) ([Gibson et al., 2015](#)), en utilisant un collecteur cationique à base d'amine et l'acide oxalique comme dispersant. Le pH de la pulpe

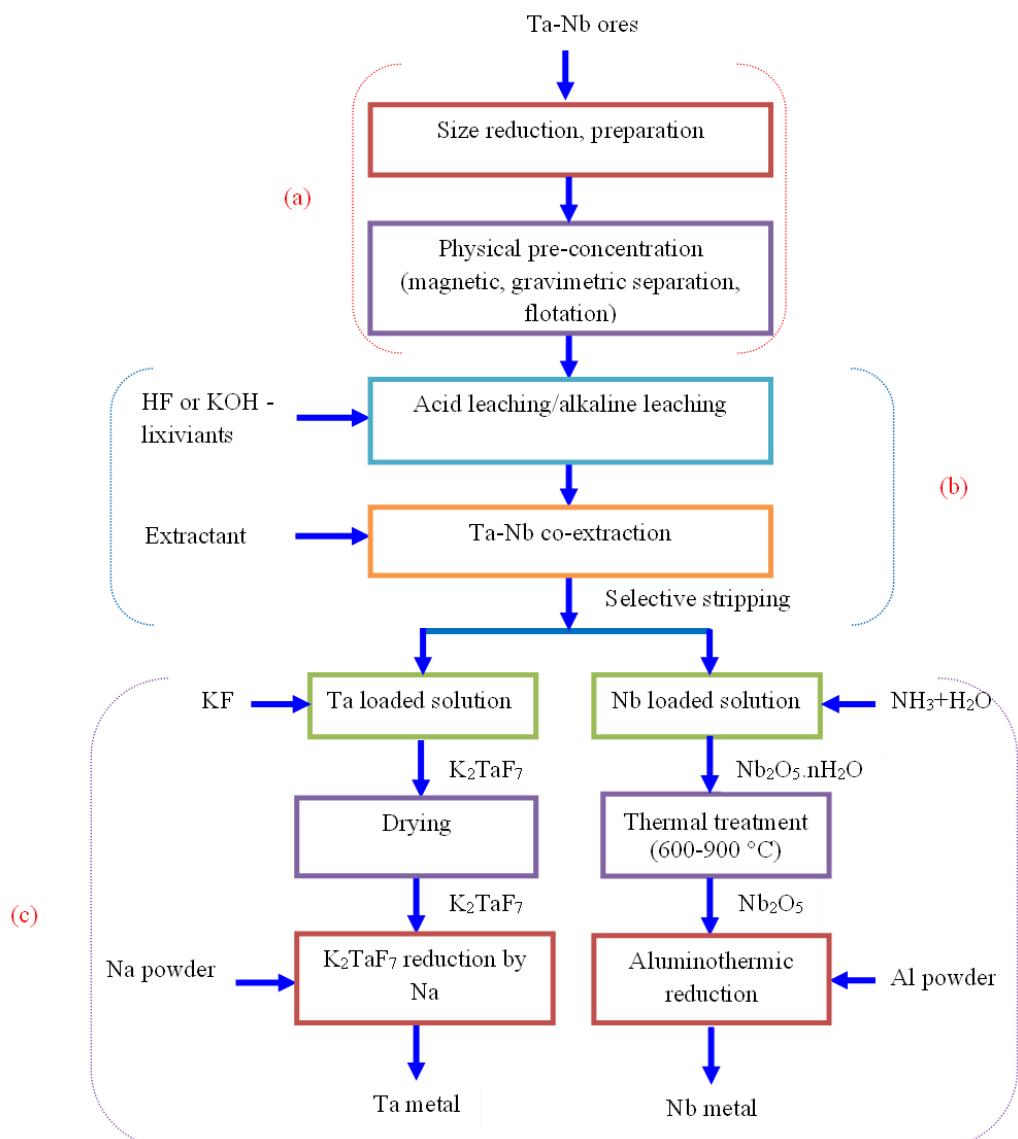
est généralement maintenu à 3 en utilisant des dispersants tels que les acides fluosilicique, oxalique et chlorhydrique. Au cours du processus, la majorité des minéraux de gangue contenus dans le minerai de pyrochlore est lixiviee et éliminée ([Ni et al., 2012](#)). Les concentrés finaux de cette méthode titrent généralement 55-65% en Nb₂O₅ ([Gibson et al., 2015](#)).

Dans certaines techniques de flottation, comme celles pratiquées dans les mines de Niobec (Canada) et Catalao (Brésil), le minerai est d'abord soumis à une flottation des minéraux de la gangue, avant la flottation propremendite de pyrochlore. La flottation des minéraux de gangue est réalisée à l'aide des acides gras comme collecteurs, de manière similaire à la flottation des phosphates, du spodumène et des minéraux de terres rares. Les acides gras les plus utilisés sont l'acide oléique, l'oléate de sodium caustique, les acides gras synthétiques, le tall oil et certains dérivés oxydés du pétrole ([Gibson et al., 2015](#)).

II.3.4. Lixivation d'un minerai de Ta-Nb

Après une étape de prétraitement, qui dépend en grande partie des caractéristiques physiques du minerai (broyabilité, densité apparente) et de sa minéralogie, le concentré est généralement soumis à une lixiviation acide ou alcaline pour mettre en solution le Ta et le Nb. Les lixiviats produits sont ensuite soumis à l'extraction par solvant suivi du stripage pour la séparation du Ta et du Nb. Les hydroxydes de Ta et de Nb sont ainsi obtenus par précipitation à partir des solutions strippées.

La Figure II.3 résume les opérations mises en œuvre lors de l'extraction métallurgique de Ta et de Nb. Les techniques les plus couramment réalisées sont discutées de façon détaillée dans les sections suivantes.



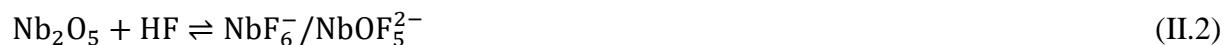
(Source : [Shikika et al., 2020](#)).

Figure II. 3. Filières métallurgiques de traitement des minérais primaires de Ta et de Nb : (a) opérations en amont, (b) hydrométallurgie du Ta et du Nb, (c) production des composés purs de Ta et de Nb.

II.3.4.1. Lixivation à base de l'acide fluorhydrique (HF)

L'acide fluorhydrique concentré est le lixiviant le plus efficace pour la lixiviation du Ta et du Nb contenus dans les minéraux de colombo-tantalite ([Deblonde et al., 2016c](#); [He et al., 1997](#); [Nete, 2013](#); [Nete et al., 2012](#)). L'utilisation d'un acide fluorhydrique de concentration 40-48 % permet d'extraire plus de 90 % de Nb et Ta contenus dans le coltan ([Agulyanski, 2004](#)). En effet, le Nb(V) et le Ta(V) sont très solubles dans les milieux HF et forment des complexes distincts en fonction de l'acidité et de la concentration du métal. Les

complexes formés, sont généralement de deux types : $\text{TaF}_7^{2-}/\text{TaF}_6^-$ (équation II.1) et $\text{NbOF}_5^{2-}/\text{NbF}_6^-$ (équation II.2) (Agulyansky, 2003; Agulyanski, 2004; Zhu et Cheng, 2011; Toure et al., 2018). Les équations 1 et 2 ne sont pas équilibrées.



Les complexes TaF_6^- et NbF_6^- sont les plus désirés en raison de leur stabilité dans la phase organique pendant l'extraction par solvant. Afin d'obtenir un lixiviat contenant ces complexes, plusieurs études recommandent que la réaction soit réalisée à des concentrations (jusqu'à 20 % HF) et températures (80-100°C) élevées (Htwe et Kay, 2008; Ungerer, 2012; Irfan et al., 2014; Rodriguez et al., 2004, 2007, 2015). Un schéma type de lixiviation HF est présenté à la Figure II.4. Il faut noter qu'à l'issue de la lixiviation, les phases résultantes sont séparées par filtration pour donner un résidu (pauvre en Nb et Ta) et un filtrat (riche en Nb et Ta). Ce dernier peut contenir 10-50 g/L de Ta et 15-65 g/L de Nb, et est ensuite soumis à l'extraction par solvant pour séparer le Nb et le Ta.

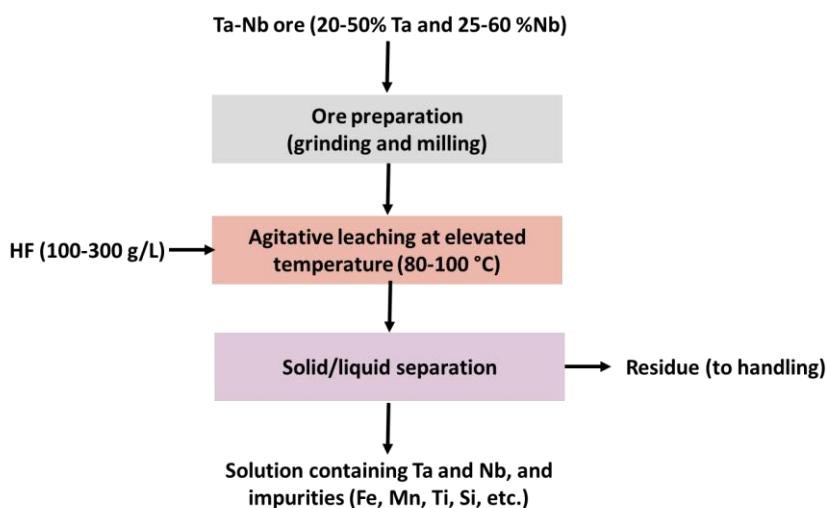


Figure II. 4. Schéma type de lixiviation à l'acide fluorhydrique de minéraux de Ta-Nb.

La lixiviation à l'HF est entachée de beaucoup d'inconvénients. Premièrement, elle n'est appropriée que pour les minéraux riches en Nb et Ta (généralement moins de 20 % de Nb et/ou 20 % de Ta) (El-Hussaini et Madhy, 2002; Zhou et al., 2005; Deblonde et al., 2016c; Berhe et al., 2018) ; tandis que pour les minéraux pauvres, le HF est très consommé par les minéraux de gangue. Deuxièmement, l'utilisation d'HF s'accompagne de pertes par volatilisation d'environ 6 à 7 % (He et al., 1997; Kabangu et Crouse, 2012; Berhe et al., 2018). Ces émissions gazeuses sont connues d'être nuisibles à l'environnement, toxiques pour

l'homme ([Zhou et al., 2005](#); [Irfan et al., 2014](#); [Yang et al., 2018](#)) et corrosives pour les équipements industriels ([Wang et al., 2010](#); [Irfan et al., 2014](#)). De plus, la lixiviation HF génère des eaux usées contenant des ions fluorure qui nécessitent un traitement avant leur évacuation ([Polyakov et Polyakova, 2003](#); [Wang et al., 2009](#); [Kabangu et Crouse, 2012](#); [Deblonde et al., 2016c](#)).

II.3.4.2. Lixiviation à base du mélange d'acide fluorhydrique et sulfurique

Afin de contourner les effets nocifs causés par la lixiviation HF, un procédé alternatif a été développé en Chine avec une production industrielle de Nb_2O_5 (Ta_2O_5) pur allant jusqu'à 20 t/an. Il consiste à lixivier le minerai par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide minéral fort, l'acide sulfurique étant le plus utilisé à cette fin. L'acide sulfurique abaisse la pression partielle de l'HF, réduit ses pertes par volatilisation et diminue ainsi sa consommation ([He et al., 1997](#)) ; ce qui permet de diminuer les effets nocifs causés par l'utilisation du HF. Les ions sulfates entraînés dans les effluents liquides peuvent être éliminés conjointement avec les ions fluorures par précipitation au moyen d'agents alcalins tels que la chaux. [Zhu et Cheng \(2011\)](#) ont indiqué que le mélange de HF-H₂SO₄ lixivie mieux le Ta et le Nb que le HF seul. En outre, pour les minerais riches en calcium, il est préférable d'utiliser le mélange HF-H₂SO₄ pour garder le calcium sous la forme d'un sulfate insoluble. Le Ta et le Nb sont alors solubilisés sous forme de complexes fluorhydriques, ce qui diminue ainsi la consommation globale de HF.

La température de lixiviation de la colombo-tantalite en milieu HF- H₂SO₄ est généralement maintenue autour de 100 °C ([Htwe et al., 2008](#)). Lorsque des paramètres tels que la granulométrie, le ratio HF/H₂SO₄, le temps de digestion et la vitesse d'agitation sont maintenus à leurs valeurs optimales, des rendements de dissolution élevés peuvent être obtenus. Le mécanisme réactionnel de la lixiviation de la colombo-tantalite dans le milieu HF-H₂SO₄ est complexe. Il est supposé que l'acide sulfurique dissout probablement le fer et le manganèse, tandis que l'acide fluorhydrique transforme le Ta et le Nb en des complexes solubles ([Agulyanski, 2004](#)).

II.3.4.3. Lixiviation après fluoration au difluorure d'ammonium

Une autre approche basée sur la fluoration de la colombo-tantalite avec du difluorure d'ammonium suivie de la lixiviation à l'eau a été proposée pour extraire le Ta et le Nb ([Singh,](#)

2004; Agulyanski, 2004; Kabangu et Crouse, 2012). Le procédé consiste à fondre un mélange de coltan et de difluorure d'ammonium (NH_4HF_2) à des températures comprises entre 200 et 400 °C. Le produit de fusion obtenu, constitué essentiellement de $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ et de $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ est ensuite lixivié par l'eau ou par une solution diluée d'acide fluorhydrique. Le lixiviat riche obtenu après séparation solide-liquide est enfin traité par extraction par solvant pour séparer le Ta et le Nb. Le schéma type de ce procédé est illustré à la Figure II.5, où des rendements de lixiviation supérieurs à 90% peuvent être obtenus.

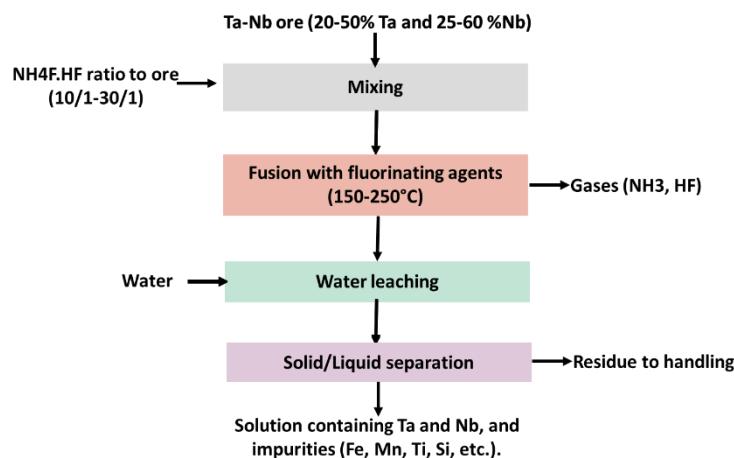


Figure II. 5. Schéma type d'extraction du Ta et du Nb par le difluorure d'ammonium.

Le principal avantage qu'a l'utilisation du bifluorure d'ammonium est que l'HF est entièrement exclu du procédé. La quantité de fluor nécessaire pour réagir avec le Nb et le Ta peut être calculée et ajustée à la quantité stœchiométrique (Agulyanski, 2004; Kabangu and Crouse, 2012). Le lixiviat issu de ce procédé possède généralement une faible acidité (Agulyanski, 2004), ce qui donne la possibilité d'utiliser la technique collective ou sélective d'extraction par solvant. De plus, le NH₄F.HF est environ 70 % moins cher, beaucoup plus viable, plus facile à manipuler et à stocker que le HF (Singh, 2004; Nete, 2013). Cependant, le principal inconvénient de ce procédé est l'émission de gaz toxiques contenant de l'ammoniac (NH₃) et du HF. Le Tableau II.5 résume quelques études ayant utilisé le difluorure d'ammonium pour traiter le minerai de Ta et de Nb.

Tableau II. 5. Synthèse de quelques études de laboratoire ayant utilisé le NH₄HF₂ pour extraire le Ta et le Nb.

Matériaux brut	Ratio massique ore/NH ₄ HF ₂	Rendement de l'extraction (%)		Références
		Ta	Nb	
Loparite de faible teneur en Ta-Nb	1/1,7	> 90	> 90	(Krysenko et al., 2016a)
Ta ₂ O ₅ et Nb ₂ O ₅	1/10	> 90	> 90	(Nete et al., 2016)
Tantalite	1/30	98,7	97	(Kabangu and Crouse, 2012)
Ta ₂ O ₅ et Nb ₂ O ₅	1/10	100	100	(Nete, 2013)
Tantalite	1/30	98,5	95	(Kabangu, 2014)
Ferrocolombite	1/10	91	96	(Purcell et al., 2018)
Coltan	1/5	94	95	(Shikika et al., 2021)

D'autres procédés alternatifs utilisant des acides autres que ceux à base de fluor ont également été développés pour extraire le Ta et du Nb à partir de minéraux pauvres ou de scories d'étain, mais restent limités à l'échelle de laboratoire. Les plus importants sont résumés dans le Tableau II.6.

Tableau II. 6. Synthèse de quelques procédés ayant utilisé des lixiviants autre que ceux contenant le fluor.

Matière première	Lixiviant	Concentration	Résultats obtenus	Références
Colombite	HCl	4 M	Lixivation de 15,4 % de columbite.	(Ayanda et Adekola, 2012)
Colombite	H ₂ SO ₄	2 M	Lixivation de 60,2 % de columbite.	(Baba et al., 2018)
Tantalite	HNO ₃	8,06 M	Lixivation de 81,3 % de columbite	(Baba et al., 2008)
Scories d'étain contenant 14,1 % Nb ₂ O ₅	NaOH/HCl	NaOH concentré HCl concentré	Obtention d'un concentré titrant 78,8 % Nb ₂ O ₅	(Odo et al., 2014)
Scories d'étain contenant 15 % (Ta,Nb) ₂ O ₅	NaOH/HCl	1,2 M HCl 2 M NaOH	Obtention d'un concentré titrant 63 % (Ta, Nb) ₂ O ₅	(Allain et al., 2019)
Euxenite, samarskite et fergusonite	H ₂ SO ₄ + HNO ₃	10,5 M H ₂ SO ₄ + 5,3 M HNO ₃ Ratio solide/liquide - 1 :3	Lixivation de 93,38 % Ta and 99,5 % Nb	(El-Hussaini and Mahdy, 2002)
Scorie d'étain contenant 1,56 % Ta ₂ O ₅ and 1,11 % Nb ₂ O ₅	Double lixiviation avec le NaOH suivi de la lixiviation HCl du résidu	5 M NaOH 5 M HCl	Obtention d'un concentré titrant 60 % (Ta, Nb) ₂ O ₅	(Soedarsono et al., 2018)
Résidu de TiO ₂ contenant le Nb	HCl	4 M HCl	Lixivation de 90 % Nb	(Makanyire et al., 2016)

II.3.4.4. Lixiviation alcaline

Des lixiviants tels que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le carbonate de potassium ou leurs mélanges sont couramment utilisés pour lixivier le Ta et le Nb (Zhou et Tokuda, 2000a, 2000b; Zhou et al., 2005a; Zhou et al., 2005b, 2005c; Wang et al., 2009; Nikolaev et al., 2012). Ils peuvent également être utilisés en combinaison avec des agents oxydants tels que le nitrate de sodium et le peroxyde de sodium (Ayanda and Adekola, 2011).

La lixiviation alcaline se déroule en deux techniques, à savoir la lixiviation directe du minerai par une solution concentrée et le grillage alcalin suivi de la lixiviation à l'eau. Cette dernière technique est une ancienne approche qui a été adoptée à l'échelle industrielle pour éliminer les impuretés accompagnant le minerai de Ta-Nb. Dans ce cas, la majorité des métaux comme l'aluminium, le manganèse, l'étain, le tungstène, le titane et le silicium étaient éliminés pour produire des concentrés de Ta-Nb qui sont ensuite soumis à la lixiviation HF (Ayanda and Adekola, 2011).

La lixiviation alcaline est considérée aujourd'hui comme une sérieuse alternative à la lixiviation HF. Cependant, elle n'est appropriée que pour des minerais pauvres de Ta et Nb (Nguyen and Lee, 2019). De plus, la lixiviation alcaline directe de la colombo-tantalite nécessite une grande quantité de réactifs qui doivent être évaporés et recyclés dans le milieu réactionnel (Wang et al., 2009; Berhe et al., 2018).

La dissolution des oxydes de Ta et de Nb dans des solutions alcalines conduit à la formation de complexes d'ions hexatantalate et hexaniobate ($Ta_6O_{19}^{8-}$ et $Nb_6O_{19}^{8-}$). Le degré de dissolution des oxydes de Ta et de Nb augmente selon l'ordre d'hydroxyde alcalin suivant : Li<Na<K<Rb<Cs (Nyman et al., 2006). L'utilisation de l'hydroxyde de potassium (KOH) pendant le grillage alcalin est préférée par rapport à l'hydroxyde de sodium (NaOH) si la finalité est de générer des composés solubles dans l'eau. Le grillage alcalin au moyen de NaOH est exclusivement réalisé pour décomposer les minerais de Ta et de Nb.

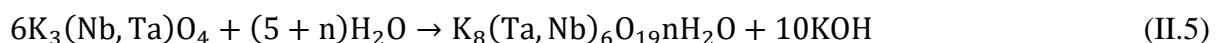
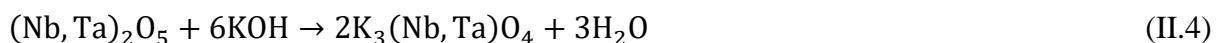
La décomposition du coltan par le NaOH conduit à la formation des pérovskites à base de Ta et de Nb tel que décrit par l'équation II.3 (Yang et al., 2013, Sanchez-Segado et al., 2015).



Ces pérovskites ($NaTaO_3$ et $NaNbO_3$) sont insolubles dans l'eau, dans les solutions alcalines et dans des solutions acides non fluorhydriques. La consommation approximative de NaOH

est d'environ 300 kg pour 100 kg de concentré ([Zelikman et al., 1966](#)). Il convient de noter que, la majorité de fer et de manganèse initialement sous forme de FeO et MnO sont oxydés respectivement en Fe₂O₃ et Mn₂O₃ puis convertis en Na₂O.Fe₂O₃ et Na₂MnO₄ pendant le grillage sodique. Le titane présent sous forme de l'ilménite ou de rutile forme le Na₂TiO₃ qui est insoluble dans l'eau. En raison de leurs faibles solubilités dans l'eau, les composés dont le Na₂O.Fe₂O₃, Na₂MnO₄, et le Na₂TiO₃ restent ensemble avec les NaTaO₃ et NaNbO₃ dans le gâteau. En revanche, les autres composés dont le NaSiO₂, Na₂SnO₃, Na₂WO₄, et NaAlO₂ formés pendant le grillage via la réaction entre le SiO₂, SnO₂, WO₃, Al₂O₃ et le NaOH sont très solubles dans l'eau, et seront lixiviés. Ce sont ces dernières impuretés qui sont généralement éliminées lors de la décomposition du coltan par le grillage sodique ([Zelikman et al., 1966](#)).

Le mécanisme de lixiviation alcaline des minéraux de Ta-Nb a révélé que le K₃NbO₄ (K₃TaO₄) ou KNbO₃ (KTaO₃) sont formés lors de la réaction entre le Nb₂O₅ (Ta₂O₅) et l'hydroxyde de potassium ([Wang et al., 2010](#)). La nature des produits formés dépend du ratio molaire entre le K₂O et le Nb₂O₅ (Ta₂O₅). Pour un ratio molaire $\leq 1 : 1$, le produit de la réaction est principalement le KNbO₃ (KTaO₃) ; lorsque le rapport molaire est supérieur ou égal à 4 : 3, le principal produit de la réaction est le K₃NbO₄ (K₃TaO₄). Le KNbO₃ (ou KTaO₃) est insoluble dans l'eau, alors que le K₃NbO₄ (K₃TaO₄) est hydrolysable en K₈Nb₆O₁₉ (K₈Ta₆O₁₉) qui est très soluble dans l'eau. Les équations II.4 et II.5 décrivent respectivement les réactions de grillage potassique et de lixiviation à l'eau de Ta et de Nb.



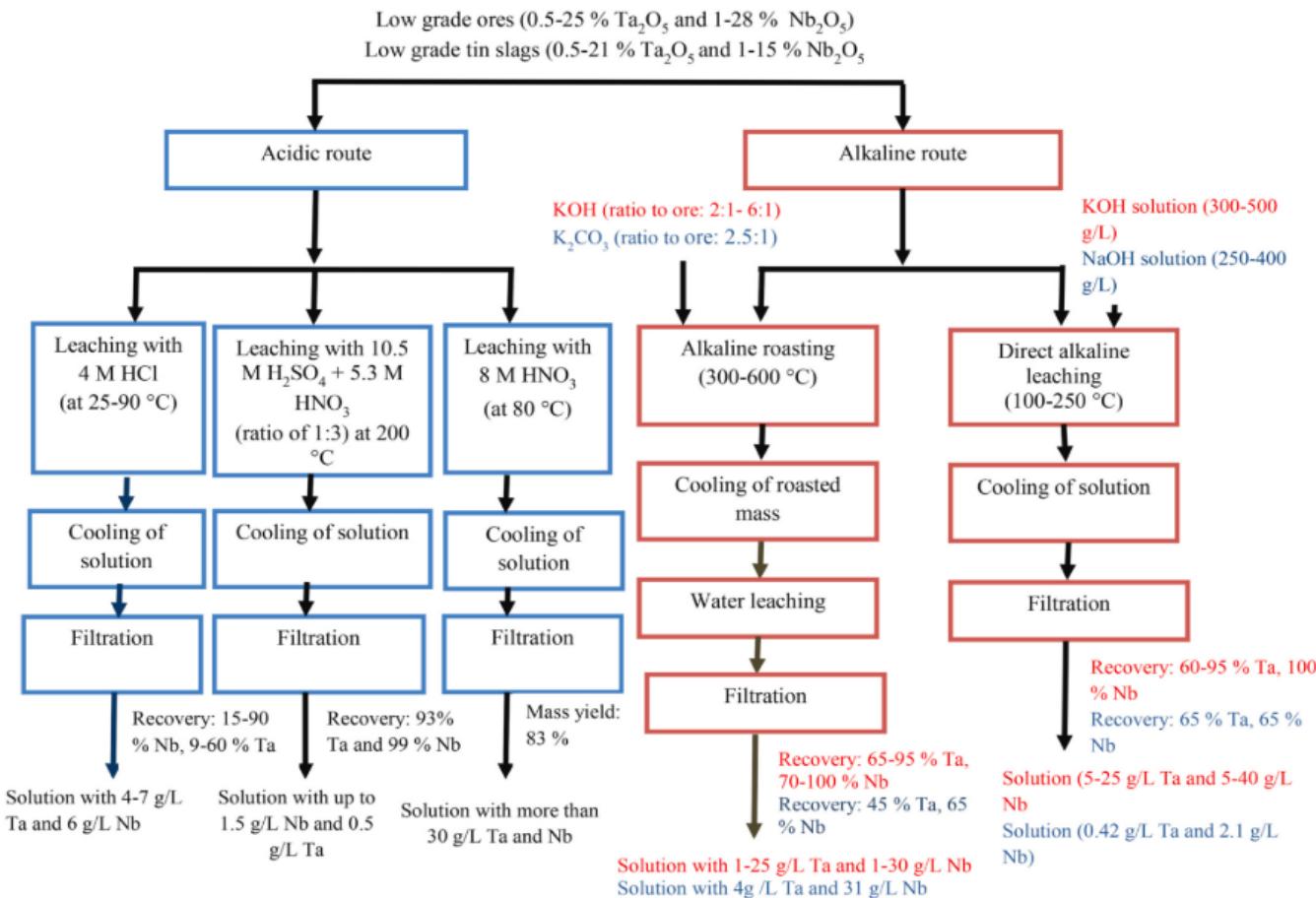
Le Tableau II.7 regroupe quelques études réalisées sur l'extraction alcaline du Ta et du Nb. Il est toutefois important de noter que la majorité de ces études se sont limitées à la lixiviation sans aborder comment le Ta et le Nb devraient être purifiés et séparés.

La Figure II.6 compare les performances métallurgiques des techniques de lixiviation des minéraux de Ta et de Nb, basées sur les voies acide (sans fluorure) et alcaline. Elle révèle que le choix d'une technique de lixiviation et ses paramètres optima dépend inévitablement de la minéralogie des minéraux de départ et de leurs teneurs en Ta et Nb. On peut également observer que l'extraction du Ta est inférieure à celle du Nb, confirmant ainsi le fait que le Ta est plus réfractaire que le Nb.

Tableau II. 7. Quelques études réalisées sur la lixiviation alcaline du Ta et du Nb à échelle de laboratoire.

Matière première	Technique de lixiviation	Ratio massique agent alcalin/mineraï ou concentration	Récupération (%)		Référence
			Ta	Nb	
Oxydes purs de Nb ₂ O ₅ et Ta ₂ O ₅ (teneurs analytiques)	Grillage alcalin au KOH suivi de la lixiviation à l'eau	4 :1	~95	~95	(Wang et al., 2010)
	Grillage alcalin au KOH suivi de la lixiviation à l'eau	2 :1	94	95	
Minerai pauvre ⁶ de Ta-Nb	Lixiviation directe au KOH	7 :1	~100	~100	(Zhou et al., 2005)
Minerai pauvre de Ta-Nb	Lixiviation directe au KOH	4 :1		92,2	(Wang et al., 2018)
Minerai de colombo-tantalite	Grillage alcalin au KOH suivi de la lixiviation à l'eau	4 :1	75,8	94,7	(Berhe et al., 2018)
Minerai de Manganotantalite	Lixiviation directe au NaOH	400 g/L NaOH	65	65	(Deblonde et al., 2016c)
Minerai poly minéralisé de Ta-Nb et de lanthanides	Grillage alcalin au KOH suivi de la lixiviation à l'eau	2 :1	93,7	95	(Hazek et al., 2019)
Mirerai pauvre de Nb	Lixiviation directe au KOH	7 :1		95	(Irfan et al., 2018)
	Grillage alcalin au K ₂ CO ₃ suivi de la lixiviation à l'eau				
Minerai de columbite et de tantalite	de la lixiviation à l'eau	2,5:1	45	64	(Maiorov et al., 2011)

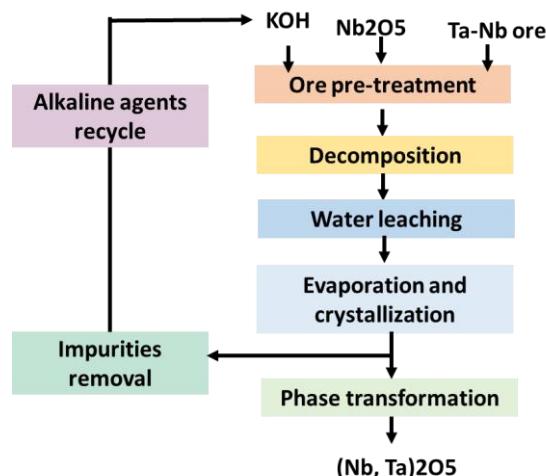
⁶ C'est un concept variable selon les auteurs. On considère un minerai dont la teneur est inférieure à 20% en oxyde de Ta et/ou de Nb comme pauvre.



Source : [Shikika et al. \(2020\)](#).

Figure II. 6. Synthèse des techniques de lixiviation acide (sans fluorure) et alcaline pour le traitement des minerais à faible teneur de Ta et de Nb, avec les données métallurgiques associées. La même couleur indique les données relatives au processus.

Très peu de recherches ont montré la possibilité de traiter les lixiviats issus de la lixiviation alcaline de Ta et de Nb. Wang et al. (2009) ont développé un procédé de production du Ta et du Nb sous forme d'oxydes à partir de lixiviats alcalins (Figure II.7). Le procédé consiste à enrichir le mineraï d'alimentation par ajout d'une certaine quantité de Nb_2O_5 . Le mineraï enrichi est grillé avec du KOH à environ 400 °C et les produits obtenus sont ensuite lixivierés à l'eau. Après filtration, les lixiviats contenant le Ta et le Nb sont traités par évaporation et cristallisation pour obtenir le sel $\text{K}_8(\text{Ta},\text{Nb})_6\text{O}_{19}$. Ce dernier est finalement converti en oxyde de Ta et Nb de haute pureté $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ au moyen d'une solution d'acide sulfurique. Le principal inconvénient de ce procédé est que le Ta et le Nb ne sont pas séparés, mais récupérés sous forme d'un mélange d'oxydes.



(adapté de Wang et al., 2009).

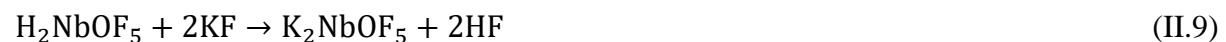
Figure II. 7. Schéma type de traitement des lixiviats alcalins pour la production d'un mélange d'oxydes de Ta et Nb.

Deblonde et al. (2016b) ont proposé une méthode de précipitation de Ta et Nb contenus dans le lixiviat alcalin en utilisant un réactif à base de calcium comme le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , le CaCO_3 , etc. Cependant, le procédé conduit à l'obtention d'un concentré de Ta et de Nb, sans aborder comment ils devraient être séparés. Habinshuti et al. (2022) proposent une précipitation quasi-complète de Ta et de Nb à partir d'un lixiviat alcalin par un sel de carbonate de guanidine. Cette technique permet de produire un concentré titrant environ 84% d'oxydes mixtes de Ta et de Nb.

II.3.5. Procédés de séparation de Ta et Nb

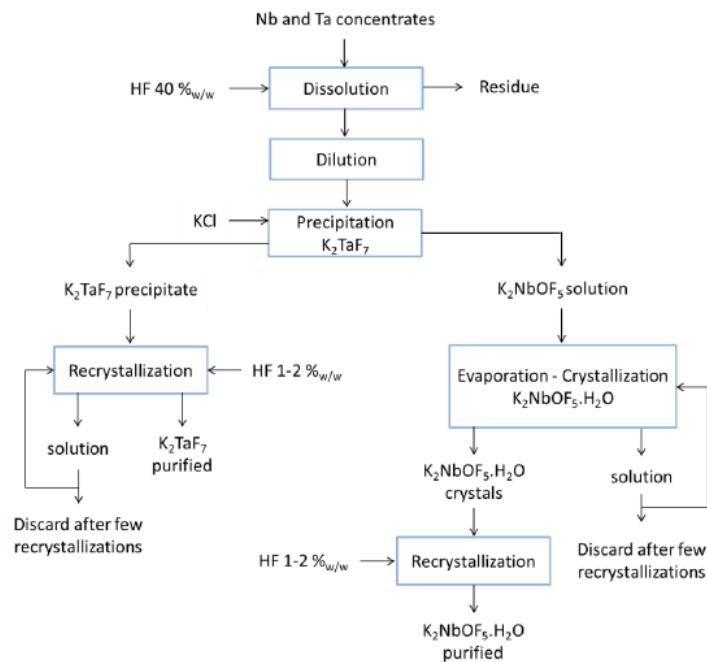
II.3.5.1. Cristallisation fractionnée

Ce procédé connu sous le nom du procédé de Marignac, est le tout premier procédé industriel de séparation de Ta et Nb. Dans ce procédé, les concentrés de Ta et de Nb sont dissous dans l'acide fluorhydrique concentré (35 à 40 %) pour former les acides fluorotantalique et oxyfluoroniobique (équations II.6 et II.7). L'ajout progressif du fluorure ou du chlorure de potassium permet de convertir respectivement le H_2NbOF_5 et H_2TaF_7 en K_2NbOF_5 et K_2TaF_7 (équations II.8 et II.9).



La séparation de ces deux sels (K_2NbOF_5 et K_2TaF_7) se fait sur base de leurs différences de solubilité dans l'eau (Koerner et Smutz, 1956; Bose et Gupta, 2002). Le K_2TaF_7 ayant une faible solubilité (7,5 g/L) précipite, alors que le K_2NbOF_5 dont la solubilité est de 91,5 g/L, reste en solution (Bose et Gupta, 2001, 2002). Après filtration, la solution riche en K_2NbOF_5 est évaporée jusqu'à la cristallisation complète du sel de Nb. Les étapes de rédissolution du K_2TaF_7 et de recristallisation du K_2NbOF_5 sont souvent répétées pour améliorer la qualité de ces sels.

Un schéma type reprenant les étapes clés du procédé Marignac est donné à la Figure II.8. L'inconvénient de ce procédé est qu'il conduit à la production des sels de Ta et de Nb de faible pureté (Zelikman et al., 1966; Jena et al., 1969). De plus, l'amélioration de la pureté nécessite plusieurs étapes de précipitation et de cristallisation (Jena et al., 1969), ce qui rend le procédé complexe et fastidieux. Ces inconvénients ont conduit à l'abandon de ce procédé au profit de l'extraction par solvant (SX) qui a été implanté depuis 1957.



(Source : [MSP-REFRAM, 2017](#)).

Figure II. 8. Schéma type du procédé Marignac.

II.3.5.2. Chloration

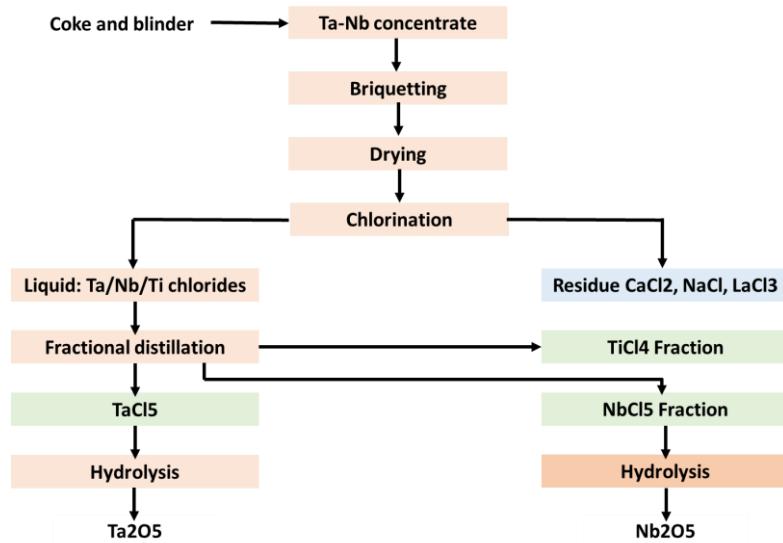
Le procédé de chloration, autrement appelé distillation fractionnée, est une méthode de séparation des complexes chlorés de Ta et de Nb sur base des différences de leurs propriétés de volatilité. Elle consiste à la chloration des concentrés de Ta et de Nb par le chlore gazeux ou le tétrachlorure de carbone entre 750–850°C (équations II.10 et II.11) ([Singh, 2001](#)).



Les composés chlorés obtenus, à savoir le NbCl₅ et le TaCl₅ sont ensuite séparés par distillation fractionnée. Les températures d'ébullition de TaCl₅ et NbCl₅ sont respectivement de 236 et 248 °C ([Ungerer, 2012](#); [Nete, 2013](#)) . A l'issu de la première distillation, on obtient un distillat riche en TaCl₅ et contenant 1 à 2 mg/l des autres impuretés métalliques. Une deuxième distillation opérée à 248 °C permet d'obtenir un distillat riche en NbCl₅. Les deux sels sont ensuite convertis en oxydes de haute qualité après précipitation et calcination.

Un schéma type de ce procédé est donné à la Figure II.9. Son inconvénient est qu'il est grand consommateur de l'énergie. De plus, il conduit à une séparation insuffisante du Ta et du

Nb puisque la différence des températures de volatilité entre le NbCl_5 et TaCl_5 est faible ([Sadoway et Flengas, 1980; Nete, 2013](#)).



(Source : modifié de [Singh, 2001](#)).

Figure II. 9. Schéma type d'un procédé de chloration.

II.3.5.3. Extraction par solvant

a) Principe d'extraction

Le lixiviat acide issu de la lixiviation HF des minéraux de colombo-tantalite est généralement traité par extraction par solvant. Ce procédé permet de séparer efficacement le Ta et le Nb tout en éliminant les impuretés indésirables qui les accompagnent. Les mécanismes d'extraction par solvant du Ta et du Nb à partir des lixivias fluorhydriques dépendent largement de la nature chimique des leurs complexes ([Mayorov et Nikolaev, 1996, 2002](#)). Ces complexes sont généralement les $\text{TaF}_7^{2-}/\text{NbOF}_5^{2-}$, à faible pH (faible acidité) ; et les $\text{TaF}_6^-/\text{NbF}_6^-$, à très faible pH (forte acidité). Les complexes NbF_6^- sont extrêmement stables et requièrent une forte acidité pour être extraits par les solvants organiques. En revanche, le Ta peut être extrait à partir des lixivias de faible acidité (sous forme de TaF_7^{2-}) ou de forte acidité (sous forme de TaF_6^-). Cette différence particulière observée entre ces deux acides de Lewis offre la possibilité de les séparer par extraction par solvant ([Agulyanski, 2004](#)). La desextraction (le stripage) du Ta et du Nb de la phase organique chargée vers la phase aqueuse se fait dans le sens inverse ([Ungerer, 2012](#)).

Il existe deux méthodes d'extraction par solvant, l'extraction collective et l'extraction sélective. La première est basée sur la coextraction du Ta et Nb, tandis que la seconde repose sur l'extraction sélective de Ta ou de Nb après ajustement de l'acidité de la phase aqueuse.

Néanmoins, l'extraction collective du Ta et du Nb est la plus utilisée, puisque la lixiviation HF du coltan génère logiquement des lixiviats d'acidité élevée. A cet effet, le Ta et le Nb sont séparés lors du stripage sélectif.

Des études ont été réalisées sur l'extraction du Ta et du Nb à partir des lixiviats alcalins ([Zhou et Tokuda, 2000b](#); [Deblonde et al., 2019a](#)). L'extractant utilisé à cet effet est le sel d'ammonium quaternaire (chlorure de méthyltriocetylammnonium) dilué dans le toluène ou l'Elixore 205. Le niobium est ensuite extrait sélectivement à l'aide d'un mélange d'acide oxalique et d'ions nitrate, tandis que le Ta est extrait par l'acide nitrique. Cependant, elles sont jusque-là limitées à échelle pilote en raison des conditions limites de pH qu'elles recommandent. De plus, les produits finis obtenus sont de faibles puretés en oxyde de Ta.

b) Extractants usuels

Plusieurs extractants et amines sont commercialisés pour l'extraction du Ta et du Nb. Parmi eux, le méthyl isobutyl cétone (MIBK), le tributyle phosphate (TBP), le cyclohexanone (CHO) et l'octanol (OCL) sont les plus utilisés à l'échelle industrielle ([Zhu and Cheng, 2011](#)). Ces extractants sont connus d'être les plus appropriés pour le traitement des lixiviats fluorhydriques ([Irfan et al., 2014](#)).

Le MIBK est l'extractant de préférence pour l'extraction de Ta et Nb ([Ayanda et Adekola, 2011](#); [Sanda et Taiwo, 2012](#); [Yang et al., 2013](#); [Nguyen et Lee, 2019](#)). Il possède une faible densité (0,802 g/mL), une faible viscosité (0,58 mPa.s à 20 °C), une faible solubilité dans l'eau (1,91 g/100 mL) et une grande sélectivité ([Agulyansky, 2004](#) ; [Zhu et Cheng, 2011](#)). Son inconvénient est qu'il est très volatile et possède un point d'éclair faible (14°C), ce qui le rend facilement inflammable et nécessite une manipulation spéciale ([Micheau et al., 2019](#)). De plus, il peut être perdu dans le raffinat à des concentrations allant jusqu'à 1,7% (v/v), ce qui nécessite des systèmes complexes et coûteux pour sa récupération ([Agulyanski, 2004](#); [Ungerer, 2012](#)).

L'extraction par solvant avec le MIBK conduit à une phase organique chargée en Ta et Nb, et une phase aqueuse riche en impuretés. Le Ta est ensuite stripé de la phase organique chargée par de l'eau pour obtenir une solution d'acide fluorotantalique ([Bose and Gupta, 2002](#)). En revanche, le niobium est stripé par un mélange HF-H₂SO₄ dilué ([Bose and Gupta, 2002](#)) ou de l'acide sulfurique dilué ([Zhu and Cheng, 2011](#)).

La solubilité du TBP dans l'eau est faible, comparée à celle du MIBK (0,606 mL/100mL). Il a un point éclair élevé (193 °C), ce qui le rend moins inflammable. Cependant, sa densité intrinsèque de 0,973 g/mL rend difficile la séparation des phases après l'équilibre, ce qui nécessite l'utilisation des équipements d'extraction de grands volumes (Nguyen and Lee, 2019). De plus, le TBP est instable dans les solutions acides concentrées, notamment en présence d'acide fluorhydrique (Toure et al., 2018). Les produits d'hydrolyse qui en résultent, comme les acides phosphorés, peuvent contaminer les produits finis (Mayorov and Nikolaev, 2002; Ungerer, 2012). Le Ta(V) et le Nb(V) peuvent être extraits par le TBP à partir d'une solution aqueuse de faible ou de forte concentration HF. Pendant l'extraction, les phases organiques de $\text{HNbF}_6 \cdot 3\text{TBP}$ et $\text{HTaF}_6 \cdot 3\text{TBP}$ sont généralement produites. Le Ta et le Nb sont sélectivement strippés de ces phases organiques chargées au moyen de l'ammoniac ou du fluorure d'ammonium.

La cyclohexanone (CHO) possède une grande solubilité dans l'eau (16 mL/100 mL), ce qui justifie son utilisation marginale comme extractant dans la séparation et la purification du Ta et du Nb (Gupta and Suri, 1994; Toure et al., 2018). Le principal avantage de CHO par rapport au MIBK est son degré d'extraction élevé du Ta, même à partir des solutions de très faible concentration HF. Le tantalum peut être strippé de la phase chargée (CHO) par l'eau, tandis que le niobium par une solution diluée d'acide sulfurique ou fluorhydrique.

L'octanol est l'agent d'extraction à base d'alcool le plus couramment utilisé dans l'extraction par solvant du Ta et du Nb. Il se caractérise par une faible solubilité dans l'eau (0,1 mL/100 mL) et un point d'éclair élevé (81 °C) (Mayorov et Nikolaev, 2002; El-Hazek et al., 2012). Deux extractants à base d'octanol sont commercialisés, l'octanol-1 et l'octanol-2. L'octanol-1 est utilisé depuis longtemps comme modificateur de phase, afin d'éviter la formation d'une troisième phase lorsque les amines sont utilisées. L'octanol-2 possède des grandes sélectivités vis-à-vis du Ta que de l'octanol-1, mais les deux ont des mécanismes similaires (Kabangu and Crouse, 2012). Agulyanski (2004) a rapporté que l'octanol-2 possède un coefficient de séparation ($\beta_{\text{Ta/Nb}}$) de 238, contre 97 pour le 1-octanol. Cependant, il présente l'inconvénient d'avoir une viscosité relativement élevée ($8 \cdot 10^{-3}$ Pa.s), ce qui nécessite parfois une dilution appropriée.

Il y a peu d'études réalisées sur la séparation du Ta et du Nb en utilisant l'octanol (Mayorov and Nikolaev, 2002; Nikolaev et al., 2002; Agulyanski, 2004; El-Hazek et al., 2012; Kabangu and Crouse, 2012). Le procédé consiste à extraire sélectivement ou

collectivement le Ta et le Nb, suivi de leur stripage de la phase organique chargée. [Kabangu et Crouse \(2012\)](#) ont étudié l'extraction du Ta et du Nb par l'octanol. Dans un premier temps, les minéraux de tantalite ont été soumis à une fusion avec du NH_4HF_2 suivie d'une lixiviation à l'eau. De l'acide sulfurique a ensuite été ajouté à la solution initiale pour ajuster l'acidité avant l'extraction. Des coefficients de distribution d'environ 139,5 (Ta) et 8,2 (Nb), ainsi que le facteur de séparation ($\text{FS}_{\text{Ta/Nb}}$) de 16,9 ont été obtenus. [Agulyansky et al. \(2004\)](#) ont également étudié la séparation et la purification du Ta et du Nb à partir d'une solution contenant 50-60 g/L de Ta_2O_5 et environ 30 g/L de Nb_2O_5 sans excès de HF (pH=3). L'extractant à base de 2-OCL a été utilisé pour constituer la phase organique, et la concentration de H_2SO_4 a été variée. Les facteurs de séparation de Ta par rapport au Nb d'environ 200-250 ont été obtenus dans l'intervalle de concentration de H_2SO_4 de 2,5-3,5 M. Ces résultats ont permis aux auteurs de conclure que des concentrations d'acide sulfurique faibles sont bénéfiques pour extraire sélectivement le Ta.

Le Tableau II.8 donne l'ordre de comparaison des propriétés pertinentes des extractants usuels de Ta et de Nb. Il convient de noter que le cyclohexanone est moins cher et possède une grande solubilité dans l'eau que les trois autres extractants. Bien que le TBP ait un coût élevé, il possède également une grande sélectivité et un faible risque d'inflammabilité. Le MIBK présente un risque d'inflammabilité élevé mais une grande stabilité par rapport aux autres extractants, tandis que l'octanol est connu comme l'extractant le moins cher.

Tableau II. 8. Comparaison des propriétés des extractants usuels de Ta et de Nb.

Propriétés	Ordre de signification
Risque d'incendie	MIBK> CHO> OCL> TBP
Degré d'extraction	TBP>CHO>MIBK>OCL
Sélectivité	TBP >OCL >CHO >MIBK
Coût	TBP >MIBK >CHO >OCL
Solubilité dans l'eau	CHO >MIBK >OCL >TBP

(Nikolaev and Maiorov, 2007)

Le Tableau II.9 présente le type de solutions soumises à l'extraction par solvant et le degré d'extraction de quelques études rapportées dans la littérature.

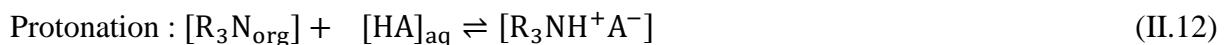
Tableau II. 9. Quelques études réalisées à échelle de laboratoire sur d'extraction par solvant de Ta et de Nb.

Lixiviat	Extractant	Extraction, (%)		Solution de stripage	Référence
		Ta	Nb		
$\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	MIBK	94	12	NR	(Purcell et al., 2018)
$\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$	MIBK	98		eau	(Yang et al., 2013a)
Solution sulfate pH 2 Pour le Ta et pH 0,7 pour Nb	Octanol-2 (100 %, A/O = 1)	99,3	~99,5	6 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 7$ M HF pour Nb, et l'eau pour le Ta, ratio 1 :1	(El-Hazek et al., 2012)
$\text{NH}_4\text{FHF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (2,5 -3,5 M)	Octanol-2 (100 %, A/O = 1 - 1,2 : 1)	94		eau, ratio 3 :1	(Agulyansky et al., 2004)
$\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Octanol-2	99,7	93,6	NR	(Kabangu and Crouse, 2012)
HF	Octanol-1	95,6	90	L'eau pour le Ta et H_2SO_4 for Nb	(Mayorov and Nikolaev, 2002)
HF + H_2SO_4	Cyclohexanone	99		NH_4F	(Kolosov et al., 2011)
HF (150 g/L) - H_2SO_4 (100 g/L)	TBP (0,3 : 1)	80	80	NH_4F pour le Nb et le Ta	(Maiorov et al., 2015)

c) Extractants à base d'amines

L'utilisation industrielle des amines n'a pas encore été documentée, mais elles ont montré un potentiel prometteur à l'échelle de laboratoire pour l'extraction de Ta et de Nb (Zhu and Cheng, 2011). L'Alamine 336 (ou N, N-dioctyl-1-octanamine) et l'Aliquat® 336 (ou chlorure de N-méthyl-N,N,N-trioctylammonium) sont les deux amines les plus utilisées. Toutes les deux sont insolubles dans l'eau, ce qui les rend idéales pour l'extraction par solvant (Ungerer, 2012). Bien que l'Alamine 336 et l'Aliquat® 336 aient des points d'éclair élevés, 179 °C et 132 °C respectivement, leur principal inconvénient réside dans leur tendance à générer une troisième phase et à former des émulsions (Ungerer, 2012). L'ajout d'un modificateur, par exemple l'octanol-2 ou le tridecanol, est suggéré pour éviter ces inconvénients (El-Hazek et al., 2012; Chagnes et Cote, 2018).

L'extraction a lieu via le mécanisme d'échange d'ions entre l'azote basique de l'Alamine 336 ou l'ion chlorure de l'Aliquat® 336 et les complexes inorganiques (Friess, 2014). Le mécanisme d'extraction par l'Alamine a lieu en deux étapes, à savoir la protonation et l'extraction par échange d'anions (réactions II.12 et II.13).



B représente le complexe de Ta ou de Nb, et A-un ion halogénure. La possibilité que B⁻ s'échange contre A⁻ est fonction de l'affinité et de l'énergie de solvatation relative des anions (Friess, 2014).

L'Aliquat® 336 s'est avéré être aussi approprié pour l'extraction de Ta et Nb à partir des solutions alcalines (Zhou et Tokuda, 2000b; Eramet et al., 2017; Deblonde et al., 2016a, 2019a). Récemment, Deblonde et al. (2019a) ont proposé un procédé innovant d'extraction par solvant du Ta et du Nb à partir de solutions alcalines (pH 12), en utilisant l'Aliquat® 336 dissous dans l'Elixore 205.

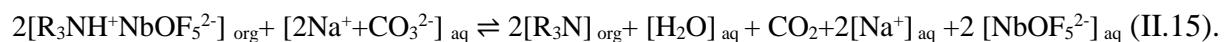
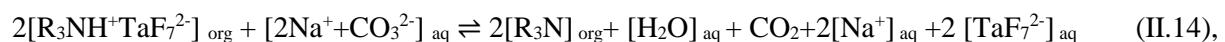
d) Stripage de Ta(V) et de Nb (V)

Le stripage a principalement deux objectifs :

- (i) la récupération des métaux contenus dans la phase organique chargée ; et
- (ii) la régénération de la phase organique pour sa réutilisation.

Les agents de stripage diffèrent selon la nature des mécanismes d'extraction mis en jeu qui sont le transfert par paires d'ions ou l'échange d'ions ([Friess, 2014](#)). Le Ta est couramment strippé des phases organiques chargées par l'eau déminéralisée ([Mayorov et Nikolaev, 1996, 2002; Agulyanski, 2004; Zhu et Cheng, 2011](#)) ou une solution faiblement acide. En revanche, le Nb est strippé par une solution modérée de HF ou de H₂SO₄ ([Mayorov and Nikolaev, 2002](#)). Lorsqu'ils sont strippés de la phase aqueuse, le Nb(V) et le Ta(V) sont respectivement sous forme des complexes du NbOF₅²⁻ et TaF₇²⁻ dans la phase aqueuse. Il est évident que ces complexes se trouvent explicitement dans des solutions de faible acidité.

Les complexes de Ta(V) et Nb(V) peuvent être strippés de la phase organique à base d'amine par divers agents tels que NaCl, Na₂CO₃ et (NH₄)₂SO₄ ([Friess, 2014](#)). Le type d'agent de stripage à utiliser dépend du processus de récupération global du métal. En général, les agents basiques qui peuvent inverser la réaction de protonation de l'amine (équation II.12) conduisent aux meilleurs résultats ([Friess, 2014](#)). Les équations II.14 et II.15 décrivent l'action de stripage du Ta et du Nb par le Na₂CO₃ à partir d'une phase chargée d'Alamine.



D'après [Deblonde et al. \(2019a\)](#), le Nb peut être sélectivement strippé de l'Aliquat® 336 (après extraction à partir des solutions alcalines) par un mélange d'acides nitrique et oxalique dilués ; et le Ta par une solution d'acide nitrique dilué.

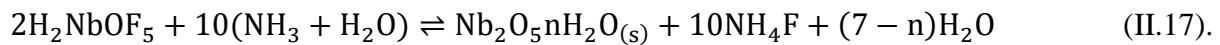
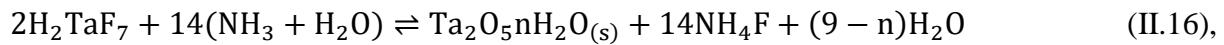
II.3.6. Production des oxydes et des métaux de Ta et de Nb

II.3.6.1. Précipitation de Ta et de Nb

La précipitation du Ta et du Nb à partir des solutions de stripage permet de générer des précurseurs métallurgiques de haute pureté. Ces derniers sont principalement des oxydes (Nb₂O₅ ou Ta₂O₅) ou des sels de potassium (K₂TaF₇ ou K₂NbF₇). Les oxydes sont obtenus à partir des acides fluorotantalique (H₂TaF₇) et oxyfluoroniobique (H₂NbOF₅) via la précipitation à l'aide de solutions basiques comme l'ammoniaque, la soude caustique et le carbonate d'ammonium. Les sels de potassium sont obtenus par précipitation des acides H₂TaF₇ et H₂NbOF₅ au moyen du fluorure ou du chlorure de potassium.

L'ammoniaque est l'agent le plus utilisé dans l'industrie pour la précipitation du Ta et du Nb sous forme d'hydroxydes ([Mirji et al., 2016; Yan et Tang, 2018](#)). Son avantage par

rapport au KF est que l'élimination du fluor a déjà lieu à ce stade du processus, ce qui permet d'obtenir des produits finis contenant le moins de fluor possible. Les réactions de précipitation des acides tantalique et oxyfluoroniobique par l'ammoniaque sont données par les équations (II.16) et (II.17) :



L'équilibre des réactions ci-dessus dépend de la quantité d'ammoniac utilisée, c'est-à-dire plus la quantité d'ammoniac est élevée, plus le degré de précipitation du Ta ou du Nb est élevé. En général, les régions optimales de pH de précipitation se situent autour de 8-9 ([Ayanda et Adekola, 2011; Mirji et al., 2016; Yan et Tang, 2018](#)). Cependant, les précipités obtenus peuvent être contaminés par le fluor ([Yan et Tang, 2018](#)), jusqu'à 20 % (m/m) ([Agulyanski, 2004](#)). La littérature indique que le paramètre le plus important qui affecte la quantité de fluor résiduel dans le précipité est la quantité d'ammoniac ajoutée à la solution strippée. Par conséquent, un pH fortement alcalin est recommandé afin d'éviter la présence de fluor qui nuit à la qualité des produits finis.

II.3.6.2. Elimination du fluor et des hydroxydes

L'élimination du fluor et de traces des hydroxydes des métaux coprécipités avec le Ta ou le Nb est une étape indispensable dans la production d'oxydes de haute pureté. Cette étape est généralement réalisée en dissolvant les impuretés coprécipitées avec le Ta ou le Nb. Le fluor est généralement éliminé par lavage des hydroxydes de Ta ou de Nb par une solution chaude de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ à 2 % ([Yan et Tang, 2018](#)). Le lavage est donc une étape cruciale qui doit être répétée autant de fois que possible jusqu'à ce qu'aucune trace de fluor ne soit détectée dans le précipité.

II.3.6.3. Traitement thermique

Les précipités lavés et filtrés contiennent deux types de molécules d'eau dans leur structure. La première est l'humidité intrinsèque et peut être facilement éliminée par séchage à 100-200 °C. L'autre type est l'eau incorporée dans les hydroxydes de Ta(V) et de Nb(V), et peut être éliminé à des températures élevées (700-900 °C) par calcination. En pratique, l'étape consiste à calciner les hydroxydes obtenus, ce qui permet d'obtenir des oxydes de grande

pureté (équations II.18 et II.19). En outre, cette étape permet aussi d'éliminer les substances volatiles telles que le fluor et l'ammonium qui sont entraînées dans les précipités.



II.3.6.3. Production des métaux de Ta et de Nb

La production des métaux purs de Ta et Nb est dictée par la forme sous laquelle ils se trouvent dans les intermédiaires métallurgiques. La production du Ta à partir de l'heptafluorotantalate de potassium est généralement obtenue par la réduction de ce dernier avec du sodium (équation II.20). Afin d'obtenir le Ta de haute pureté, il est recommandé que le sel et le réducteur soient tous deux de haute pureté. La réduction a lieu à environ 1200 °C dans un four fonctionnant sous atmosphère inerte (ou sous vide) pour éviter l'accumulation d'oxygène pendant le processus. La réaction de réduction est exothermique et dégage une énergie d'environ 2985 kJ.kg⁻¹ ([Bose et Gupta, 2001; Agulyanski, 2004](#)).



Le Nb métallique est obtenu par réduction de ses intermédiaires Nb₂O₅ ou K₂NbF₇ au moyen des agents réducteurs tels que le calcium, l'aluminium, le magnésium, le sodium, l'hydrogène ou des donneurs d'électrons appropriés ([Liu et al., 1998; Gorkunov et Munter, 2007; Mirji et al., 2016](#)), et rarement le silicium ([Awasthi et al., 2001](#)). L'aluminium est le réducteur le plus utilisé, et le procédé est connu sous le nom de procédé aluminothermique. Il consiste en la réaction entre Nb₂O₅ et l'aluminium pur à des températures supérieures à 1100 °C selon l'équation II.21.



II.4. Conclusion

Les procédés émergeants de lixiviation du niobium et du tantalum à partir de leurs minéraux primaires, et leurs sources secondaires ont été largement décrits dans ce chapitre. Les méthodes en amont (séparation magnétique, concentration gravimétrique ou flottation) sont importantes pour préconcentrer les minéraux porteurs de Ta et le Nb, pour éliminer les minéraux de gangue, et réduire la consommation des réactifs pendant la lixiviation. Le choix d'une technique de préconcentration dépend de divers facteurs, parmi lesquels la minéralogie

et la nature chimique de la gangue du minerai. Dans le cas spécifique des minerais de coltan, les séparations magnétique et gravimétrique sont les techniques les plus appropriées.

La métallurgie extractive du Ta et du Nb comprend la lixiviation, l'extraction par solvant, le stripage des complexes de Ta ou de Nb et leur précipitation sous forme d'hydroxydes. La lixiviation des minerais de colombo-tantalite recourt à un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique pour extraire le Ta et le Nb. En raison des effets nocifs de l'acide fluorhydrique sur l'environnement et la santé humaine, des alternatives sont proposées dans la littérature pour lixivier le coltan. Cependant, les faibles performances qu'offrent certains procédés limitent leur application à l'échelle du laboratoire ou pilote. Parmi les alternatives prometteuses, se trouvent l'utilisation de sels fluorhydriques tels que NH_4F ou $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, et la lixiviation alcaline.

L'extraction par solvant du Ta et du Nb permet leur extraction sélective ou collective suivie du stripage. Le Ta et le Nb contenus dans les lixiviats acides peuvent être extraits par des extractants commerciaux tels que le MIBK, l'OCL et le TBP ou par des amines prometteuses telles que l'Alamine 336 et l'Aliquat 336. Le stripage sélectif du Ta à partir de la phase organique chargée peut être réalisé par l'acide sulfurique à un pH presque neutre (6-7), et celui du niobium est favorisé à des pH relativement acides de (1-3). Des solutions d'ammoniac très concentrées (50-100 g/L) sont nécessaires pour précipiter complètement le Ta(V) et le Nb(V) sous forme d'hydroxydes. La calcination des hydroxydes permet ensuite d'obtenir des oxydes purs de Ta(V) et de Nb(V) qui servent d'intermédiaires dans la production de métaux purs de Ta et de Nb.

L'enjeu de cette thèse est donc de développer un procédé moins risqué du point de vue HSE (hygiène, sécurité et environnement) afin de séparer le Nb(V) et le Ta(V) contenus dans le coltan du Kivu. Nos travaux expérimentaux vont se focaliser autour de deux procédés révélés d'être les mieux adaptés pour la mise en solution de Ta et de Nb, qui sont la fluoruration et le procédé alcalin. La fluoruration du Ta et du Nb en sels fondus sera réalisée au moyen d'un sel fluorhydrique moins corrosif que le HF (NH_4F ou $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$), suivi d'une lixiviation au moyen d'un acide minéral fort comme l'acide sulfurique. En outre, le procédé alcalin sera étudié en détail pour comprendre le mécanisme qui le gouverne, et proposer une nouvelle alternative de traitement des lixiviats alcalins soit pour l'obtention d'un mixte pur ou des oxydes purs séparés de Ta et de Nb.

II. Etude expérimentale

Chapitre III : Matériaux et méthodes

La première section de ce chapitre expose les procédures d'échantillonnage, de préparation, ainsi que les techniques de caractérisation chimique et minéralogique des échantillons étudiés dans cette thèse. Les techniques d'analyses DRX et MEB-EDS ont été utilisées en vue de la détermination des phases présentes et de leurs morphologies. La deuxième section reprend les résultats des caractérisations physico-chimiques des échantillons bruts de coltan telles que la radioactivité, la distribution granulométrique, la broyabilité, l'analyse granulochimique, la composition chimique par les analyses XRF, PIXE et ICP-AES et l'analyse minéralogique à la DRX et au MEB. La troisième section énumère les produits chimiques utilisés ; et enfin, la quatrième section présente les méthodes expérimentales utilisées pour lixivier, purifier et séparer le Ta et le Nb.

III.1. Procédures d'échantillonnage et techniques de caractérisation

III.1.1. Echantillonnage

Le Kivu (actuelles provinces de Nord Kivu, Sud Kivu et Maniema) renferme plusieurs zones d'exploitation artisanale (ZEA) du coltan, estimés à plus de 200 zones⁷. Cependant, les ZEA de provenance des échantillons de notre étude se localisent toutes dans la province du Sud Kivu, il s'agit de Numbi et Lulingu. Le choix porté sur ces sites a été motivé par leur caractère vert⁸, leur productivité, et leur accessibilité. Ces informations ont été recueillies auprès des divers acteurs qui œuvrent dans les mines au Sud Kivu, à savoir la SAEMAPE⁹, le CEEC¹⁰, la division provinciale des mines, le ministère des mines, et les coopératives minières.

Au regard de la productivité de chaque ZEA, ainsi que de l'organisation des différents acteurs (chef de coopératives, creuseurs, etc.), il a été difficile, voire impossible de mettre en place une technique d'échantillonnage appropriée. Sur ce, les échantillons représentatifs ont été récoltés et constitués pendant la campagne d'échantillonnage d'une semaine. Des échantillons ont été prélevés chaque fois après le traitement du coltan brut par des méthodes classiques comme l'évaporation, séchage, soufflage, et séparation à l'aide d'un aimant. Environ

⁷ [Natural Resources - IPIS \(ipisresearch.be\)](https://naturalresources.ipisresearch.be/), consulté le 17 juin 2022.

⁸ En opposition aux zones inaccessibles dites « rouges », où il y a présence des groupes armés ou des conflits.

⁹ La SAEMAPE est une structure d'assistance et d'encadrement de la production minière à petite échelle. Elle poursuit l'objectif de canaliser la production minière artisanale dans le circuit officiel de commercialisation afin de lutter contre la fraude minérale et maximiser les recettes de l'Etat Congolais.

¹⁰ Le CEEC est le centre d'expertise, d'évaluation et de certification créé par le décret n°09/57 du 03 décembre 2009. Il a pour objet d'expertiser, d'analyser, d'évaluer et de certifier les substances minérales précieuses, semi-précieuses et celles de la production artisanale.

26 kg du coltan de Numbi et 70 kg de coltan de Lulingu ont été constitués, puis acheminés à Bukavu. Il est à noter que les échantillons de Lulingu constitués suivant notre méthode nous ont été expédiés par une coopérative minière. Afin de permettre les expérimentations au Nord (Liège) et au Sud (Bukavu), les échantillons ont été divisés comme suit : 1 kg au Sud et 25 kg au Nord (pour le coltan de Numbi) ; 30 kg au Sud et 40 kg au Nord (pour le coltan de Lulingu). Les résultats de caractérisation présentés dans cette thèse sont ceux réalisés sur les lots du Nord.

III.1.2. Mesure de la radioactivité

Le minerai de coltan peut présenter selon la géologie du site un degré radioactif important qui restreint parfois les conditions liées à son transport. Les exploitants artisanaux peuvent donc être exposés aux rayonnements ionisants car n'utilisant pas des équipements de protection individuelle appropriés. L'évaluation des risques auxquels les populations et l'environnement sont confrontés suite à l'exposition aux matériaux radioactifs revêt ainsi d'une grande importance pour la promotion d'une industrie de coltan sécurisée. Cette évaluation permettra aussi de proposer des mesures de protection à observer lors de la manutention des échantillons au laboratoire.

En radioprotection, la mesure de la radioactivité d'un matériau consiste à déterminer sa dose effective, exprimée en $\mu\text{Sv/h}$. Elle se définit comme étant la somme des doses équivalentes dans les tissus ou les organes, chacune étant multipliée par le facteur de pondération tissulaire approprié (Alvarez and Gamut, 2014). Sur le terrain, la mesure de la dose effective a été réalisée au moyen d'un compteur Geiger-Müller portable Radex (Figure III.1a). Au laboratoire (à Liège), le compteur Geiger-Müller a été utilisé (Figure III.1b). Les deux appareils mesurent les rayonnements en continu avec un arrêt automatique après une période choisie (1 à 60 secondes).



Figure III. 1. Photographie d'un dosimètre Radex de terrain (a) et d'un compteur Geiger-Müller de laboratoire (GeMMe) (b).

Les radioactivités en unités de Bq/g des échantillons ont été calculées sur base de la composition élémentaire d'uranium et du thorium, en appliquant les facteurs de conversion repris dans le Tableau III.1.

Tableau III. 1. Facteurs de conversion appliqués au minerai de coltan pour la détermination de sa radioactivité, tel que suggéré par le TIC (2016).

Teneurs	Facteurs de conversion* (Bq/g)
1% U ₃ O ₈	104
1% ThO ₂	35,6
1 % U	40,6
1% Th	123

*Exemple de calcul : (%U×40,6) +(%Th×123) (III.1)

III.1.3. Méthodes de caractérisation chimique

Différentes méthodes indépendantes de caractérisation chimique ont été utilisées dans cette recherche pour analyser les échantillons de coltan et concilier les données analytiques. Le principe de chacune des méthodes et l'appareillage utilisé sont décrits ci-dessous.

III.1.3.1. Spectroscopie de fluorescence à rayon X

La spectroscopie de fluorescence à rayon X (XRF) est une technique puissante d'analyse multi-élémentaire non destructive des échantillons représentatifs des minerais. L'échantillon préalablement broyé en une fine poudre et pressé en pellète est placé sous un faisceau des rayons X dits « primaires ». Sous l'effet de ces rayons, les électrons de coeur des atomes constitutifs de l'échantillon vont acquérir de l'énergie supplémentaire et passer de l'état fondamental à l'état excité. Cet état étant instable, ces électrons excités reviennent à leur état fondamental en restituant l'énergie absorbée sous forme des photons du domaine des rayons X : c'est le phénomène de fluorescence X. Ces photons constituent des raies caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'analyse de ces raies permet ainsi de connaître la nature chimique des éléments présents dans l'échantillon, ainsi que leurs teneurs.

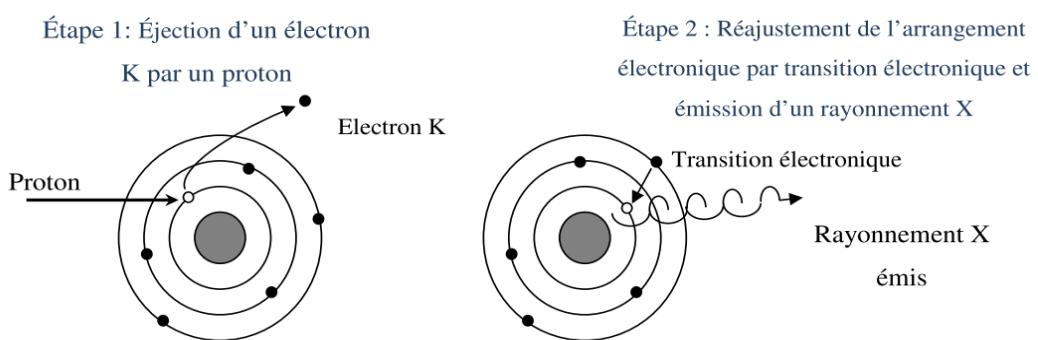
Le spectromètre de fluorescence à rayon X utilisé dans ce travail est illustré à la Figure III.2. Au Sud (à Bukavu), le spectromètre portatif XRF Olympus Vanta a été utilisé pour analyser les échantillons afin d'orienter nos essais d'expérimentations. Toutefois, les mêmes échantillons ont été expédiés à Namur pour les analyses PIXE. Les données XRF présentées dans ce travail sont celles issues du spectromètre Bruker S8 Tiger du service GeMMe de l'Université de Liège.



Figure III. 2. Photographie du spectromètre XRF BRUKER S8 TIGER du service GeMMe.

III.1.3.2. Emission X induite par des particules (PIXE)

L'émission X induite par un faisceau de protons, en anglais « Particle (or proton) Induced X-ray Emission : PIXE », est une méthode d'analyse multi-élémentaire non destructive et rapide, basée sur la détection des rayons X caractéristiques émis lors de l'interaction de proton avec la matière (Diana, 2014). L'impact des protons conduit à l'éjection d'un électron des couches internes d'un atome (niveau K ou L). S'ensuit un remplacement de cet électron par un autre venant d'une couche supérieure (niveau L ou M). Ce remplacement s'accompagne de l'émission d'un photon de type rayon X ou d'un électron Auger (Figure III.3). L'énergie de chaque photon est liée au numéro atomique Z de l'atome émetteur, ce qui permet à ce stade d'identifier les éléments de l'échantillon. Le spectre X généré permet par la suite de déterminer la composition chimique des éléments cibles. En effet, l'intensité d'une raie d'émission est globalement liée à la concentration de l'élément. Pour des raisons de matrice complexe que renferme l'analyse PIXE, la quantification des teneurs des éléments nécessite l'utilisation des logiciels puissants comme le GUPIX.



(Diana, 2014)

Figure III. 3. Principe de l'émission de rayonnement X induite par des particules.

La technique PIXE offre l'avantage d'effectuer des analyses sans réaliser de digestion, ce qui réduit ainsi les incertitudes liées à la préparation des échantillons ([Zeman et al., 2019](#)). [Saitoh et al.](#) (2002) ont prouvé que les valeurs déterminées par PIXE lors de l'analyse des échantillons standards présentent une légère différence (soit une reproductivité de 75 à 120%) de celles déterminées par ICP-MS et/ou ICP-AES. Son seul inconvénient réside au niveau de la limite de détection qui est relativement élevée (10-100 ppm selon l'élément), ce qui cause des difficultés à quantifier des éléments à très faibles teneurs.

Les analyses PIXE effectuées dans ce travail l'ont été grâce à la plateforme PIXE-SIAM du Département de Physique de l'Université de Namur (Figure III.4). Deux détecteurs : le SSD et RX LEGe, et les détecteurs des particules (PIPS) ont été simultanément utilisés. Le détecteur SSD a été équipé d'un filtre magnétique pour neutraliser les particules rétrodiffusées sans stopper les rayons X de basse énergie. Le détecteur LEGe a quant à lui été utilisé avec un grand angle solide et un absorbeur Mylar épais (250 µm) pour permettre de mesurer les rayons X de haute énergie avec une bonne sensibilité. Les détecteurs de particules (PIPS) ont été utilisés principalement pour déterminer la charge collectée sur l'échantillon. L'ensemble des 4 spectres générés pour chaque échantillon a été analysé au moyen du logiciel GUPIX pour ressortir sa composition moyenne.

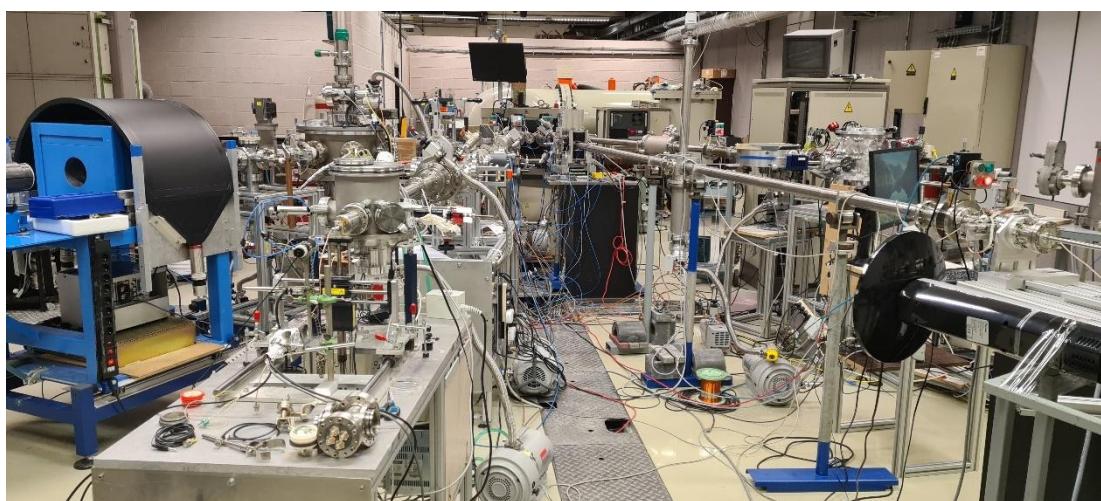


Figure III. 4. Plateforme PIXE-SIAM du Département de Physique de l'Université de Namur.

III.1.3.3. Spectroscopie ICP-AES

La technique de spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) résulte du couplage entre un plasma d'argon induit par haute fréquence et un spectromètre d'émission atomique. Elle est basée sur la mesure spontanée de photons émis

par des atomes, des ions ou des molécules après leur excitation dans une décharge à plasma. Le plasma (6000 à 10000 K) est utilisé pour exciter ces particules dans le nébuliseur contenant l'analyte. En fonction de la longueur d'onde spécifique de chaque élément, la quantité émise de photons est détectée et comparée à celle des étalons de concentrations connues.

L'analyse d'un échantillon solide par ICP nécessite qu'il soit préalablement mis en solution, on parle de la minéralisation ou la digestion. Pour cette fin, un digesteur à micro-onde de marque Mars 6 a été utilisé (Figure III.5a). Suite au caractère réfractaire du coltan, la digestion a consisté à dissoudre environ 0,2 g d'un échantillon représentatif par un mélange d'eau régale et d'acide fluorhydrique. L'acide fluorhydrique en excès et les fluorures insolubles formés par la réaction de certains analytes (par exemple Ca) avec l'HF ont été complexés au moyen d'acide borique (4%). Des analyses quantitatives par ICP ont été réalisées sur les lignes d'émission spectrale de 259,94 nm (Fe), 257,61 nm (Mn), 316,34 nm (Nb), 288,158 nm (Si) et 279,776 nm (Ta). Le spectromètre ICP-AES utilisé est de type Varian Liberty 100 (Figure III.5b).



Figure III. 5. Digesteur à micro-ondes (a), et le spectromètre ICP-AES Varian Liberty 100 (b) utilisés respectivement pour la minéralisation et l'analyse des solutions d'attaque.

III.1.4. Méthodes de caractérisation minéralogique

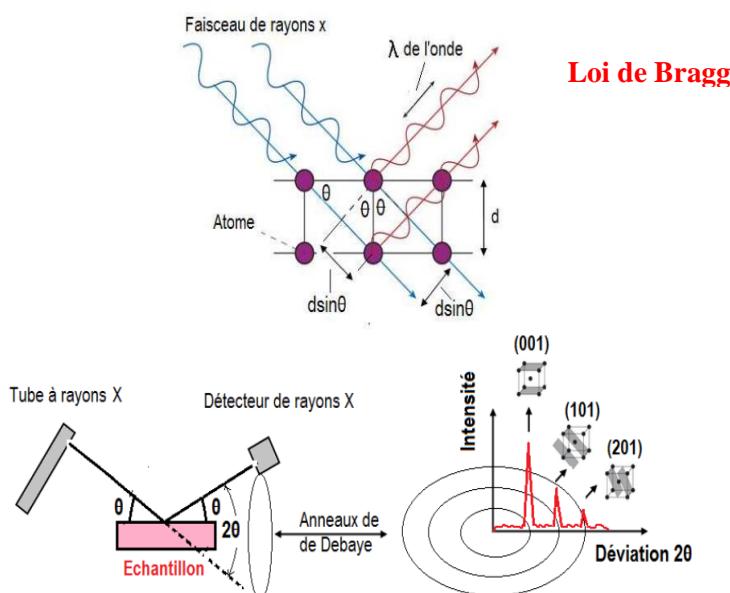
Différentes méthodes de caractérisation minéralogique ont été utilisées dans cette recherche. Le principe de chacune des méthodes et l'appareillage utilisé sont décrits ci-dessous :

III.1.4.1. Diffraction à rayon X

La diffraction à rayons X (DRX) est une technique non destructive couramment utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur les structures, les phases, les orientations cristallines (texture) et d'autres paramètres structurels tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité, la déformation et les défauts cristallins (Bunaci et al., 2015). Les pics de DRX sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusés à des angles spécifiques à partir de chaque ensemble de plans de réseau d'un échantillon. L'intensité des pics est déterminée par la distribution des atomes dans le réseau. Par conséquent, le diffractogramme DRX définit l'empreinte des arrangements atomiques périodiques dans un matériau donné. Il représente l'intensité des pics diffractés en fonction de l'angle de déviation 2Θ du faisceau. Le diffractogramme est caractéristique de l'échantillon analysé et l'intensité des pics est fonction de la quantité de chaque phase minérale présente dans cet échantillon (Nkulu, 2012).

L'appareil de diffraction des rayons X (le diffractomètre) fonctionne selon le principe de la relation de Wulff-Bragg (Equation III.2), tel que schématisé à la Figure III.6. Lorsqu'on bombarde un échantillon minéral cristallin suivant un angle Θ par un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ , la diffraction apparaît quand la distance inter-réticulaire d correspond à un multiple entier n de cette longueur d'onde (Bunaci et al., 2015).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.2})$$



(Modifié de Shengo, 2013)

Figure III. 6. Principe de base de la diffraction à rayons X.

Dans cette recherche, deux diffractomètres ont été utilisés pour analyser nos échantillons, l'un de type Bruker D8-ECO (du Département de Géologie, ULiège) et l'autre du type Panalytical X'Pert PRO (de la Faculté de Sciences, UNamur) (Figure III.7). Les deux sont à anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Pour des fins analytiques, l'échantillon a été pulvérisé avant d'être balayé entre 5 et $75^\circ 2\theta$ (ou 3 et $90^\circ 2\theta$) à une vitesse de $0,02^\circ 2\theta$ par seconde. L'identification des minéraux à partir des pics du diffractomètre DRX a été réalisée au moyen du logiciel Panalytical Xpert et la base de données WebPDF4 + ICDD ou au moyen du logiciel Match.

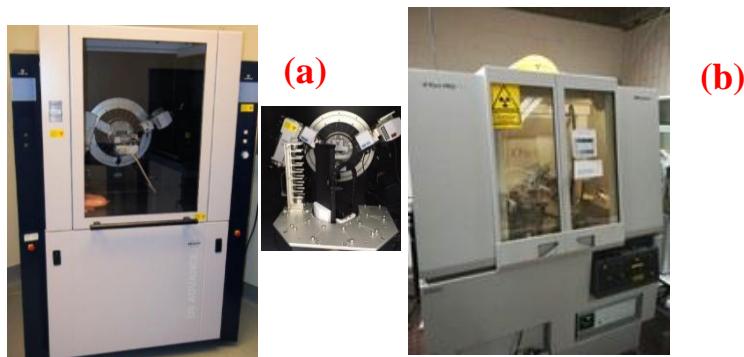


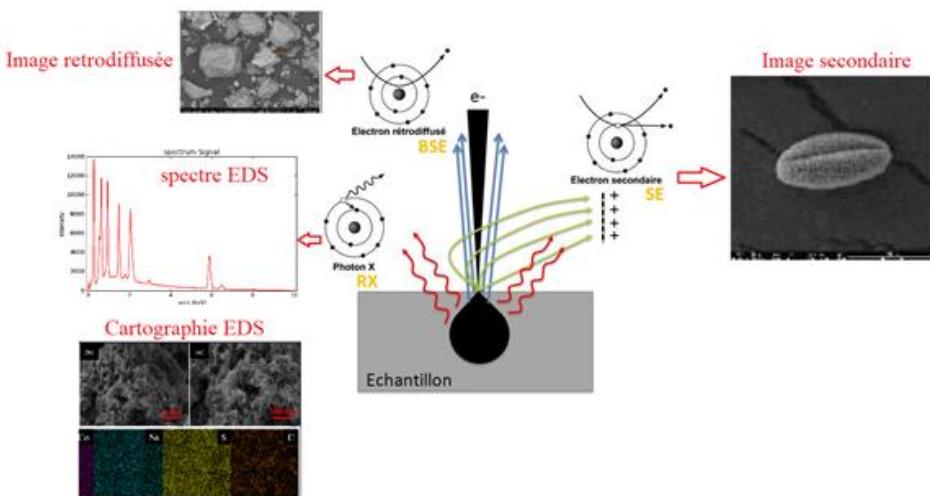
Figure III. 7. Photographie des diffractomètres de rayons X de L'ULiège (a) et de L'UNamur (b).

III.1.4.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante de microscopie basée sur le principe des interactions des électrons primaires avec la matière (Figure III.8). Un faisceau d'électrons fortement accélérés par des tensions réglages de 0,1 à 30 kV, balaie une zone d'intérêt de la surface de l'échantillon à analyser, qui en réponse, réemet certaines particules. Des détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés, complétés par des détecteurs des photons permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Des grossissements plus grands (100 à 100.000 fois) et des profondeurs de champ valant jusqu'à 100 fois celle de la microscopie optique sont généralement obtenus (Philibert, 1968; Shengo, 2013).

Les images acquises par balayage, sous forme numérique, se prêtent très facilement au traitement et à l'analyse. La détection des électrons rétrodiffusés fournit une image avec un contraste qui dépend de la composition chimique de l'échantillon. Ce contraste est intimement lié à la production d'électrons rétrodiffusés, laquelle dépend du nombre atomique moyen du matériau formant l'échantillon. Des microanalyses ponctuelles EDX ou EDS (analyse

dispersive par énergie, « energy dispersive X-ray spectrometry ») permettent de confirmer l'identité des minéraux observés au MEB. Elles sont obtenues en collectant les photons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau électronique (Figure III.8). On réalise ainsi une analyse qualitative et semi-quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon. De ce point de vue, les analyses EDS permettent d'identifier les minéraux en trop faible quantité, qui ne pouvaient pas l'être par les analyses DRX.



(Modifié de [Microscope électronique à balayage environnemental FEI / EDS | FEMTO-ST](#))

Figure III. 8. Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

Le MEB utilisé dans ce travail est illustré à la Figure III.9. Il s'agit d'un équipement d'analyse minéralogique automatisée de marque ZEISS (Sigma 300). Il est couplé à deux spectromètres à dispersion d'énergie (EDS) de type Bruker XFlash 6I30. Les analyses MEB-EDS ont été effectuées avec un courant de sonde de 2,3 nA et une tension d'accélération de 20 kV, à une distance de travail de 8,5 mm.

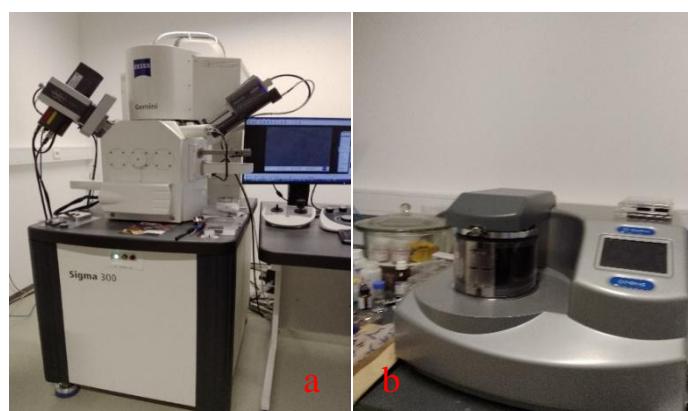


Figure III. 9. Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans cette étude (a) ; et l'évaporateur Bolzers MED utilisé pour carboner la zone d'intérêt de la lame mince avec le graphite (b).

Les analyses au MEB exigent que des sections polies des échantillons soient préalablement préparées. La préparation a été faite selon la méthode proposée par [Bouzahzah et al. \(2015\)](#). Elle a consisté à mélanger un sous-échantillon représentatif de minerai broyé à un d_{80} de 75 μm avec une phase visqueuse constituée d’Araldite (epoxy resin) et du carbone noir (Printex XE2). Le mélange a été ensuite homogénéisé, puis du durcisseur a été ajouté, et le séchage a été fait à l’air libre. La section ainsi obtenue a été polie au moyen des disques abrasifs GR de différentes granulométries (4000-1000 μm). Ensuite, un repolissage de la section a été complété en utilisant une suspension diamantée (1PS-1MC) non aqueuse (méthanol) dont la taille des particules est de 1 μm . La zone d’intérêt des sections polies a été métallisée et entourée d’un pont d’argent avant d’être carbonisée dans un évaporateur Bolzers MED (Figure III.9b).

III.2. Résultats de caractérisation des échantillons

III.2.1. Analyse radioactive

Les résultats de la caractérisation radioactive sont donnés dans le Tableau III.2. Les valeurs de la radioactivité exprimées en Bq/g du coltan ont été estimées sur base des teneurs d’uranium et de thorium révélées par l’analyse XRF, en utilisant l’équation III.1.

Tableau III. 2. Dose effective ($\mu\text{Sv}/\text{h}$) et radioactivité (Bq/g) des échantillons de Numbi et Lulingu.

Echantillon	Dose effective ($\mu\text{Sv}/\text{h}$)		Activité Au laboratoire (cps/s)	Radioactivité (Bq/g)
	Sur site	au laboratoire		
Numbi	0,12	0,11	150	1,79
Lulingu	0,24	0,19	165	5,65

Les différences des doses effectives observées sur site et au laboratoire sont liés au background de l’étalonnage de l’appareil, ainsi qu’à l’aire de détection qui est plus étendue sur site qu’au laboratoire. Comparées aux valeurs réglementaires¹¹, les doses radioactives mesurées sur nos échantillons sont faibles et aucun de ces échantillons ne devrait être considéré comme radioactif.

¹¹ Les minerais dont la radioactivité est supérieure ou égale à 10 Bq/g sont radioactifs, et sont liés aux restrictions de transport (EIA, 2012).

III.2.2. Analyse granulométrique

Les classifications granulométriques ont été effectuées sur les échantillons concassés au moyen d'un concasseur à cylindres. Une série de tamis des dimensions comprises entre 4000 µm et 45 µm a été utilisée pour la classification. La procédure a consisté à un tamisage sec d'1 kg (1005g) de l'échantillon sur différentes fractions granulométriques. Les fractions retenues sur chaque tamis ont été pesées, et les poids résultants ont permis d'établir les statistiques de distribution granulométrique reprises dans les Tableaux III.3 et III.4.

Tableau III. 3. Analyse granulométrique de l'échantillon concassé de Numbi.

Fraction (µm)	Masses (g)	% Refus	% passants
+4000	10,31	1,03	98,97
-4000+2000	8,32	0,83	98,13
-2000+1000	99,09	9,92	88,21
-1000+425	267,34	26,76	61,45
-425+212	328,67	32,9	28,55
-212+150	141,21	14,14	14,41
-150+75	89,25	8,94	5,47
-75+45	35,32	3,54	1,94
-45	19,35	1,94	
Total	998,86	100	

Tableau III. 4. Analyse granulométrique de l'échantillon concassé de Lulingu.

Fractions (µm)	Masses (g)	% Refus	% passants
+4000	125,23	12,56	87,44
-4000+2000	132,92	13,33	74,11
-2000+1000	49,12	4,93	69,18
-1000+425	237,34	23,81	45,37
-425+212	228,67	22,94	22,43
-212+150	99,03	9,93	12,50
-150+75	66,35	6,66	5,84
-75+45	41,01	4,11	1,73
-45	17,24	1,73	
Total	996,91	100,00	

Environ 94 % des particules minérales de Numbi ont une taille supérieure à 75 µm. La proportion des particules fines (< 75 µm) est en dessous de 6 %, et celle des particules grossières (>2000 µm) correspond à environ 2 %. La proportion des particules grossières (>2000 µm) de l'échantillon de Lulingu est d'environ 26 %, et celle des particules fines est de 6%.

Au regard des proportions en particules grossières de nos échantillons, un prétraitement est indispensable pour réduire leur taille avant d'envisager l'échantillonnage secondaire et le broyage. Le prétraitement a consisté à un criblage de la masse concassée sur un tamis de 2 mm. Les refus de ce tamis ont été de nouveau concassés jusqu'à une taille inférieure à 2 mm. La matière résultante a été soigneusement homogénéisée et un échantillon secondaire (environ 500 g) a été tiré du lot en utilisant la technique de diviseurs à rifles. Ces 500 g ont ensuite été pulvérisés au moyen d'un broyeur à anneaux, et la poudre fine a servi pour les analyses XRF, PIXE, ICP-AES, et DRX. Le prélèvement d'un échantillon pour chaque type d'analyse a été également effectué en utilisant les diviseurs à rifles.

III.2.3. Broyabilité

L'étude de broyabilité permet généralement de déterminer le temps nécessaire pour libérer les minéraux d'un minéral. En pratique, il s'agit de déterminer le temps de broyage fournissant 80 % des passants au tamis de 75 µm. La broyabilité des échantillons a été étudiée en suivant le protocole expérimental de la Figure III.10, suivi de la confirmation des résultats et d'analyse granulochimique.

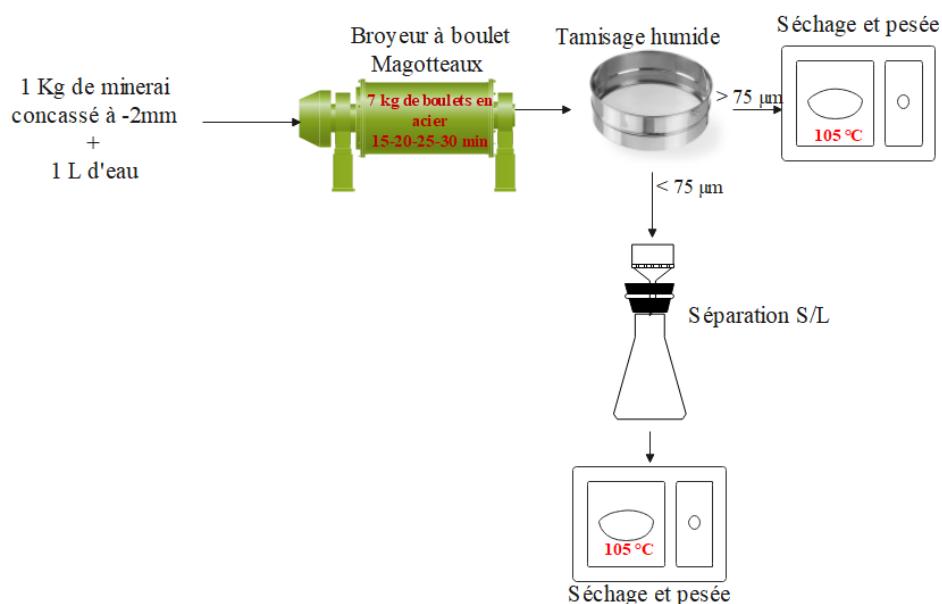


Figure III. 10. Modèle expérimental utilisé pour l'étude de la broyabilité de nos échantillons.

Les courbes de broyabilité de deux échantillons étudiés sont présentées à la Figure III.11. Toutefois, il convient de noter que la majorité des tests effectués sur l'échantillon de Lulingu ont eu lieu à Bukavu, ce qui implique que la matière utilisée n'est pas celle broyée au broyeur Magotteaux, mais plutôt au broyeur à mortier Retsch RM200 de l'URSTIME. Le

broyat de ce broyeur a été classifié au moyen d'une colonne de tamis de marque HAVER & BOEKER 59302.

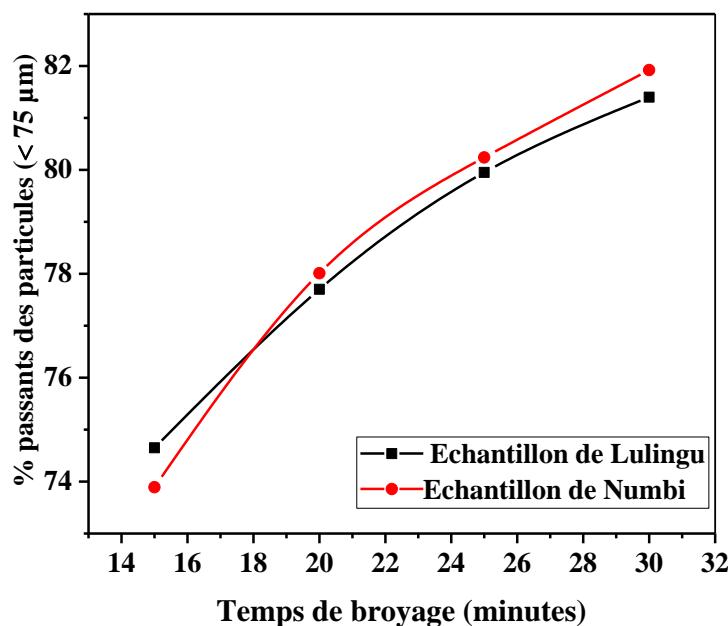


Figure III. 11. Courbes de broyabilité des échantillons de Numbi et de Lulingu.

Les temps de broyage des échantillons de Numbi et de Lulingu fournissant 80 % des particules minérales inférieures à 75 µm sont respectivement de 25 et 27 minutes. Ces résultats ont été confirmés en broyant un autre échantillon de chaque minerai pendant le temps optimal trouvé. Le broyat obtenu de chaque échantillon a conduit aux analyses granulochimiques présentées dans les Tableaux III.5 et III.6.

Tableau III. 5. Analyse granulochimique de l'échantillon de Numbi, après confirmation du temps de broyage de 25 minutes.

Fraction (µm)	Masses (g)	Refus (%)	Teneur (%) *		Poids (g)		Distribution (%)	
			Ta	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb
+212	15,05	1,51	9,43	4,01	1,42	0,60	1,49	1,54
-212+150	21,04	2,11	7,12	3,33	1,50	0,70	1,57	1,80
-150+105	41,12	4,12	9,02	3,62	3,71	1,49	3,89	3,83
-105+75	120,22	12,05	10,23	4,31	12,3	5,18	12,88	13,31
-75+45	375,08	37,60	10,82	4,22	40,58	15,83	41,68	41,15
-45	425,02	42,61	8,91	3,48	37,87	14,79	38,89	38,32
Total	997,53**	100			97,38	38,59	100	100

*Le Ta et le Nb ont été analysés par ICP-AES, ** au lieu de 1010g alimentés

Tableau III. 6. Analyse granulochimique de l'échantillon de Lulingu après confirmation du temps de broyage de 27 minutes.

Fraction (μm)	Masses (g)	Refus %	Teneur (%) *		Poids (g)		Distribution (%)	
			Ta	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb
+212	19,42	1,95	9,43	41,01	1,83	7,96	2,14	1,96
-212+150	23,12	2,32	8,32	40,45	1,92	9,35	2,25	2,31
-150+106	38,91	3,90	8,90	42,50	3,46	16,54	4,05	4,08
-106+75	134,12	13,46	8,37	42,71	11,23	57,28	13,14	14,12
-75+45	376,08	37,73	8,43	40,99	31,70	154,16	37,10	38,00
-45	405,02	40,64	8,72	39,61	35,32	160,43	41,32	39,54
Total	996,67**	100,00			85,47	405,72	100,00	100,00

*Le Ta et le Nb ont été analysés par PIXE, ** au lieu de 1010g alimentés.

III.2.4. Caractérisation chimique

II.2.4.1. Analyse de fluorescence à rayon X

Les résultats d'analyse multi-élémentaire XRF des échantillons de Numbi et Lulingu sont donnés dans les Tableaux III.7 et III.8. Le Tableau III.7 indique que l'échantillon de Numbi est mixte et complexe, et contient en proportions valorisables les métaux de Sn, Ta, Nb, Ti, et ceux de terres rares. Quant au Tableau III.8, il indique que l'échantillon de Lulingu renferme principalement le Ta et le Nb comme métaux valorisables.

Tableau III. 7. Analyse XRF de l'échantillon brut de Numbi.

Elément	Sn	Si	Al	Ta	Fe	Nb	Ti	Mn	Ca
Teneur, %	26,00	9,26	6,24	9,05	5,33	3,51	2,89	1,66	1,28
Elément	Mg	Pb	P	Ce	Na	W	La	Nd	K
Teneur, %	0,86	0,51	0,23	0,41	0,33	0,19	0,19	0,12	0,28
Elément	S	Zn	Cr	U	V	Hf	Y	Zr	Sr
Teneur, ppm	371	570	378	442	268	352	404	294	85

Tableau III. 8. Analyse XRF de l'échantillon brut de Lulingu.

Elément	Nb	Ta	Fe	Mn	Al	Si	Ti	Sn
Teneur, %	38,4	9,49	8,57	5,11	2,13	2,03	1,93	0,54
Elément	Zr	W	Na	Ce	Nd			
Teneur, %	0,19	0,79	0,06	0,12	0,01			
Elément	U	Mg	Th	P	Zn	Ca	Y	Eu
Teneur, ppm	835	904	184	574	559	509	495	452
Elément	K	Pb	Se	S	Cr	Rb		
Teneur, ppm	447	309	192	172	86,7	24,6		

Les teneurs de Sn, Ta, et Nb dans l'échantillon de Numbi indiquent qu'il s'agit d'un mixte (cassiterite et coltan). Il s'avère donc nécessaire de séparer ces deux minéraux pour optimiser la consommation des réactifs pendant la lixiviation du Ta et du Nb. Pour cette fin, nous nous appuierons sur les propriétés magnétiques de ces deux minéraux tels que listé dans le Tableau II.4 du chapitre II.

II.2.4.2. Analyse PIXE

Les résultats d'analyse PIXE des échantillons de Numbi et de Lulingu sont présentés respectivement dans les Tableaux III.9 et III.10.

Tableau III. 9. Analyse PIXE de l'échantillon brut de Numbi.

Elément	Nb	Ta	Fe	Mn	Al	P	Zr	Si
Teneur, wt. %	4,8	9,5	4,6	1,5	6,4	0,6	0,04	8,8
Elément	Ti	W	Sn	Ce	Na	K	Cl	Nd
Teneur, wt. %	2,7	0,2	30,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2
Elément	Mg	Ca	Zn					
Teneur, wt. %	0,89	1,54	0,04					

Tableau III. 10. Analyse PIXE de l'échantillon brut de Lulingu.

Elément	Nb	Ta	Fe	Mn	Al	Si
Teneur, wt. %	41	8,4	7,4	4,4	1,8	1,5
Elément	Ti	W	Sn	Zr	Ce	Na
Teneur, wt. %	1,6	0,7	0,6	0,2	0,1	0,05
Elément	Mg	Ca	Zn	K	Nd	S
Teneur, wt. %	0,09	0,05	0,04	0,06	0,03	0,3

*Les éléments dont le Co, Ni, Rb et Sr ont également été identifiés à quelques ppm près.

Une analyse approfondie de ces résultats, en comparaison avec ceux des analyses XRF fournis dans les Tableaux III.7 et III.8, permet de concilier des données analytiques. Globalement, les mesures PIXE et XRF concordent mieux pour les deux échantillons étudiés, nonobstant quelques différences observées. Ces différences sont probablement dues aux robustesses des techniques utilisées, et au caractère semi-quantitatif de la technique de fluorescence à rayon X. Par ailleurs, la technique PIXE bien que quantitative (Diana, 2014), présente une précision relativement faible selon l'élément analysé. Ce qui nécessite l'utilisation d'une technique d'analyse précise comme l'ICP-AES pour valider les données analytiques.

II.2.4.2. Analyse chimique ICP-AES

Les analyses chimiques par ICP - AES (Liberty Varian 100) des échantillons bruts de coltan de Numbi et de Lulingu sont données dans les Tableaux III.11 et III.12. Il est à noter que seuls les éléments majeurs contenus dans les deux échantillons (sur base des analyses XRF et PIXE) ont été dosés.

Tableau III. 11. Analyse chimique ICP-AES de l'échantillon brut de Numbi.

Elément	Ta	Nb	Fe	Mn	Ti	Sn
Teneur (%)	9,62	4,05	3,99	1,74	1,49	30,95

Tableau III. 12. Analyse chimique ICP-AES de l'échantillon brut de Lulingu.

Elément	Ta	Nb	Fe	Mn	W	Ti	Sn
Teneur (%)	9,06	39,17	7,91	5,75	0,56	1,41	0,31

Il ressort de l'examen du Tableau III.11 que le coltan de Numbi contient 9,62 % de Ta et 4,05 % de Nb, aussi bien 30,95% Sn, 1,49% Ti, 3,99 % Fe et 1,74 % de Mn. En revanche, le Tableau III.12 indique que le minerai de Lulingu renferme 9,06 % de Ta, 39,17% de Nb, 7,91 % de Fe et 5,75% de Mn. La comparaison des résultats d'analyse ICP-AES des éléments fondamentaux du coltan (Fe, Mn, Ta, et Nb) à ceux des analyses PIXE, et ce pour tous les deux échantillons étudiés, permet de conclure que les deux techniques sont proches en termes de quantification. Toutefois, nous avons pris le soin dans cette étude, d'utiliser les données analytiques issues d'une même technique d'analyse (ICP ou PIXE) pour évaluer correctement les rendements des opérations.

La présence prédominante de Ta, Nb, Fe et Mn dans les deux échantillons étudiés témoigne qu'ils contiennent du coltan. Cependant, les écarts en teneur de Ta et de Nb dans les deux échantillons stipulent que le Ta et le Nb sont portés par des variétés minérales différentes. Théoriquement, une teneur élevée du Ta par rapport à celle de Nb indique que le minéral porteur de Ta et de Nb est la tantalite ; par contre lorsque la teneur de Nb est supérieure à celle de Ta, le minéral est appelé colombite ([Habinshuti, 2022](#)). Par ailleurs, lorsqu'un minerai contient des teneurs de Ta et de Nb proches, le minéral porte le nom de colombo-tantalite (coltan). On pourrait donc conjecturer que le minéral porteur de Ta et de Nb dans l'échantillon de Numbi est la colombo-tantalite, et celui de l'échantillon de Lulingu est la colombite. Toutefois, ces considérations méritent d'être confirmées par les analyses minéralogiques au MEB.

III.2.5. Caractérisation minéralogique

III.2.5.1. Diffraction des rayon X

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons en poudres de Numbi et de Lulingu sont respectivement donnés par les diffractogrammes des Figures III.12 et III.13.

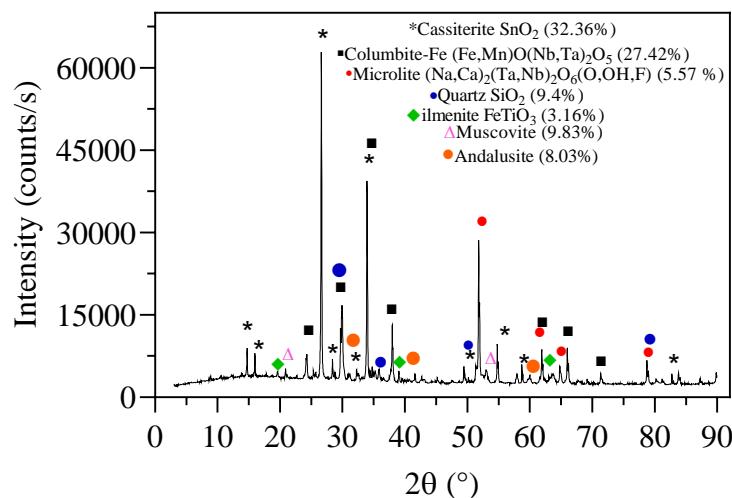


Figure III. 12. Diffractogramme DRX de l'échantillon brut de Numbi.

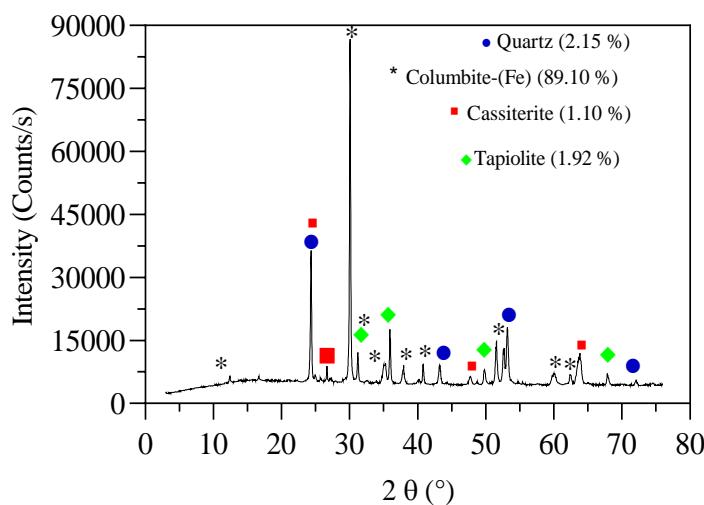


Figure III. 13. Diffractogramme DRX de l'échantillon brut de Lulingu.

Les résultats de la Figure III.12 confirment que l'échantillon de Numbi est un minéral mixte constitué de la cassiterite et du coltan. Le coltan en tant que mot-valise de la columbite et la tantalite ne peut être défini dans la base des données minérales, il apparaît donc comme de la columbite. Néanmoins, sur base de nos connaissances sur les variétés des minéraux de Ta-Nb et des analyses chimiques (Ta>Nb, wt. %), nous optons pour le nom « coltan ». La

colombo-tantalite et le microlite¹² constituent les deux principaux minéraux porteurs de Ta et de Nb, le premier minéral cité étant majeur. En outre, le minerai de Numbi renferme l'ilmenite qui est un minéral de valeur à base du titane. Les minéraux de gangue sont majoritairement constitués du quartz et de la muscovite.

Le diffractogramme de l'échantillon de Lulingu (Figure III.13) indique que le minerai contient majoritairement la colombite. Les autres minéraux en présence sont la cassiterite et la tapiolite ; et le quartz comme principal minéral de gangue. Quoique de même nature, les deux échantillons diffèrent en termes des minéraux en présence et de leurs proportions.

III.2.5.3. Analyse au MEB

a) Echantillon de Numbi

La Figure III.14 donne les images obtenues au microscope électronique à balayage de l'échantillon de Numbi. Les observations microscopiques ont permis d'identifier le coltan, le microlite (variété tantalifère du pyrochlore) et la wodginité comme des minéraux porteurs de Ta et de Nb. De toute évidence, le coltan est le principal minéral de Ta et de Nb de l'échantillon de Numbi. Les autres minéraux de valeur présents sont la cassitérite, l'ilménite, le rutile, et le wolframite. Les minéraux de gangue observés sont le quartz, l'andalousite et la muscovite.

¹² Au DRX, le minéral a été identifié comme le pyrochlore. Dans ce manuscrit, nous avons pris soin de le nommer microlite suivants des analyses MEB-EDX. Les deux minéraux sont de même formule empirique, le pyrochlore formant une solution solide du pôle niobium (pyrochlore) au pôle tantale (microlite).

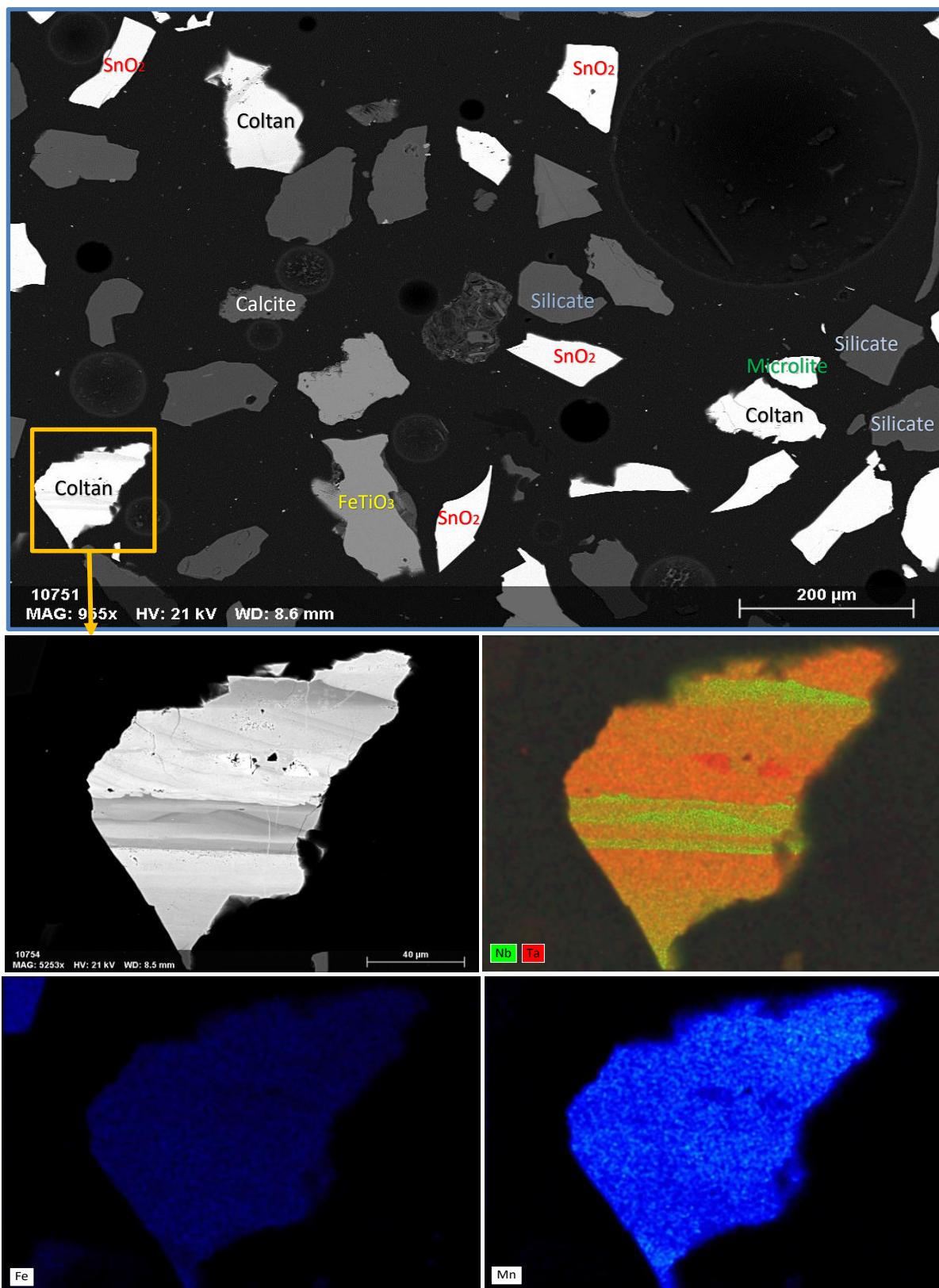


Figure III. 14. Images MEB d'une zone capturée de la section polie de l'échantillon de coltan avec les principales phases minérales (image de dessus) et cartographie EDS pour le Nb, Ta, Fe et Mn (quatre images de dessous).

Les spectres et les compositions élémentaires EDS présentés à la Figure III.15 permettent de confirmer l'identité des minéraux observés au MEB. Le spectre 27 indique que le coltan apparaît sous forme d'une association de Fe, Mn, Ta, et Nb. Cette association est justifiée par les compositions élémentaires EDS, variables selon les surfaces des grains analysés. Les signatures EDS des autres minéraux porteurs de Ta et Nb, à savoir la wodginité et le microlite peuvent également être observées sur les spectres 1 et 7, respectivement.

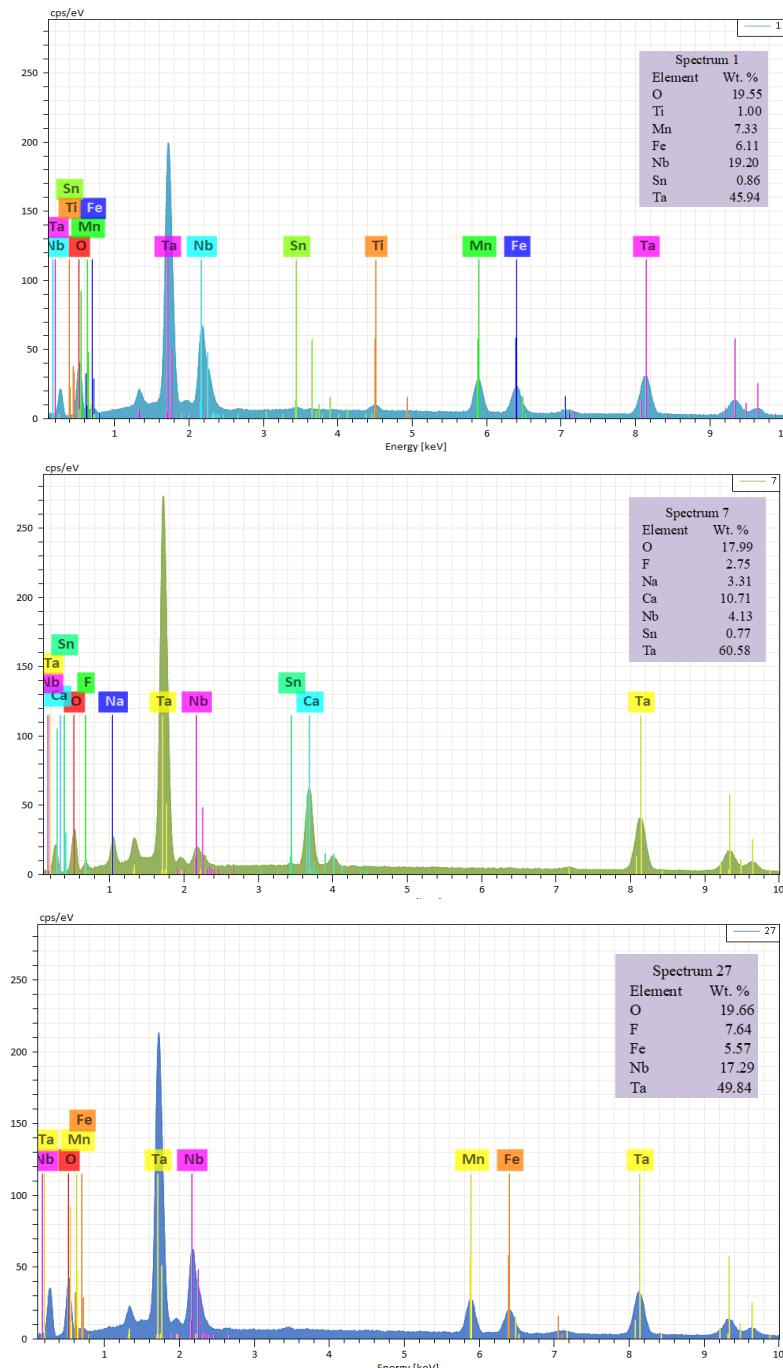


Figure III. 15. Spectre EDS, et composition élémentaire des principaux minéraux porteurs de Ta et de Nb de l'échantillon de Numbi. Spectre 1-wodginité, Spectre 27-colombo-tantalite, et Spectre 7-microlite.

Les proportions des différents minéraux identifiés au MEB sont présentées dans le Tableau III.13. Comparées aux données DRX, des similarités sont observées en termes des pondération des minéraux ; l'identification d'un minéral lors de l'analyse MEB et non lors de l'analyse DRX est justifiée par sa faible proportion qui ne pouvait être détectée par la technique DRX.

Tableau III. 13. Composition minéralogique de l'échantillon de Numbi.

Minéral	Wt. %	Composition moyenne
Cassiterite	37,43	Sn 78,06 ; O 18,05 ; Al 0,67
Coltan	22,71	Ta 38,44 ; O 28,05 ; Nb 17,62 ; Mn 9,79 ; Fe 6,10
Ilmenite	4,35	Ti 35,90 ; Fe 35,58 ; O 28,52
Andalousite	4,54	O 46,45 ; Al 37,14 ; Si 16,41
Pyrite	0,51	Fe 49,78 ; S 49,45 ; Cu 0,77
Quartz	7,78	Si 50,80 ; O 49,20
Uraninite	0,002	U 84,17 ; O 15,17 ; Al 0,66
Microlite	4,77	Ta 60,93 ; O 17,46 ; Ca 8,86 ; Na 4,86 ; Nb 4,39 ; F 3,49
Wolframite	2,76	W 65,53 ; O 17,98 ; Ca 16,49
Rutile	1,07	Ti 57,64 ; O 42,36
Oxyde de fer	0,06	Fe 63,14 ; O 32,17 ; Al 3,39 ; Si 1,17 ; Mg 0,05 ; Mn 0,04 ; Ti 0,03 ; Na 0,02
Wodginite	3,53	Ta 53,66 ; O 18,14 ; Sn 12,19 ; Mn 6,85 ; Nb 5,97 ; Ti 2,04 ; Fe 1,16
Silicate	2,76	O 43,38 ; Si 17,65 ; Al 15,31 ; Fe 14,41 ; K 4,29 ; Mg 3,81 ; Ti 1,15
Kaolinite	0,65	O 46,15 ; Al 37,68 ; Si 16,17
Monazite	0,28	Ce 31,98 ; O 23 ; La 16,55 ; P 15,26 ; Nd 12,58 ; Th 0,63
Muscovite	6,73	O 44,79 ; Si 21,15 ; Al 20,56 ; K 10,45 ; Fe 3,05
Calcite	0,07	Ca 50,72 ; O 48,78 ; Mg 0,5

b) Echantillon de Lulingu

La Figure III.16 donne l'image MEB ainsi que les cartographies EDS d'une zone capturée de la section polie de l'échantillon de Lulingu. Les minéraux de valeur observés sont le coltan et la cassiterite, et le minéral de gangue est majoritairement le quartz.

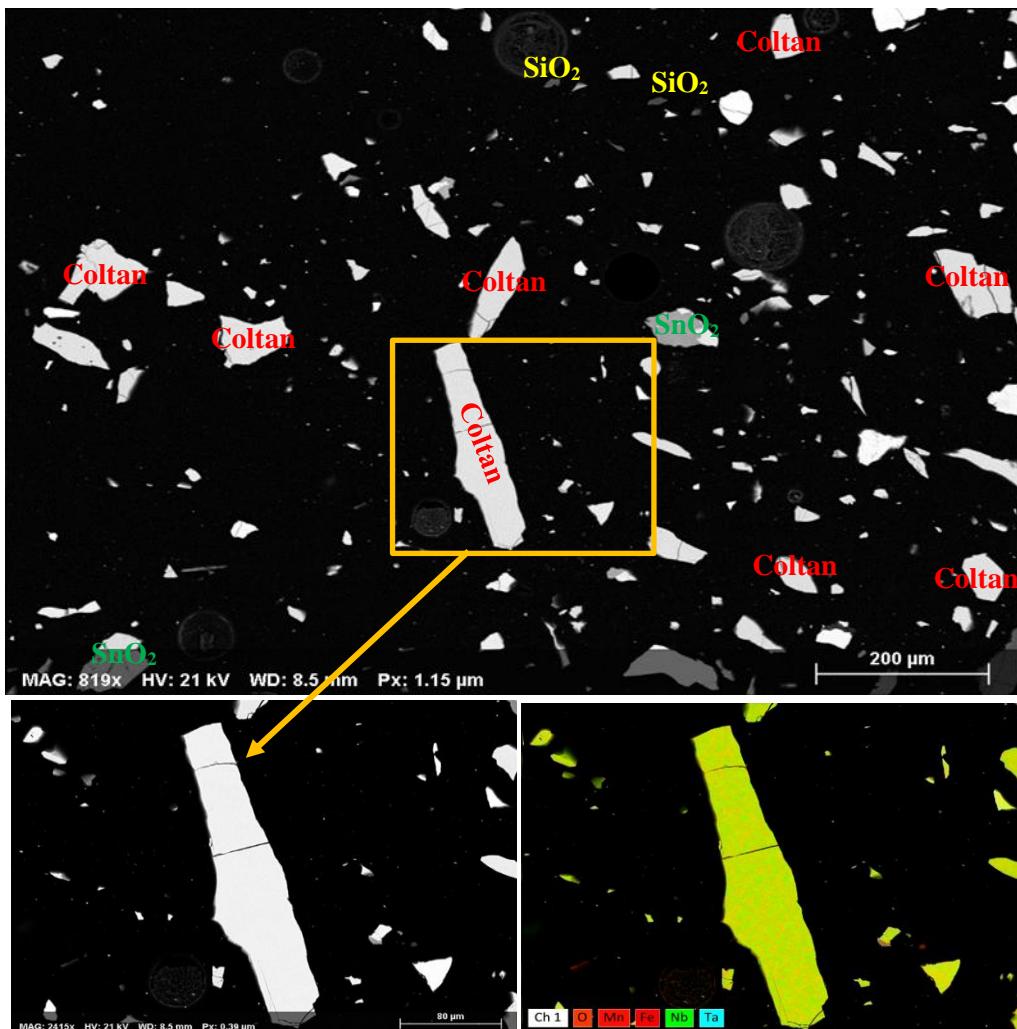


Figure III. 16. Image MEB d'une zone capturée de la section polie, et cartographie EDS d'un grain de coltan de Lulingu.

Les spectres EDS de la Figure III.17 confirment l'identité du coltan (sous forme de columbite) et de la cassiterite observés à la Figure III.16. La composition chimique élémentaire EDS d'une zone capturée d'un grain de columbite indique qu'il apparaît sous forme d'une association du Fe, Mn, Ta et Nb. Ceci ne laisse aucun doute que le coltan se trouve sous forme d'une phase de columbite, de formule empirique $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$.

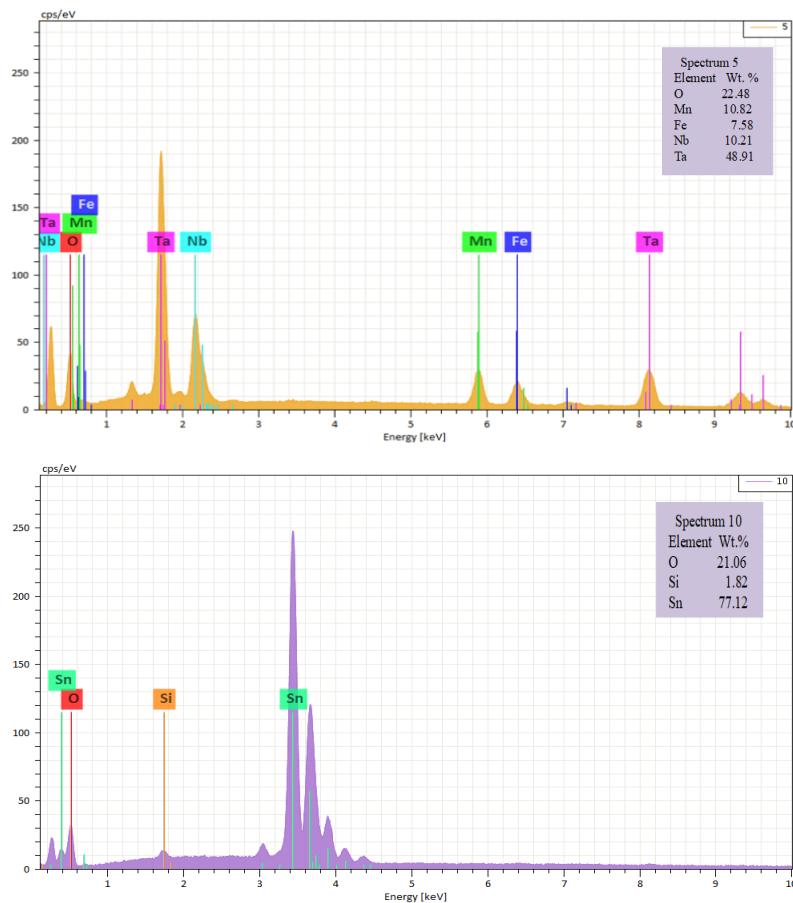


Figure III. 17. Spectre EDS et composition élémentaire du coltan (spectre 8) et de la cassiterite (spectre 10) observés à la Figure III.16.

La composition minéralogique complète de l'échantillon de Lulingu est donnée dans le Tableau III.14. Elle indique qu'il renferme majoritairement la columbite à environ 92 %. Ces résultats sont proches de ceux donnés par les analyses DRX (Figure III.13). Les autres minéraux en présence représentent moins de 8 %, dont l'almandin, le quartz et la muscovite comme principaux minéraux de gangue. Ces résultats confirment que la zone d'exploitation artisanale de Lulingu est la plus grande en terme de production du coltan de grande teneur à travers toute la RDC (BEGE-RDC, 2014).

Tableau III. 14. Composition minéralogique de l'échantillon de Lulingu.

Minéral	Wt. %	Composition moyenne
Colombite	91,76	Nb 47,90 ; O 23,04 ; Ta 10,60 ; Fe 9,92 ; Mn 8,42 ; Ti 0,22
Tapiolite	3,00	Ti 43,01 ; O 31,22 ; Ta 11,55 ; Nb 8,22 ; Fe 6,00
Cassiterite	0,85	Ca 37,54 ; O 31,69 ; Sn 30,77
Uraninite	0,0016	U 88,19 ; O 11,15 ; Al 0,66
Monazite	0,090	O 60,29 ; P 33,71 ; Ce 4,12 ; Nd 1,88
Almandin	0,83	O 46,20; Al 22,05; Si 16,76; Fe 13,7; Na 1,28; S 0
Corrindon	0,11	Al 55,93 ; O 43,94 ; Fe 0,08 ; Si 0,04
Ilmenite	0,23	Ti 38,1 ; Fe 31,65 ; O 30,25
Quartz	2,12	Si 51,31 ; O 48,56 ; Al 0,09 ; Fe 0,02 ; K 0,01 Fe 63,14 ; O 32,17 ; Al 3,39 ; Si 1,17 ; Mg 0,05 ; Mn 0,04
Oxyde de fer	0,15	; Ti 0,03 ; Na 0,02 ;
Rutile	0,05	Ti 59,64 ; O 40,36
Kaolinite	0,35	O 45,36 ; Al 37,27 ; Si 17,11 ; Fe 0,16 ; K 0,1
Zircon	0,12	Zr 50,41 ; O 37,07 ; Si 12,53
Muscovite	0,33	O 44,79 ; Si 21,15 ; Al 20,56 ; K 10,45 ; Fe 3,05 ; Ba 0,00
Albite	0,00	O 45,24 ; Si 34,36 ; Al 11,5 ; Na 8,51 ; Ca 0,39
	100	

III.3. Réactifs utilisés et extractants organiques

Quatre groupes des produits chimiques de pureté analytique ont été utilisés dans cette thèse, sans aucune modification :

(i) Les bases

- Les hydroxydes de potassium (KOH) de 86% (fourni par Merck KGaA) et 85% (fourni par Lobachemie) ont été respectivement utilisé à Liège et à Bukavu ;
- L'hydroxyde de calcium à 97 % obtenu auprès de VWR ;
- L'ammoniac de 28 % fourni par VWR.

(ii) Les acides

- Les acides sulfuriques de 95 % (obtenu auprès de Merck KGaA) et 98% (fourni par Lobachemie) ont été respectivement utilisé à Liège et à Bukavu ;
- L'acide chlorhydrique de 37% fourni par VWR ;
- L'acide nitrique de 65% (fourni par VWR) et 67 % (fourni par Lobachemie) ont été respectivement utilisé à Liège et à Bukavu ;
- L'acide oxalique dihydraté de 99,5% obtenu auprès de Merck KGaA.

(iii) Les sels

- Le bifluorure d'ammonium à 99,5% fourni par VWR ;
- Nitrate d'ammonium fourni par VWR.

(iv) Les extractants et solvants organiques

- Aliquat® 336 (99%) obtenu auprès de ThermoFisher GmbH;
- 2-Octanol (2-OCL) obtenu auprès de Merck KGaA ;
- Méthyl isobuthyl de cétone (MIBK) fourni par VWR ;
- Isodécanol (99%) fourni par ThermoFisher GmbH;
- Tributyl phosphate fourni par VWR ;
- Toluène 99,5% fourni par VWR ;
- Kérozène.

La procédure d'utilisation de chacun des produits chimiques ci-dessus est décrite dans la méthode expérimentale qui le nécessite. La masse et la concentration de ces produits ont été calculées sur base de la masse molaire et de teneurs analytiques fournies par les fournisseurs. L'eau distillée a été utilisée dans toutes les manipulations et dans la préparation des solutions de concentration donnée.

III.4. Méthodes expérimentales

La Figure III.18 résume les différentes méthodes expérimentales suivies pour le traitement des échantillons de coltan étudiés dans cette thèse. Elles sont décrites dans les sections qui suivent.

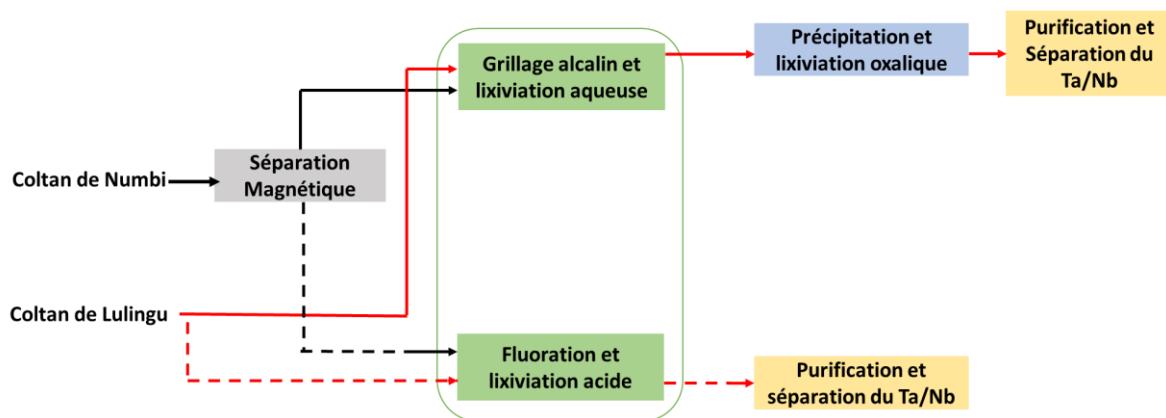


Figure III. 18. Différentes méthodes expérimentales sur les échantillons étudiés.

III.4.1. Séparation magnétique du coltan et de la cassitérite

La séparation magnétique visant à séparer le coltan de la cassitérite a été réalisée en utilisant une pulpe de minerai de 25% en matières solides. Le minerai broyé à un d_{80} de 75 μm a été utilisé pour constituer la pulpe, et 1 kg de cette dernière a été utilisé pour la séparation magnétique. Cette dernière a été réalisée au moyen du séparateur magnétique à

haute intensité Carpco CC WHIMS (Figure III.19) réglé à une forte intensité magnétique de 850 mT¹³. Les solides des fractions issues de la séparation magnétique ont été récupérés par filtration, étuvés à 65 °C pendant une nuit, et pesés. Le tantalum, le niobium et l'étain contenus dans la fraction magnétique ont été ensuite analysés par ICP-AES pour établir le bilan métallurgique.



Figure III. 19. Photographie du séparateur magnétique haute intensité Carpco CC WHIMS.

III.4.2. Etude du grillage alcalin des échantillons de coltan et lixiviation aqueuse

III.4.2.1. Matériels et équipements

Les tests de grillage et de lixiviation aqueuse ayant été effectués à Bukavu et à Liège, divers équipements et matériels ont été utilisés. Un creuset en céramique de 100 mL¹⁴ et un autre en nickel (D80 H80 mm) ont été utilisés respectivement à Liège et à Bukavu pour le grillage. Le grillage a été effectué dans les fours à moufle, dont le four Bouvier (Liège) et le four Carbolite Gero CWF 1100 (Bukavu). Le premier opère entre 25 et 1300 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$), et le second entre 30 et 1100 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Les deux ont été programmés à une vitesse de chauffage de 10 °C/min. La température du four a été contrôlée au moyen d'un régulateur PID et d'un thermocouple inséré à l'intérieur du four.

Les réacteurs borosilicatés de 500 mL et 1000mL équipés chacun d'un agitateur en téflon ont été utilisés pour la lixiviation aqueuse des produits de grillage. La filtration a été réalisée au moyen d'une pompe à vide, en utilisant des papiers filtres Watman 589/2¹⁵. La Figure III.20 illustre en images, quelques équipements et matériels utilisés.

¹³ Cette valeur correspond à la grande intensité magnétique de l'équipement utilisé.

¹⁴ La céramique utilisé a été de grande qualité. Le diamètre du creuset doit être grand pour faciliter la récupération du produit de grillage qui colmate aux parois. Notons aussi que les refroidissements répétitifs après grillage cassaient parfois le creuset, lequel a été remplacé par un autre de mêmes dimensions.

¹⁵ Un papier filtre de grand diamètre a été utilisé pour abréger le temps de filtration.

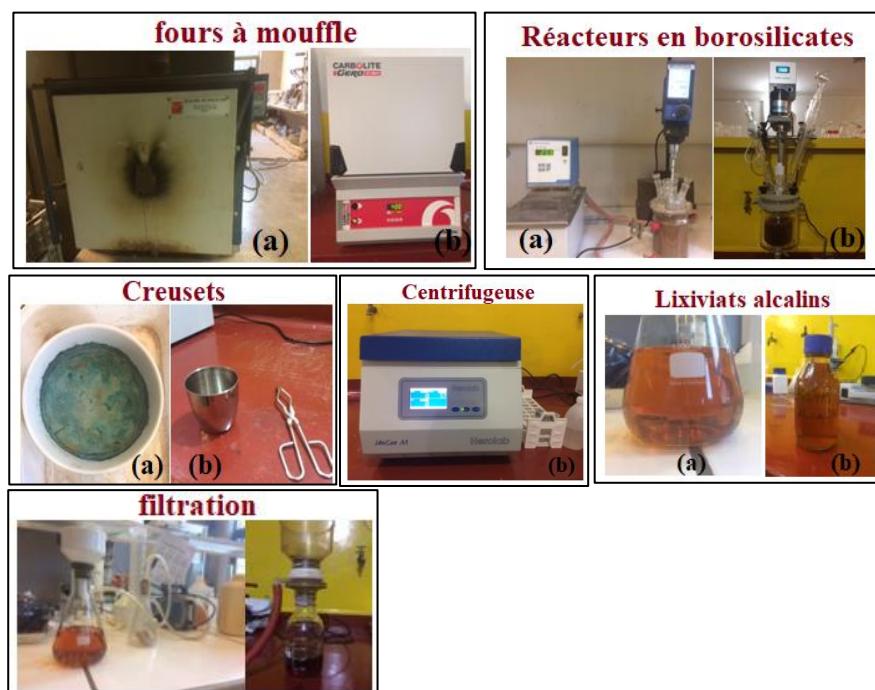


Figure III. 20. Photographie de quelques équipements et matériels : (a) utilisés à Liège (b) utilisés à Bukavu.

III.4.2.2. Procédure expérimentale

Les procédures de grillage et de lixiviation aqueuse ont été adaptées à celles décrites dans la littérature sur le grillage de minéraux (Tathavadkar et al., 2001; Escudero-Castejon et al., 2016; Parirenyatwa et al., 2016). Le grillage a été réalisé sur 10 g d'échantillon de concentré de coltan placé dans le creuset. Une quantité donnée de KOH en poudre a été ajoutée dans le creuset suivant un certain ratio massique KOH/minéral. Le mélange homogène a été ensuite introduit dans le four à moufle préalablement chauffé à la température désirée, et le grillage a été fait pendant un temps donné. Une fois le temps requis atteint, le produit de grillage a été refroidi à la température ambiante et préparé pour la lixiviation aqueuse. Suite au caractère colmatant du produit de fusion aux parois du creuset, 50 mL d'eau distillée ont été ajoutés dans le creuset, et l'ensemble reposé pendant au moins 40 minutes. Le tout a été soigneusement récupéré et placé dans le réacteur agitateur pour la lixiviation aqueuse. 350 mL ont ensuite été complétés pour atteindre un volume de 400 mL du mélange réactionnel. La lixiviation a été faite pendant 1 h, sous une agitation de 500 rpm et à température ambiante. A la fin de la lixiviation, le résidu et le lixiviat ont été séparés par filtration. Le résidu a été lavé à l'eau distillée, puis étuvé à 65 °C pendant 24 h. Deux

techniques d'analyse des résidus, à savoir l'ICP-AES¹⁶ et/ou le PIXE, ont été utilisées pour calculer le rendement de lixiviation de la façon suivante :

$$\text{Rendement de lixiviation} = \left(1 - \frac{M_r}{M_i} \right) \times 100 \quad (\text{III.3}),$$

où M_r est la masse calculée du métal dans le résidu de lixiviation et, M_i la masse calculée du métal dans le concentré magnétique avant le grillage. M_i et M_r ont été calculées en utilisant séparément les résultats d'analyses chimiques, selon qu'il s'agit d'une mesure PIXE ou ICP-AES. De toute évidence, les quantités de Ta et de Nb lixivierés correspondent bien aux quantités de Ta et de Nb converties en composés solubles dans l'eau.

Il convient de noter qu'une faible précipitation a été observée après conservation des lixiviats à plus de 48 h à la température ambiante. Nous avons essayé de les conserver dans le réfrigérateur à 8°C, mais la précipitation a été observée après plusieurs jours.

III.4.3. Etude de la fluoruration et lixiviation acide

La procédure expérimentale a été réalisée en deux étapes qui sont la fluoruration de l'échantillon de coltan et la lixiviation à l'acide sulfurique. Les tests de fluoruration ont été réalisés dans un récipient en téflon de 400 mL. Le montage expérimental illustré à la Figure III.21 a permis d'effectuer la fluoruration sous agitation (à 300 rpm), et de condenser les gaz ($\text{HF} + \text{NH}_3$) sous forme de NH_4F .

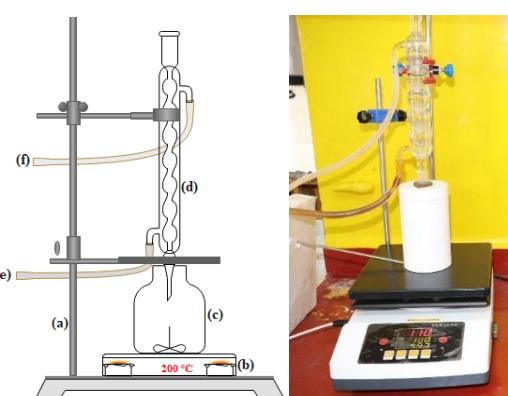


Figure III. 21. Schéma descriptif et photographie du montage de fluoruration pour l'extraction du Ta et du Nb (a) statif, (b) agitateur magnétique avec plaque chauffante, (c) récipient en téflon, (d) condenseur à reflux, (e) entrée de l'eau de refroidissement, et (f) sortie de l'eau de refroidissement).

¹⁶ Pour nombreux essais, seulement les filtrats et les solutions de lavage du gâteau ont été analysés par ICP-AES, après s'être rassuré que le bilan métallurgique boucle.

Pour chaque test de fluoruration, 5 g de coltan ont été mélangés au bifluorure d'ammonium suivant un ratio massique donné. Le mélange a été introduit dans le récipient en téflon préalablement chauffé à la température désirée. En même temps, le réacteur a été fermé par un couvercle en téflon couplé à un condenseur en PP (transparent) dans lequel circulait de l'eau de refroidissement. L'agitation magnétique a ensuite été démarrée et la fluoruration a été réalisée pendant une durée déterminée. Une fois le temps atteint, le produit de fluoruration a été refroidi à la température ambiante, puis lixivié avec 200 mL d'une solution d'acide sulfurique 1M. L'étape de lixiviation a été réalisée à température ambiante, sous une agitation de 600 tr/min, et pendant 30 min. Il est à noter que les conditions de lixiviation par le H₂SO₄ ont été gardées constantes pour tous nos tests, puisque l'étude se concentre uniquement sur la fluoruration comme étape de prétraitement. A l'issue de la lixiviation, le résidu et le lixiviat ont été séparés par filtration. Le résidu a été soigneusement lavé à l'eau distillée, étuvé à 65 °C pendant une nuit et finalement pesé. Il a ensuite été analysé par PIXE pour calculer les rendements de dissolution et de lixiviation de la façon suivante :

$$\text{Rendement de dissolution du coltan} = \left(1 - \frac{M_r}{M_i}\right) \times 100 \quad (\text{III.4})$$

$$\text{Rendement de lixiviation du Ta, ou Nb} = \left(1 - \frac{M_r C_r}{M_i C_i}\right) \times 100 \quad (\text{III.5}),$$

où M_i est la masse du coltan avant la fluoruration, M_r est la masse du résidu insoluble, C_i est la concentration initiale (%) du métal (Nb ou Ta) dans le minerai avant la fluoruration, et C_r est la concentration (%) du métal dans le résidu.

Il convient de noter que, bien que les essais de fluoruration aient été effectués sous agitation, l'effet de la vitesse d'agitation n'a pas été étudié car la réaction se produit dans un milieu de sel fondu et le produit de fluoruration a tendance à former une phase amorphe. Néanmoins, l'agitation favorise le contact entre le minerai et le bifluorure d'ammonium, ce qui améliore la cinétique globale de la réaction.

III.4.4. Traitement des lixiviats alcalins

III.4.4.1. Précipitation du Ta et du Nb à partir des lixiviats alcalins

Le lixiviat alcalin utilisé pour la précipitation du Ta et du Nb est un mélange des lixiviats générés à Liège durant les tests de grillage potassique et lixiviation aqueuse du coltan de Lulingu aux conditions optimales retenues. Sa composition chimique moyenne¹⁷ (ICP-AES) est de : 2,08 g/L Ta ; 7,97 g/L Nb ; 0,35 g/L Si ; 0,11 g/L Mn ; et 0,44 g/L Fe, avec un pH supérieur ou égal à 14.

¹⁷ En lieu et place de 8,8 g/L Nb et 1,97 g/L Ta attendus, si nous tenons compte des résultats de grillage et lixiviation alcaline obtenus à Bukavu ; et des résultats d'analyse ICP-AES de l'échantillon brut. La perte est due à la précipitation du Nb pendant la conservation des lixiviats.

Ce pH ne permet pas d'extraire le Ta et le Nb en utilisant un extractant ou une résine échangeuse d'ions. C'est ainsi, que nous nous sommes proposés de produire un précipité de Ta-Nb à utiliser comme matière première pour la lixiviation oxalique. La procédure a consisté à ajouter une suspension d'hydroxyde de calcium (20%, g/v) à 400 mL du lixiviat, suivant un ratio molaire Ca/(Ta + Nb) donné. Le mélange a été agité (500 rpm) pendant 30 min à la température ambiante, puis laissé reposer pendant 10 min pour décanter et filtrer le précipité. Ce dernier a été séché à l'étuve pendant une nuit et stocké pour la lixiviation oxalique, tandis que le filtrat a été pesé et analysé par ICP- AES pour calculer le rendement de précipitation comme suit :

$$\text{Rendement de précipitation} = \left(1 - \frac{M_b \times C_b}{M_a \times C_a}\right) \times 100 \quad (\text{III.6}),$$

où M_b est la masse du filtrat après précipitation (g), M_a est la masse du lixiviat alcalin avant précipitation (g), C_b est la concentration (%) du métal dans le filtrat après précipitation (g), C_a est la concentration (%) du métal dans le lixiviat alcalin avant précipitation.

III.4.4.2. Lixiviation oxalique des précipités de Ta - Nb

La lixiviation oxalique des précipités a été réalisée dans le réacteur en borosilicate (250 mL) muni d'un agitateur en téflon, et équipé d'un condenseur à reflux pour éviter les pertes par volatilisation. Le réacteur a été chauffé par un bain-marie contrôlé avec une précision de 1 °C. Le volume du milieu a été maintenu à 200 mL. Chaque essai a consisté à lixivier une certaine quantité de précipité suivant un ratio solide-liquide donné. La vitesse d'agitation et le temps de lixiviation ont été maintenus constants à 400 rpm et 60 min. A l'issue de la lixiviation, le résidu et le lixiviat ont été séparés par filtration. Le résidu a été lavé avec de l'eau distillée, séché à l'étuve pendant une nuit, puis digéré dans un mélange d'eau régale et de HF avant d'être analysé par ICP-AES. Les récupérations des métaux ont été calculées comme suit :

$$\text{Rendement de lixiviation} = \left(1 - \frac{M_r \times T_r}{M_i \times T_i}\right) \times 100 \quad (\text{III.7})$$

où M_i est la masse du précipité avant lixiviation (g), M_r est la masse du résidu après lixiviation oxalique (g), T_r est la teneur en métal (%) dans le résidu, et T_i est la teneur en métal (%) dans le précipité.

III.4.5. Etude de la purification et séparation du Ta et du Nb par extraction par solvant

Les extractants dont le MIBK, l'OCL et l'Aliquat® 336 ont été utilisés pour extraire le Ta et le Nb à partir des lixiviats oxalique et bifluorure d'ammonium. La phase organique à base de l'Aliquat® 336 a été constituée en le diluant dans le kérósène ou le toluène. La dilution a été effectuée sous une agitation de 400 rpm et pendant 20 minutes pour se rassurer de sa dissolution complète. Le modificateur de phase (isodécanol ou 2-octanol) a été ajouté au mélange à une proportion de 3% (v/v) pour prévenir la formation de la troisième phase susceptible de se former et pour faciliter la séparation des phases après l'équilibre.

La procédure d'extraction par solvant a consisté à mettre en contact les volumes souhaités des phases aqueuses et organiques dans un bécher de 250 mL¹⁸. Des pipettes de 25 (ou 20) mL ont été utilisés pour le prélèvement des phases aqueuse (A) et organique (O). Pour chaque test, le volume de la phase aqueuse a été maintenu à 25 (20) mL. Les deux phases ont été mises en contact pendant un temps donné (2-15 minutes) sous une agitation de 500 rpm, en utilisant un agitateur magnétique. A l'issue de l'équilibre, les deux phases ont été laissées décanter, et séparées ensuite au moyen d'une ampoule à décanter. Les concentrations des métaux dans le raffinat¹⁹ ont été déterminées par ICP-AES, et celles dans la phase organique chargée ont été calculées au moyen du bilan matière illustré à la Figure III.22.

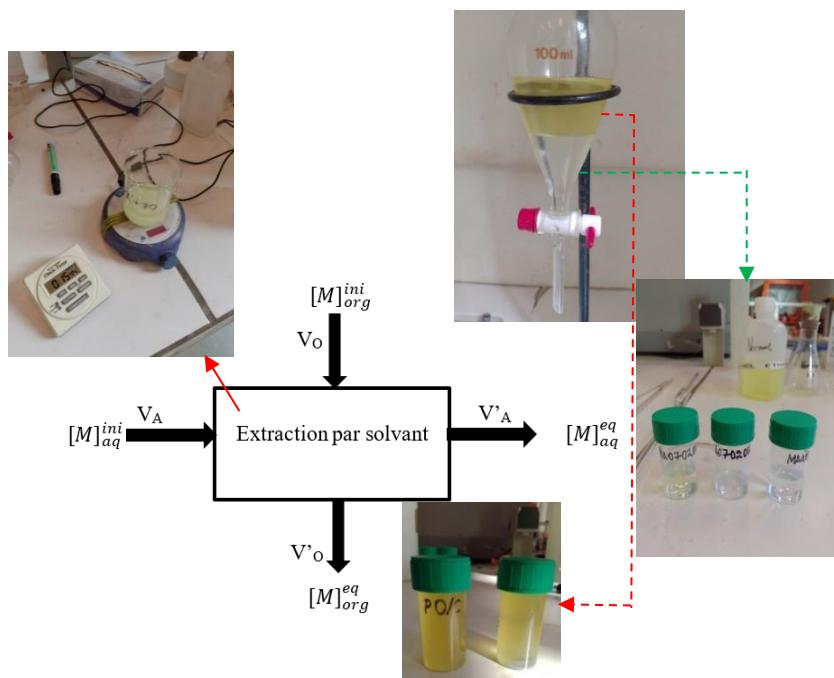


Figure III. 22. Schéma type de bilan matière pour l'extraction par solvant, et photographies de différentes fractions générées lors de l'extraction à partir des milieux oxaliques.

¹⁸ Dans le cas de purification des lixiviats de bifluorure d'ammonium, le matériel a été en PP et en téflon.

¹⁹ En métallurgie, le raffinat désigne la phase aqueuse issue de l'extraction par solvant et appauvri en métal désiré.

V_A et V_O sont les volumes respectifs de la phase aqueuse (A) et de la phase organique (O) en mL. Les variations de V_A et V_O liées au transfert d'acide et d'eau dans l'organique, ou à la solubilité de l'extractant dans la phase aqueuse durant le processus d'extraction est négligeable. Ceci implique de considérer que $V_A=V'_A$ et $V_O=V'_O$. $[M]_{aq}^{in}$ et $[M]_{org}^{in}$ sont respectivement la concentration initiale (mg/L) du métal M dans la phase aqueuse et dans la phase organique avant extraction. Idéalement, la concentration $[M]_{org}^{in}$ est égale à 0 avant extraction. $[M]_{aq}^{eq}$ et $[M]_{org}^{eq}$ sont respectivement les concentrations à l'équilibre du métal M dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

La concentration du métal M dans la phase organique à l'équilibre, noté $[M]_{org}^{eq}$ a ainsi été calculée par :

$$[M]_{org}^{eq} = \frac{V_A}{V_O} ([M]_{aq}^{in} - [M]_{aq}^{eq}) \quad (III.8)$$

Les performances d'extraction par solvant ont été appréciées par la détermination du :

- (i) Coefficient de distribution ou de partage (D) qui représente le rapport entre la concentration du métal M dans la phase organique et celle du métal M dans la phase aqueuse à l'équilibre :

$$D = \frac{[M]_{org}^{eq}}{[M]_{aq}^{eq}} \quad (III.9)$$

- (ii) Facteur de séparation (FS). En présence d'un autre métal (M'), le facteur de séparation (FS) permet d'estimer la sélectivité de l'extractant vis-à-vis du métal d'intérêt (M). Il est exprimé par :

$$FS_{M/M'} = \frac{D_M}{D_{M'}} \quad (III.10)$$

- (iii) Rendement d'extraction. Pour des raisons pratiques, telles que dans les applications industrielles, il est préférable d'utiliser cette formule, parfois appelé facteur de séparation (Rydberg et al., 2004):

$$E = \frac{(100 \times D)}{(D + \frac{V_A}{V_O})} \quad (III.11)$$

Chapitre IV :

Résultats et discussions

La première section de ce chapitre présente et discute les résultats des aspects thermodynamiques et cinétiques qui gouvernent le grillage potassique du coltan de Numbi. Bien entendu, le coltan de Numbi a été préalablement soumis à la séparation magnétique afin d'éliminer une grande partie de la cassitérite. La deuxième section reprend les résultats de l'étude menée sur l'optimisation des paramètres de grillage potassique du coltan de Lulingu. La troisième et quatrième sections reprennent respectivement les résultats de lixiviation acide du Ta et du Nb après fluoruration des échantillons de Lulingu et de Numbi.

IV. 1. Aspects thermodynamiques et cinétiques de l'extraction alcaline du Ta et du Nb du coltan de Numbi

Cette section est basée sur le contenu adapté de l'article: « *Extraction of Nb and Ta from a coltan ore from South Kivu in the DRC by alkaline roasting – thermodynamic and kinetic aspects* ». Shikika, A.; Muvundja, M.; Mugumaoderha, M.C.; Gaydardzhiev, St. *Minerals Engineering* 163 (2021) 106751. L'article est retrancrit sans la partie expérimentale pour éviter les redondances.

IV.1.1. Introduction

Les procédés de lixiviation de Ta et de Nb à partir de leurs matières premières ont été largement présentés le chapitre II. Parmi des lixiviats courants, l'acide fluorhydrique est le plus approprié pour l'extraction de ces deux métaux. Cependant, les mesures sécuritaires qu'impose l'utilisation de l'HF, et ce, à échelle industrielle ou de laboratoire, conduisent au développement des procédés visant à l'exclure définitivement.

Au cours des dernières décennies, la voie alcaline a attiré une attention raisonnable dans le traitement des minerais à faible teneur. Le grillage alcalin suivi de la lixiviation à l'eau est la voie alcaline la plus avantageuse ([Wang et al., 2009; Yang et al., 2013](#)). Comme nous l'avions mentionné dans le chapitre II, le KOH est généralement utilisé comme agent alcalin si la finalité est d'obtenir des composés très solubles dans l'eau. Des ratios KOH/mineraï de 2/1-3/1 ont été suggérés pour dissoudre plus de 85 % de Ta et Nb ([Wang et al., 2009; Maina, 2014; Hazek et al., 2019](#)). [Wang et al. \(2010\)](#) ont indiqué que l'un des paramètres clés pour la formation de composés solubles dans l'eau est le ratio massique KOH-mineraï. Cependant, ces considérations ne sont pas suffisantes pour expliquer les mécanismes qui gouvernent le

grillage alcalin du coltan. En outre, le grillage alcalin du coltan suivi de la lixiviation à l'eau est un procédé en développement qui nécessite des études fondamentales et approfondies sur des minéraux de différentes origines. Dans ce contexte, étudier la cinétique et la thermodynamique du grillage alcalin du coltan de Numbi et la manière dont les composés solubles dans l'eau sont formés est nécessaire pour le déploiement industriel du procédé.

Dans cette étude, les différences de propriétés de solubilité entre les composés de Ta et Nb issus du grillage sont utilisées pour expliquer les différents rendements de lixiviation de Ta et Nb. Pendant le grillage, la réaction KOH-particule minérale peut être considérée comme une réaction solide-fluide à laquelle un modèle de cœur rétrécissant peut être appliqué. Les aspects thermodynamiques du grillage alcalin du coltan sont également discutés afin de déterminer les réactions chimiques thermodynamiquement possibles et pouvant gêner le processus. Les analyses MEB et DRX sont utilisés pour justifier les phases en présence, et supporter nos conclusions.

IV.1.2. Résultats et discussions

IV.1.2.1. Séparation magnétique

Le Tableau IV.1 donne le bilan métallurgique de la séparation magnétique réalisée à haute intensité magnétique (850 mT).

Tableau IV. 1. Bilan métallurgique de séparation du coltan et la cassiterite.

Fractions	Récupération, %	Ta (%)	Nb (%)	Sn (%)
Magnétique	37,6	18,86	8,50	10,02
Non magnétique	62,4	4,05	1,37	43,56
Alimentation	100	9,62	4,05	30,95

Les résultats présentés dans le Tableau IV.1 montrent qu'environ 88 % d'étain contenus dans la cassiterite ont pu être séparés du coltan, ce qui a conduit aux rendements de récupération de Ta et de Nb respectifs de 73,7 % et 78,9 %. En conséquence, environ 26 % du Ta et 21 % du Nb sont entraînés dans la fraction non magnétique. Ces proportions, comme le montrent les images MEB et les spectres EDS de la Figure IV.1, correspondent bien à celles de Ta et Nb présents principalement dans le microlite et en faible proportion dans la wodginit. Il est évident que le microlite ne contient pas de fer qui pourrait lui conférer des propriétés paramagnétiques. La présence de wodginit dans la fraction non magnétique

pourrait être due à la très faible susceptibilité magnétique de certaines particules de minérai dans lesquelles l'étain domine largement la matrice minérale.

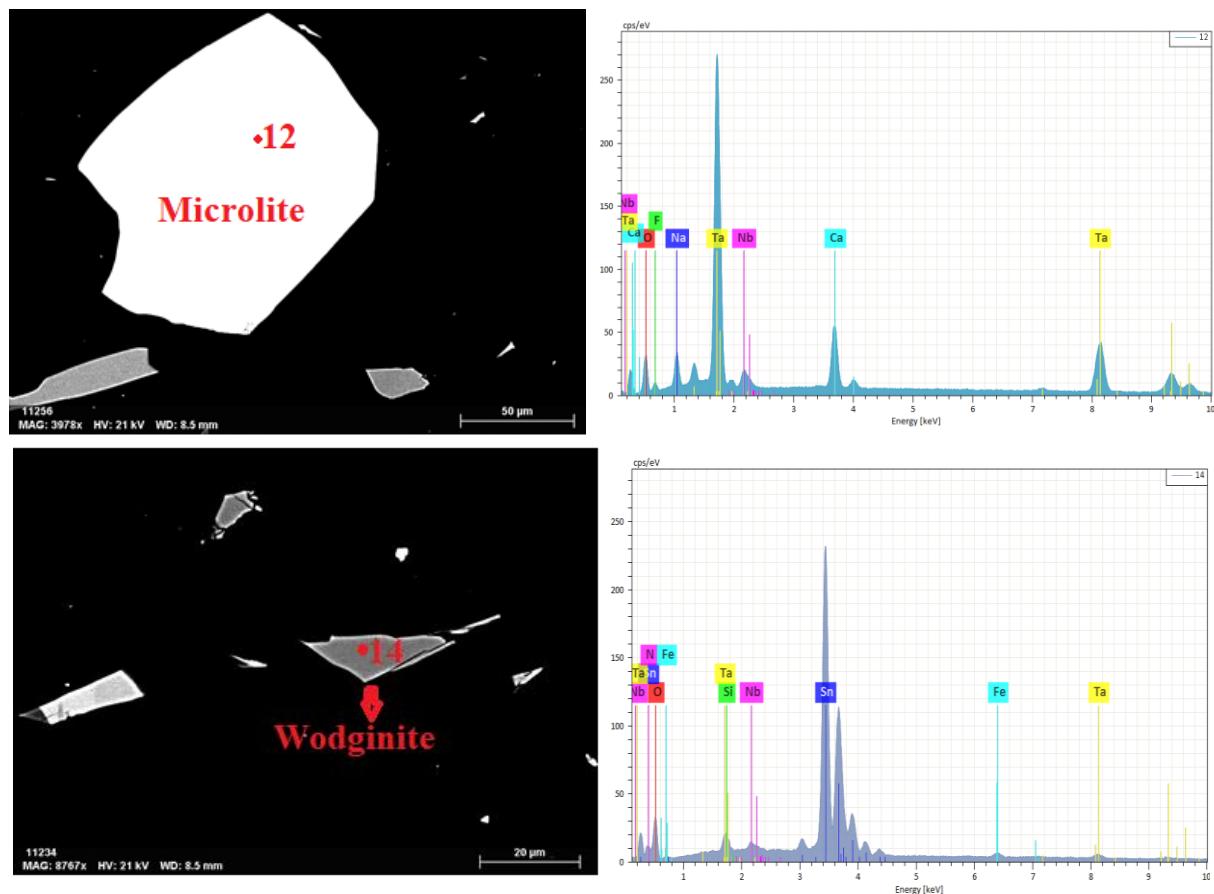
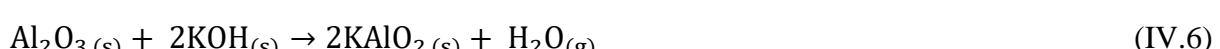
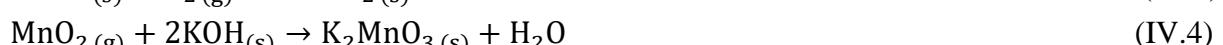
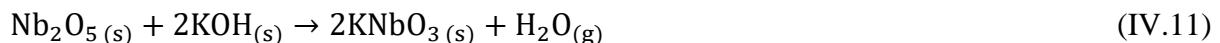


Figure IV. 1. Images MEB (à gauche) et spectres EDS correspondants (à droite) de minéraux contenant le Ta et le Nb entraînés dans la fraction magnétique.

IV.1.2.2. Considérations thermodynamiques du grillage potassique

Les minérais de coltan sont généralement accompagnés des impuretés telles que le Fe, Mn, Sn, Si, Al, Ti, etc. sous forme d'oxydes. Pendant le grillage, diverses réactions chimiques qui peuvent avoir lieu sont listées ci-dessous :





Afin de décrypter et de comprendre théoriquement les réactions mises en jeu pendant le grillage alcalin, une étude thermodynamique sur la spontanéité de ces réactions a été réalisée. La variation d'énergie libre de Gibbs de chaque réaction a été calculée à l'aide du logiciel HSC Chemistry 7.0 (Roine, 2009) dans l'intervalle de température compris entre 400-550 °C. Les valeurs calculées sont représentées en fonction de la température à la Figure IV.2. Il est à noter que la variation de l'énergie libre de Gibbs standard pour les réactions (IV.4) et (IV.9) n'a pas été représentée car ces valeurs ne figurent pas dans la base de données.

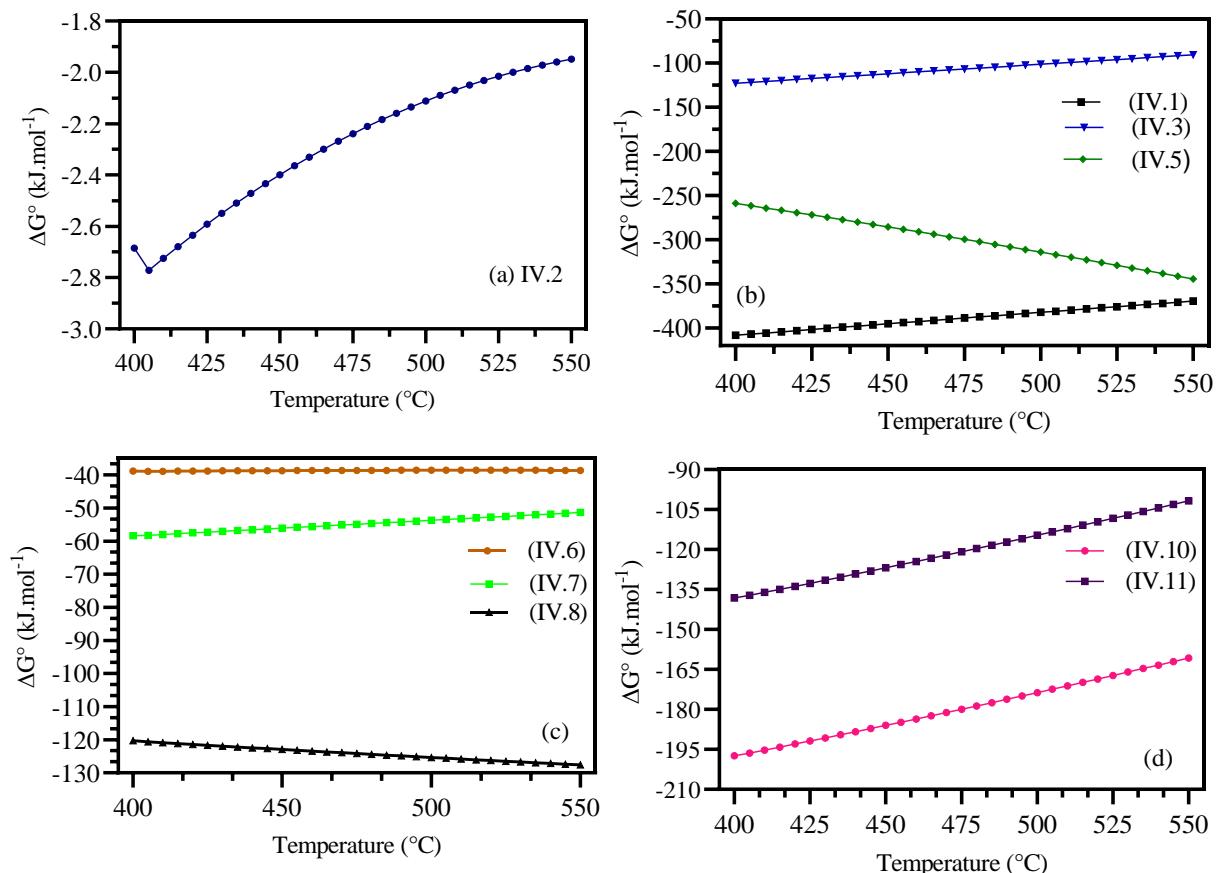


Figure IV. 2. Variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température des quelques réactions susceptibles d'avoir lieu pendant le grillage alcalin.

Les résultats de la Figure IV.2 indiquent que toutes les réactions chimiques sont thermodynamiquement possibles dans l'intervalle de température considéré. Ceci conduira

sans doute à une surconsommation de KOH pendant le grillage, réduisant ainsi sa disponibilité pour la conversion du Ta et du Nb en composés solubles.

Le grillage alcalin du coltan dans une atmosphère oxydante conduit à une oxydation du Fe^{+2} (FeO) en Fe^{+3} (Fe_2O_3). Le Fe_2O_3 formé, réagit avec le KOH suivant la réaction (IV.2) pour former des ferrites de potassium (KFeO_2). [Tathavadkar et al. \(2003\)](#) ont indiqué que le point de fusion élevé de l'aluminate de sodium (NaAlO_2) et de la ferrite de sodium (NaFeO_2) pendant le grillage alcalin induit des changements dans les propriétés chimiques et physiques de la phase liquide. Le potassium et le sodium, étant des métaux alcalins au comportement similaire, ces observations sont aussi valables pendant le grillage potassique du coltan. En outre, les composés de silicate de potassium diminuent l'activité des ions de métaux alcalins (Na^+ , K^+) et augmentent la viscosité de la phase liquide ([Escudero-Castejon et al., 2016](#); [Tathavadkar et al., 2003](#)), ce qui tend à inhiber les réactions conduisant à la formation des composés désirés de Ta et de Nb.

Les variations des énergies libres de Gibbs des réactions secondaires (IV.10) et (IV.11) conduisant à la formation des composés indésirables de Ta et Nb peuvent être observées à la Figure IV.2d. Elles sont favorables dans l'intervalle de température considéré. Cependant, elles deviennent moins spontanées avec l'augmentation de la température. Par conséquent, l'augmentation de la température de grillage serait bénéfique afin d'éviter leurs formations.

IV.1.2.3. Grillage potassique et lixiviation aqueuse

La phase porteuse de Ta et Nb attendue pendant le grillage alcalin est de type $\text{K}_3(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_4$ ([Wang et al., 2009, 2010](#)). En effet, l'oxydation du Fe^{+2} en Fe^{+3} et celle du Mn^{+2} en Mn^{+4} crée des vacances dans les sites cationiques de la structure cristalline du coltan. S'ensuit une diffusion de l'ion K^+ dans les sites libres, suite aux conditions favorables de température. Ce qui conduit à la formation d'une solution solide du type $\text{K}_3(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_4$ impliquant des ions Ta(V) et Nb(V) . Cependant, l'identification de cette phase par DRX n'a pas été aisée à cause de son caractère complètement amorphe et de sa dissémination avec d'autres éléments. De même, l'identification des phases du produit de grillage par DRX a été pratiquement difficile.

a) Effet du ratio massique KOH/minerai

L'effet du ratio massique KOH/minerai a été étudié en utilisant cinq ratios différents : 0,8/1, 1/1, 2/1, 3/1, 4/1. Ces ratios ont été choisis sur base des considérations thermodynamiques présentées dans la section IV.1.2.2. L'hydroxyde de potassium peut être consommé par la cassitérite, l'alumine, la silice, et les autres oxydes d'impuretés métalliques. En tenant compte de ces impuretés contenues dans le minerai, il devient nécessaire d'augmenter la quantité de KOH ajoutée au-delà de la quantité stœchiométrique. En outre, le ratio massique élevé en KOH est requis pour la fluidification du milieu réactionnel.

La Figure IV.3 donne les résultats de l'effet du ratio massique KOH/minerai sur les récupérations de Ta et Nb.

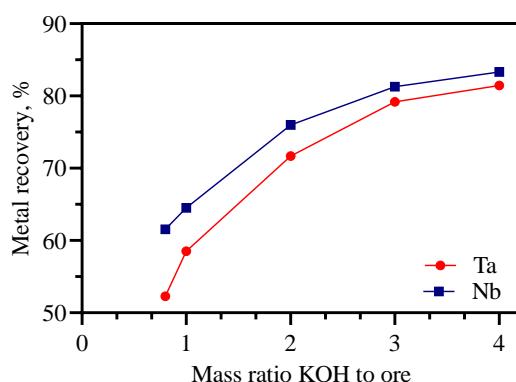


Figure IV. 3. Effet du ratio KOH/minerai sur la récupération du Ta et du Nb (température de grillage : 550 °C, granulométrie : $d_{80} = 75 \mu\text{m}$).

Il peut être vu à la Figure IV.3, que l'augmentation du ratio KOH/minerai entraîne une augmentation des récupérations de Ta et Nb. Le ratio massique KOH/minerai élevé rend le mélange réactionnel moins visqueux, ce qui favorise une grande conversion du Ta et du Nb en des composés solubles dans l'eau. En outre, un ratio massique élevé augmente la disponibilité de la potasse pour la réaction de grillage souhaitée, compensant ainsi la présence de minéraux de gangue. Le ratio massique devrait donc être optimisé pour garantir une récupération élevée du Ta et du Nb pendant le grillage alcalin. Cependant, les récupérations de Ta et de Nb n'augmentent pas de manière significative lorsque le ratio massique KOH/minerai passe de 3/1 à 4/1. De plus, une augmentation supplémentaire du rapport massique KOH/minerai doit être évitée pour des raisons de coût et de viscosité qui compliquent la séparation solide-liquide. Par conséquent, l'effet de la granulométrie et de la température sur le grillage du coltan a été étudié à un ratio KOH/minerai de 3/1.

b) Effet de la granulométrie

La granulométrie est un paramètre important dans la détermination du mécanisme qui gouverne un processus chimique. Pour étudier son effet, le concentré magnétique riche en coltan a été tamisé à sec et classé en trois fractions granulométriques comme suit : -150 + 105 µm, -105 + 75 µm, -75 + 45 µm. Ces fractions ont été utilisées pour étudier l'effet de la taille des particules sur la récupération du Ta et du Nb. Les teneurs PIXE et ICP-AES de Ta et de Nb dans chaque fraction sont données dans le Tableau IV.2.

Tableau IV. 2. Teneurs de Ta et Nb dans différentes fractions granulométriques étudiées.

Fractions	Analyse ICP-AES		Analyse PIXE	
	Ta	Nb	Ta	Nb
-150 + 105 µm	16,93	6,82	15,71	7,12
-105 + 75 µm	17,77	8,14	19,21	9,06
-75 + 45 µm	20,23	11,29	21,76	10,96

L'effet de la granulométrie sur le grillage alcalin a été étudié à la température de 550 °C et un ratio massique KOH/mineraï de 3/1. Les résultats de cette étude sont donnés à la Figure IV.4.

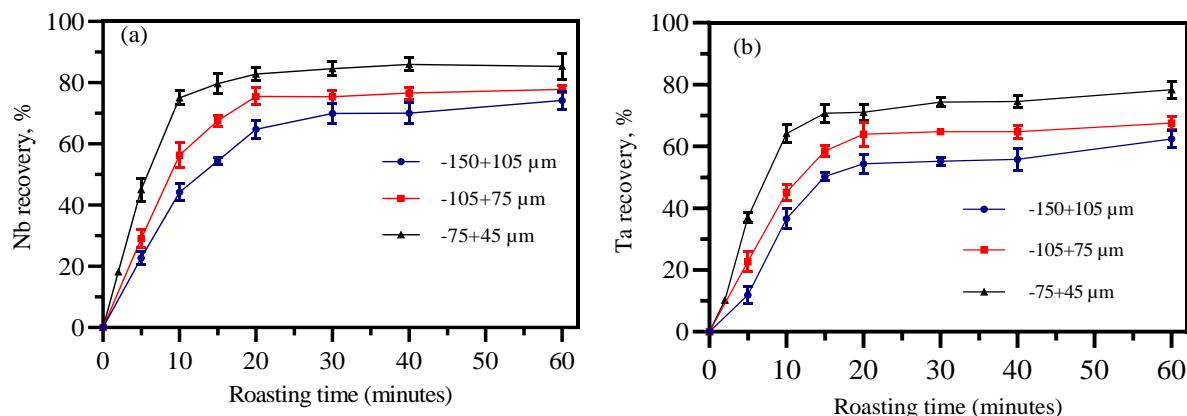


Figure IV. 4. Effet de la granulométrie sur la récupération du Nb (a) et du Ta (b).

Il peut être vu sur la Figure IV.4 que les récupérations de Ta et de Nb augmentent avec la diminution de la taille des particules de coltan. Ceci peut être expliqué par le fait que les fines particules minérales de coltan ont une grande surface spécifique, et donc une grande réactivité vis-à-vis du KOH. A seulement 10 minutes de grillage du mineraï dont la granulométrie est comprise entre 75 et 45 µm, environ 72 % du Nb et 66 % du Ta sont lixiviers par l'eau. Au-delà de ce temps, les courbes de récupération du Ta et du Nb atteignent un plateau, ce qui peut être expliqué par le fait que le mélange devient plus visqueux en raison de l'évaporation presque complète d'eau. Cette évaporation affecte négativement les réactions de conversion de Ta et de Nb en des composés solubles dans l'eau.

c) Effet de la température

L'effet de la température de grillage sur les récupérations de Ta et Nb a été étudié dans l'intervalle de 400-550 °C. Les autres conditions ont été maintenues inchangées : la granulométrie du minerai de -75 + 45 µm et le ratio massique KOH/minerai de 3/1. Les résultats de cette étude sont présentés à la Figure IV.5.

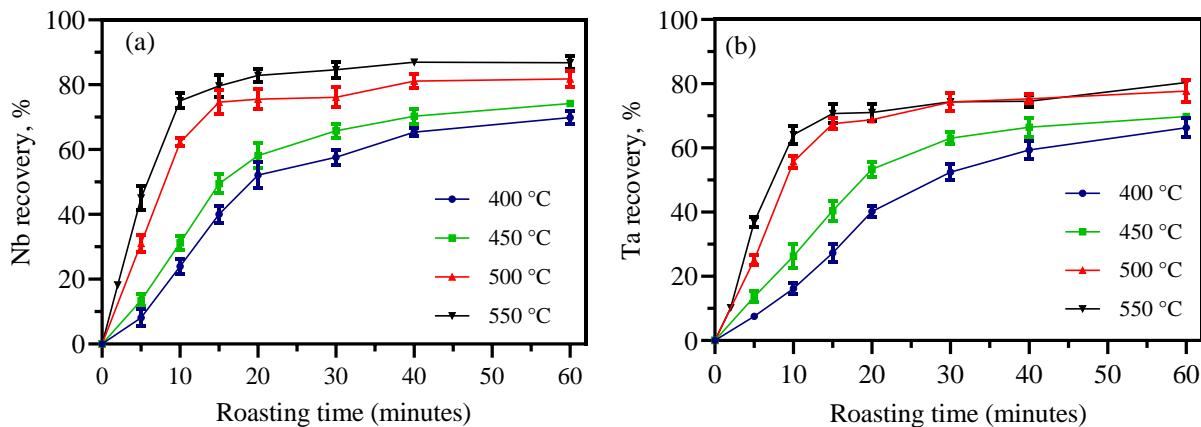


Figure IV. 5. Effet de la température de grillage sur la récupération du Nb (a) et du Ta (b) après lixiviation à l'eau.

Les résultats présentés à la Figure IV.5 indiquent que la température joue un rôle important sur la cinétique de grillage potassique du coltan. Une augmentation de la température de 400 à 550 °C accélère la transformation du Ta et du Nb en composés hydrosolubles, ce qui augmente leur récupération au cours de l'étape de lixiviation aqueuse. Pour une période de réaction de 10 min, environ 72 % du Nb et 66 % du Ta ont été lixivierés lorsque le grillage est effectué à 550 °C, tandis que maximum 25,7% et 18,3% l'ont été à une température de grillage de 400 °C. Ces résultats permettent de mettre en évidence l'effet prononcé de la température sur le grillage potassique du coltan. Ainsi, pour lixivier plus de 80 % de Ta et de Nb, le temps de grillage opéré à 400-450°C doit suffisamment être prolongé au-delà d'une heure.

Il est important de noter que, bien qu'ayant des propriétés similaires, les deux métaux étudiés présentent des comportements différents pendant le grillage alcalin. La récupération du Nb est toujours plus élevée que celle du Ta et ceci a été observé pendant toutes les expériences. Une explication plausible de ce phénomène renvoie à la section IV.1.2.2, où les prévisions thermodynamiques ont suggéré que des réactions indésirables conduisant aux composés insolubles dans l'eau sont beaucoup plus prononcées dans le cas du Ta que dans celui du Nb.

e) Etude cinétique : applications du modèle de cœur rétrécissant aux données générées
Modèles cinétiques

Plusieurs modèles décrivant des réactions solide-fluide ont été proposés pour étudier les mécanismes qui contrôlent la vitesse réactionnelle en métallurgie. Ces modèles sont largement discutés dans la littérature (Levenspiel, 1999; Liddell, 2005; Faraji et al., 2020), et leur application s'est avérée utile dans des études antérieures réalisées sur le grillage des minerais (Tathavadkar et al., 2001; Antony et al., 2006; Liu et al., 2017). En supposant que les particules minérales de coltan ont des formes sphériques, trois modèles (basés sur la théorie du noyau rétrécissant) ont été testés et comparés pour identifier l'étape de contrôle de la vitesse de grillage. Leurs équations descriptives sont les suivantes :

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{k_0 m_s C_A}{\rho_s a r_0} = k_c t \quad (\text{IV.12})$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2m_s D C_A}{\rho_s a r_0^2} = k_d t \quad (\text{IV.13})$$

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k_j t \quad (\text{IV.14}),$$

où α est la fraction lixiviée du métal (Ta ou Nb), k_0 est la constante de réaction, m_s est la masse moléculaire du minéral grillé ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), C_A est la concentration en hydroxyde de potassium ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), D est le coefficient de diffusion, a est le coefficient stœchiométrique, r_0 est le rayon initial de la particule de minéral (m), t est le temps de réaction (minutes), ρ_s est la densité de la particule de minéral ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) et k_c , k_d et k_j sont respectivement les constantes de vitesse apparentes pour les équations IV.12, IV.13 et IV.14. L'équation IV.12 (équation de Spencer et Topley) représente un processus contrôlé chimiquement, tandis que l'équation IV.13 (équation de Ginstling et Brounshtein) représente un processus contrôlé par la diffusion externe. L'équation IV.14 (équation de Jander) représente aussi la diffusion, mais dans ce modèle, la diffusion se produit entre deux surfaces des solides en contact qui créent une couche de produit entre elles.

Dans l'application des modèles cinétiques, seules les données pour lesquelles la cinétique est jugée suffisamment rapide sont prises en compte. Le Tableau IV.3 compare les coefficients de corrélation et les constantes de vitesse de réaction apparentes pour chaque modèle examiné, et ce pour les 3 fractions granulométriques. Les constantes de vitesse correspondent aux pentes de droites d'ajustement des données suivant les trois modèles testés.

Tableau IV. 3. Constantes de vitesse apparentes et coefficients de corrélation des modèles pour les trois fractions granulométriques étudiées.

Elément	granulométrie (μm)	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$	$(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	R^2		
		$k_c (\text{min}^{-1})$	R^2	$k_d (\text{min}^{-1})$			
Nb	(-75+45)	0,0367	0,9988	0,0120	0,8842	0,0092	0,9087
	(-105+75)	0,0202	0,9560	0,0066	0,9486	0,0051	0,9512
	(-150+105)	0,0154	0,9862	0,0038	0,9376	0,0032	0,9538
	(-75+45)	0,0281	0,9905	0,0071	0,8854	0,0058	0,9020
Ta	(-105+75)	0,0158	0,9725	0,0040	0,9490	0,0033	0,9601
	(-150+105)	0,0124	0,9642	0,0026	0,9203	0,0022	0,9273

Du Tableau IV.3, on peut clairement déduire que le modèle décrit par l'équation (IV.12) est le plus approprié dans le cas du grillage du coltan de Numbi. En outre, la Figure IV.6 indique que les données cinétiques de grillage potassique couplé à la lixiviation à l'eau corrèlent bien pour modèle sélectionné ($R^2 > 0,95$). Ce qui signifie que le grillage potassique du coltan de Numbi est gouverné par la réaction chimique, mais est limité par la diffusion.

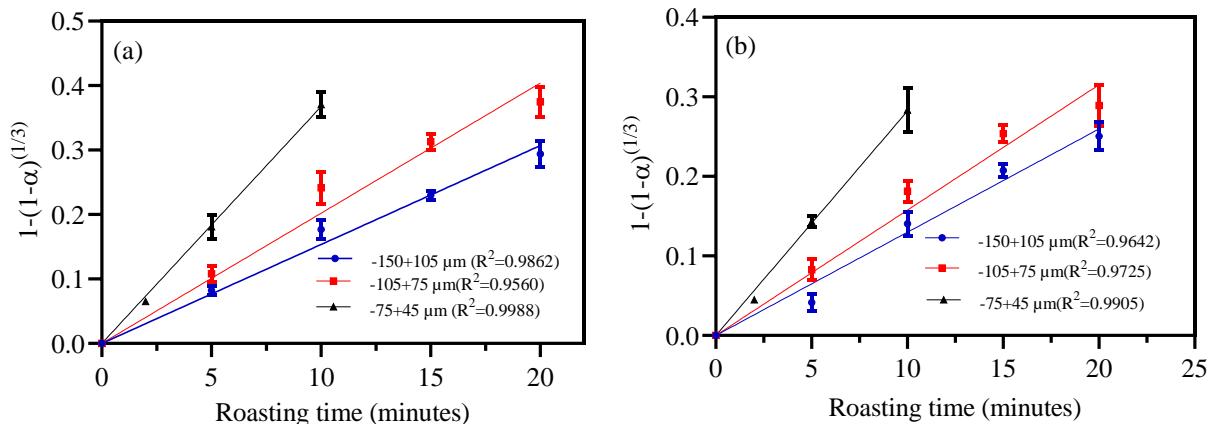


Figure IV. 6. Tracé de $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ en fonction du temps de grillage pour les trois fractions granulométriques, Nb (a), Ta (b).

En général, la constante de vitesse d'un processus contrôlé chimiquement est inversement proportionnelle au rayon initial de la particule de minerai, tandis que pour celui contrôlé par la diffusion, elle est inversement proportionnelle au carré du rayon initial de la particule (Zhou et al., 2005b; Yang et al., 2013; Faraji et al., 2020). En se basant sur les constantes de vitesse apparentes correspondant aux pentes des droites de régression présentées à la Figure IV.6, on peut déduire la Figure IV.7. Elle montre que la constante de

vitesse apparente est en étroite corrélation avec l'inverse du rayon initial²⁰ des particules. Ce fait réaffirme que le grillage potassique du minerai de coltan étudié est contrôlé par une réaction chimique.

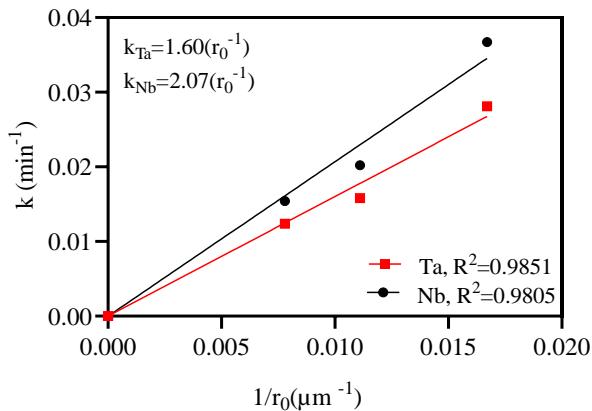


Figure IV. 7. Tracé de la constante de vitesse apparente (k) en fonction de $1/r_0$ pour le Ta et Nb.

Energie d'activation apparente

La dépendance d'un processus chimique vis-à-vis de la température est souvent utilisée pour estimer son énergie d'activation apparente. En général, l'effet de la température est plus prononcé dans le cas où le processus est contrôlé par une réaction chimique que lorsqu'il est régi par la diffusion de réactifs. Comme on peut le voir sur la Figure IV.8, la cinétique est plus rapide pendant les 10 premières minutes à la température de 550 °C, et ralentit lorsque la température est maintenue à 400 °C.

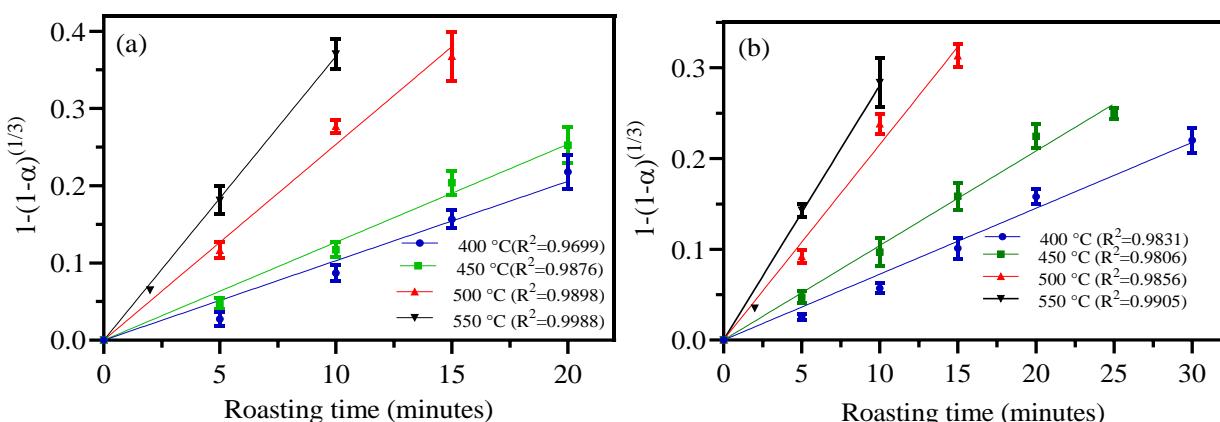


Figure IV. 8. Tracé de $1-(1-\alpha)^{1/3}$ en fonction du temps de grillage à différentes températures (taille des particules : -75 + 45 μm, ratio massique KOH/ore : 3/1).

²⁰ Nous avons considéré que le rayon initial des particules correspond à la moyenne des bornes inférieure et supérieure de la tranche granulométrique. D'autres études utilisent la tranche inférieure pour une bonne linéarité. Dans l'article, la courbe de tendance a été à 80% de confiance, en incluant le point zéro. Dans les trois cas, les coefficients sont acceptables.

Pour un processus contrôlé par une réaction chimique et dépendant de la température, l'énergie d'activation peut facilement être déduite de l'équation d'Arrhenius suivante :

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.16}),$$

où A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation apparente ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), et T est la température (K). La transformation mathématique de l'équation IV.16 donne l'équation IV.17.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{IV.17}).$$

Les constantes de vitesse apparentes (k_c) pour les températures étudiées ont été estimées à partir des pentes des droites de régression illustrées à la Figure IV.8. La relation entre le logarithme de ces constantes de vitesse apparentes et l'inverse de la température est présentée à la Figure IV.9.

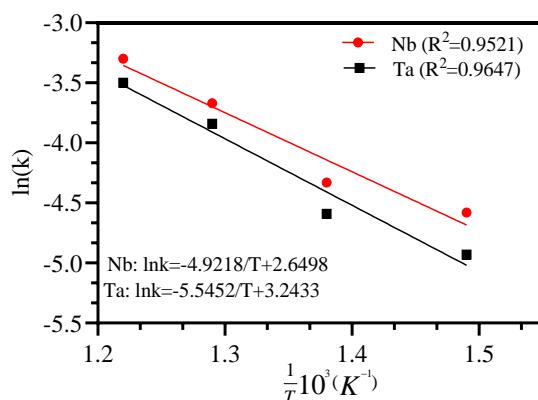


Figure IV. 9. Tracé de $\ln(k)$ en fonction de l'inverse de la température.

L'énergie d'activation peut être calculée comme étant de 40,9 et 46,1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour Nb et Ta, respectivement. La valeur de l'énergie d'activation apparente peut également être utilisée pour prédire le mécanisme qui contrôle la vitesse de la réaction. Pour un processus contrôlé par la diffusion, l'énergie d'activation est généralement inférieure à 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et se situe souvent autour de 21 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, mais est supérieure à 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour un processus contrôlé par une réaction chimique (Levenspiel, 1999; Faraji et al., 2020). Cependant, il a été démontré précédemment que l'énergie d'activation ne permet pas de prédire précisément l'étape de contrôle de la vitesse. Dans notre étude, les énergies d'activation calculées pour le Nb (40,9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et le Ta (46,1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) confirment que le processus de grillage du coltan est contrôlé par une réaction chimique. L'étape de contrôle de la vitesse de conversion du Nb confirme les résultats rapportés par Yang et al. (2013) sur le grillage sodique du mineraï de

Ta-Nb, mais la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans notre cas est inférieure à celle rapportée par les mêmes auteurs. Cette différence pourrait être due aux variations de la minéralogie des minéraux testés et aux conditions opérationnelles envisagées, en particulier la granulométrie, le type d'agent alcalin et son rapport d'addition au minéral.

f. Caractérisation des résidus de lixiviation aqueuse

Le résidu de lixiviation aqueuse a été soumis à une caractérisation DRX et MEB-EDS afin d'identifier les phases porteuses de Ta et Nb restantes. Cependant, le fait que les résidus étaient presque amorphes a causé quelques difficultés lors de la quantification par DRX des phases porteuses de Ta-Nb contenus dans les résidus. Néanmoins, les pics correspondant aux phases de KTaO_3 et KNbO_3 (PDF 38-1470 & PDF 32-0822) ont été identifiés sur les diffractogrammes de la Figure IV.10. Ces deux composés sont connus d'être insolubles dans l'eau et ont été identifiés dans les études antérieures sur le grillage alcalin du Ta et du Nb ([Wang et al., 2009, 2010; Berhe et al., 2018](#)).

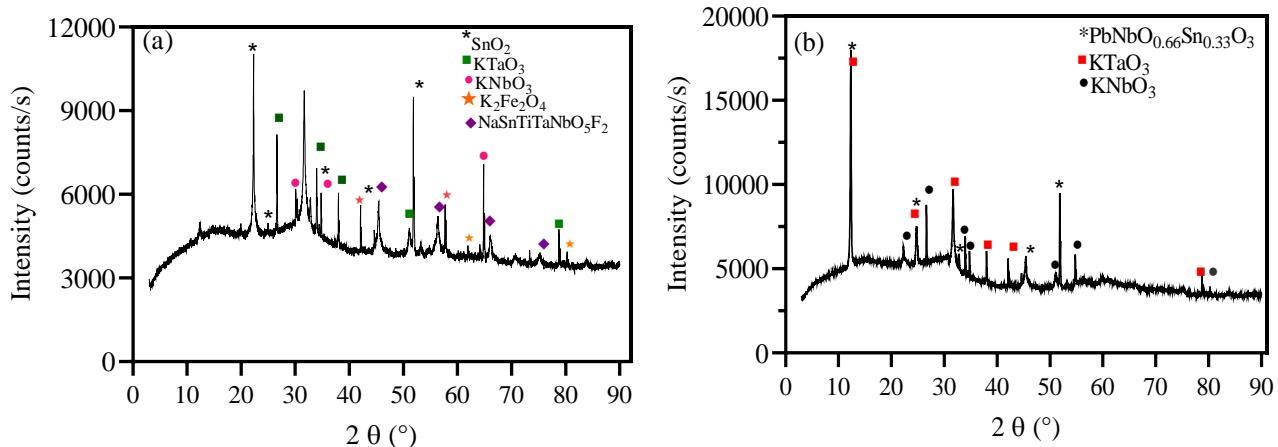


Figure IV. 10. Diffractogrammes XRD du résidu de lixiviation aqueuse : 10 min de grillage (a), 1 h de grillage (b) (ratio massique KOH/ore : 3/1, température de grillage : 550 °C).

La Figure IV.11 illustre l'aspect morphologique caractéristique du résidu obtenu après grillage potassique et lixiviation à l'eau, ainsi que la composition élémentaire des certaines zones capturées. De la Figure IV.11, il peut être observé deux phases principales dans le résidu de lixiviation : une phase contenant du coltan ayant partiellement réagi et une solution solide complexe résultant du grillage. Il peut être vu que la surface des particules de minéral a été enrobée par l'hydroxyde de potassium fondu et qu'une surface poreuse a émergé pendant le grillage. La cartographie EDX indique que certains métaux contenus dans l'échantillon de départ ont formé une solution solide qui est réfractaire à la lixiviation aqueuse. Ces observations sont en accord avec celles rapportées dans des études précédentes ([Escudero-](#)

Castejon et al., 2016; Parirenyatwa et al., 2016) et réalisées sur le grillage alcalin d'un minerai contenant des impuretés telles que la silice, l'alumine et les oxydes de fer.

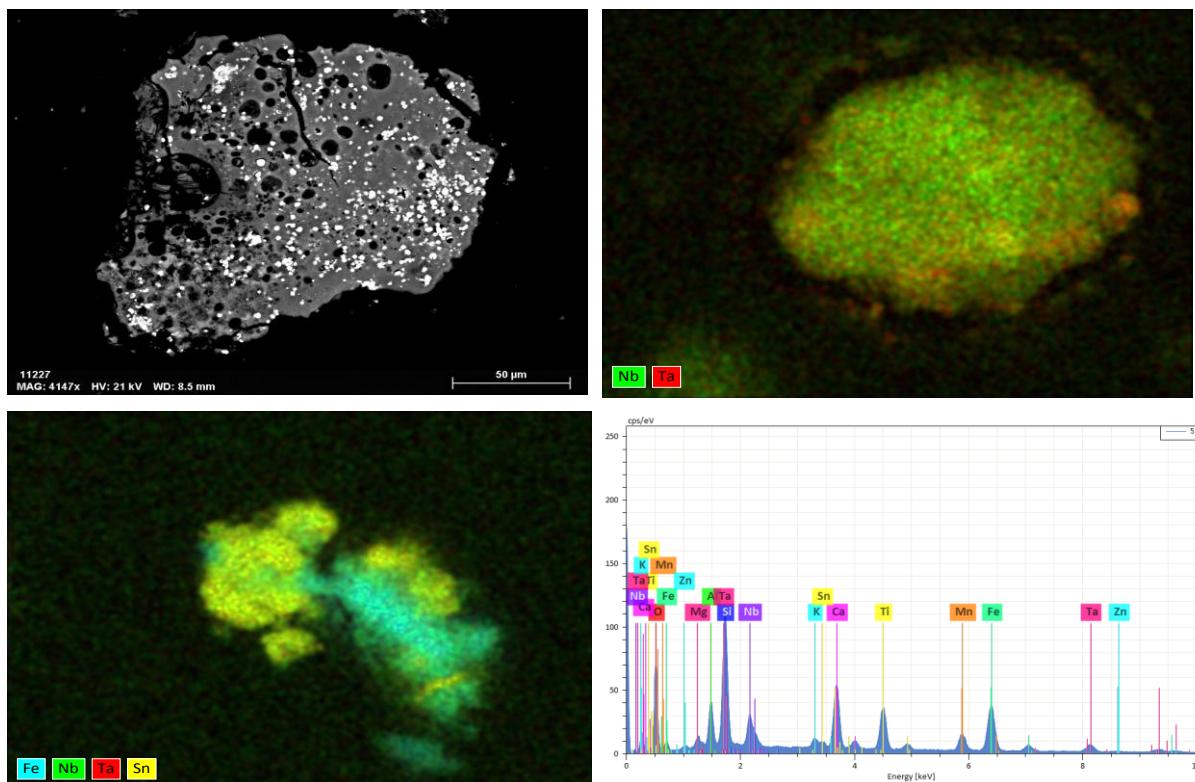


Figure IV. 11. Images MEB du résidu de lixiviation avec cartographie EDS pour le Nb, le Ta et les autres métaux présents dans l'échantillon.

IV.1.3. Conclusion

Les aspects thermodynamiques et cinétiques qui gouvernent le processus de grillage du coltan de Numbi ont été décrit dans cette partie. Les paramètres de grillage pour la conversion du Ta et du Nb en des composés solubles ont été étudiés.

Afin de réduire la consommation du KOH pendant le grillage, une étape de prétraitement basée sur la séparation magnétique à haute intensité a été réalisée. Cette dernière s'est focalisée sur les propriétés magnétiques des minéraux dont la cassiterite et le coltan pour pouvoir les séparer. Il a été observé qu'environ 88% de la cassiterite pouvaient être éliminés du minerai, et un concentré de coltan titrant environ de 19% de Ta et 8,5% de Nb peut être obtenu.

Les essais de grillage ont montré que les paramètres opérationnels tels que le ratio massique KOH-minerai, la taille des particules et la température influencent la formation de composés hydrosolubles de type K_3TaO_4 et K_3NbO_4 . Une tranche granulométrique de -75 + 45 μm , un ratio massique de 3/1, une température de grillage de 550°C, et un temps de

grillage d'une heure ont été nécessaires pour garantir des rendements de lixiviation d'environ 87 % du Nb et 80 % du Ta dans l'eau. Le lixiviat alcalin issu de la filtration titre 4,06g/L Ta et 2,1 g/L. Son pH (légèrement supérieur à 14) a été ajusté à 13 (pour l'extraction par solvant) avec observation immédiate des petites précipitations. L'étude cinétique a suggéré que le grillage du coltan est un processus contrôlé par la réaction chimique. Les énergies d'activation ont été calculées comme étant de 40,9 et 46,1 kJ.mol⁻¹ pour le Nb et le Ta respectivement.

Ces résultats permettent entre autres, de comprendre le mécanisme réactionnel de conversion de Ta et de Nb, ainsi que les réactions qui se déroulent pendant le grillage et pouvant également gêner le processus.

IV. 2. Optimisation des paramètres d'extraction alcaline du Ta et du Nb du coltan de Lulingu : Etude statistique par les méthodes de Taguchi et ANOVA.

Les résultats présentés dans cette section constituent une partie de l'article : « *Efficient extraction of Ta and Nb from a coltan ore through alkaline roasting, water leaching, precipitation, and oxalic acid leaching* ». Shikika A., Zabene F., Muvundja M., Mugumaoderha M.C., Aattach M., Gaydardzhiev, St. Journal of Sustainable Metallurgy 163 (2022). Ils sont retranscrits ici en évitant les redondances, notamment avec la partie expérimentale et l'introduction générale.

IV.2.1. Introduction

Les publications antérieures menées sur les grillages potassiques des minéraux de Ta-Nb de diverses origines ont montré des grandes différences sur les performances métallurgiques. Selon les auteurs (Wang et al., 2009; Berhe et al., 2018), ces différences sont dues aux variétés minéralogiques que possèdent les minéraux de Ta et de Nb, et aux teneurs de Ta et de Nb dans ces minéraux. Des interactions entre le Ta et le Nb ont également été étudiées en utilisant leurs oxydes purs pendant le grillage potassique (Wang et al., 2010). Il est par exemple connu que le Nb se dissout facilement que le Ta en milieu KOH, et que la présence majoritaire et/ou l'absence de l'un par rapport à l'autre affecterait d'une façon donnée les rendements d'extraction.

Les caractérisations chimique et minéralogique des échantillons de Numbi et de Lulingu présentées dans le chapitre III ont clairement indiqué que nos échantillons présentent des grandes différences. Même s'il est vrai que les paramètres d'extraction alcaline du Ta et du Nb aient été définis pour le coltan de Numbi, il est aussi vrai que ceux d'extraction du Ta

et du Nb du coltan de Lulingu devraient être mieux étudiés. Cette étude permettra de mettre en évidence les différences chimiques et minéralogiques des échantillons étudiés sur les rendements de récupérations.

Une meilleure façon de ressortir les paramètres optima d'un procédé métallurgique consiste à utiliser la méthodologie de Taguchi couplée à l'analyse de la variance (ANOVA). Sur base des paramètres étudiés dans la littérature lors du grillage du mineraï de Ta et de Nb, un plan orthogonal est le plus approprié pour étudier l'extraction du Ta et du Nb à partir du coltan de Lulingu.

IV.2.2. Méthodologie de Taguchi et ANOVA

La méthode de Taguchi a été utilisée pour déterminer les combinaisons les plus appropriées des paramètres à optimiser, tout en limitant le nombre d'expériences. La stratégie de prise de décision de l'influence marquée d'un paramètre repose sur le ratio signal/bruit (noté S/N). Plus grande est la valeur de ce ratio, meilleure est la qualité de la réponse ([Bass, 2007](#)). Trois critères de performance de réponse d'un procédé sont souvent utilisés lors de l'analyse du ratio S/N, à savoir la minimisation, la maximisation et la réponse ciblée. Puisque nous visons à optimiser les conditions de grillage alcalin en maximisant le rendement de lixiviation à l'eau du Ta et du Nb, le critère de maximisation a été utilisé. Le ratio S/N correspondant à ce critère est exprimé par la relation :

$$\frac{S}{N} = \log\left(\frac{\sum_i 1/y_{ij}^2}{N_j}\right) \quad (\text{IV.18})$$

L'effet de quatre facteurs contrôlables a été étudié, chacun d'entre eux ayant quatre niveaux de variation (Tableau IV.4). Ces facteurs et leurs niveaux ont été choisis sur base de ceux rapportés dans la littérature sur les études de grillage alcalin des minérais de Ta-Nb ([Wang et al., 2010; Hazek et al., 2019; Shikika et al., 2021](#)), tout en tenant compte des autres impuretés qui peuvent éventuellement consommer du KOH. Les ratios molaires KOH/(Ta,Nb)₂O₅ testés sont 6 ; 10 ; 13,2 ; et 16,8. Ils correspondent respectivement, à 100 %, 167 %, 220 % et 280 % de la quantité stœchiométrique de KOH nécessaire pour convertir la totalité du Ta(V) et du Nb(V) du mineraï en composés solubles dans l'eau.

Tableau IV. 4. Facteurs examinés lors du grillage alcalin et leurs niveaux.

Paramètres (Facteurs)	Niveaux			
	1	2	3	4
Température (°C)	400	450	500	550
Ratio molaire KOH:(Ta,Nb) ₂ O ₅	6	10	13,2	16,8
Temps de grillage (minutes)	30	60	90	120
Fraction granulométrique (μm)	(-212+150)	(-150+105)	(-105+75)	(-75+45)

IV.2.3. Résultats obtenus

IV.2.3.1. Résultats de l'analyse du plan expérimental de Taguchi

Le Tableau IV.5 présente les rendements d'extraction de Ta et Nb après grillage alcalin et lixiviation à l'eau pour les différents essais réalisés en duplicata, suivant le plan expérimental orthogonal L₁₆ (4⁴). Les ratios S/N correspondants à chaque essai, calculés selon l'équation IV.18 sont également présentés.

Tableau IV. 5. Récupérations de Ta et Nb (après grillage et lixiviation à l'eau) et ratios S/N du plan expérimental L₁₆ (4⁴).

N° Exp.	T (°C)	ratio KOH/(Ta,Nb) ₂ O ₅	Temps de grillage (min)	Fraction granulométrique	Récupération (1), %		Récupération (2), %		Moyenne, %		ratio S/N	
					(μm)	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta
1	400	6	30	(-212+150)	54,5	77,9	60,3	73,2	57,4	75,6	35,2	37,6
2	400	10	60	(-150+105)	70,6	87,7	66,1	85,0	68,4	86,4	36,7	38,7
3	400	13,2	90	(-105+75)	66,4	87,3	63,1	87,7	64,8	87,5	36,2	38,8
4	400	16,8	120	(-75+45)	69,2	88,4	64,9	86,1	67,1	87,3	36,5	38,8
5	450	6	60	(-105+75)	76,7	84,8	73,1	87,9	74,9	86,4	37,5	38,7
6	450	10	30	(-75+45)	67,6	86,5	64,7	87,0	66,2	86,8	36,4	38,8
7	450	13,2	120	(-212+150)	85,7	90,7	84,7	88,8	85,2	89,7	38,6	39,1
8	450	16,8	90	(-150+105)	86,0	88,1	87,8	87,8	86,9	87,9	38,8	38,9
9	500	6	90	(-75+45)	58,9	65,0	62,7	69,0	60,8	67,0	35,7	36,5
10	500	10	120	(-105+75)	83,9	88,9	83,7	86,3	83,8	87,6	38,5	38,9
11	500	13,2	30	(-150+105)	82,8	88,4	83,2	85,6	83,0	87,0	38,4	38,8
12	500	16,8	60	(-212+150)	79,4	80,1	75,4	80,0	77,4	80,1	37,8	38,1
13	550	6	120	(-150+105)	75,4	79,6	69,9	76,2	72,7	77,9	37,2	37,8
14	550	10	90	(-212+150)	82,7	83,9	78,5	80,2	80,6	82,1	38,1	38,3
15	550	13,2	60	(-75+45)	76,8	85,1	74,7	83,1	75,8	84,1	37,6	38,5
16	550	16,8	30	(-105+75)	78,7	88,3	80,2	88,3	79,5	88,3	38,0	38,9

Les résultats de l'analyse statistique du plan expérimental de Taguchi sont résumés dans les Tableaux IV.6 et IV.7, pour le Ta et Nb, respectivement. Les ratios S/N associés à chaque niveau des quatre facteurs étudiés sont également donnés.

Tableau IV. 6. Ratio S/N par niveaux des facteurs étudiés, degré d'influence et rang de chaque paramètre-Ta.

Niveaux	Facteurs			
	Température	Ratio molaire KOH/(Ta,Nb) ₂ O ₅	Temps de grillage	fraction Granulométrique
1	36,16	36,39	36,99	37,42
2	37,82	37,42	37,38	37,77
3	37,57	37,70	37,20	37,55
4	37,73	37,77	37,71	36,55
Niveau optimal	(2) 450°C	(4) 16,8	(4) 120 min	(2) -150+105 µm
Degré d'influence (Δ)	1,67	1,38	0,71	1,22
Rang	1	2	4	3

Tableau IV. 7. Ratio S/N par niveaux des facteurs étudiés, degré d'influence et rang de chaque paramètre-Nb.

Niveaux	Facteurs			
	Température	ratio molaire KOH/(Ta,Nb) ₂ O ₅	Temps de grillage	Fraction Granulométrique
1	38,49	37,66	38,51	38,24
2	38,86	38,66	38,50	38,56
3	38,06	38,80	38,13	38,83
4	38,38	38,67	38,64	38,15
Niveau optimal	(2) 450°C	(3) 13,2	(4) 120 min	(3) -105+75 µm
Degré d'influence (Δ)	0,80	1,14	0,51	0,68
Rang	2	1	4	3

Les Tableaux IV.6 et IV.7 montrent sans ambiguïté l'effet des paramètres examinés sur l'extraction alcaline du Ta et du Nb contenus dans le coltan de Lulingu. Du point de vue du rang, la température et le ratio molaire sont les paramètres les plus influents du grillage potassique. Certains paramètres ont montré un niveau d'influence identique sur le grillage alcalin du Ta et du Nb, notamment la température de 450 °C et le temps de grillage 120 min.

Les deux autres paramètres dont le ratio molaire et la fraction granulométrique présentent des niveaux optima différents pour l'extraction du Ta et du Nb. Globalement, les similitudes observées dans les niveaux optimaux des paramètres suggèrent que le grillage alcalin du Ta et du Nb se déroule suivant des mécanismes similaires. Les différences observées pour les deux autres paramètres pourraient être dues à la différence d'affinité de ces deux métaux avec le KOH ([Zhou et al., 2005b](#) ; [Wang et al., 2009](#)). Les Tableaux IV.6 et IV.7 indiquent également que les ratios S/N du Ta sont inférieurs à ceux du Nb pour tous les niveaux des paramètres étudiés. Ceci reflète logiquement le fait que le Ta est plus réfractaire à l'extraction alcaline que le Nb.

Le degré d'influence (Δ) est une métrique qui représente la différence entre la valeur la plus élevée et la valeur la plus faible de la fonction signal/bruit. L'analyse de Taguchi considère le paramètre ayant la plus grande différence comme celui qui a une grande influence sur la réponse du processus ([Nkulu et al., 2013](#)). Par exemple, dans le cas du Ta (Tableau IV.6), les différences Δ sont de 1,67, 1,38, 0,71 et 1,22 respectivement pour la température, le ratio molaire KOH/(Ta,Nb)₂O₅, le temps de grillage et la fraction granulométrique. Ces résultats confirment le fait que la température est le paramètre le plus influent sur le rendement d'extraction alcaline du Ta. En revanche, dans le cas du Nb (Tableau IV.7), les différences Δ sont de 0,80, 1,14, 0,51 et 0,68 pour la température, le ratio molaire, le temps de grillage et les fractions granulométriques, respectivement. Ceci suggère que le ratio molaire KOH/(Ta,Nb)₂O₅ est le paramètre le plus influent sur le rendement d'extraction du Nb.

Le modèle prédictif de Taguchi a fourni des rendements d'extraction de 88,8% Ta et 92,5% Nb dans les conditions optimales retenues du Ta. Ils sont de 86,4% Ta et 96,3% Nb dans celles retenues pour le Nb. Cependant, la différence des rendements de récupération observés au laboratoire pour le Ta et le Nb, et ce, dans les deux conditions optimales ne dépasse pas 3%. Par conséquent, les conditions optimales retenues pour le Nb peuvent être sélectionnées pour l'extraction de deux métaux. Dans ces conditions, environ 87% du Ta et 92% du Nb ont été extraits du minerai de coltan de Lulingu.

IV.2.3.2. Résultats d'analyse de la variance (ANOVA)

Les Tableaux IV.8 et IV.9 donnent respectivement les résultats de l'ANOVA de l'extraction alcaline du Ta et du Nb contenus dans le coltan de Lulingu.

Tableau IV. 8. ANOVA pour l'extraction du Ta.

Facteurs	ddl	S _{eq} SS	MS	F-valeur	p-valeur	Contribution (%)
Température	3	502,65	167,55	6,14	0,029	34,01
Ratio molaire	3	326,44	108,81	3,99	0,071	19,77
Temps de grillage				Rejeté		
Fraction granulométrique	3	244,34	81,45	2,98	0,118	13,13
Résidu	6	163,72	27,29			33,09
Total	15	1237,15				100

$$F(3,6)_{\alpha=0,05} = 4,76$$

Tableau IV. 9. ANOVA pour l'extraction du Nb.

Facteurs	ddl	S _{eq} SS	MS	F-valeur	p-valeur	Contribution (%)
Température	3	108,31	36,10	5,49	0,098	16,22
Ratio molaire	3	276,16	92,05	13,99	0,029	46,97
Temps de grillage	3	44,06	14,69	2,23	0,263	4,45
Fraction granulométrique	3	97,67	32,56	4,95	0,111	14,27
Résidu	3	19,74	6,58			18,09
Total	15	545,93				100

$$F(3,3)_{\alpha=0,05} = 9,28$$

Les résultats ANOVA présentés dans les Tableaux IV.8 et IV.9 confirment ceux obtenus lors de l'analyse du plan orthogonal de Taguchi. Dans la prise de décision, l'analyse de la variance se focalise généralement autour de trois composantes : la valeur F (issue du test de Fischer), la probabilité critique (valeur p) et la contribution (%). Plus la valeur F d'un paramètre est grande, plus son effet sur la réponse du procédé est important (Safarzadeh et al., 2008; Copur et al., 2015). Il pourrait donc être retenu que la température est le paramètre le plus influent sur l'extraction du Ta, et le ratio molaire KOH/(Ta,Nb)₂O₅ est plus influent pour l'extraction du Nb. L'effet marqué de ces paramètres est confirmé davantage puisque leurs valeurs F sont supérieures à celles lues dans les tables de Fisher-Snedecor.

La probabilité critique (p-valeur) indique la probabilité de dépassement du facteur F. Un facteur a un effet significatif sur la réponse si sa probabilité critique est inférieure à 5% (Nkulu et al., 2013). Il peut être observé des Tableaux IV.8 et IV.9 que les paramètres dont la température (dans le cas du Ta) et le ratio molaire (dans le cas du Nb) possèdent des probabilités critiques inférieures à 0,05, ce qui fait d'eux les plus influents. Il peut donc être

retenu que la température est le paramètre le plus influent sur l'extraction alcaline du Ta avec une contribution de 34,01% ; tandis que le ratio molaire est le plus influent de l'extraction du Nb avec une contribution de 46,96%.

IV.2.3.3. Caractérisation des résidus de lixiviation aqueuse

Les images MEB présentées à la Figure IV.12 permettent de visualiser les caractéristiques morphologiques du résidu de lixiviation aqueuse après grillage potassique du coltan de Lulingu à un ratio molaire de 13,2. Les analyses semi-quantitative EDS (%) en poids) de quelques zones capturées de la Figure IV.12 sont données dans le Tableau IV.10.

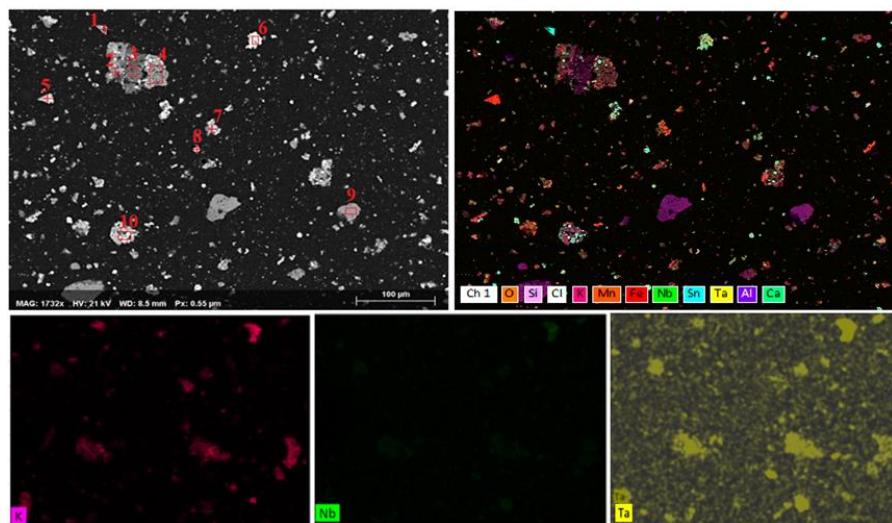


Figure IV. 12. Images MEB et cartographie EDS de Ta, Nb et K du résidu de lixiviation aqueuse (ratio molaire KOH/(Ta,Nb)₂O₅ = 13,2, température de grillage = 450 °C, temps de grillage = 2 h).

Tableau IV. 10. Analyse EDS de quelques zones capturées de la Figure IV.12.

Elément	Spectre (wt. %)			
	1	4	6	8
O	34,8	31,2	39,5	38,2
Mg	-	0,6	0,7	0,8
Na	0,7	-	-	-
Al	2,0	1,0	3,8	3,6
Si	3,9	2,4	5,0	4,8
K	7,8	9,1	10,3	10,9
Ca	0,8	1,1	1,0	1,2
Ti	0,9	6,8	3,5	6,0
Mn	0,6	4,7	4,1	7,3
Fe	26,6	33,9	26,4	14,5
Nb	20,4	1,5	2,5	1,8
Sn	-	2,3	-	4,3
Ta	1,5	5,4	3,2	6,6

Les images SEM de la Figure IV.12 et les données EDS du Tableau IV.10 indiquent que les quantités de Ta et de Nb contenues dans le résidu de lixiviation sont relativement faibles par rapport à celles que contenait le minerai brut. Ceci stipule une réaction presque complète entre les minéraux de coltan et le KOH pendant le grillage, conduisant à des tantalates et des niobiates solubles dans l'eau. Ces observations sont également confirmées par les spectres DRX présentés à la Figure IV.13, où sont mises en évidence des phases de coltan partiellement réagies dans le résidu issu du ratio molaire KOH/(Ta,Nb)₂O₅ de 6, mais n'existant pas dans celui issu d'un ratio molaire de 13,2. Ces observations permettent d'affirmer qu'un excès de KOH de 120% par rapport à la quantité stœchiométrique est nécessaire, si l'on vise une décomposition complète du minerai de coltan de Lulingu. En effet, une grande quantité de KOH favorise la formation d'une phase liquide, qui facilite le processus de conversion alcaline. De plus, un excès de KOH à l'alimentation le rend disponible pour la réaction de grillage.

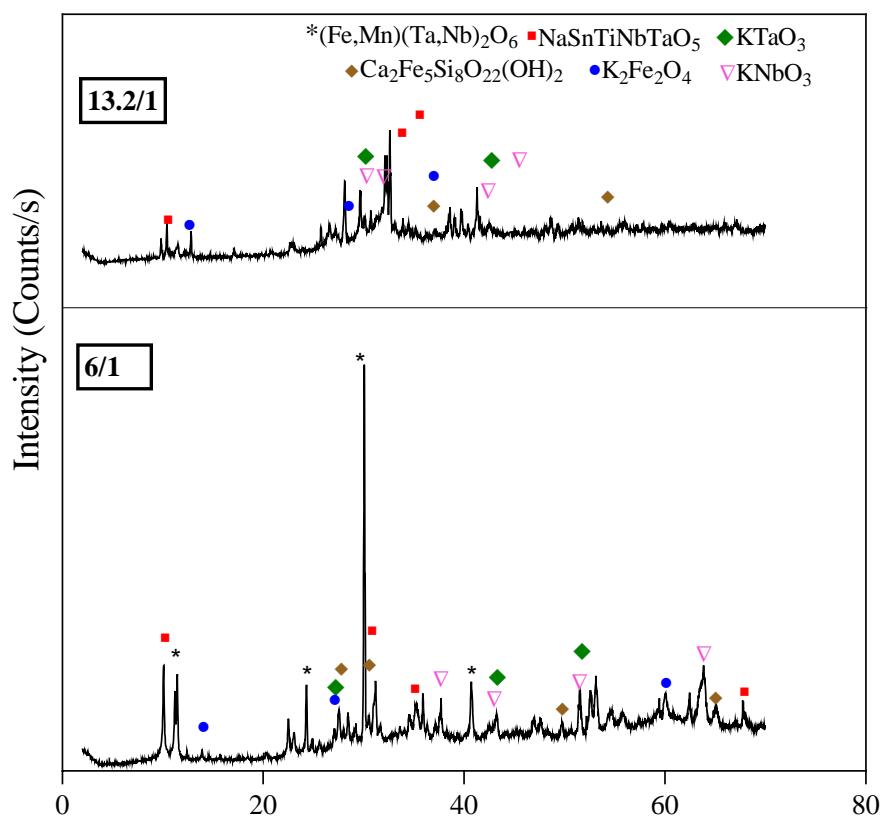


Figure IV. 13. Spectres DRX du résidu de lixiviation à différents ratios molaires KOH/(Ta,Nb)₂O₅ (température de grillage : 450 °C, granulométrie du minerai : - 105 + 75 µm, durée du grillage : 2 h).

On peut également observer sur la Figure IV.13 que la formation d'une phase de solution solide : NaSnTiNbTaO₅ (PDF 25-0875) qui est réfractaire à la lixiviation à l'eau, se produit pendant le grillage. Les principales phases contenant du Ta et du Nb sont des pérovskites dans lesquelles le Ta et le Nb sont présents sous forme d'une phase solide de KTaO₃ et KNbO₃ (PDF 38-1470 & PDF 32-0822). La phase KFeO₂ (PDF 02-0802) a également été identifiée pendant l'analyse du spectre DRX. Une autre phase contenant du Fe et du Si sous la forme de Ca₂Fe₅Si₈O₂₂(OH)₂ (PDF 23-0118) a également été observée dans le résidu.

IV.2.4. Conclusion

Cette étude a démontré la possibilité d'un traitement sans HF du minerai primaire de coltan de Lulingu. L'échantillon du coltan utilisé dans cette étude diffère du premier notamment en termes de minéralogie et surtout des teneurs de Ta et de Nb qui peuvent influencer le processus global de grillage.

Les paramètres de grillage dont la température de 450 °C, le ratio molaire de KOH/(Ta,Nb)₂O₅ de 13,2, la tranche granulométrique de - 105 + 75 µm et le temps de 2 heures ont permis de récupérer 87 % et 92 % de Ta et Nb, respectivement. Un excès du KOH d'environ 120 % est requis pour fluidifier le milieu réactionnel et compenser la quantité consommée par les minéraux de gangue. Les performances métallurgiques observées lors du grillage potassique du coltan de Lulingu diffèrent de ceux de Numbi, ce qui met en évidence la différence évoquée sur les teneurs de Ta et de Nb, ainsi que la minéralogie.

De toute évidence, l'extraction du Ta et du Nb à partir de tous les deux échantillons de coltan sans utiliser l'acide fluorhydrique est possible. Il reste à traiter les lixiviats alcalins pour obtenir les produits finis de haute qualité.

IV.3. Fluoration et lixiviation acide du Ta et du Nb contenus dans le coltan de Lulingu

Les résultats présentés dans cette section sont basés sur le contenu adapté de l'article : « *Extraction of Ta and Nb from a coltan bearing ore by means of ammonium bifluoride fluorination and sulfuric acid leaching* ». Shikika, A.; Zabene, F.; Muvundja, M.; Mugumaoderha, M.C.; Colaux, J.L; Aatach, M.; Gaydardzhiev, St. Minerals 11 (2021) 106751. Ils sont retranscrits ici en évitant des redondances avec la partie expérimentale et l'introduction générale.

IV.3.1. Introduction

La lixiviation du Ta et du Nb est un grand défi au regard des conditions agressives qu'elle nécessite. Les procédés conventionnels de lixiviation des minéraux de Ta-Nb utilisent des milieux à base de HF-H₂SO₄ et des températures comprises entre 80 et 100 °C. Actuellement, la seule possibilité de séparer le Ta et le Nb réside dans les différences que présentent leurs complexes fluorhydriques. Ce qui justifie l'utilisation indispensable de solutions fluorhydriques dans la métallurgie du coltan.

Malgré que les résultats présentés dans le chapitre précédent aient montré le bénéfice du procédé alcalin, il a été jugé nécessaire d'aborder aussi le procédé acide, connu comme le mieux approprié pour la séparation du Ta et du Nb. La particularité de ce procédé par rapport au procédé HF est qu'il utilise le bifluorure d'ammonium (NH₄F.HF) connu comme la forme la moins dangereuse de l'acide fluorhydrique. Le NH₄F.HF attire une attention appréciable comme agent de fluoration pour la lixiviation des métaux de transition et réfractaires. Il s'agit d'un agent de fluoration fort, dont la réactivité est similaire à celle du fluor et/ou de l'acide fluorhydrique (Fedotova, 1973; Kalinnikov et al., 2004; Andreev et al., 2008). À la température ambiante, ce sel est une substance cristalline non volatile et sans danger pour l'environnement (Andreev et al., 2008; Rimkevich et al., 2009, 2011; Demyanova et Zaeva, 2012). Il est relativement moins cher, facilement recyclable à partir de composés gazeux, et son emploi ne nécessite pas d'équipements spéciaux (Agulyanski, 2004).

Des études antérieures (Kabangu et Crouse, 2012; Nete, 2013; Kabangu, 2014; Purcell et al., 2018) ont suggéré de ratios massiques NH₄F.HF/minéral ≥ 10/1 pour fluorer complètement le Ta et le Nb, et les mettre en solution à plus de 90 %. Cependant, la procédure abordée dans ces études entraîne des pertes par volatilisation de HF et de NH₃.

pendant la fluoruration. Ces ratios massiques élevés, ainsi que ces émissions gazeuses constituent un autre problème non résolu de la métallurgie extractive du Ta et du Nb.

Dans cette étude, il est développé une nouvelle technique de lixiviation en sels fondus qui consiste à une fluoruration agitative du Ta et du Nb à des ratios massiques NH₄F.HF/mineraï faibles, suivi de la lixiviation du produit de fluoruration par l'acide sulfurique. Des émissions gazeuses générées pendant la fluoruration sont condensées et recyclées dans le milieu réactionnel, ce qui permet de le fluidifier et d'atténuer la pollution environnementale.

IV.3.2. Résultats et discussions

V.3.2.1. Effet de la granulométrie

L'effet de la granulométrie du coltan sur la récupération du Ta et du Nb a été étudié à une température de 200 °C, en utilisant un ratio massique NH₄F.HF/mineraï de 3/1. Les résultats sont présentés à la Figure IV.14, et indiquent que les rendements de lixiviation du Ta et du Nb augmentent de façon concomitante avec la diminution de la granulométrie du coltan. Cette observation peut s'expliquer par le fait que la diminution de la taille des particules augmente la surface spécifique du mineraï.

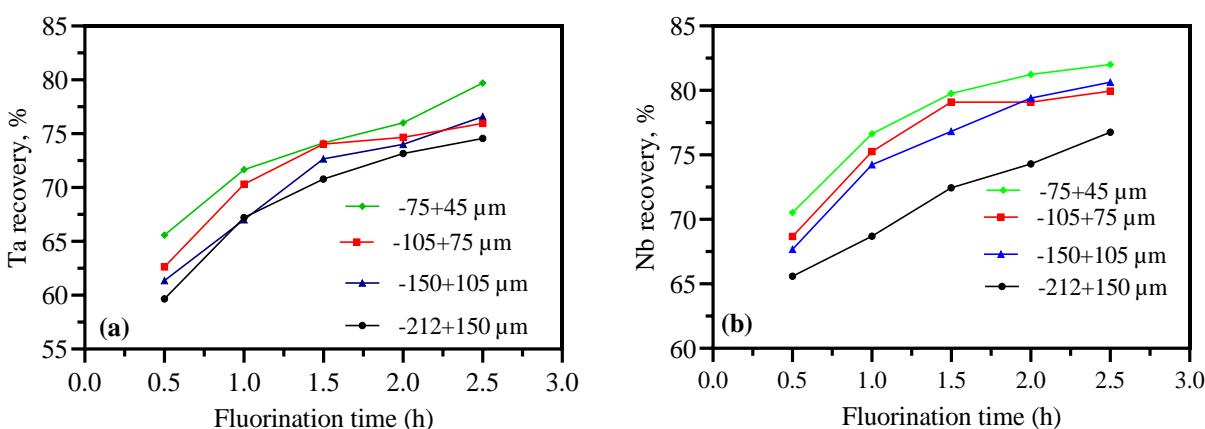


Figure IV. 14. Effet de la granulométrie du coltan sur la récupération du Ta (a) et du Nb (b).

Il ressort de la Figure IV.14 que la granulométrie du mineraï a un effet prononcé sur l'extraction du Ta et Nb. La cinétique de fluoruration est rapide pour les fines particules (-75 + 45 μm). En effet, la fluoruration du Ta et du Nb est un processus de chimisorption, qui dépend fortement des surfaces spécifiques des particules minérales (Yang et al., 2018). Les particules fines ayant des grandes surfaces spécifiques favorisent l'adsorption chimique des ions fluor, ce qui conduit logiquement aux récupérations élevées. Les résultats obtenus montrent

également que le Nb, étant moins réfractaire, se dissout plus facilement que le Ta. En effet, puisque le rayon atomique du Nb (0,69 Å) est plus grand que celui du Ta (0,64 Å), la fluoruration du Nb est plus rapide que celle du Ta (Yang et al., 2018).

Le rendement de dissolution du coltan (exprimé en % de perte de masse du mineraï) est également un critère de performance important lorsque l'on considère un procédé de traitement fluorhydrique. Le rendement de dissolution est généralement supérieure à 90 % lorsque le mineraï est traité avec de l'acide fluorhydrique à des concentrations supérieures à 10 % (Maiorov et al., 2016; Berhe et al., 2018; Masloboeva et al., 2021). Dans le cas du procédé étudié, le rendement de dissolution maximal observé pour la granulométrie de -75+45 µm est d'environ 78 % (Figure IV.15), ce qui correspond à des récupérations de Ta et de Nb d'environ 80 et 82 %, respectivement.

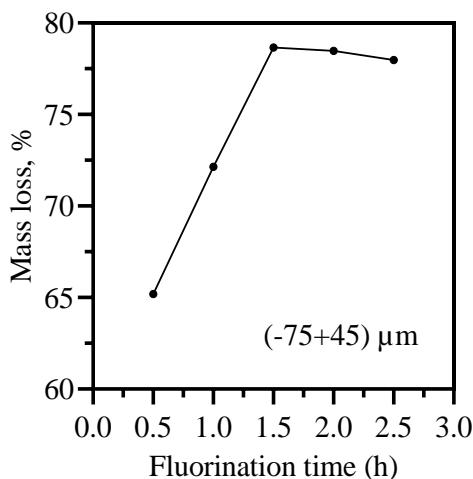


Figure IV. 15. Rendement de dissolution du coltan en fonction du temps de fluoration (ratio massique NH₄F.HF/mineraï : 3/1, température de fluoration : 200°C).

L'analyse PIXE du résidu de lixiviation (Figure IV.16) correspondant au rendement de dissolution du coltan de 78 % a révélé des teneurs relativement élevées de Ta et de Nb. Par exemple, si nous considérons le Fe, Mn, Ta et Nb qui sont les métaux clés du coltan, nous observons que la composition chimique du résidu ne s'éloigne pas de manière significative de celle de l'alimentation. Cette observation indique qu'une portion de mineraï a été faiblement fluorée. Il se peut donc que le milieu réactionnel soit dépourvu des ions fluor, ce qui a conduit à la fluoruration partielle du Ta et du Nb. C'est ainsi qu'il a été décidé d'augmenter le ratio massique NH₄F.HF/mineraï, qui est connu d'être l'un des paramètres clés du processus.

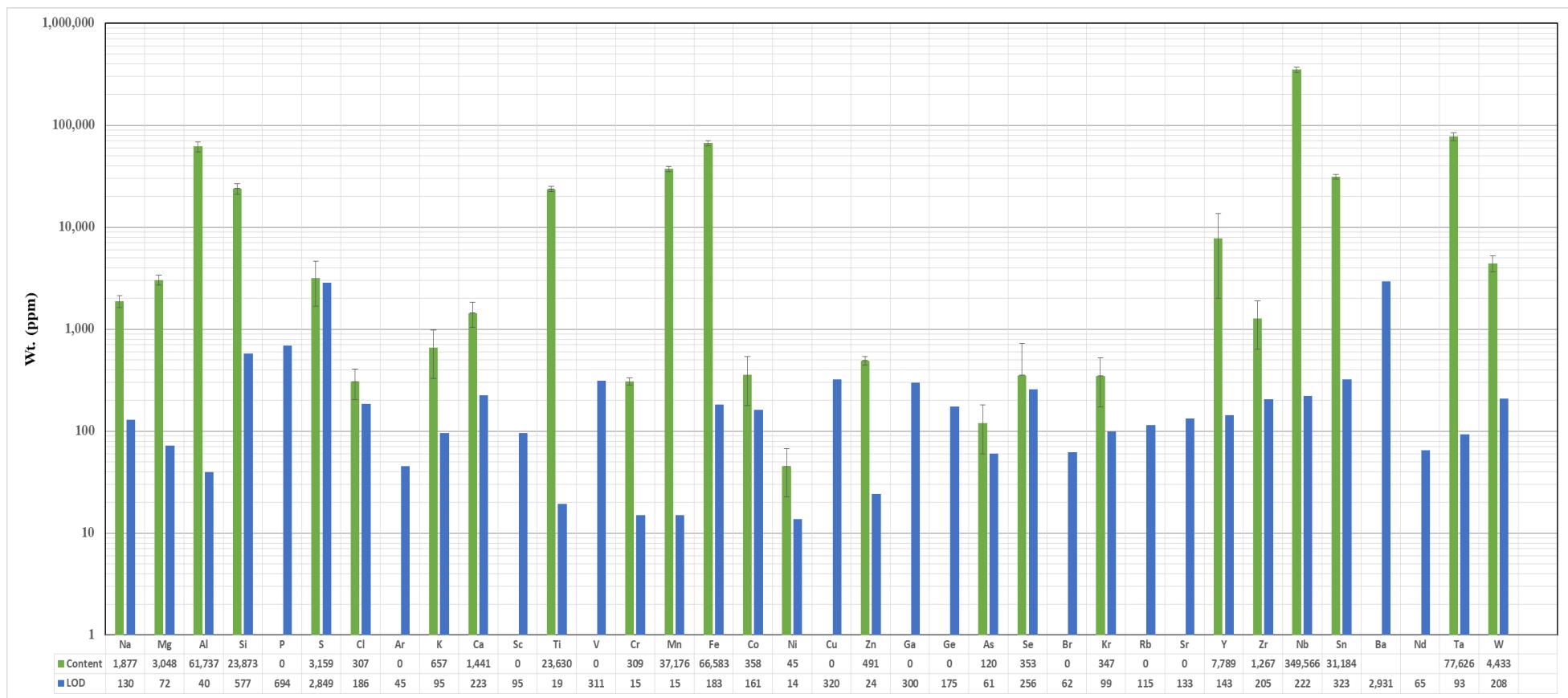


Figure IV. 16. Spectre PIXE du résidu de lixiviation (fraction granulométrique : -75+45 µm, NH₄F.HF : 3/1, température de fluoruration : 200 °C, durée de fluoruration : 2,5 h). Les limites de détection de Ta et de Nb sont faibles et mettent en évidence la robustesse de la technique PIXE.

IV.3.2.2. Effet du ratio massique NH₄F.HF/minerai

L'effet du ratio massique NH₄F.HF/minerai sur le rendement de lixiviation du Ta et du Nb a été étudié à une température de 200 °C, en utilisant la fraction granulométrique de -75+45 µm. Les résultats de cette étude sont présentés à la Figure IV.17.

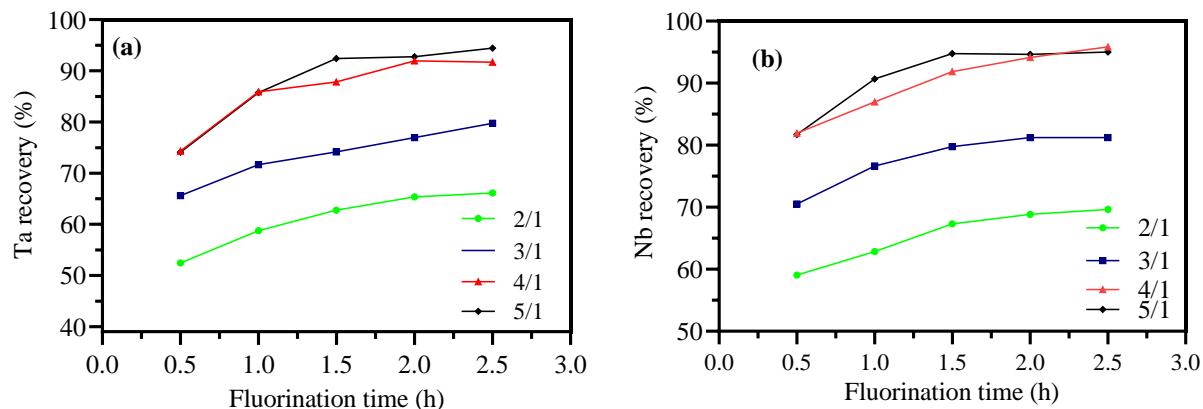


Figure IV. 17. Effet du ratio massique NH₄F.HF/minerai sur la récupération de Ta (a) et de Nb (b).

Les résultats illustrés à la Figure IV.17 confirment davantage que le ratio massique NH₄F.HF/minerai exerce une influence significative sur le degré de récupération du Ta et du Nb. Des études antérieures ont recommandé des ratios massiques de 10/1 (Nete, 2013; Purcell et al., 2018), voire 30/1 (Kabangu and Crouse, 2012) pour garantir des rendements de lixiviation de Ta et de Nb proches de 90 %. Les ratios massiques retenus dans ces études peuvent être justifiés, car la méthode testée impliquait la perte par volatilisation du réactif de fluoration et la dissolution était effectué dans l'eau. Pour instance, Krysenko et al. (2016b, 2016a) ont observé des pertes importantes du bifluorure d'ammonium lors de la fluoration de la loparite et la pérovskite. Les mêmes auteurs proposent que l'ajout de la quantité stoechiométrique du NH₄F.HF soit réalisé à deux stades différents de fluoration pour éviter ses pertes. Dans notre configuration, la majorité des gaz générés n'est pas évacuée, mais recyclée dans le milieu réactionnel. On peut également en déduire que le procédé peut être qualifié d'écologiquement moins nuisible en termes d'émission des gaz fluorés dans l'environnement. Par ailleurs, les lixiviats produits sont de faible pH (2,31-3), donc une faible corrosivité vis-à-vis des solutions à l'acide fluorhydrique.

Il peut être vu que l'augmentation du ratio massique NH₄F.HF/minerai au-delà de 3 a entraîné une augmentation concomitante des récupérations de Ta et Nb. A l'appui de cette observation, le spectre PIXE de la Figure IV.18 illustre des différences marquées par rapport au spectre présenté à la Figure IV.16. Il suggère sans aucun doute que les teneurs en Ta et Nb

dans le résidu sont bien inférieures à celles du minerai d'alimentation et du résidu obtenu avec un ratio massique NH₄F.HF/minerai de 3/1. Cependant, à des ratios massiques NH₄F.HF/minerai de 4/1 et 5/1, et une durée de fluoruration de 2,5 h, l'augmentation des récupérations de Ta et Nb est moins évidente et ne dépasse pas 3 % sur une base comparative. Néanmoins, le ratio massique de 5/1 a pu être retenu comme optimal puisqu'il a permis de récupérer environ de 94 % Ta et 95 % Nb.

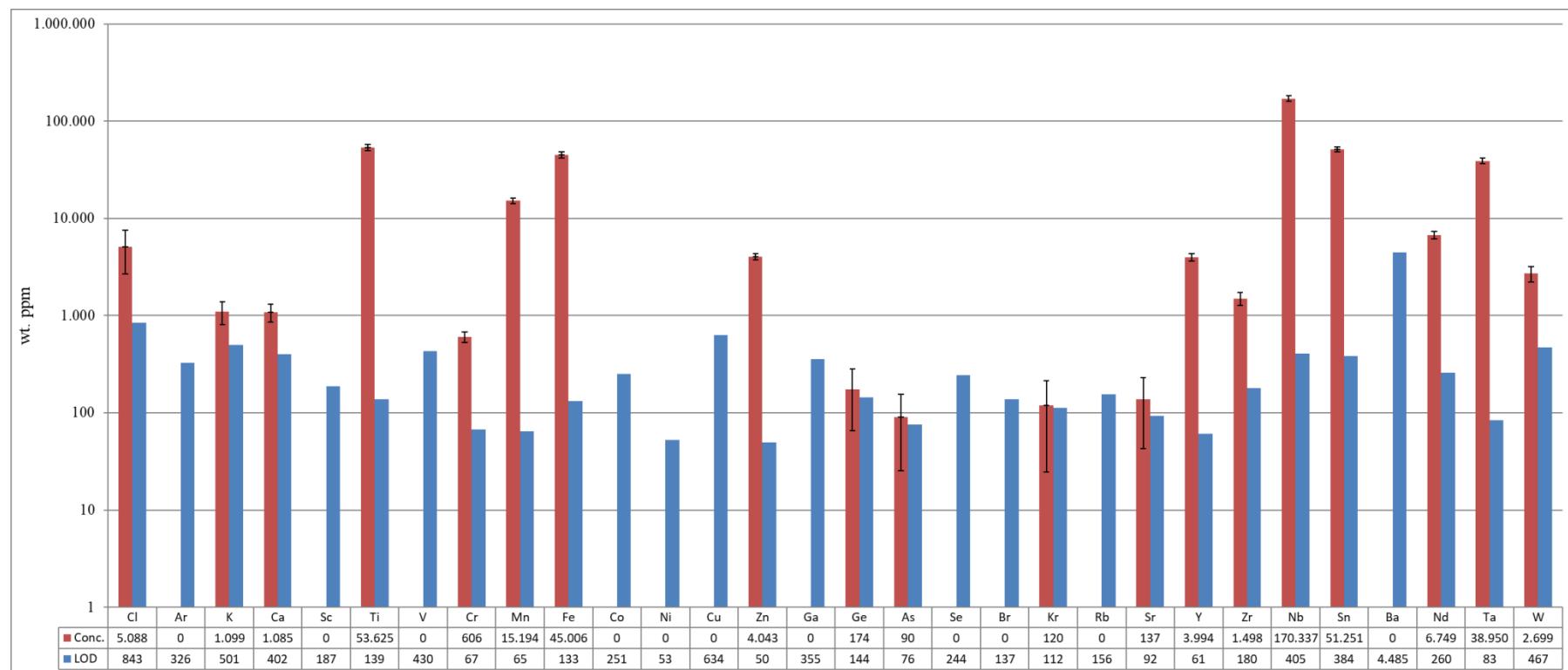


Figure IV. 18. Spectre PIXE du résidu de lixiviation (granulométrie : -75+45 µm, NH₄HF₂/minéral : 5/1, température de fluoruration : 200°C, durée de fluoruration : 2,5 heures).

IV.3.2.3. Effet de la température de fluoruration

L'effet de la température de fluoruration a été étudié dans l'intervalle compris entre 130 et 200 °C. La température de 130 °C a été choisie comme point de départ car elle est légèrement supérieure au point de fusion du bifluorure d'ammonium²¹. Le ratio massique NH₄F.HF/mineraï a été maintenu à 5/1 et la fraction granulométrique de -75+45 µm a été utilisée. Les résultats de cette série sont donnés à la Figure IV.19.

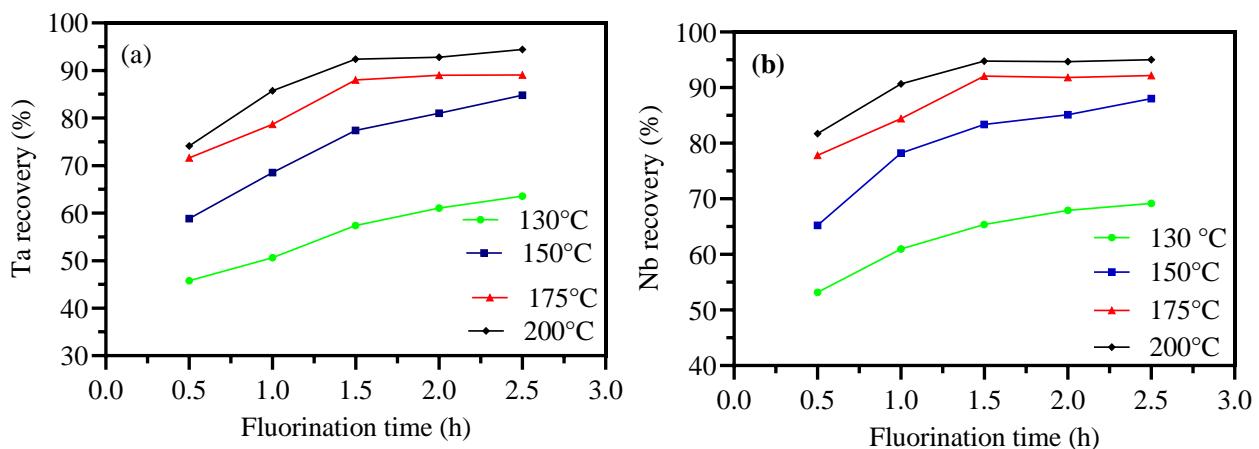


Figure IV. 19. Effet de la température de fluoruration sur la récupération du Ta (a) et du Nb (b) en fonction du temps de fluoration.

De la Figure IV.19, il peut être observé que les rendements de récupération de deux métaux augmentent de manière significative lorsque la température de fluoruration est située au-dessus de 130 °C. Pour une durée de fluoruration de 2,5 heures, environ 85 % de Ta et 88 % de Nb ont été récupérés à la température de fluoruration de 150 °C, tandis que seulement 64 % de Ta et 69 % de Nb l'ont été à 130 °C. Cette différence marquée peut être expliquée par la différence des constantes cinétiques, qui est un facteur déterminant pour le rendement d'extraction, et ce, pour chaque température étudiée. Logiquement, une température de fluoruration de 200 °C permet d'obtenir des rendements élevés de Ta et de Nb.

Globalement, les résultats de la Figure IV.19 montrent que la cinétique de la fluoruration du Ta et du Nb dépend fortement de la température, car la fluoruration des oxydes de Ta et Nb est un processus endothermique ([Agulyanski, 2004](#)). Il est évident que la fluoruration du Ta et du Nb peut avoir lieu à des faibles températures, à condition d'utiliser de l'acide fluorhydrique comme agent de fluoruration. Cependant, dans le cas d'agents de fluoruration alternatifs tels que le fluorure d'ammonium ou le bifluorure d'ammonium, des températures plus élevées sont nécessaires pour réaliser la fluoruration ([Agulyanski, 2004](#)). De ce qui précède, les conditions

²¹ D'après le fournisseur VWR, la température de fusion du bifluorure d'ammonium est de 127°C.

optimales de fluoruration peuvent être retenues comme suit : la granulométrie de -75+45 µm, le ratio massique NH₄F.HF/mineraï de 5/1, la température de fluoruration de 200 °C, et la durée de fluoruration de 2,5 h. Ces conditions garantissent des récupérations de Ta et Nb de l'ordre de 94-95%. Le lixiviat résultant a une composition chimique présentée dans le Tableau IV.11, en tenant compte des éléments majeurs.

Tableau IV. 11. Composition chimique du lixiviat issu de la fluoruration et de la lixiviation à l'acide sulfurique.

Elément	Ta	Nb	Fe	Mn	Si	Ti
Conc. (g/L) *	2,01	9,74	1,68	1,05	0,37	0,22

*estimée en fonction des teneurs du mineraï de départ et de celles du résidu (sur base des analyses PIXE).

Industriellement, il est préférable de produire des lixiviats riches en Ta et en Nb pour des étapes ultérieures d'extraction par solvant. En effet, l'inconvénient qu'a une solution moins concentrée en Ta ou Nb est la génération des grandes quantités d'eaux usées. Ces dernières devraient être traitées avant leur évacuation, ce qui imposerait des couts additionnels au procédé. Nonobstant ce fait, il est possible d'augmenter le ratio solide (produit de fluoruration) /liquide (volume du lixiviant), pour espérer produire des lixiviats riches en Ta et en Nb. Mais cela affecterait d'une façon comme d'une autre les rendements de récupérations de ces deux métaux. Nous tenterons tout de même de produire une phase aqueuse riche pour le besoin d'extraction par solvant. Par ailleurs, les eaux usées générées après extraction par solvant peuvent être recyclés à l'étape de lixiviation du produit de fluoruration, avec ajustement de l'acidité. Ceci permettra de créer une boucle, et de diminuer ainsi la génération des eaux usées contenant du fluor.

Outre les paramètres étudiés, l'agitation et le reflux des gaz à base de HF générés pendant la fluoruration jouent un rôle important dans l'extraction de Ta et Nb. L'agitation, quoique faible (300 rpm) assure un contact optimal entre le NH₄F.HF fondu et les particules de mineraï. Ce contact améliore la cinétique, minimise la consommation de NH₄F.HF, et maximise le rendement de récupération de Ta et de Nb à des ratios massiques NH₄F.HF/mineraï relativement faibles. En outre, le reflux des gaz générés pendant la fluoruration permet de fluidifier le milieu réactionnel, car celui-ci tend vers une phase amorphe. Dans ces conditions, le NH₄F.HF réagit de manière similaire à l'HF, ce qui peut expliquer les degrés de récupération élevés du Ta et du Nb.

Le schéma de la Figure IV.20. résume la procédure et les étapes décrites dans cette étude.

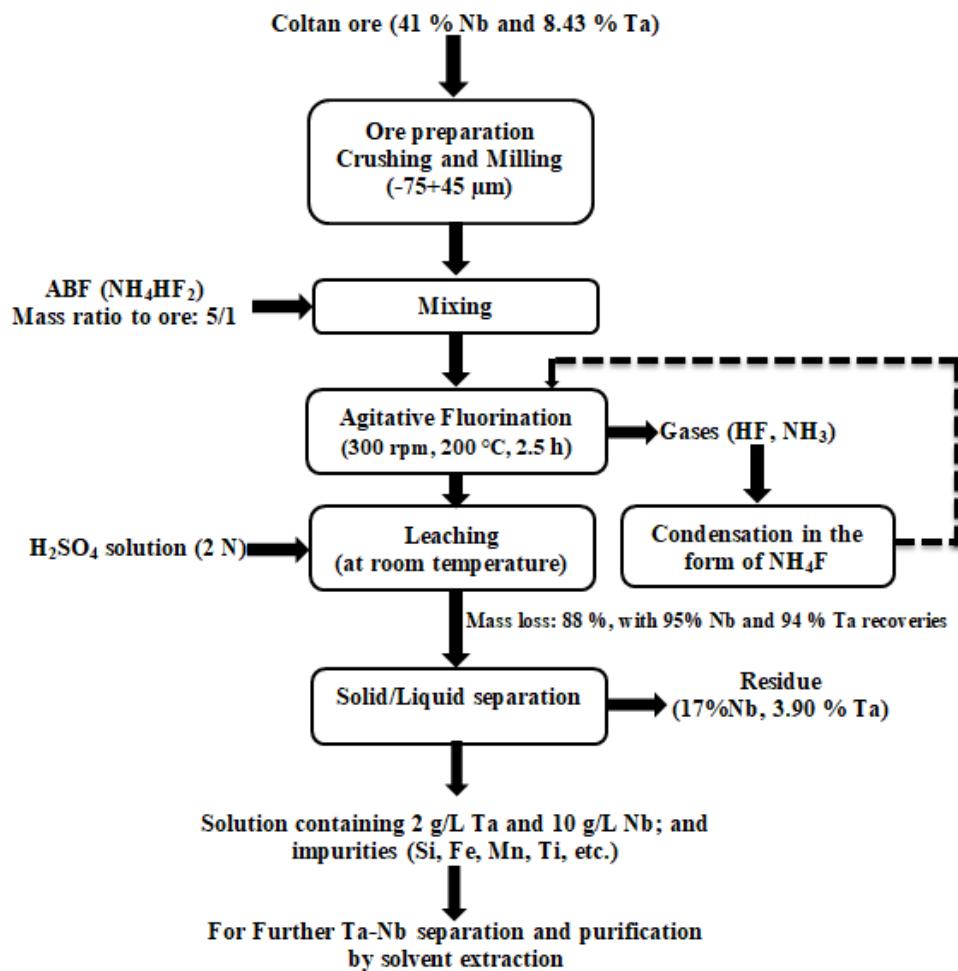


Figure IV. 20. Flowsheet résumant le procédé de fluoration et de lixiviation acide sulfurique du minerai de coltan de Lulingu.

IV.3.2.4. Caractérisation des résidus de lixiviation

Afin de comprendre le mécanisme de conversions des phases au cours de la fluoration du coltan par le NH₄F.HF et la lixiviation acide, les résidus de lixiviation des tests pour lesquels les ratios massiques NH₄.FHF/minerai et la température ont été influents, ont été analysés par DRX. La Figure IV.21 compare les diffractogrammes DRX des résidus issus de la fluoration à des ratios massiques de 3/1 et 5/1 avec celui du minerai brut de coltan.

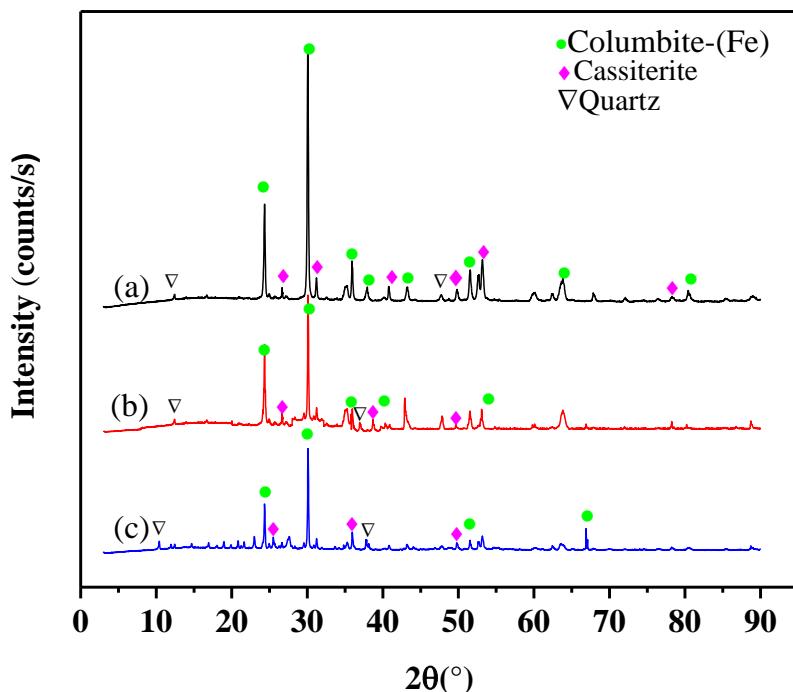
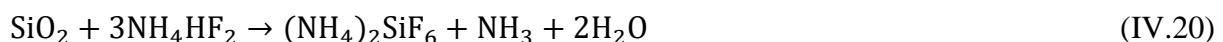
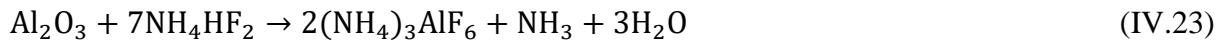
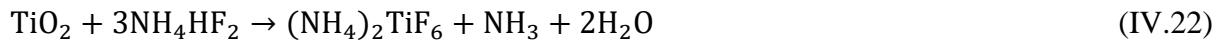


Figure IV. 21. Diffractogrammes du mineraï brut de coltan de Lulingu (a) et des résidus de fluoruration ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2,5 h) et de lixiviation acide, ratios $\text{NH}_4\text{F.HF}/\text{mineraï} : 3/1$ (b), 5/1 (c).

Les diffractogrammes DRX de la Figure IV.21 indiquent qu'il n'y a pas formation de nouvelles phases cristallines dans les résidus de lixiviation. Il peut également être vu qu'après la fluoruration et la lixiviation acide, les hauteurs de pics caractéristiques du minéral de coltan ont diminué de manière significative. Cela suggère que les particules minérales ont été significativement attaquées pendant la fluoruration au $\text{NH}_4\text{F.HF}$ fondu. En d'autres termes, les minéraux ont été transformés, mais une partie de la phase minérale est restée intacte. Les diminutions des hauteurs des pics sont plus prononcées dans le cas où la fluoruration était effectuée à un rapport massique de 5/1 que de 3/1, ce qui explique la récupération élevée de Ta et Nb au ratio 5/1.

La Figure IV.21 montre aussi que lorsque le rapport massique $\text{NH}_4\text{FHF}/\text{mineraï}$ augmente de 3/1 à 5/1, les pics correspondant au quartz (gangue) disparaissent presque complètement. Ceci est dû à la solubilité des composés formés par la réaction entre le bifluorure d'ammonium et la silice (équation V.3). Cela est également valable pour les autres impuretés accompagnant le mineraï, car les sels fluoro-ammonium d'étain, de titane, d'aluminium, de fer, etc. (équations IV.20-23) sont très solubles dans les milieux aqueux ou d'acide sulfurique (Krysenko et al., 2016a).





Les diffractogrammes DRX des résidus de lixiviation issus des essais à différentes températures de fluoration sont comparés à la Figure IV.22.

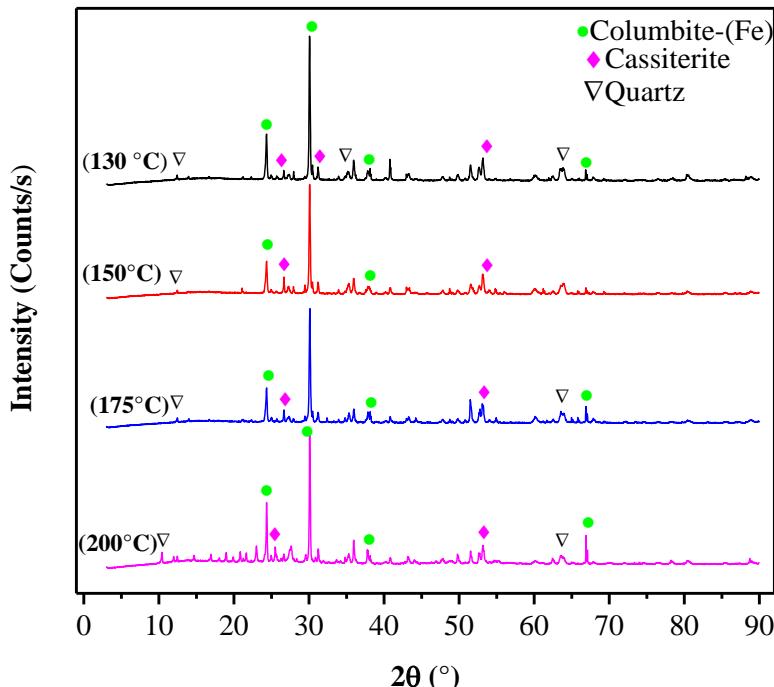


Figure IV. 22. Diffractogrammes des résidus de lixiviation après fluoration à différentes températures ; ratio massique $\text{NH}_4\text{FHF}/\text{mineraï}$: 5/1, durée de fluoration : 2,5 h.

Les diffractogrammes de la Figure IV.22 montrent que l'augmentation de la température de fluoration entraîne la diminution des hauteurs des pics de diffraction des minéraux de coltan. Cela provoque une réactivité accrue du mineraï de coltan, ce qui entraîne une lixiviation acide plus efficace du Ta et du Nb. Le diffractogramme du résidu issu de la température de fluoration de 130 °C présente des pics de diffraction similaires à ceux du mineraï brut. Cette observation explique d'une part, la récupération relativement faible de Ta et de Nb observée à cette température ; et d'autre part, confirme que la fluoration à base du NH_4FHF est un processus endothermique, qui est favorisé par l'augmentation de la température de fluoration.

IV.3.3. Conclusion

Le procédé développé dans cette étude est une sérieuse alternative au procédé HF pour traiter les minéraux de coltan, et obtenir des performances métallurgiques proches de celles d'un procédé HF. Dans ce procédé, le HF a été remplacé par sa forme la moins dangereuse et moins corrosive qui est le bifluorure d'ammonium. La fluoruration du minerai réalisée dans les températures modérées (200°C, dans un réacteur à reflux) permet de récupérer plus de 90 % de Ta et de Nb.

L'étude de l'effet des paramètres de fluoruration a montré que la température influence fortement la récupération du Ta et du Nb. La réaction de fluoruration du Ta et du Nb par le bifluorure d'ammonium a alors été identifiée comme un processus endothermique favorisé par l'augmentation de la température. Les lixiviat fluorhydriques obtenus peuvent être traités comme dans le procédé HF pour la séparation du Ta et du Nb. Ils présentent en plus l'avantage d'avoir une faible acidité offrant ainsi la possibilité d'une extraction par solvant sélective du Ta avant celle du Nb.

VI.4. Fluoruration du coltan de Numbi

IV.4.1. Introduction

Dans cette section, le procédé de fluoruration couplé à la lixiviation est appliqué au coltan de Numbi pour lixivier le Ta et le Nb. La particularité ici est que l'effet de la concentration d'acide sulfurique est étudié pour comprendre son rôle dans la lixiviation du produit de fluoruration. Il sera également étudié l'effet du ratio lixiviat acide/produit de fluoruration sur la lixiviation du Ta et du Nb, de manière à obtenir un lixiviat riche en ces deux métaux.

IV.4.2. Résultats et discussion

IV.4.2.1. Tests de fluoruration et lixiviation acide

Les tests de fluoruration ont été effectués suivant les conditions opératoires résumées dans le Tableau IV.12 et les résultats sont donnés dans le Tableau IV.13.

Tableau IV. 12. Conditions opératoires utilisées pour la fluoruration du coltan de Numbi.

N° Test	Granulométrie (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Ratio massique mineraï/NH ₄ F.HF
1	-106+75	150	1/2
2	-106+75	180	1/5
3	-106+75	200	1/6
4	-75+45	150	1/5
5	-75+45	180	1/6
6	-75+45	200	1/2
7	-45	150	1/6
8	-45	180	1/2
9	-45	200	1/5

Tableau IV. 13. Rendements d'extraction des métaux du coltan pour les 9 tests du Tableau IV.13.

N° Test	Rendement d'extraction (%)					
	Fe	Mn	Ta	Nb	Si	Sn
1	51,56	45,34	27,94	39,11	39,52	39,52
2	93,57	93,55	86,95	93,01	90,34	80,10
3	93,22	93,20	91,96	92,59	92,32	83,36
4	66,38	61,53	68,66	51,70	2,58	36,04
5	86,05	87,67	78,02	85,86	74,82	59,00
6	71,13	70,25	59,16	68,65	66,16	47,05
7	67,66	64,75	53,30	60,60	69,67	40,94
8	69,79	65,87	60,02	62,70	72,51	38,49
9	96,33	96,30	96,06	96,02	94,64	85,68

L'examen des résultats du Tableau IV.13 indique que le Ta et le Nb peuvent être lixivierés à plus de 95 % lorsque le ratio massique NH₄FHF est fixé à environ 5/1 et la fluoruration agitative est réalisée à la température de 200°C. Il s'observe que les métaux clés du coltan, à savoir le Fe, Mn, Ta et Nb ont des rendements d'extraction presque similaires pour tous les tests réalisés. Cette similarité met en évidence le degré de décomposition du coltan par le bifluorure d'ammonium. En effet, les complexes fluorhydriques qui en découlent présentent une grande solubilité dans les solutions acides. Cependant, les rendements de dissolution élevés de Fe observés au neuvième test ne concordent pas avec ceux obtenus par [Kabangu et Crouse \(2012\)](#), qui était moins de 20% lorsque la fluoruration est réalisée à 250 °C. Ceci est probablement dû à la différence de la technique de fluoruration, qui était de la fluoruration non agitative, et surtout à la lixiviation aqueuse du produit issu de la fluoruration.

Les rendements de lixiviation des impuretés courant du minerai de coltan, entre autres, le Si et Sn présentent aussi des rendements de lixiviation élevés après fluoruration. Il se dégage logiquement que la lixiviation du coltan par un lixiviant à base du fluor n'est pas sélective, car il n'est pas possible de mettre en solution le Ta et le Nb sans que les autres impuretés ne soient entraînées.

Afin de dégager l'effet des différents paramètres de fluoruration sur l'extraction du Ta et Nb, nous nous sommes focalisés sur les moyennes marginales de rendement d'extraction, en analysant statistiquement les données du Tableau IV.13 (pour le Ta et le Nb) suivant un plan orthogonal de Taguchi L₉(3³). La Figure IV.23 permet de visualiser l'effet de ces différents paramètres sur l'extraction du Ta et du Nb.

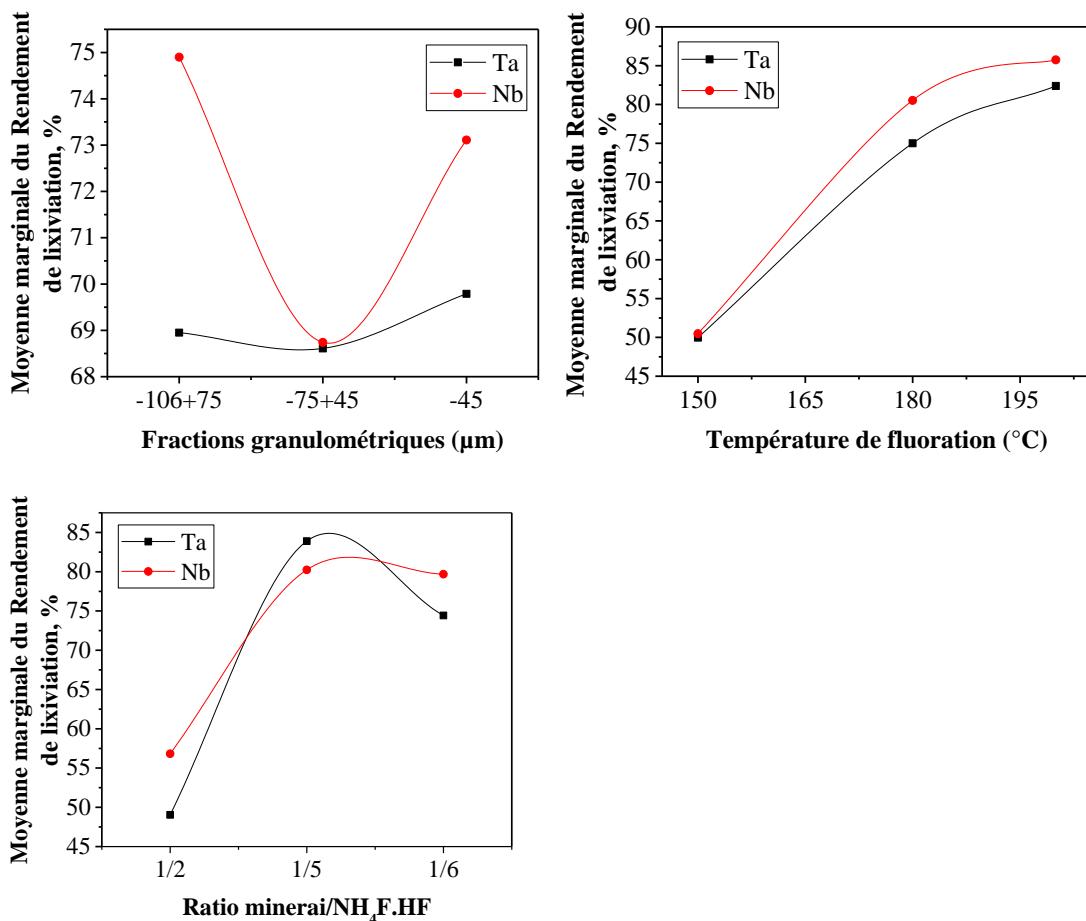


Figure IV. 23. Effet des paramètres de fluoruration (fractions granulométriques, ratio massique NH₄F.HF/minéral, températures) sur les moyennes marginales d'extraction du Ta et du Nb.

La Figure IV.23 indique que les paramètres les plus significatifs de fluoruration sont la température et le ratio massique NH₄F.HF/minéral. L'effet marqué de ces paramètres a été également mis en évidence lors du traitement du minerai de Lulingu. Par ailleurs, l'effet de la granulométrie est moins marqué par rapport aux autres paramètres, nous pouvons donc retenir

qu'un mineraï de taille granulométrique inférieure à 106 µm se prête mieux à la fluoruration. Il ressort de la même figure que la paramétrisation robuste qui donne un optimum de lixiviation du Ta et du Nb correspond à la température de 200°C, et au ratio massique 5/1.

Les diffractogrammes DRX des résidus issus de la lixiviation acide du produit de fluoruration pour les trois températures étudiées sont présentés à la Figure IV.24, avec des phases majeures (la cassiterite et le coltan). Il y est observé que les longueurs des pics de la phase du coltan diminuent avec l'augmentation de la température de fluoruration. Nous pouvons donc retenir la température de 200 °C comme optimale pour une fluoruration quasi-complète du mineraï de coltan de Numbi.

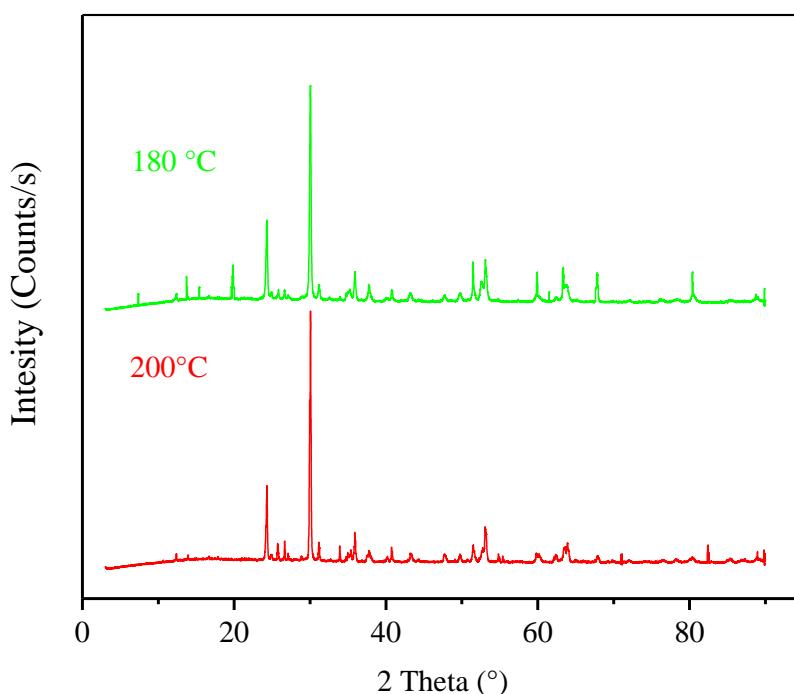


Figure IV. 24. Diffractogrammes DRX des résidus issus de lixiviation acide du produit de fluoruration du coltan de Numbi à différentes températures.

IV.4.2.2. Effet de la concentration d'acide sulfurique

L'effet de la concentration d'acide sur la lixiviation du produit de fluoruration a été étudié dans les conditions de fluoruration suivantes : température de fluoruration 200°C, ratio NH₄F.HF/mineraï de 5/1 et une granulométrie de -75+45 µm. L'effet de la concentration a été étudié dans l'intervalle de 0-2N ; et sous deux périodes différentes, 30 et 60 minutes. Les résultats de cette étude sont présentés aux Figures IV.25 (a et b).

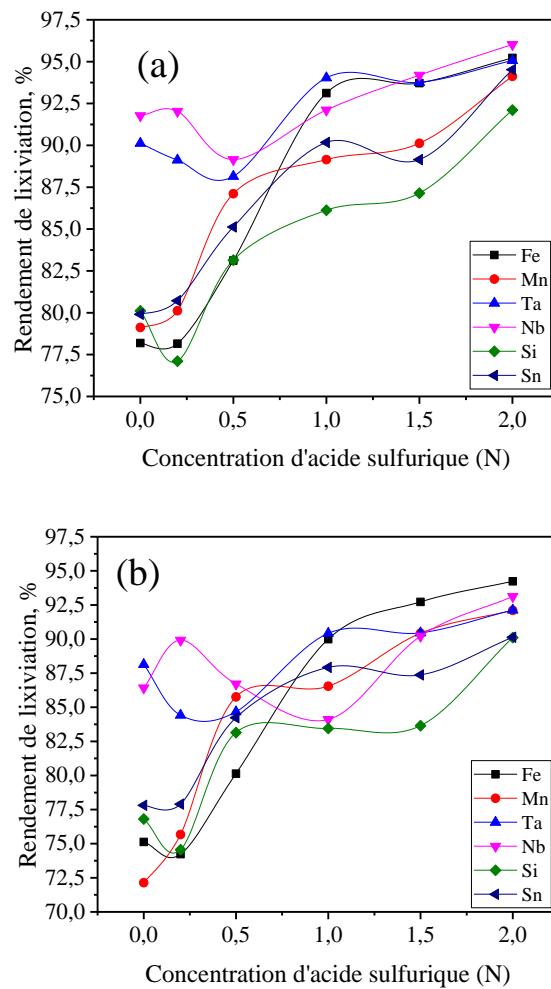


Figure IV. 25. Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la lixiviation du produit de fluoruration
(a) temps de lixiviation de 60 minutes, et (b) temps de lixiviation de 30 minutes.

Les résultats de la Figure IV.25a montrent clairement l'effet de la concentration d'acide sulfurique sur la dissolution des métaux. Lorsque la concentration d'acide est de 0 N (lixiviation aqueuse), les rendements de dissolution de Ta et de Nb sont respectivement 90,1 % et 91,8%. A cette même concentration, les rendements de dissolution du Fe, Mn, Si et Sn sont respectivement de 78,2%, 79,12 %, 80,11% et 79,91 %. Une légère augmentation de solubilisation de ces métaux s'observe lorsque la concentration d'acide passe à 0,5N. A partir d'une concentration d'acide sulfurique de 1N, les augmentations relatives de dissolution de Ta et de Nb sont faibles, et inférieures à 3%. De 0 à 2 N, l'on observe une augmentation nette de la solubilisation des tous les métaux.

Nous pouvons donc retenir que l'acide sulfurique possède deux effets lors de la lixiviation du produit de fluoruration. Le premier est qu'en son absence (concentration de 0N), la solubilisation des toutes les impuretés métalliques est limitée à moins de 80 %, mais les solubilisations du Ta et du Nb sont respectivement de 90,1 et 91,8%. Le second est que sa

présence favorise la dissolution des métaux cibles (Ta, Nb) avec des optima de 95,1% de Ta et 96% de Nb à la concentration de 1,5 N. Ce phénomène traduit le fait que la présence de l'acide sulfurique permet de générer *in situ* de l'acide fluorhydrique lors de la réaction avec les ions fluor présents dans le milieu réactionnel. Ainsi, deux processus ont lieu pendant la lixiviation du produit de fluoration : la solubilisation des complexes fluorhydriques formés pendant la fluoration, et la lixiviation de la partie non convertie du minerai par l'HF généré *in-situ*.

Afin de vérifier que le deuxième processus susmentionné a lieu, nous avons diminué le temps de lixiviation à 30 minutes, et les résultats peuvent être vu à la Figure IV.26b. Il peut être observé qu'à 30 minutes de lixiviation, 92,1% de Ta et 93,9 % de Nb sont dissous alors que 95,1% de Ta et 96% de Nb le sont à un temps de dissolution d'une heure, et une concentration d'acide de 2N. Quoique l'écart entre les rendements dans les deux cas soit d'environ 3%, les résultats montrent toutefois que la lixiviation de la partie non convertie pendant la fluoration a lieu à ce stade. Cependant ce processus est lent, suite à la faible concentration du HF généré.

L'intérêt devrait donc être misé sur les récupérations de Ta et de Nb sans s'inquiéter de celles du Fe, Mn, etc. En d'autres termes, les conditions liés à la concentration d'acide sulfurique de 1,5-2 N devraient être utilisées.

IV.4.3. Conclusion

Cette étude a montré que la lixiviation du produit de fluoration par l'acide sulfurique est utile pour générer *in situ* l'acide fluorhydrique. Ce dernier, quoique de faible concentration est produit par réaction entre l'acide sulfurique et le HF de reflux (ou le fluor libre) présents dans le mélange réactionnel.

La particularité de cette étude réside en ce que l'effet de la concentration d'acide fluorhydrique et du volume du lixiviant ont été mis en évidence. Cette étude suggère l'utilisation de l'acide sulfurique de concentration comprises entre 1,5-2 N pour lixivier le produit de fluoration.

Chapitre V :

Purification et séparation du tantalum et du niobium

Ce chapitre présente les résultats de traitement des solutions alcalines et fluorhydriques pour la séparation du Ta et du Nb. Compte tenu du temps, le traitement a principalement concerné les lixiviats issus du coltan de Lulingu. Un traitement visant à produire un mixte d'oxydes de Ta et de Nb à partir des lixiviats alcalins de Numbi a également été envisagé. Cependant, faute d'analyses complètes et du temps, les résultats ne sont pas présentés.

La première section présente les résultats de traitement des lixiviats alcalins de Lulingu. Compte tenu de l'alcalinité élevée des lixiviats alcalins générés, et de la nécessité d'obtenir des oxydes séparés de Ta et de Nb de haute pureté, nous avons investigué une nouvelle voie qui consiste à la conversion des ions hexaniobate et hexatantalate alcalins en des ions oxalates de Nb et de Ta. La procédure a consisté en la précipitation quasi-totale de Ta et de Nb, suivi de la lixiviation par l'acide oxalique. La précipitation du Ta et du Nb à l'hydroxyde de calcium a été préférée au détriment des autres méthodes de précipitations (neutralisation, carbonate de guanidine) pour diverses raisons. D'une part, le faible coût de l'hydroxyde de calcium et la possibilité de le régénérer pour traiter les effluents acides, d'autre part, la méthode de neutralisation entraîne la formation des sulfates de potassium insolubles qui gênent le procédé. Le lixiviat oxalique, contenant le Ta et le Nb a été ensuite traité par extraction par solvant pour purifier les métaux et éventuellement séparer le Ta et le Nb.

La deuxième section aborde quant à elle la séparation et la purification du Ta et du Nb à partir des lixiviats à base de $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$. L'extraction sélective du Ta et du Nb a été réalisée en utilisant des extractants usuels tels que le MIBK, l'OCL, l'Aliquat® 336. Ces extractants sont moins étudiés pour séparer le Ta et le Nb à partir des lixiviats examinés dans cette thèse. Par ailleurs, l'intérêt a été beaucoup accordé à l'Aliquat® 336 qui est très peu étudié dans la littérature pour extraire le Ta et le Nb. La particularité de cette étude réside en ce qu'elle démontre l'extraction sélective du Ta et du Nb par Aliquat® 336 à partir des solutions de faible acidité ($\text{pH}:2-3$), ainsi que l'obtention des oxydes de haute pureté. Ces derniers ont été caractérisés par les techniques DRX et MEB pour évaluer l'efficience du procédé.

V.1. Traitement des lixiviats alcalins et séparation du Ta et du Nb

V.1.1. Production des lixiviats oxaliques à partir des lixiviats alcalins

Les résultats présentés dans cette section constituent une deuxième partie de l'article : « *Efficient extraction of Ta and Nb from a coltan ore through alkaline roasting, water leaching, precipitation, and oxalic acid leaching* ». Shikika A.; Zabene F., Muvundja M.; Mugumaoderha M.C.; Aattach M., Gaydardzhiev, St. Journal of Sustainable Metallurgy 163 (2022). Ils sont retracrits ici, en évitant les redondances.

V.1.1.1. Résultats de précipitation du Ta et Nb à partir des lixiviats alcalins

Les résultats de précipitation de Ta et Nb à partir des lixiviats alcalins sont donnés à la Figure V.1. Une précipitation presque complète de Ta (99,91%), Nb (99,95%), Fe (99,96%), et Mn (>99,99%) a été obtenue à un ratio molaire Ca/(Ta+Nb) de 1,2 (mol/mol). A ce même ratio molaire, le rendement de précipitation de Si est d'environ 82%.

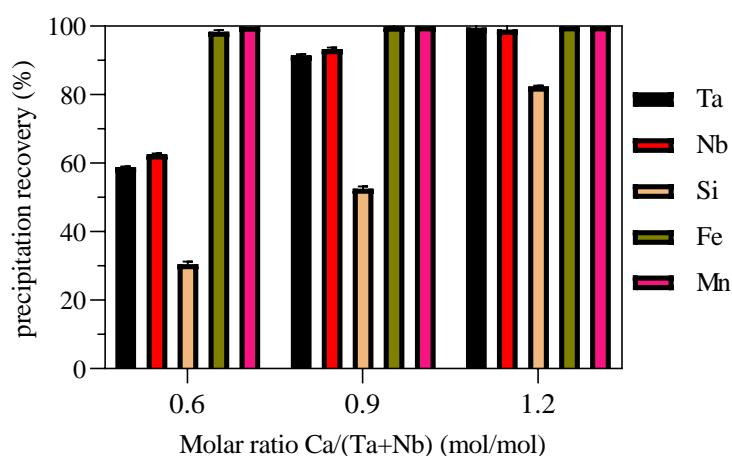


Figure V. 1. Effet du ratio molaire Ca/(Ta + Nb) sur la précipitation des principaux métaux présents dans les lixiviats alcalins.

Les résultats de la Figure V.1. montrent que pour une précipitation complète de Ta et de Nb, une quantité suffisante d'agent précipitant doit être utilisée. Pour cette raison, il a été décidé de retenir le ratio molaire Ca/(Ta + Nb) de 1,2 (mol/mol) comme optimal. Cela se motive par le fait que l'étape de précipitation est intermédiaire et devrait être optimisée au plus haut degré possible pour récupérer le maximum de Ta et de Nb à lixivier par l'acide oxalique. Le rapport molaire optimal Ca/(Ta + Nb) obtenu dans cette étude est plus élevé que celui suggéré par Deblonde et al. (2016b) qui proposent des ratios molaires compris entre 0,4 et 0,75 (mol/mol) pour précipiter quantitativement le Ta et le Nb à partir d'un lixiviat alcalin.

Cette différence est due aux caractéristiques des lixiviats alcalins testés, en particulier le pH, les concentrations des métaux d'intérêt, ainsi que celles des impuretés. En effet, les ions hexaniobate et hexatantalate, $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ ($M = Nb, Ta ; 0 \leq x \leq 3$), peuvent libérer un, deux, ou trois protons ou demeurer non protonés dans la gamme de pH de 10 à 14 (Deblonde et al., 2015). La stabilité de ces complexes dépend donc du pH de la solution, ceci peut par conséquent influencer leur précipitation. En outre, les lixiviats alcalins utilisés par Deblonde et al. (2016b) étaient des solutions synthétiques sans impuretés courantes telles que le Fe, Si, Mn, Ti, etc., ce qui n'est pas le cas dans la présente étude.

La teneur moyenne en Nb et Ta dans le précipité généré²² est d'environ 26,4% et 6,9% respectivement. La teneur en Nb paraît faible comparée à celle rapportée par Deblonde et al. (2016b) qui était d'environ 40%, malgré que nos lixiviats soient plus titrées. En effet, le lixiviat utilisé par ces auteurs a été synthétique, et ne comportait aucune autre impureté, en opposition à celui utilisé dans cette thèse qui contient une multitude d'impuretés aux teneurs diverses. Les résultats montrent ainsi qu'il n'est pas possible de précipiter sélectivement le Ta et le Nb sans précipiter les impuretés qui les accompagnent. Néanmoins, leurs teneurs sont relativement faibles ((%) 1,42 Fe, 12,47 K, 0,37 Mn, 1,16 Si) comparées à celles du minerai brut. De toute évidence, la qualité d'un matériau destiné à la lixiviation impacte sur les concentrations des métaux pour l'étape ultérieure qui est généralement l'extraction par solvant.

Le mécanisme de précipitation des ions hexaniobate ou hexatantalate par le calcium est moins connu. Talerico et al. (2004) ont indiqué que la présence de calcium dans un électrolyte alcalin diminue la solubilité du Nb(V) dans des conditions de cémentation. Sur base des analyses DRX, les auteurs sont parvenus à montrer qu'une phase solide $CaNb_4O_{11.8} \cdot H_2O$ est formée lors de la précipitation des ions hexaniobate par les ions calcium. Deblonde et al. (2016b) ont utilisé l'analyse thermogravimétrique (TGA-MS) et la spectroscopie Raman, et ont montré que la précipitation de Nb(V) par le Ca(II) conduit à la formation de niobate de calcium amorphe de type $K_zCa_y(H_xNb_6O_{19}) \cdot nH_2O$. Aucune étude n'a encore été menée sur l'identification des phases formées lors de la précipitation du Ta par le Ca, mais des composés similaires à ceux de Nb sont attendus au regard des similarités de ces métaux.

²² Les précipités ont été séchés à l'air libre pour les tests de lixiviation oxalique. Le Ta et le Nb ne se dissolvent dans l'acide oxalique que lorsqu'ils sont sous forme des oxydes hydratés. Plus ils sont fortement hydratés, mieux est leur lixiviation.

Dans la présente étude, les analyses DRX et MEB-EDS ont été réalisées pour identifier les phases du précipité. Cependant, l'identification des phases par DRX (Annexe D) n'a pas été concluant en raison de la nature complètement amorphe des précipités. Les images MEB-EDS illustrées à Figure V.2 permettent de visualiser la morphologie des précipités. Les données semi-quantitatives d'analyse élémentaire EDS de quelques zones capturées de la Figure V.2 sont reprises dans le Tableau V.1. Elles permettent d'avoir des idées sur les phases de Ta-Nb formées lors de la précipitation.

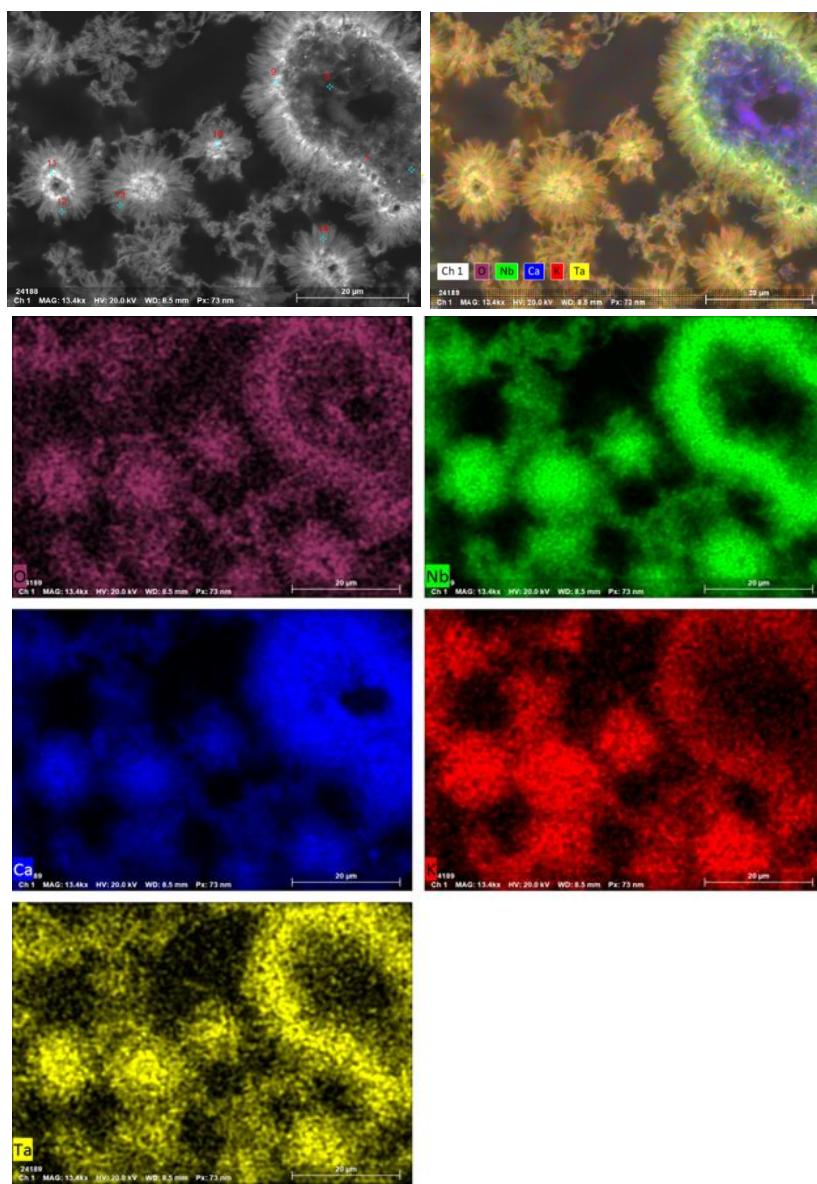
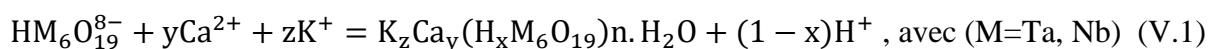


Figure V. 2. Images MEB et cartographie EDS du précipité de Ta-Nb par le Ca(OH)₂.

Tableau V. 1. Analyse EDS des zones capturées de la Figure V.2.

Elément	Spectrum							
	7	8	9	10	11	12	13	14
O	31,20	39,82	31,08	32,21	30,83	36,16	34,57	33,92
Ca	24,53	31,49	16,66	13,80	14,11	13,09	13,15	13,32
Fe	-	0,35	1,18	1,00	1,18	0,87	1,34	1,17
K	0,18	-	0,61	2,00	2,57	3,17	3,25	3,24
Mn	-	0,33	0,44	0,37	0,36	0,27	0,38	0,44
Nb	34,31	19,40	39,12	39,22	39,71	34,79	35,53	36,41
Si	1,25	1,56	0,29	0,39	-	1,32	1,31	1,15
Ta	7,83	6,39	9,62	10,25	9,85	9,59	9,58	9,58
Ti	0,70	0,65	0,99	0,76	1,40	0,75	0,88	0,77

Les images MEB de la Figure V.2 montrent que les précipités forment des agglomérates composés de petites particules, et le Ta-Nb se présente sous la forme d'une phase de K-Ca-Ta-Nb. Cette dernière est visible sous forme d'une phase grise claire et grise foncée. La différence de couleur des phases est liée à la variation dans leur composition élémentaire. L'analyse EDS (Tableau V.1) indique en outre la présence de Nb et de Ta sous forme de niobate et de tantalate de calcium, de formule empirique $K_zCa_y(H_xM_6O_{19})n \cdot H_2O + (1-x)H^+$, avec ($M=Ta, Nb$) (V.1). En ce qui concerne le Nb, la phase observée est proche de celle identifiée par Deblonde et al. (2016b). Par conséquent, la réaction suivante peut être proposée pour la précipitation du Ta et du Nb :

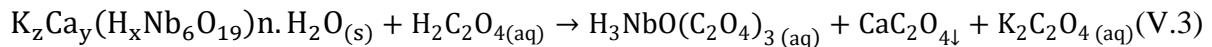


V.1.1.2. Résultats de lixiviation oxalique du Ta et Nb contenus dans les précipités

a) Effet de la concentration d'acide oxalique

Le but de la lixiviation à l'acide oxalique était de mettre le Ta et le Nb en solution, tel que montré par les réactions V.2 et V.3 (non équilibrées). L'effet de la concentration d'acide oxalique sur la récupération du Ta et du Nb a été étudié dans l'intervalle compris entre 0,32 et 0,63 M. Cet intervalle d'acidité a été choisi de façon à conserver le pH dans les plages de stabilité requises pour les complexes $[NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$ et $[TaO(C_2O_4)_3]^{3-}$, qui sont, respectivement 0,5-3 et 0,4-5,5 (Jehng and Wachs, 1991; Zhu and Cheng, 2011). Les autres paramètres de lixiviation ont été maintenus constants comme suit : température-70 °C, temps-1 h et ratio S/L-50 g/L.





Les résultats sont présentés à la Figure V.3. et indiquent que des récupérations de Ta et Nb d'environ 86 et 92% peuvent être obtenues lorsque la concentration d'acide oxalique est de 0,63 M. Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration de l'acide oxalique entraîne une augmentation de la quantité d'ions oxalate disponibles pour réagir avec le Ta et le Nb, et former les complexes stables. Il peut également être observé que l'acide oxalique a deux effets simultanés : il augmente la récupération de Nb et Ta et limite la lixiviation de Ca et Si à moins de 18%. Le lixiviat obtenu dans ces conditions ($pH=1,02$) a la composition chimique moyenne suivante : 11,23 g/L (Nb), 2,58 g/L (Ta), 0,630 g/L (Ca), 0,596 g/L (Fe), 0,007 g/L (Si) et 0,104 g/L (Mn).

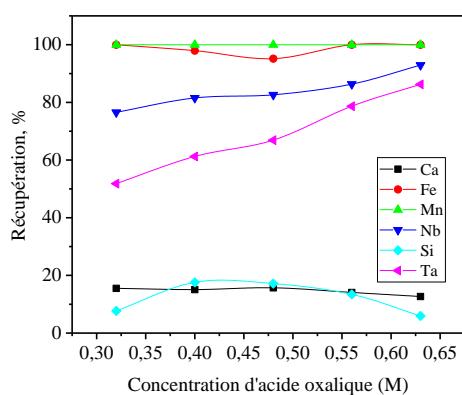


Figure V. 3. Effet de la concentration d'acide oxalique sur la récupération par lixiviation.

Le diffractogramme DRX du résidu de lixiviation oxalique à la concentration de 0,63 M est donné à la Figure V.4. De nouveaux pics différents de ceux du précipité (voir annexe D) apparaissent, suggérant des changements importants dans la structure cristalline. Ces changements significatifs sont généralement dus à la formation de sels amorphes des oxalates CaC_2O_4 (PDF 20-0233), connu d'être insolubles (Ihli et al., 2015). Une autre fraction présente dans le résidu concerne le silicium qui est généralement insoluble dans les solutions acides.

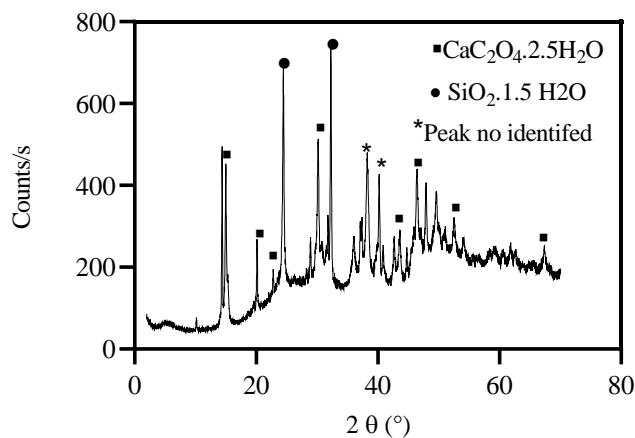


Figure V. 4. Diffractogramme DRX du résidu de lixiviation oxalique du précipité.

b) Effet du ratio solide-liquide

L'effet du ratio solide-liquide (S/L) sur la lixiviation oxalique du Ta et du Nb a été étudié dans la l'intervalle de 50 à 90 g/L. Les conditions de lixiviation ont été maintenues comme suit : concentration d'acide oxalique - 0,63 M, température - 70 °C, et temps de lixiviation - 60 min. Les résultats sont présentés à la Figure V.5. Ils indiquent que l'augmentation du ratio S/L entraîne une diminution de l'agent complexant (ions oxalates), ce qui s'accompagne d'une baisse significative du rendement de lixiviation. Par conséquent, une augmentation du ratio solide-liquide au-delà de 50 g/L devrait être évitée non seulement pour assurer des récupérations élevées de Ta et Nb, mais aussi pour limiter la dissolution du calcium. Cependant, les ratios massiques solide-liquide inférieurs à 10% sont industriellement défaillants en raison de la génération de grandes quantités d'effluents liquides avec de faibles concentrations de Ta et Nb. Par conséquent, l'utilisation de ratios solide-liquide élevés requiert l'augmentation de la concentration d'acide oxalique. Toutefois, les très fortes acidités peuvent avoir un effet négatif sur la stabilité des complexes de Ta-Nb.

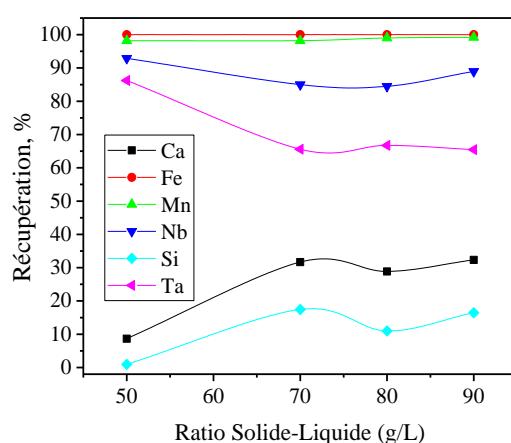


Figure V. 5. Effet du ratio solide-liquide.

c) Effet de la température

L'effet de la température de lixiviation a été examiné dans l'intervalle de 25 à 90 °C dans les conditions suivantes : concentration d'acide oxalique de 0,63 M, rapport solide-liquide de 50 g/L et le temps de lixiviation de 60 minutes. Les résultats sont présentés à la Figure V.6 où l'on peut voir que les récupérations de Ta et Nb augmentent avec l'augmentation de la température de lixiviation. Ceci est attribué au fait que l'augmentation de la température favorise la cinétique de réaction en raison de la diffusion entre les réactifs et les produits de réaction (Gao et al., 2020). Cependant, aucun changement significatif sur les récupérations de Ta et Nb n'a été observé entre 70 et 90 °C, la température de 70 °C est donc choisie comme optimale.

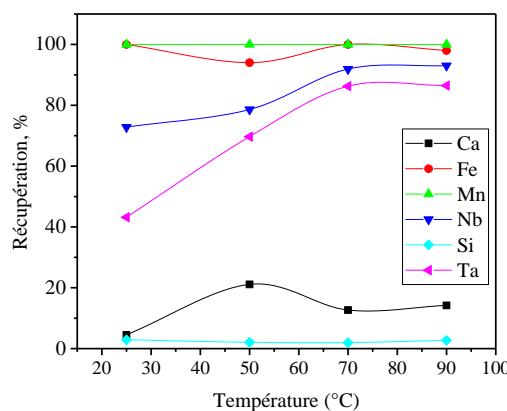


Figure V. 6. Effet de la température sur la lixiviation du Ta et du Nb.

V.1.2. Séparation et purification du Ta et du Nb contenus dans les lixiviats oxaliques

V.1.2.1. Introduction

Nous avons montré dans la section V.1.1 que le milieu oxalique s'ajoute aux milieux fluorhydrique et alcalin comme des rares milieux dans lesquels se dissolvent le Ta et le Nb. Cependant, seuls les hydroxydes amorphes et hydratés peuvent se dissoudre, et non les minéraux de Ta-Nb (Zhu and Cheng, 2011). Toutefois, l'acide oxalique coute chère pour l'hydrométallurgie du Ta et Nb. Il faudra donc le recycler et son recyclage a été rapportée par Deblonde et al., (2019b).

Quelques recherches ont étudié l'extraction par solvant du Ta et/ou du Nb à partir d'une solution contenant l'acide oxalique sans aborder comment ils devraient être séparés. Yang et al. (2015) ont extrait le Nb à partir d'une phase aqueuse d'acide oxalique en utilisant un extractant de type N235 (R_3N , avec $R= C_{8-10}$) dilué dans l'alcool octyle. Cependant, le stripage du Nb n'est pas abordé dans cette étude. Similairement, Sun et al. (2021) ont séparé

et purifié le Ti et le Nb à partir d'un milieu oxalique-sulfurique en utilisant le N235 et le MIBK comme extractant. [Djordjević et al. \(1966\)](#) ont évalué la sélectivité des amines dont le tri-n-octyl amine (TOA), tri-n-décyl amine (TDA), et le tri-n-dodécyl amine (TDDA) dilués dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4) sur l'extraction du Ta et du Nb à partir d'une solution oxalique synthétique titrant $2,5 \cdot 10^{-5}$ M de Ta et de Nb. Des coefficients de distribution d'ordre de 820 de Nb et de 500, 740 et 690 de Ta ont été respectivement obtenus pour les trois amines TOA, TDA, et TDDA. Cependant la séparation du Ta et du Nb n'est pas abordée. [Bhattacharyya et Ganguly \(1986\)](#) ont extrait le Ta et le Nb à partir d'une solution synthétique d'acide oxalique et chlorhydrique en utilisant un extractant d'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP) dilué dans le n-heptane. Les résultats obtenus ont permis d'extraire environ 85 % de Ta. Le procédé est basé sur la coextraction de Ta et de Nb, sans aborder en détail la manière dont ils devraient être séparés. Une étude similaire réalisée par [Das et al. \(1981\)](#) a démontré la séparation du Ta et du Nb en utilisant le HDEHP comme extractant à partir d'une solution 1,6N HC1 et 10^{-2} $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

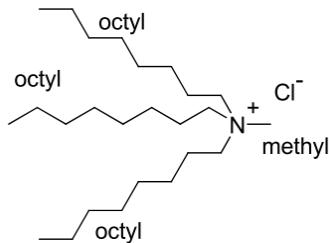
De tous les extractants évoqués jusqu'ici, il s'avère que les mieux adaptés à la purification du Ta et du Nb à partir des solutions oxaliques sont des amines tertiaires et quaternaires. L'avantage que possèdent les amines par rapport à d'autres extractants réside en leur sélectivité, et ce, même à des acidités faibles, et en absence de l'acide fluorhydrique. Ce qui justifie le fait qu'ils soient considérés comme prometteurs dans l'hydrométallurgie du Ta et du Nb (Shikika et al., 2020; Zhu and Cheng, 2011). L'Aliquat® 336 est une amine quaternaire pouvant être utilisé pour la séparation et la purification du Ta et du Nb à partir des solutions oxaliques. Jusqu'à présent, l'utilisation de l'Aliquat® 336 dans la purification et la séparation du Ta et du Nb n'a été étudié que pour des milieux fluorhydriques et alcalins. Par exemple, [Sato et al. \(2015\)](#) ont démontré l'extraction de Ta et de Nb à partir d'une solution 0,27 M HF en utilisant l'Aliquat® 336. [Buachuang et al. \(2011\)](#) l'ont également utilisé pour séparer le Ta et le Nb à partir d'une solution 0,3 M de HF.

De ce qui précède, cette partie de thèse présente les résultats de purification et séparation du Ta et du Nb à partir des lixiviats oxaliques par l'Aliquat® 336.

V.1.2.2. Théorie d'extraction par solvant des complexes oxaliques par l'Aliquat® 336

L'Aliquat® 336 est un mélange de méthyl tri-octyl ammonium, méthyl dioctyl-decyl ammonium, méthyl octyl didecyl ammonium et chlorure de méthyl tri-decyl ammonium, ce dernier étant le composant majeur ([Deblonde et al., 2016a](#)). Il s'agit d'un sel d'ammonium

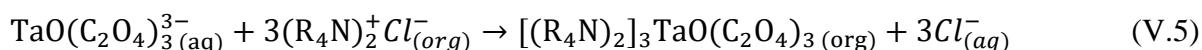
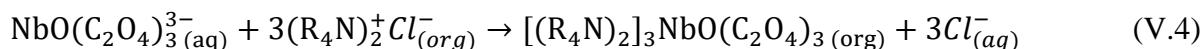
quaternaire, connu comme l'extractant le plus fort de tous les amines tertiaires ou secondaires, dont le pouvoir extractant est d'ordre de $R_4N^+ > R_3NH^+ > R_2NH_2^+ > RNH_3^+$ (Buachuang et al., 2011). La structure chimique de l'Aliquat® 336 est présenté à la Figure V.7.



(Source : Halpern, 2012).

Figure V. 7. Structure chimique de l'Aliquat® 336.

L'extraction par solvant du Ta et du Nb par l'Aliquat® 336 suit un mécanisme d'échange d'anions, dans lequel le complexe métallique anionique est échangé avec les ions chlorures de l'Aliquat (R_4NCl) (équations V.4 et V.5). La structure chimique de l'Aliquat® 336 peut être modifiée en le mettant en contact avec une base conjuguée pouvant se substituer au Cl^- . Les natures chimiques de Ta et de Nb dans les solutions oxaliques sont bien connues, et sont respectivement $TaO(C_2O_4)_3^{3-}$ et $NbO(C_2O_4)_3^{3-}$ (Jehng and Wachs, 1991; Zhu and Cheng, 2011). Ce sont ces complexes qui sont échangés avec l'ion Cl^- .



V.1.2.3. Résultats de purification du Ta et du Nb à partir des lixiviats oxaliques

Le lixiviat oxalique utilisé dans cette étude est un mélange de quelques lixiviats générés lors des essais de lixiviation oxalique des précipités de Ta-Nb et conservés à 8°C dans le réfrigérateur. Une solution d'environ 4L a été constituée, son pH est de 1,08 et sa composition chimique moyenne est donnée dans le Tableau V.2.

Tableau V. 2. Composition chimique de la phase aqueuse.

Eléments	Ta	Nb	Fe	Mn	Ca
Concentration (mg/L)	1977	10513	291	67	610

a) Essais d'orientation

Les essais d'orientation avaient pour objectif de sélectionner l'extractant (parmi les extractants usuels) qui correspond mieux au milieu oxalique. Ils ont été effectués à la température ambiante en utilisant un ratio O/A de 2, pour un temps de contact de 10 minutes. Les rendements d'extraction (E) et les coefficients de distribution (D) de Ta et de Nb avec extractants sont repris dans le Tableau V.3. Ils indiquent que les extractants dont le MIBK et le TBP présentent une sélectivité presque nulle vis-à-vis du Nb, et extraient moins de 27% de Ta. Ces résultats corroborent avec ceux de [Sun et al. \(2021\)](#) qui ont rapporté que le MIBK n'a aucune capacité d'extraire le Nb en absence de l'amine N235. L'octanol a présenté des faibles performances d'extraction (18,64% Nb et 15,28 %Ta), cela malgré l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse à plus de 6 M de H₂SO₄ tel que suggéré par nombreuses recherches (El-Hazek et al., 2012; Kabangu and Crouse, 2012). Les résultats satisfaisants ont été obtenus avec l'Aliquat® 336 comme extractant, avec des rendements respectifs de Ta et de Nb d'ordre de 94,94 et 95,18%.

Tableau V. 3. Coefficients de distribution (D) et rendements d'extraction (E) de Ta et de Nb pour les extractants testés.

Extractant (conc.)	Elément	A (mg/L)	A' (mg/L)	O' (mg/L)	D	E (%)	FS _{Nb/Ta}
Aliquat® 336 (10%)	Nb	10513	507	5003	9,868	95,18	1,05
	Ta	1977	100	938,5	9,385	94,94	
2-OCL (100%)	Nb	10513	7209	1652	0,229	31,41	1,27
	Ta	1977	1453	262	0,180	26,47	
TBP (50%)	Nb	10513	10444	34,5	0,003	0,60	0,02
	Ta	1977	1445	266	0,184	26,90	
MIBK (100%)	Nb	10513	10480	16,5	0,002	0,40	0,05
	Ta	1977	1840	68,5	0,037	6,89	

*A : phase aqueuse avant extraction, A' : phase aqueuse après extraction, O' : phase organique chargée.

Il ressort aussi des résultats du Tableau V.3 que l'extraction du Ta et du Nb par l'Aliquat® 336 a lieu de manière collective, au regard du facteur de séparation (FS_{Nb/Ta}) qui est de 1,05. Ceci laisse peu d'espoir de séparer le Ta et le Nb à l'étape d'extraction, ce qui implique qu'ils devraient être séparés sélectivement pendant le stripage. Dans ce cas, l'extraction par solvant des complexes oxaliques de Ta-Nb par l'Aliquat® 336 est vu comme une étape de purification, et le stripage comme une étape de séparation.

b) Effet de la concentration d'Aliquat® 336

L'effet de la concentration d'Aliquat® 336 sur l'extraction du Ta et du Nb a d'abord été étudié au ratio volumique O/A de 1, ensuite au ratio O/A de 2. Le contact a été maintenu pendant 15 minutes sous une agitation de 500 rpm et l'extraction a été opérée à la température ambiante. Les concentrations d'Aliquat® 336 comprises entre 3-14 % ont été étudiées, en utilisant le kériosène comme diluant, et le 1-tridecanol (5% v/v) comme modificateur de phases. La Figure V.8 donne les résultats reprenant les coefficients de distribution (D), et les rendements d'extraction (E) de Ta et de Nb au ratio O/A de 1.

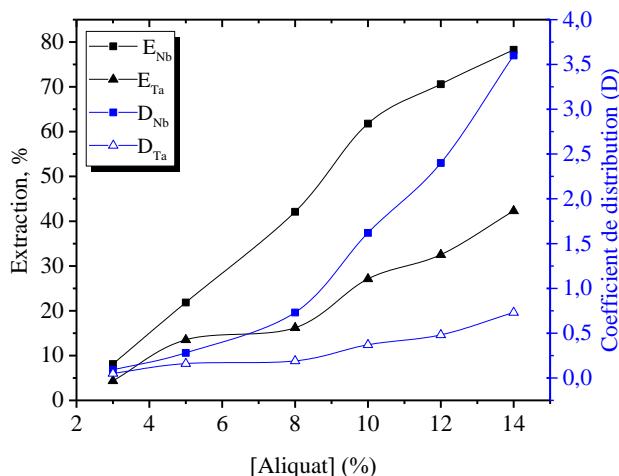


Figure V. 8. Effet de la concentration d'Aliquat® 336 sur l'extraction du Ta et du Nb.

Les résultats de la Figure V.8 indiquent que la concentration d'Aliquat® 336 a un effet prononcé sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction de Ta et de Nb. L'augmentation de la concentration de l'Aliquat® 336 entraîne une augmentation du coefficient de distribution, aussi bien celle du rendement d'extraction du Ta et du Nb. Les degrés d'extraction et les coefficients de distribution élevés pour le Nb (78% et 3,6) et le Ta (42% et 0,73) sont observés lorsque la concentration d'Aliquat® 336 est de 14 %. Cependant, au regard des concentrations initiales de Ta et de Nb, les coefficients de distribution D de ces métaux sont faibles et méritent d'être améliorés.

La méthode communément appelée « méthode des pentes » peut être appliquée pour évaluer l'extraction des ions d'oxalate de Ta et de Nb. Si l'équilibre d'extraction proposé par les équations V.4 et V.5 est vérifié, le tracé de $\log D_{(Ta,Nb)} = f(\log [Aliquat 336, M])$ devrait donner une droite dont la pente est proche de 3. Cependant, les résultats de la Figure V.9 montrent que les pentes d'extraction de Ta et de Nb sont plutôt proches de 2 que de 3. Ce qui veut dire que les ions oxalates de Ta et de Nb engagés dans le mécanisme d'extraction avec

l'Aliquat® 336 ne sont pas tous du type $\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ et $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. En effet, le Ta et le Nb peuvent former des différents complexes en milieu oxalique. La chimie de Nb en milieu oxalique a été étudiée par [Jehng et Wachs \(1991\)](#), et plus récemment par [Deblonde et al. \(2019b\)](#). A $\text{pH} < 3$, la littérature s'accorde que le Nb se trouve sous forme des complexes $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ et $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. A $\text{pH} > 3$, l'hydrolyse des complexes de Nb a lieu, donnant ainsi les complexes $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2^{3-}$, $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)(\text{H}_2\text{O})^-$, et $\text{Nb}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$. Une chimie similaire est également probable pour le Ta au regard des similarités avec le Nb. Au vu de ces observations, nous sommes tentés de dire que c'est le complexe bivalent qui est extrait par l'Aliquat® 336 ; pourtant, le pH de la phase aqueuse de notre étude est inférieur à 3, ce qui n'est pas cohérent avec les données de la littérature. Ainsi, on pourrait envisager l'hypothèse selon laquelle le Ta et le Nb existeraient sous différents types de complexes tel que susmentionné. Ce qui suggère que des réactions secondaires se seraient probablement produites pour former différents complexes oxalates Ta ou Nb-Aliquat® 336. Cette hypothèse, jointe à la complexité des ions d'oxalates de Nb en milieu aqueux oxalique et des incertitudes sur la spéciation du Ta dans ce même milieu rend impossible la détermination du mécanisme mis en jeu pendant l'extraction.

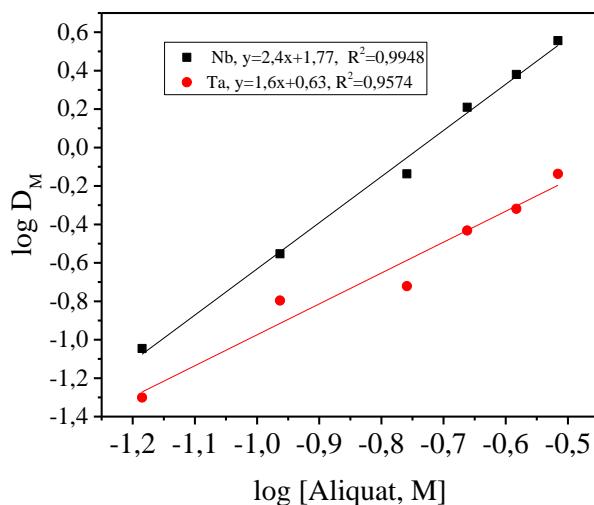


Figure V. 9. Relation linéaire $\log D_{(\text{Ta},\text{Nb})} = f(\log [\text{Aliquat® 336,M}])$ pour l'extraction du Ta et du Nb à partir de la phase aqueuse oxalique.

La spectroscopie FT-IR a été utilisée suivant la méthode décrite à l'annexe H pour identifier l'interaction entre l'Aliquat® 336 et les ions oxalates de Ta et de Nb dans la région de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres IR des phases organiques de l'Aliquat® 336 et la phase organique chargée d'Aliquat® 336-Nb (Ta) sont représentés à la Figure V.10.

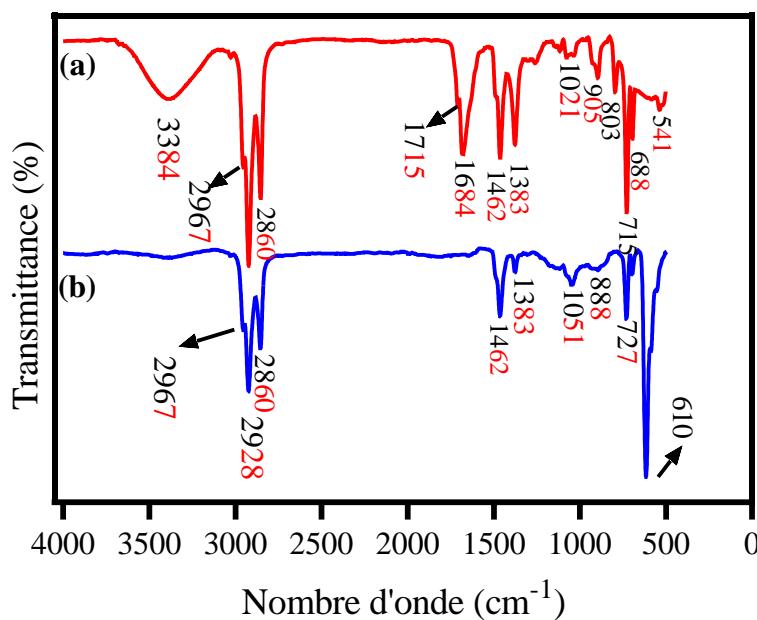


Figure V. 10. Spectre IR de la phase organique d'Aliquat® 336 (14% dilué dans le kérosène) -(b), et d'Aliquat® 336 chargé en ions oxalates de Ta et de Nb (a).

A la Figure V.10, on observe la présence des groupes fonctionnels de l'Aliquat® 336 dans les deux spectres IR, ce qui confirme que la phase organique chargée comprend à la fois le complexe oxalates-Nb (Ta) et l'Aliquat® 336. Il peut être vu que les deux spectres possèdent les pics caractéristiques de l'amine quaternaire à 1462 et 1383 cm⁻¹. Ces pics ont lieu à 1378 cm⁻¹ et dans la région de 1460 à 1467 cm⁻¹. Ils sont attribués aux vibrations des liaisons N⁺—CH₃ de l'amine quaternaire (Kunene et al., 2020; Lee et al., 2020; Emam et El-Hefny, 2023). Les pics 2967cm⁻¹ and 2860 cm⁻¹ sont quant à eux attribués aux vibrations de liaison C—H. Le pic 1060 (1051 dans notre cas) et le pic 724 (727 dans notre cas) sont assignés respectivement à aux bandes de vibration des liaisons C—N et de l'ion Cl⁻ (Emam and El-Hefny, 2023). Dans le spectre de la phase organique chargée, les pics 1051 et 727 sont décalés à 1021 et 715 respectivement, indiquant que l'extraction des complexes oxalates de Ta et de Nb a eu lieu. Cependant, d'autres investigations sont nécessaires pour identifier le complexes de Ta et de Nb extraits. La présence d'un pic large (3384 cm⁻¹) dans le spectre de la phase organique chargée est due aux vibrations des liaisons O-H, ce qui indique la présence de l'eau dans la phase organique chargée. Cette présence est probablement attribuée à la molécule d'eau des complexes oxaliques de Ta et de Nb.

Afin d'améliorer les rendements d'extraction et les coefficients de distribution en appauvrissant davantage la phase aqueuse en Ta et Nb, nous avons réalisé l'extraction par solvant en utilisant un ratio volumique O/A de 2. Les résultats sont donnés à la Figure V.11.

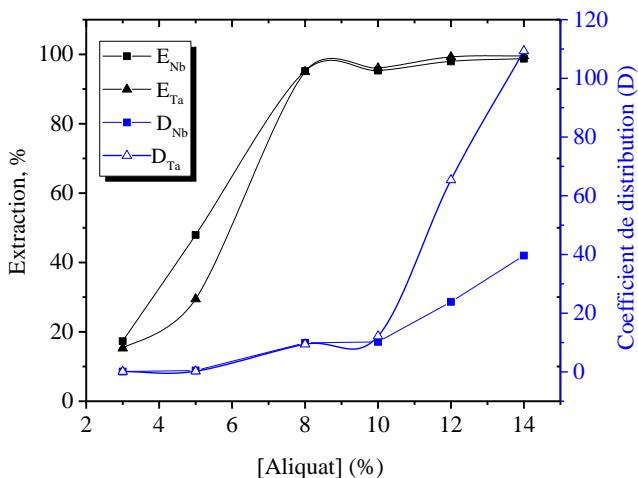


Figure V. 11. Effet de la concentration d'Aliquat® 336 sur l'extraction du Ta et du Nb pour un ratio O/A=2.

De la Figure V.11, il peut être observé que lorsque la concentration de l'Aliquat® 336 varie de 5% à 8 %, les rendements d'extraction de Nb et de Ta varient respectivement de 47,93 à 95,18 %, et de 29,44 à 94,94 %. Les coefficients de distribution élevés (39,63 pour le Nb et 109,33 pour le Ta) ont été observés lorsque la concentration d'Aliquat® 336 est de 14%. A cette concentration et en un seul contact, 98,75 % Nb et 99,54 % Ta ont été extraits. Ces résultats traduisent le fait que le mécanisme d'extraction par solvant du Ta et du Nb par les amines a lieu via l'échange des anions. Une grande concentration d'Aliquat® 336 conduit logiquement à une grande quantité d'anions susceptibles d'être relargués pour complexer avec le Ta et le Nb présents dans la phase aqueuse.

L'extraction par solvant au moyen de l'Aliquat® 336 est une étape cruciale dédiée à la purification des lixiviat oxaliques. La Figure V.12 présente les coefficients d'extraction et les degrés d'extraction des impuretés clés dont le Ca, Fe, et Mn.

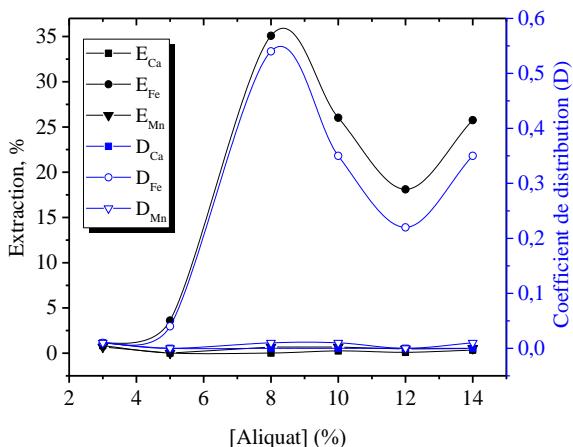


Figure V. 12. Effet de la concentration d'Aliquat® 336 sur le rendement d'extraction et coefficients de distribution de Fe, Ca et Mn ($O/A=2$, $pH=1,08$, temps de contact=15 min, à température ambiante).

Comme on peut le voir sur la Figure V.12, les coefficients de distribution de Ca et de Mn sont quasiment nuls. Ces résultats s'expliquent par le fait que le mécanisme d'extraction mis en jeu est un échange d'anions. Le Ca et le Mn sont en solution sous forme cationique (Ca^{+2} et Mn^{+2}) et non anionique ; par conséquent, ils ne peuvent pas migrer dans la phase organique. Contrairement aux autres impuretés, le Fe, est extrait à environ 35 % lorsque la concentration de l'Aliquat® 336® est de 8 %. Il l'est de 27% lorsque la concentration de l'extractant est de 14 %. L'extraction du Fe par l'Aliquat® 336 est notamment due au fait qu'il peut se présenter dans une solution oxalique sous forme d'un complexe anionique ($\text{FeC}_2\text{O}_4^{2-}$) (Lee et al., 2007). Ce dernier est susceptible de migrer dans la phase organique sous certaines conditions d'extraction. Nonobstant ce fait, la majorité du fer a été éliminée aux étapes du grillage et lixiviation aqueuse. Son extraction ne nuirait pas sensiblement à la qualité des produits finaux. Globalement, le Ta et le Nb sont purifiés de toutes ces impuretés, ce qui constitue un avantage de l'extraction par solvant.

Les facteurs de séparation du Ta et du Nb vis-à-vis du Fe, Ca et Mn sont repris à la Figure V.13 et montrent que le Ta et le Nb peuvent être séparés de ces impuretés à un degré élevé. Dans les essais d'extractions ultérieurs, les impuretés dont le Ca, Mn n'ont pas été analysées car leur extraction est négligeable. Seul le Fe a été analysé, et son extraction n'a pas dépassé 35 %, et ce, malgré la modification des paramètres d'extraction.

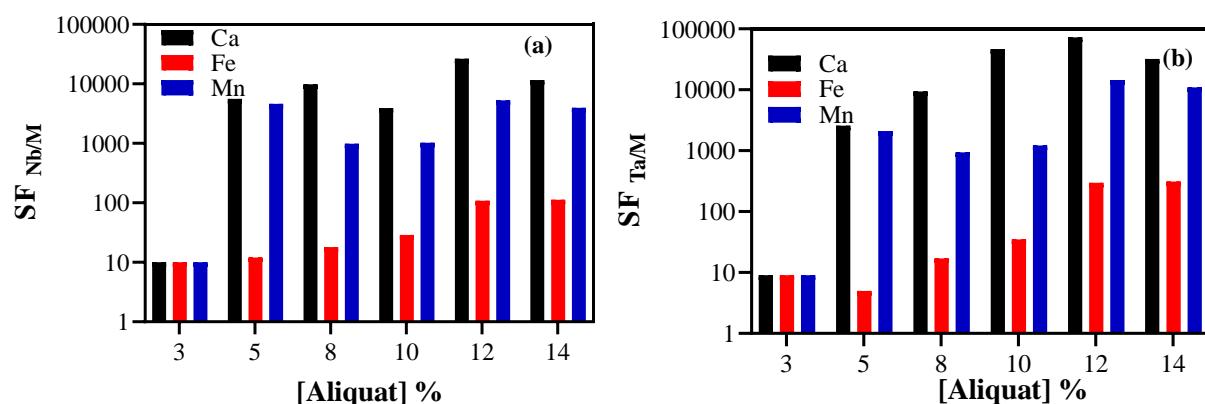


Figure V. 13. Facteurs de séparation du Nb (a) et du Ta (b) vis à vis du Ca, Fe, et Mn.

c) Effet du temps de contact sur l'extraction du Ta et du Nb

L'effet du temps de contact sur l'extraction du Ta et du Nb a été étudiée à la température ambiante pour une concentration d'Aliquat® 336 de 14 %, un ratio O/A de 2 et le

pH de la phase aqueuse a été maintenu à 1,08. Les résultats reprenant les degrés d'extraction et des coefficients de distribution sont présentés à la Figure V.14.

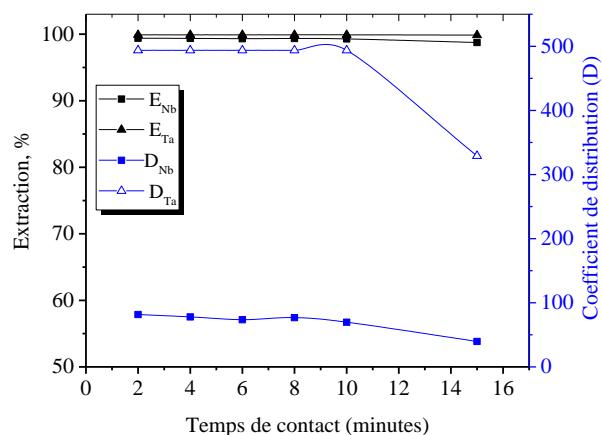


Figure V. 14. Effet du temps de contact sur l'extraction du Ta et du Nb par l'Aliquat® 336.

Les résultats de la Figure V.14 indiquent que la cinétique de coextraction du Ta et du Nb est rapide dans les quatre premières minutes et reste presque inchangée dans la période restante. Le rendement d'extraction de Nb est d'environ 99% après 4 minutes de contact de deux phases, et chute légèrement de 1% lorsque le temps de contact est de 15 minutes, tandis que le rendement d'extraction du Ta reste presque inchangé sur toute la période d'extraction. Les coefficients de distribution de Nb et de Ta diminuent respectivement de 81 et 494 (temps de contact compris entre 2-10 min.) à 39 et 329 (au temps de contact de 15 minutes). Cette diminution laisse lieu de conjecturer qu'une légère desextraction du Ta et du Nb aurait lieu à ce temps d'extraction. Le temps de contact de 4 minutes a été retenu pour les tests ultérieurs.

d) Effet du pH de la phase aqueuse

Le pH (ou encore l'acidité) de la phase aqueuse est un paramètre important à étudier dans l'extraction par solvant du Ta et du Nb. Il permet généralement de modifier les propriétés chimiques de Ta et de Nb, pour les séparer à des facteurs de sélectivité importants. Les solutions d'acide H_2SO_4 et de $NaOH$ (5M) ont été utilisées pour ajuster le pH. Suivant le volume utilisé pour atteindre une valeur donnée de pH, les teneurs de Ta et de Nb dans la phase aqueuse ont été recalculées. L'effet du pH de la phase aqueuse sur l'extraction du Ta et du Nb a été étudiée à la température ambiante, à la concentration d'Aliquat® 336 de 14 %, le ratio O/A de 2, et le temps de contact de 4 minutes. Les résultats sont donnés à la Figure V.15.

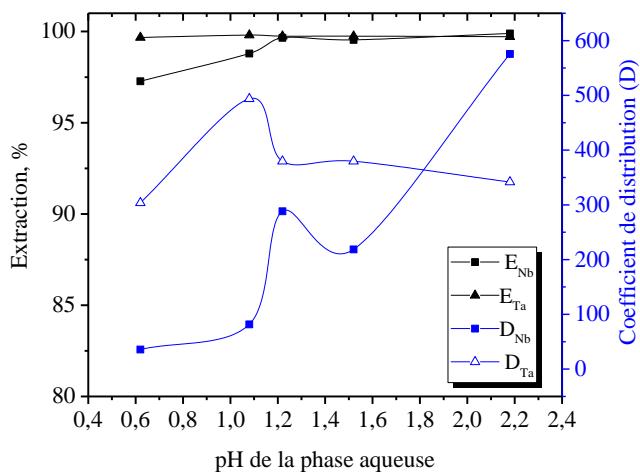


Figure V. 15. Effet du pH de la phase aqueuse sur l'extraction du Ta et du Nb.

De la Figure V.15, on observe que l'extraction sélective du Ta et du Nb n'est pas possible en variant le pH de la phase aqueuse. Lorsque le pH augmente de 1,08 à 1,22, les coefficients de distribution de Nb et de Ta passent respectivement de 81 et 493 à 288 et 380. La variation des rendements d'extraction de tous les deux métaux au-delà du pH de 1,22 n'est pas très prononcée et est inférieure à 2 %. Le coefficient de distribution élevé de Nb ($D=576$) a été observé lorsque le pH de la phase aqueuse a été maintenu à 2,2, alors que celui du Ta (493) est observé lorsque le pH de la phase aqueuse est maintenu à la valeur initiale de 1,08. Par ailleurs, la diminution du pH en dessous de 1,08 est moins intéressante, et entraîne des diminutions des rendements d'extraction aussi bien celles des coefficients de distribution de tous les deux métaux. De façon très pratique, c'est-à-dire afin d'éviter des ajustages de pH pendant l'extraction par solvant, l'intervalle de pH compris entre 1,08-2,2 est recommandé. Cependant afin d'éviter la formation des émulsions qui résulteraient de l'hydrolyse et la polymérisation des complexes de Ta et de Nb en milieu légèrement acide, et la consommation des réactifs pour ajuster le pH des solutions, nous maintenons le pH de départ 1,08 pour les essais ultérieurs.

e) Effet de la température d'extraction du Ta et du Nb

Les températures des phases aqueuses peuvent changer de manière significative au cours de l'extraction par solvant. Il est ainsi important d'étudier l'extraction de Ta et de Nb dans différentes conditions thermiques. Son effet a été étudié dans l'intervalle de 293 à 318 K en utilisant la phase organique contenant 14 % d'Aliquat®335, avec un rapport O/A de 2 pendant 4 min. Les résultats de cette étude sont présentés à la Figure V.16.

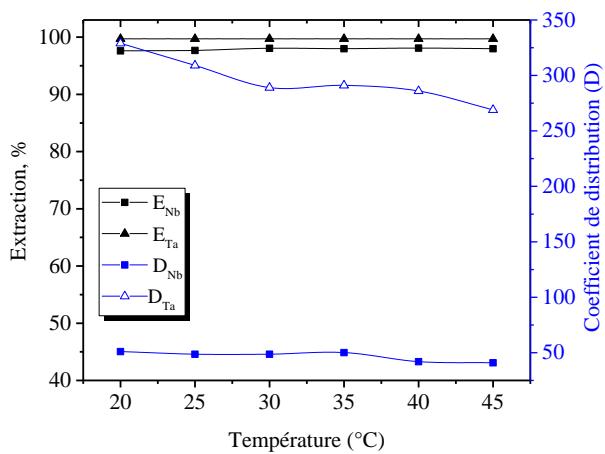


Figure V. 16. Effet de la température sur l'extraction du Ta et du Nb.

Le changement d'enthalpie (ΔH°) de l'extraction du Nb et Ta a été déterminé sur base de la pente du tracé du $\log D_M$ ($M=Ta, Nb$) en fonction de $1000/T$ (K^{-1}) en utilisant l'équation dérivée de Van't Hoff (Sun et al., 2021) :

$$\log D_M = -\frac{\Delta H^\circ}{2,303 RT} + C \quad (V.6),$$

où R est la constante universelle des gaz, et C la constante d'intégration. La constante d'intégration a été supposée constante à une température donnée, et dans les mêmes conditions expérimentales. La Figure V.17 donne la linéarité entre le $\log D_M$ et $1000/T$, à partir de laquelle le ΔH° de la réaction d'extraction a été estimée à -6,7 kJ/mol (Nb) et -4,4 kJ/mol (Ta), suggérant la nature marginale exothermique de la réaction d'extraction à 293,15-318,15 K. Ainsi, une basse température est préférable pour extraire le niobium et le tantalum, sans que des baisses significatives des coefficients de distribution ne soient pas observées.

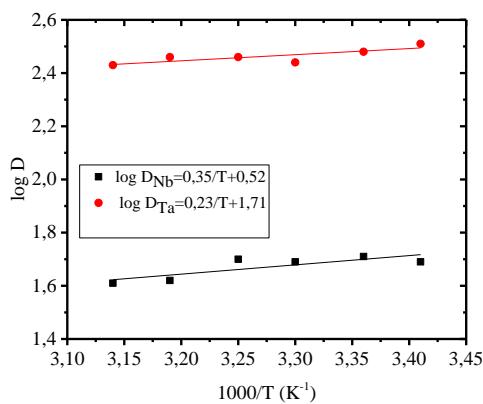


Figure V. 17. Relation du $\log D_M$ vs $1/T$ pour l'extraction du Ta et du Nb.

f) Effet du ratio O/A

La Figure V.18 donne les résultats l'effet du ratio O/A dans les conditions les plus appropriées en variant le rapport O/A de 0,2 :1 à 2,5 :1. Ces conditions sont la température de 20 °C, la concentration d'Aliquat® 336 de 14 %, le pH de la phase aqueuse de 1,08, et le temps de contact de 4 minutes.

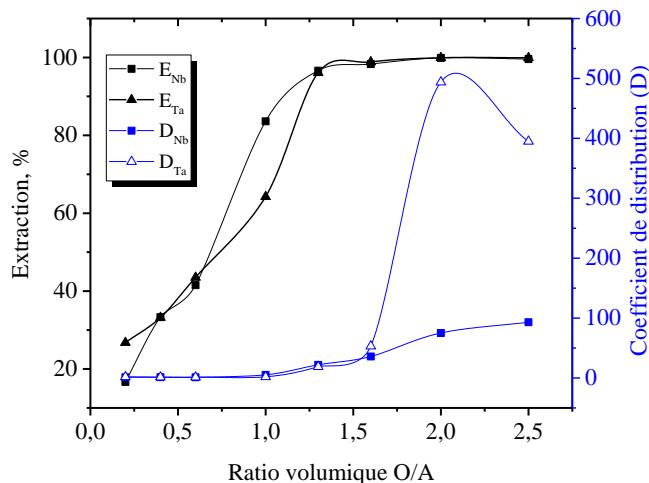


Figure V. 18. Effet du ratio O/A sur l'extraction du Ta et du Nb.

L'examen des résultats de la Figure V.18 indique que le ratio volumique O/A influe grandement sur l'extraction et les coefficients de distribution de Ta et de Nb. Ces résultats indiquent que l'augmentation du ratio volumique entraîne une augmentation du rendement d'extraction et du coefficient de distribution des deux métaux. Cependant, au-delà du ratio de 2,5, le coefficient de distribution du Nb diminue légèrement.

V.1.2.4. Séparation sélective du Ta et du Nb à partir de la phase organique chargée

Pour étudier le stripage sélectif de Ta et de Nb, 500 mL d'une phase organique chargée ont été générés en mettant en contact (4 minutes) 250 mL de la phase aqueuse (pH=1,2) et 500 mL de la phase organique (14% Aliquat® 336), à la température de 20°C. L'agitation mécanique a été préférée au regard du grand volume des phases. La composition chimique de la phase organique, estimée en tenant compte de celle du raffinat est donnée dans le Tableau V.4.

Tableau V. 4. Composition chimique des phases aqueuse et organique de Ta et de Nb.

Eléments	A (ppm)	A' (ppm)	O' (ppm)	D	E, % (%)
Nb	10513	45	4187,2	93,05	99,57
Ta	1977	5	788,8	157,76	99,75

A : phase aqueuse avant extraction, A' : phase aqueuse après extraction, O' : organique chargée

Divers agents de stripage rapportés dans la littérature ([Wahab et al., 2019](#); [Deblonde, 2015](#); [Tanvar et al., 2023](#)) ont été testés. Le stripage a consisté à mettre en contact la phase organique chargée et l'agent strippant pendant 10 minutes et suivant un ratio O/A de 2. A l'issue de l'équilibre, les deux phases ont été séparées au moyen d'une ampoule à décanter puis la phase aqueuse a été analysée. Les résultats sont donnés à la Figure V.19.

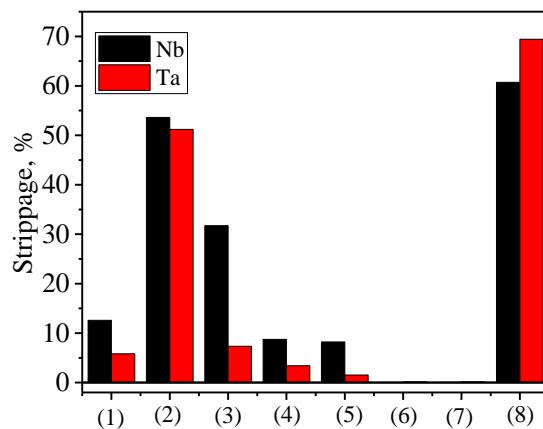


Figure V. 19. Rendement de stripage de Ta et de Nb à partir de la phase organique chargée en ions oxalates : (1) H_2SO_4 (2M), (2) HNO_3 (0,7M) + $H_2C_2O_4$ (0,5M), (3) HNO_3 (0,5M), (4) NH_4F (1M), (5) HCl (1M), (6) H_2O , (7) $H_2C_2O_4$ (1M), (8) $H_2C_2O_4$ (0,5M) + HNO_3 (0,3M) + $NaNO_3$ (0,15M).

La Figure V.19 montre que le milieu strippant convenable pour desextraire le Ta et le Nb à partir de la phase organique chargée est celui qui contient l'acide nitrique. Cette observation corrobore avec celle rapportée par [Deblonde \(2015\)](#) que les rendements de desextraction du Nb et du Ta à partir de l'Aliquat® 336 évoluent dans l'ordre $HClO_4 > HNO_3 > HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$. L'extraction et le stripage développé dans cette étude marcherait mieux avec les systèmes où la teneur d'un des métaux serait très faible. Dans ce cas, le huitième agent strippant permettrait de desextraire plus de 60% de Ta et de Nb. Cependant, dans les cas courants où le Ta et le Nb sont toujours ensemble, ces résultats soulèvent des inquiétudes puisque le stripage reste le seul stade où ils devraient être séparés. De tous les milieux strippant à base de l'acide nitrique testés, seul le milieu ne contenant que le HNO_3 semble être le mieux sélectif, avec des facteurs de séparation de Ta et de Nb d'environ 5,8 (Figure V.20). Même si la desextraction sélective a lieu à ce stade, le rendement de stripage obtenu est faible, soit 31,7% Nb contre 7% de Ta. Ce faible rendement nécessite d'être amélioré en opérant sous d'autres conditions. Malheureusement, toutes nos tentatives n'ont pas donné des résultats concluants.

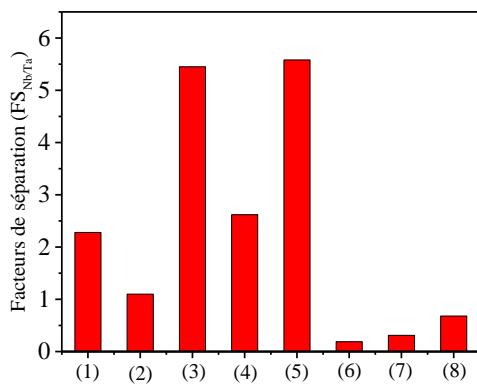


Figure V. 20. Facteurs de séparation Nb/Ta de la phase organique chargée en ions oxalates : (1) H_2SO_4 (2M), (2) HNO_3 (0,7M) + $H_2C_2O_4$ (0,5M), (3) HNO_3 (0,5M), (4) NH_4F (1M), (5) HCl (1M), (6) H_2O , (7) $H_2C_2O_4$ (1M), (8) $H_2C_2O_4$ (0,5M) + HNO_3 (0,3M) + NH_4Cl (0,15M).

L'étude approfondie de stripage sélectif en utilisant l'acide nitrique 0,5M à partir de la phase organique chargée mériterait d'être investigué davantage mais cela n'a pas été fait par manque de temps. Il est probable qu'en définissant le nombre d'étages théoriques nécessaires pour le stripage, le Nb et le Ta peuvent être séparés et strippés de la phase organique chargée. En outre, le comportement du Ta et du Nb vis-à-vis de l'acide nitrique montre qu'une extraction liquide-liquide sélective peut être envisagée en milieu oxalique-nitrique. Dans cette étude, l'effet du pH de la phase aqueuse a été étudiée en l'ajustant par l'acide sulfurique, pourtant, il serait important d'étudier l'effet de la concentration d'acide nitrique libre sur la séparation du Ta et du Nb.

V.2. Séparation du Ta et du Nb à partir des lixiviat à base de NH₄F.HF+H₂SO₄

Les résultats présentés dans cette section sont basés sur le contenu adapté d'un manuscrit en révision : « *Purification and separation of Ta and Nb from bifluoride-sulfuric solutions using MIBK, OCL and Aliquat® 336* ».

V.2.1. Introduction

Le choix d'utiliser le MIBK et l'OCL pour extraire le Ta et le Nb contenus dans le lixiviat à base de NH₄FHF a été motivé par les performances métallurgiques rapportées dans la littérature. Actuellement l'utilisation industrielle du MIBK est réalisée avec succès dans la séparation du Ta et du Nb, généralement dans un système HF-H₂SO₄. L'OCL est également utilisé dans l'industrie, particulièrement en Chine, et constitue un concurrent majeur du MIBK dans l'hydrométallurgie du Ta et du Nb.

Le lixiviat issu du procédé au NH₄F.HF est de faible acidité (Kabangu and Crouse, 2012; Rajak et al., 2022), stipulant que le Ta(V) et le Nb(V) sont sous forme des complexes TaF₇²⁻ et NbOF₅²⁻. Ces complexes possèdent une différence nette sur laquelle nous pouvons nous appuyer pour les séparer. Il est attendu qu'à des faibles acidités, l'extraction sélective du Ta a lieu, suivie de celle du Nb après augmentation de l'acidité.

Dans la littérature, les travaux ayant fait objet du MIBK se sont focalisés presqu'exclusivement sur le milieu HF-H₂SO₄ (HNO₃) ([El-Hussaini et Madhy, 2002](#); [Sanda et Taiwo, 2012](#); [Yang et al., 2013a, 2013b](#)). A nos connaissances, très peu d'études sur l'extraction et la séparation du Ta et du Nb à partir d'un milieu NH₄FHF ont été rapportées. [Purcell et al. \(2018a\)](#) ont séparé le Ta du Nb, et du Sc à partir d'un milieu NH₄FHF-H₂SO₄, mais sans aborder les paramètres d'extraction par solvant du Nb, ni le stripage du Ta et du Nb. L'OCL a également fait objet des diverses recherches pour extraire le Ta et le Nb à partir des divers milieux ([Mayorov et Nikolaev, 2002](#); [Agulyansky et al., 2004](#); [El-Hazek et al., 2012](#); [Kabangu et Crouse, 2012](#); [Ungerer et al., 2014](#)). Cependant, très peu l'ont utilisé pour séparer le Ta et le Nb à partir d'un milieu NH₄F.HF. [Agulyansky et al. \(2004\)](#) ont rapporté des coefficients de distribution d'ordre de 200-250 pour le Ta, montrant ainsi la possibilité de le séparer du Nb à des concentrations d'acide sulfuriques de 3 M. Cependant, l'extraction du Nb n'est pas approfondie, ni son stripage. [Kabangu et Crouse \(2012\)](#) ont extrait collectivement le Ta et le Nb en utilisant l'OCL à partir d'un milieu NH₄FHF, sans aborder comment ils devraient être séparés.

Un autre extractant prometteur le moins étudié pour extraire le Ta et le Nb est l’Aliquat® 336. Même s’il n’a pas encore d’utilisation industrielle ([Shikika et al., 2020](#); [de Oliveira et al., 2023](#)), ses performances observées au laboratoire le rend prometteur dans l’hydrométallurgie du Ta et du Nb. Cet extractant est connu d’être approprié pour l’extraction à partir des milieux de faibles acidités. Actuellement, aucune recherche n’a été rapportée sur ses capacités d’extraction à partir d’un milieu NH₄F.HF. Les seules recherches réalisées sur l’extraction du Ta et du Nb en utilisant l’extractant à base d’Aliquat® ont visé l’extraction collective à partir des solutions alcalines ([Zhou et Tokuda, 2000](#); [Deblonde et al., 2016a, 2019a](#); [Tanvar et al., 2023](#)), ou les solutions HCl ([Yokokita et al., 2015](#)), HF ([Sato et al., 2015](#)), oxalique ([Abdel Wahab et al., 2019](#)).

Face au peu d’informations disponibles sur la séparation du Ta et du Nb à partir d’un milieu NH₄F.HF-H₂SO₄, et au besoin de définir des conditions de séparation optimale dans un tel système d’extraction, cette section se focalise sur l’évaluation de l’efficacité de l’OCL, du MIBK et de l’Aliquat® 336 dans la purification et l’extraction des deux métaux. Les effets des différents paramètres d’extraction et de stripage sont étudiés et les conditions de séparation sont dégagées.

V.2.2. Résultats et discussion

V.2.2.1. Composition chimique des phases aqueuses.

Les essais d’extraction par solvant de Ta et de Nb à partir des lixiviats à base de NH₄F.HF+H₂SO₄ ont été réalisées à Bukavu et à Liège, et les analyses ont été effectuées à l’ICP-AES de Liège. Dans chaque cas, nous avons constitué environ 5L des lixiviats de la manière suivante :

- (i) A Bukavu, nous avons mélangé environ 2,2 L des solutions générées pendant nos essais de fluoration de coltan de Lulingu ([Shikika et al., 2021](#)) ; et environ 2,6 L des solutions générées pendant la fluoruration du même échantillon dans le cadre d’un mémoire de fin d’étude ([Cishesa, 2022](#)) que nous avons encadré. Les lixiviats produits dans le cadre du mémoire résultait de la fluoruration de 15 g du coltan et 75 g NH₄F.HF²³, suivi de la lixiviation dans 200 mL de H₂SO₄ 1M.
- (ii) A Liège, les lixiviats ont été générés en fluorant 20 g de minerai par 100 g de NH₄F.HF, suivi de la lixiviation par 400 mL H₂SO₄ 1M. Il est à noter la différence

²³ Nous ne disposions pas de réactifs de NH₄F.HF suffisant pour générer les lixiviats en quantité convenable pour l’étude de purification.

des conditions de fluoruration à Liège par rapport à Bukavu, où la fluoruration agitative a été effectuée dans un bécher en téflon placé sur un agitateur magnétique chauffant.

Sauf mention contraire dans cette thèse, les lixiviats de Bukavu (Tableau V.5) ont servi pour étudier la séparation du Ta et du Nb avec le MIBK et l'OCL ; tandis que ceux de Liège (Tableau V.6) ont servi pour étudier la séparation du Ta et du Nb avec l'Aliquat® 336.

Tableau V. 5. Composition chimique (mg/L) des 5L de lixiviats générés à Bukavu (pH=3,09)

Fe	Mn	Nb	Ta
3617	2458	15356	4227

Tableau V. 6. Composition chimique (mg/L) des 5L des lixiviats générés à Liège (pH=2,68)

Fe	Mn	Nb	Ta
3861	2989	17034	4216

Les concentrations d'acide sulfurique libre contenues dans les deux phases aqueuses ont été négligées en supposant que tout l'acide a complètement réagi avec le produit de fluoruration. Les procédures d'ajustement de l'acidité, et de détermination des concentrations des métaux dans les solutions qui en résultent sont décrites par l'annexe E.

V.2.2.2. Extraction avec le MIBK et l'OCL

a) Détermination des effets des paramètres d'extraction

Le degré d'extraction et les coefficients de distribution de Ta et de Nb peuvent être influencés par plusieurs paramètres qui sont le ratio O/A, la concentration de l'extractant, la concentration d'acide sulfurique libre, le temps de contact, etc. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de trois premiers paramètres sur l'extraction et la séparation du Ta et du Nb. Sur base d'un plan expérimental de Taguchi à 9 essais (Tableau V.7), les résultats obtenus sont donnés dans les Tableaux V.8 et V.9.

Tableau V. 7. Plan expérimental de Taguchi avec différents paramètres et leurs niveaux.

N° Test	ratio O/A	[MIBK ou OCL] (%)	[H ₂ SO ₄], M
1	1	50	1
2	1	75	3
3	1	100	6
4	2	50	3
5	2	75	6
6	2	100	1
7	3	50	6
8	3	75	1
9	3	100	3

Tableau V. 8. Résultats d'extraction avec le MIBK.

N° Test	D _{Nb}	E _{Nb}	D _{Ta}	E _{Ta}
1	0,063	5,91	0,009	0,88
2	0,017	1,67	1,238	55,32
3	0,461	31,53	92,758	98,93
4	0,001	0,16	0,024	4,56
5	0,061	10,87	11,667	95,89
6	0,021	4,07	0,043	7,97
7	0,009	2,53	1,474	81,55
8	0,021	5,99	0,002	0,50
9	0,078	18,89	37,527	99,12

Tableau V. 9. Résultats d'extraction avec l'OCL.

N° Test	D _{Nb}	E _{Nb}	D _{Ta}	E _{Ta}
1	0,073	6,81	0,024	4,52
2	0,077	7,14	2,274	69,14
3	2,445	70,97	66,825	98,53
4	0,003	0,60	0,369	42,47
5	0,387	43,62	13,731	96,49
6	0,003	0,68	0,002	0,31
7	0,351	51,32	7,480	95,73
8	0,016	4,48	0,015	4,40
9	0,056	14,48	5,635	94,41

Les Tableaux V.8 et V.9 montrent que le MIBK et l'OCL possèdent des mécanismes d'extraction similaires. Une analyse approfondie de ces résultats montre que l'extraction selective du Ta et du Nb est possible, ce qui constitue une étape clé dans la séparation de ces métaux en vue de l'obtention des produits purs. Les effets des différents paramètres basés sur l'analyse statistique du plan orthogonal de Taguchi sont présentés à la Figure V.21 pour l'extraction avec le MIBK.

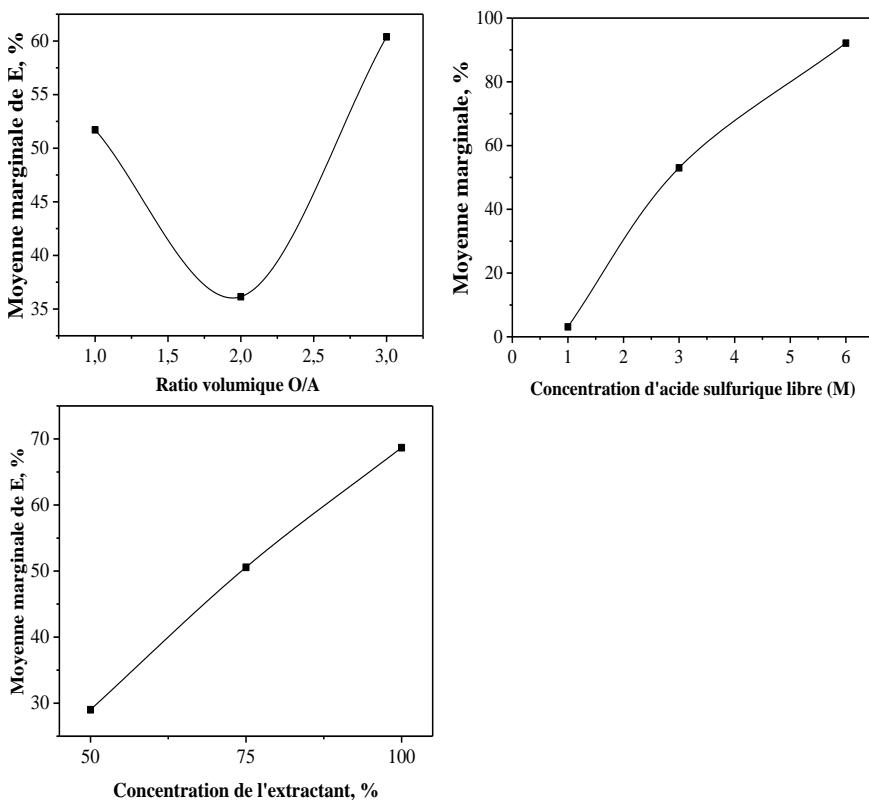


Figure V. 21. Effet des différents niveaux des paramètres étudiés sur l'extraction du Ta par le MIBK.

Il est clairement observé à la Figure V.21 que l'effet de la concentration d'acide sulfurique est très marqué sur l'extraction du Ta, suivi de la concentration du MIBK. En revanche, l'effet du ratio volumique O/A est moins prononcé, ce qui veut dire que sa variation au-delà du ratio O/A de 1 n'est pas nécessaire puisqu'elle apporte une faible contribution sur les performances d'extraction du Ta. Ces résultats sont totalement en accord avec les études précédentes menées sur l'extraction du Ta à partir des milieux HF-H₂SO₄, permettant de prédire que l'extraction du Ta à partir du milieu NH₄FHF est semblable à celui du système HF. Par ailleurs, l'extraction sélective du Ta est envisagée pour le séparer du Nb. Les conditions qui minimisent l'extraction du Nb sont celles correspondant à une faible concentration d'acide sulfurique, un ratio de O/A de 1, et une faible concentration de MIBK (50%). La même tendance est également observée dans le cas de l'OCL, où l'effet marqué de la concentration d'acide sulfurique est mis en évidence, suivi de la concentration d'OCL (Figure V.22).

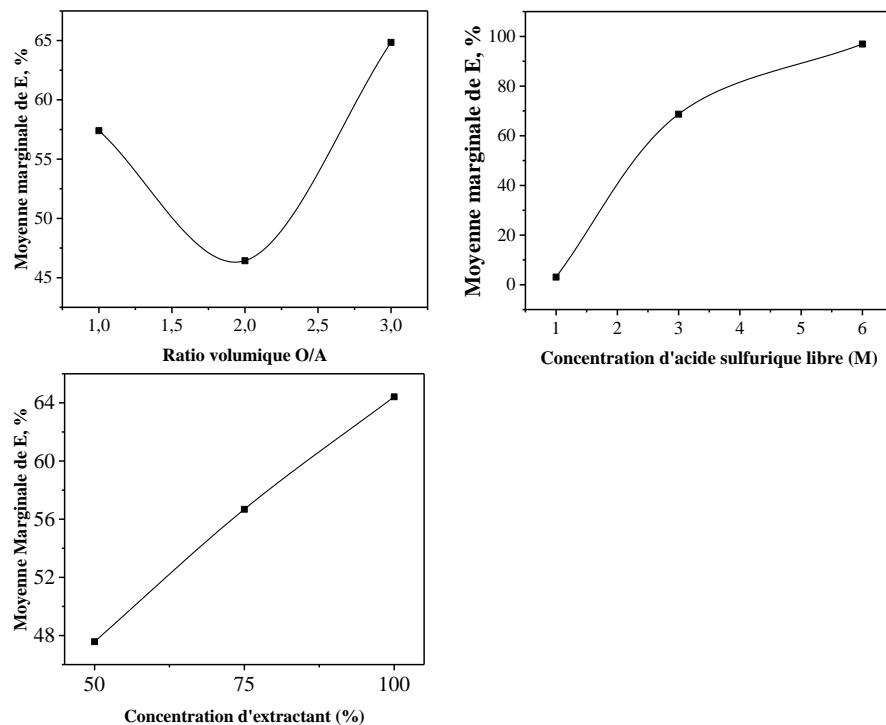


Figure V. 22. Effets des différents niveaux des paramètres étudiés sur l'extraction du Ta par l'OCL.

Nous avons donc sélectionné la concentration de l'acide sulfurique comme le paramètre à investiguer davantage pour déterminer les conditions d'extraction et de séparation de Ta et de Nb.

b) Effet de la concentration d'acide sulfurique

Dans l'hydrométallurgie du Ta et du Nb, l'acide sulfurique est généralement utilisé pour convertir des complexes $\text{TaF}_7^{2-}/\text{NbOF}_5^{2-}$ en des complexes $\text{TaF}_6^-/\text{NbF}_6^-$, et différencier ainsi leurs propriétés chimiques en vue de leur séparation. L'effet de l'acide sulfurique a été étudié pour déterminer les régions optimales de séparation du Ta et du Nb. La décision est prise en tenant compte du facteur de séparation (FS) du Ta vis-à-vis du Nb.

L'ajustement de la concentration d'acide sulfurique de la phase aqueuse avant extraction a été fait en mélangeant des volumes requis de la phase aqueuse et de l'acide sulfurique concentré (95%) pour faire un volume total de 20 mL. Les résultats sont donnés par les Figures V.23(a) et (b) pour le MIBK et l'OCL respectivement.

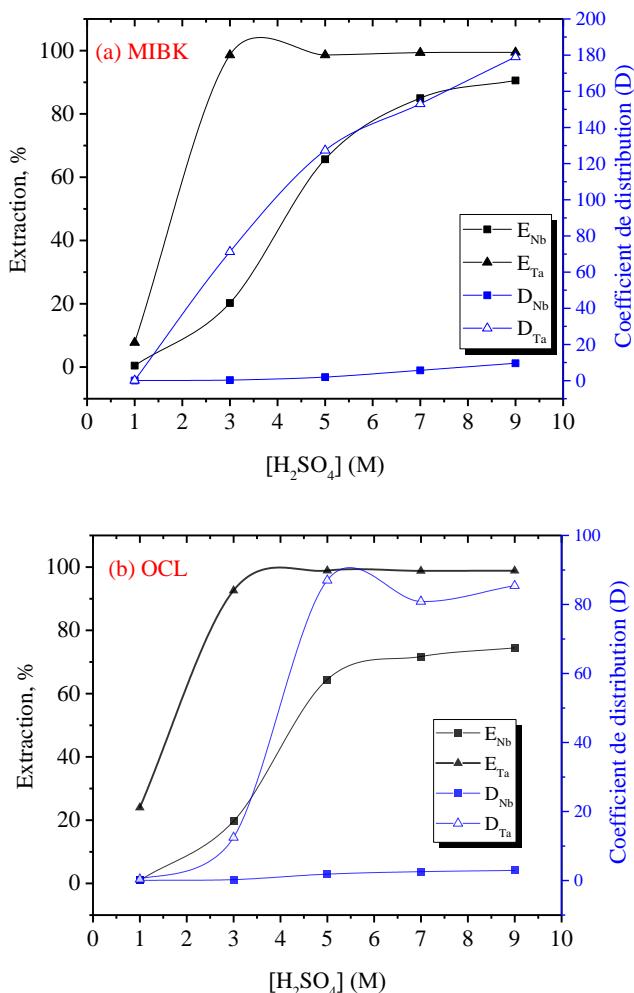


Figure V. 23. Effet de la concentration d'acide sulfurique sur l'extraction par solvant du Ta et du Nb, (a) avec le MIBK et (b) avec l'OCL.

Il peut être vu à Figure V.23 qu'en variant la concentration d'acide sulfurique, il est possible de réaliser l'extraction sélective et collective du Ta et du Nb. L'extraction sélective est favorisée par des faibles concentrations d'acide (≤ 3 M), l'extraction collective a lieu à partir de la concentration d'acide de 5 M. Les coefficients de distribution (D) et les rendements d'extraction (E) de ces deux métaux augmentent avec la concentration d'acide sulfurique, et ce pour les deux extractants. A la concentration d'acide sulfurique de 3 M, 98,62% de Ta sont extraits dans la phase organique de MIBK, alors que seulement 20,24 % de Nb le sont. La même tendance est observée dans le cas d'OCL où 92,57% Ta sont extraits contre seulement 19,65% du Nb. Que ce soit avec le MIBK ou l'OCL, la migration importante du Nb dans la phase organique a lieu à partir de la concentration d'acide sulfurique supérieure ou égale à 5 M. Les rendements d'extraction élevés de Nb ont été obtenus à des concentrations d'acide de 9 M, soit 90,56% avec le MIBK et 74,44% avec l'OCL.

L'augmentation de la concentration d'acide sulfurique au-delà de 3 M est également bénéfique pour l'extraction du Ta, où des sauts importants de coefficient de distributions ont été observés. Le coefficient de distribution du Ta passe de 71,20 à 179 (MIBK) et de 12,45 à 85,40 (OCL) lorsque la concentration d'acide augmente de 3 à 9 M.

Nous avons essayé d'augmenter la concentration d'acide sulfurique au-delà de 9 M pour maximiser l'extraction du Nb par le MIBK et l'OCL. Cependant, nous avons observé des dissolutions importantes du MIBK dans le raffinat, évalué à environ 15%²⁴ lorsque la concentration d'acide dans la phase aqueuse est de 12 M. Ces dissolutions ont été observées au laboratoire par le changement de couleur de la phase organique chargée qui migre d'incolore au rouge bordeaux (annexe F). Les pertes observées d'OCL ont été faibles par rapport à celles de MIBK, et estimées à 8%²⁵. Ces pertes significatives de MIBK, dans les solutions de fortes acidité constituent l'un de ses inconvénients dans l'hydrométallurgie du Ta et du Nb ([Micheau et al., 2019; Shikika et al., 2020; Rajak et al., 2022](#)).

A la lumière de ces résultats, il est préférable de séparer le Ta du Nb à partir des solutions NH₄F.HF-H₂SO₄ avec une concentration de H₂SO₄ maximale de 3M. En extraction par solvant, l'évaluation du degré de séparation de deux métaux est donnée par le facteur de séparation. Ce facteur traduit l'extraction d'un métal au détriment d'un autre dans des conditions opératoires données. La Figure V.24 présente les facteurs de séparation du Ta et du Nb (FS_{Ta/Nb}) dans l'intervalle de concentration étudié pour le MIBK et l'OCL.

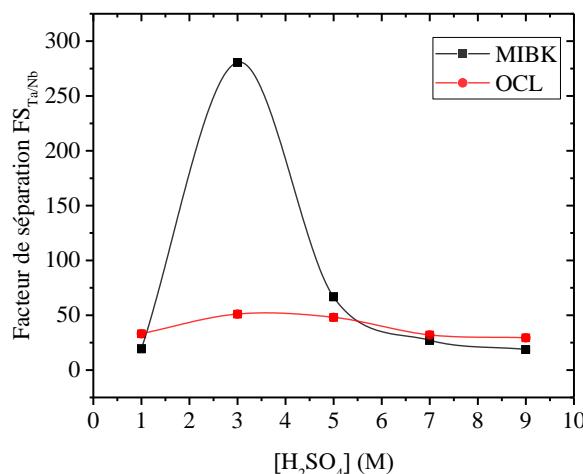


Figure V. 24. Effet de la concentration d'acide sulfurique sur le facteur de séparation du Ta vis-à-vis du Nb.

²⁴ Il s'agit du pourcentage massique évalué en tenant compte du volume initial de 20mL de la phase aqueuse avant extraction et du volume de la même phase après extraction. Des pertes liées au transvasement ont été négligées.

²⁵ Obtenu suivant le même raisonnement qu'à la référence 24.

Les courbes de la Figure V.24 possèdent deux allures qui permettent d'envisager les conditions de séparation de Ta et de Nb :

- (i) La première est une allure ascendante dans l'intervalle de concentration d'acide sulfurique de 1-3 M. Le pic est observé à la concentration de 3 M où des facteurs de séparations Ta/Nb de 280 (MIBK) et 51 (OCL) ont été atteints. Ces facteurs largement élevés indiquent que le Ta est séparé du Nb à cette concentration d'acide sulfurique. Par ailleurs, on pourrait aussi observer que le facteur de séparation Ta/Nb dans le MIBK est très élevé que dans l'OCL. Ceci traduit l'effet plus sélectif du MIBK par rapport à l'OCL, ce qui justifie largement son utilisation industrielle ;
- (ii) La deuxième est une allure descendante à partir de la concentration d'acide sulfurique supérieure à 3 M. Il s'agit du stade où commence à avoir lieu la migration du Nb dans la phase organique. Il s'observe donc une coextraction du Ta et du Nb conduisant aux coefficients de distribution élevés de tous les deux métaux, de sorte que leurs ratios soient faibles.

Nous avons cherché à mettre en évidence la séparation du Ta et du Nb aux concentrations d'acide sulfurique inférieures à 5 M (1-4 M) pour dégager avec certitude la concentration optimale. Les résultats reprenant les coefficients de distribution et les facteurs de séparations sont donnés dans le Tableau V.7. Que ce soit avec le MIBK ou l'OCL, la concentration H_2SO_4 allant de 3-4 M est favorable pour une séparation du Ta et du Nb, et très avantageusement la concentration de 3 M.

Tableau V. 10. Coefficients de distribution du Ta et du Nb dans la tranche d'acidité de 1-3 M de H_2SO_4 .

$[H_2SO_4]$	MIBK			OCL		
	D_{Nb}	D_{Ta}	$FS_{Ta/Nb}$	D_{Nb}	D_{Ta}	$FS_{Ta/Nb}$
1	0,004	0,084	21	0,010	0,315	31,5
1,5	0,060	1,650	28	0,050	0,890	18
2	0,100	6,410	64	0,110	2,120	19
2,5	0,170	17,250	101	0,180	8,140	45
3	0,254	71,204	280	0,244	12,452	51
4	0,318	86,56	272	0,328	15,131	46

En extraction par solvant, des relations linéaires sont souvent réalisées pour étudier l'effet marqué d'un paramètre sur le processus global d'extraction (Rydberg et al., 2004). Ce paramètre peut être la concentration de l'extractant, la concentration du métal, la concentration de l'acide, le pH, etc. Dans l'extraction par solvant du Ta et du Nb à partir

d'une solution HF-H₂SO₄, la relation liant les logarithmes des coefficients de distribution et les logarithmes des concentrations d'acide sulfurique a été largement rapportée dans la littérature (Yang et al., 2013a). On considère qu'un paramètre influence largement le processus d'extraction par solvant si la relation liant les log [H₂SO₄] vs log D est linéaire. La Figure V.25 met en évidence la linéarité entre le log [H₂SO₄] et le log D. Elle indique que la concentration d'acide sulfurique influe largement sur l'extraction du Ta et du Nb.

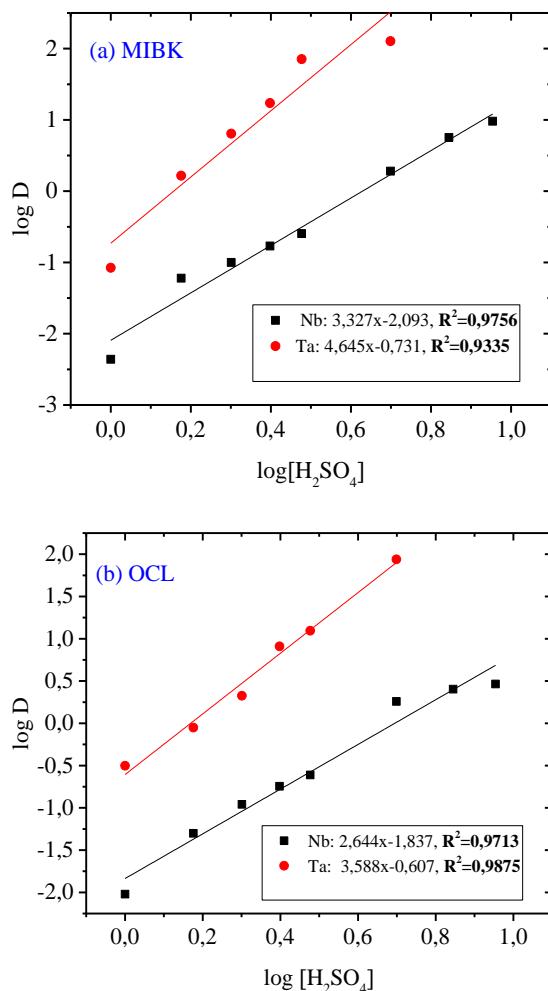


Figure V. 25. Relation linéaire log D vs log [H₂SO₄].

Le mécanisme d'extraction du Ta par le MIBK à partir d'une solution à base d'acide fluorhydrique a été rapporté dans la littérature (Agulyanski, 2004; Yang et al., 2013a). Cependant, celui d'extraction à partir d'une solution NH₄F.HF n'a pas encore été étudié. Néanmoins, les similarités des résultats d'extraction obtenus dans cette thèse avec ceux rapportés dans la littérature permettent d'adopter le même mécanisme. On admet que le Ta est extrait sous forme de complexe TaF₇²⁻ à partir d'une solution d'acide fluorhydrique (à faible acidité) ou à base de NH₄F.HF (Agulyanski, 2004; Agulyansky et al., 2004). Ainsi, la stoechiométrie d'extraction du complexe de Ta est de nature H₂TaF₇.2MIBK. Il est proposé

que l'extraction du complexe TaF_7^{2-} est contrôlé par une faible distribution $\text{H}\cdot\text{MIBK}^+$ pour former le $\text{HTaF}_7\cdot\text{MIBK}^-$, lequel se transforme rapidement en $\text{H}_2\text{TaF}_7\cdot2\text{MIBK}$ pour être finalement transféré dans la phase organique (Yang et al., 2013a).

Ces mécanismes sont appuyés par les spectres IR des phases organiques fraîches et chargées présentés aux Figures V.26 et V.27. Le spectre du MIBK coïncide avec ceux des études précédentes (Gilbert, 2017). D'après Gilbert (2017), les bandes du spectre IR du MIBK peuvent être assignées comme suit : les pics 2960 cm^{-1} et 2875 cm^{-1} sont dus à la vibration asymétrique des liaisons CH_3 ; le pic 1720 (1722) cm^{-1} est dû à la vibration de la double liaison $\text{C}=\text{O}$; le pic 1470 cm^{-1} correspond aux liaisons asymétriques CH_3 et CH_2 ; le pic 1370 (1366) cm^{-1} est dû à la liaison symétrique CH_3 ; et le pic 1170 (1177) correspond aux vibrations asymétriques de l'unité $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$. Les groupes fonctionnels du MIBK sont observés dans les deux spectres du MIBK chargé en Ta et en Nb. Dans les cas des MIBK chargés, on observe un pic large caractéristique de la bande $\text{O}-\text{H}$, dû à la présence de l'eau. D'après les données de « Keller (1963) et Surandra (1983) » reprises par Agulyanski (2004), le pic correspondant au NbF_6^- exhibe une bande de liaison autour de 600 cm^{-1} . Le spectre IR de MIBK chargé en Nb possède un pic à 530 cm^{-1} , qui est assimilable au complexe précité. Les pics autour de 1018 et 843 cm^{-1} définissent le complexe TaF_7^{2-} .

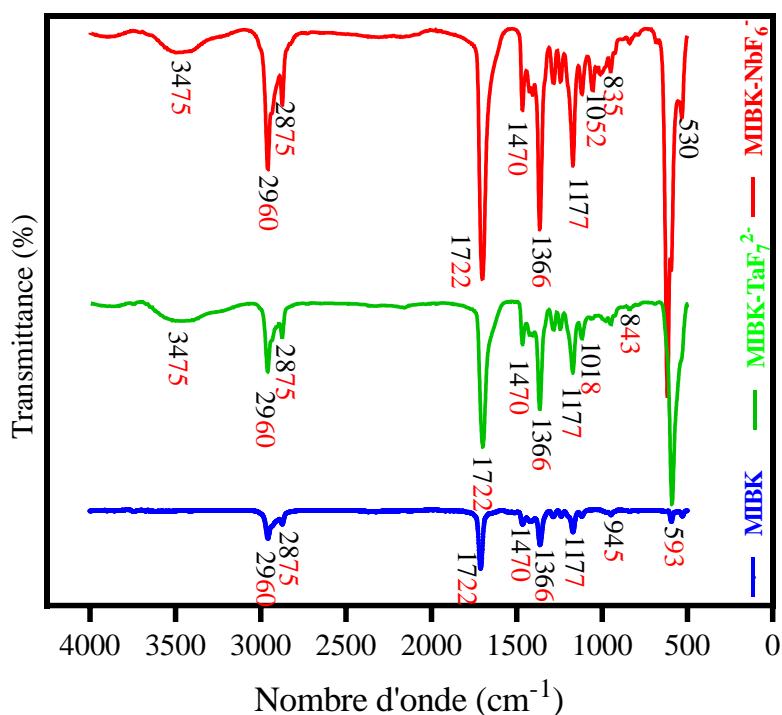


Figure V. 26. Spectres IR des phases organiques de 100% MIBK (bleu), MIBK chargé en Ta (vert) et MIBK chargé en Nb (rouge).

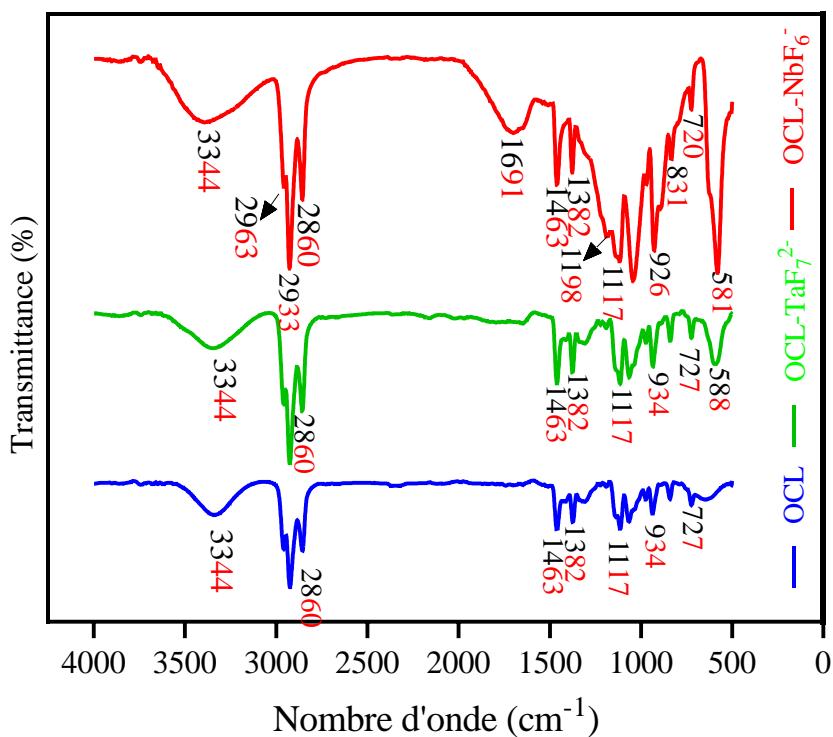


Figure V. 27. Spectres IR des phases organiques de 2-OCL à 100% (bleu), OCL chargé en Ta (en vert), et OCL chargé en Nb (en rouge).

Les spectres IR obtenus avec l'OCL (Figure V.27) montrent les groupes fonctionnels de l'OCL. Les pics larges observés à 3344 cm^{-1} pour tous les trois spectres correspondent aux bandes de vibrations des liaisons O—H. La largeur de ce pic pour les phases chargées d'OCL diffère de celle de l'OCL frais, montrant la présence des molécules d'eau co-extrai ts avec le Ta et le Nb.

L'extraction par solvant constitue aussi un moyen sûr de purifier le Ta (et éventuellement le Nb) du reste des impuretés. Des facteurs de séparation du Ta, vis-à-vis des impuretés majeures du coltan tels que le Fe et le Mn peuvent être vus à la Figure V.28. Comme on peut le voir, le Ta est séparé du Fe et du Mn à des degrés extrêmement élevés, et ce pour tous les deux extractants. A la concentration d'acide sulfurique de 3 qui s'est révélé meilleure pour la séparation optimale du Ta et du Nb, les facteurs de séparation $F_{\text{STa/Fe}}$ et $F_{\text{STa/Mn}}$ d'environ 1610 et 1671 ont été obtenus pour le MIBK. Dans le cas de l'OCL, les facteurs $F_{\text{STa/Fe}}$ et $F_{\text{STa/Mn}}$ sont respectivement de 276 et 233. Des baisses significatives des facteurs de séparation du Ta (et du Nb) vis-à-vis du fer ont été observées à la concentration d'acide sulfurique de 9 M, indiquant que le fer migre dans la phase organique à environ 14%.

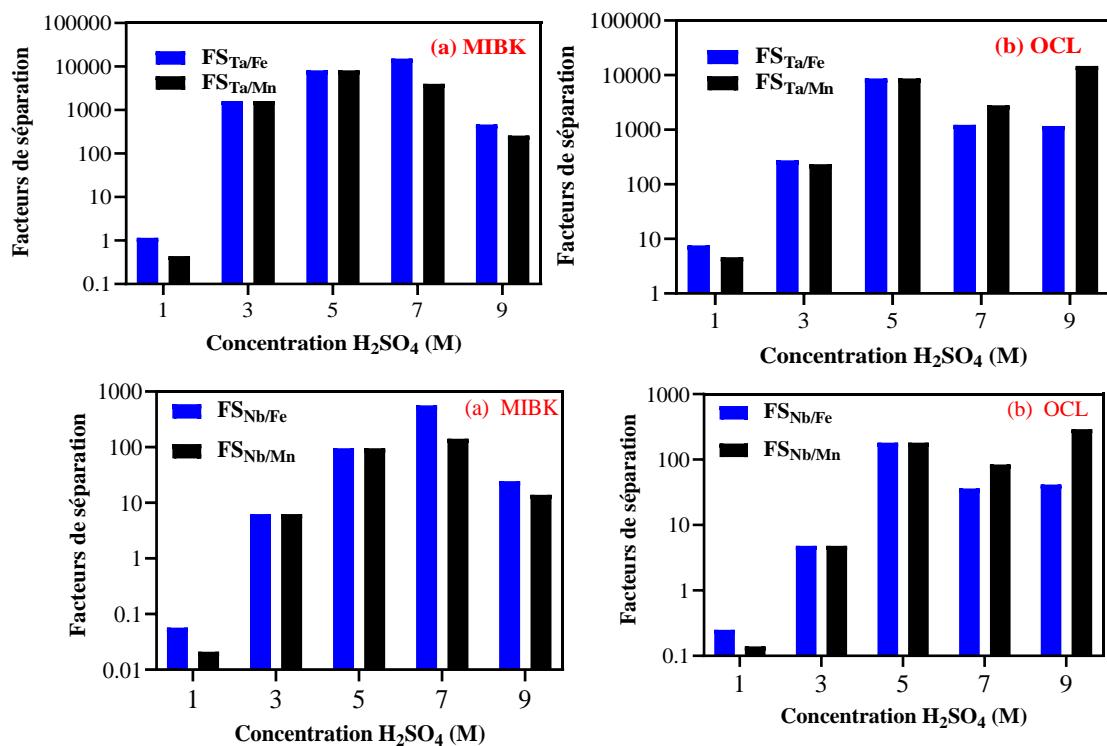


Figure V. 28. Facteurs de séparation du Ta vis-à-vis du Fe et du Mn, (a) MIBK et (b) OCL.

c) Stripage du Ta et du Nb à partir des phases organiques chargées

Dans le chapitre II, nous avons vu que le Ta et le Nb sont respectivement strippés des phases organiques par l'eau et une solution diluée d'acide sulfurique ou une solution mélange d'acide sulfurique et fluorhydrique. Ci-dessus, nous avons montré que le Ta et le Nb ont été extrait sélectivement à partir des lixiviats NH₄F.HF+H₂SO₄. Ainsi, il est important de desextraire le Ta et le Nb de leurs phases organiques chargées afin d'obtenir des solutions aqueuses à partir desquelles le Ta et le Nb peuvent être précipités.

Dans un premier temps, nous avons cherché à définir l'agent strippant qui convient le mieux pour chaque métal. Nous avons généré 200mL de la phase organique chargée en mettant en contact 200mL de la phase aqueuse (A) et 200mL de la phase organique fraîche (OCL ou MIBK). Le Nb a été extrait à partir du raffinat issu de l'extraction sélective du Ta, après avoir ramené la concentration de H₂SO₄ à 8 M. Après contact de 10 minutes entre l'agent strippant et la phase organique chargée (en Ta ou en Nb) dans un ratio O/A de 1, les coefficients d'extraction et les rendements de stripage présentés dans les Tableaux V.11 et V.12 ont été obtenus.

Tableau V. 11. Coefficients de distribution et rendements de stripage du Ta à partir des phases chargées de MIBK et d'OCL (après extraction sélective du Ta à 3M).

Agent strippant (concentration)	MIBK		OCL	
	D	E, %	D	E, %
H ₂ O	4,010	80,04	0,960	48,98
H ₂ SO ₄ (0,5M)	0,173	14,75	0,232	18,70
H ₂ SO ₄ (1M)	0,096	8,76	0,120	10,71
H ₂ SO ₄ (1,5M)	0,096	8,76	0,078	7,24
H ₂ SO ₄ (2M)	0,034	3,29		

Tableau V. 12. Coefficients de distribution et rendements de stripage du Nb à partir des phases de MIBK et d'OCL (après extraction à 8M).

Agent strippant (concentration)	MIBK		OCL	
	D	E, %	D	E, %
H ₂ O	0,525	34,44	2,25	69,23
H ₂ SO ₄ (0,5M)	0,616	38,12	1,70	62,91
H ₂ SO ₄ (1M)	0,540	35,09	1,35	57,48
H ₂ SO ₄ (2M)	0,669	40,08		
H ₂ SO ₄ (4M)	0,806	44,63		
H ₂ SO ₄ (5M)	0,647	39,28		
H ₂ SO ₄ (6M)	0,454	31,22		
NH ₄ F (10%)	0,957	48,90		
NH ₄ F+H ₂ SO ₄ (10%, 1M)	1,011	50,27		

Les résultats du Tableau V.11 montrent que quel que soit l'extractant utilisé, le Ta est mieux extrait par l'eau déminéralisée que par des solutions d'acides sulfuriques. En effet, la stabilité des complexes TaF₇²⁻ est plus marquée dans les milieux aqueux de très faible acidité que ceux de forte acidité. Les fortes acidités convertissent le TaF₇²⁻ en TaF₆⁻, lequel est immédiatement re-extrait dans les phases organiques, ce qui réduit les rendements de stripage. Le Ta strippé des phases organiques chargées se présente sous forme d'acide fluorotantalique H₂TaF₇ qui confère aux solutions de stripage un pH acide (pH :2,03). Il est aussi observé que le stripage du Ta à partir de la phase organique chargée de MIBK est aisée que celui à partir de la phase organique chargée de OCL. En un seul contact, environ 80% ont été strippés dans le premier cas, alors que seulement 48,98% l'ont été dans le deuxième cas.

Dans le cas du Nb (Tableau V.12), les solutions de faibles acidités fournissent des bons rendements de stripage que celles de fortes acidités. Toutefois, la meilleure performance a été obtenue avec le mélange d'une solution de H₂SO₄ (1M) et du NH₄F (10%), strippant environ 50% du Nb de la phase chargée de MIBK en un seul contact. Dans le cas du stripage à partir de la phase chargée d'OCL, l'eau est le meilleur agent strippant, extrayant environ 69% en un seul contact. Ces résultats s'expliquent par le fait que les faibles acidités des

solutions de stripage maintiennent le Nb sous forme du complexe NbOF_5^{2-} , qui ne peut être re-extrait par la phase organique.

Bien que les résultats de cette section aient montré qu'il est possible de séparer le Ta et le Nb à partir des solutions $\text{NH}_4\text{F.HF}$, il faut rester attentifs aux comportements de ces deux métaux pendant le stripage. En effet, la sélectivité Ta/Nb n'est pas maximale car environ 15 à 20 % de Nb ont été aussi co-extrai ts. Dans le cas où la concentration du Nb dans la phase aqueuse serait plus importante que celle du Ta (comme c'est le cas dans cette étude), on risquerait de se retrouver avec une grande quantité du Nb dans les solutions strippées de Ta pouvant conduire à la production des oxydes de faible pureté en Ta. C'est ainsi qu'il est suggéré dans des cas pareils, de stripier sélectivement le Nb co-extrait à l'aide des solutions acides (1-1,5 M) avant le stripage du Ta par l'eau. Cette observation a été peu rapportée dans la littérature lors de la séparation du Ta et du Nb à partir des solutions à base de l'HF, car dans nombreux cas traités, la concentration du Ta a été largement supérieure ou proche de celle du Nb, de sorte que le peu de Nb co-extrait avec le Ta ne nuise sur la qualité de l'extrait du Ta après stripage.

Industriellement, le stripage a lieu en plusieurs étages déterminés souvent par la méthode théorique de McCabé et Thiéle. Dans cette thèse, nous n'avons pas pu déterminer les nombres d'étages nécessaires pour stripier le maximum de Ta et le Nb à partir de nos deux phases chargées. Néanmoins, nous avons simulé le stripage du Ta et du Nb à partir de la phase organique chargée de MIBK²⁶ en deux étages. Ce stripage a été réalisé de manière à concentrer le Ta dans les solutions résultantes. Ainsi, nous avons pu utiliser un ratio O/A de 4/1 (200mL/50mL) pour produire des extraits de concentration élevée de Ta et Nb. Nous illustrons à la Figure V.29 les différents flux entrant et sortants de l'unité d'extraction par solvant par le MIBK à partir du lixiviat généré à Liège. Globalement, plus de 90% de Ta ont été strippés en deux étages d'extraction et seulement 68 % de Nb l'ont été à partir de la phase aqueuse organique chargée en Nb. Ces résultats montrent que le stripage du Nb nécessite des étages supplémentaires pour atteindre au moins des récupérations de 90%. Par ailleurs, les ratios O/A peuvent être augmentés davantage pour obtenir des solutions riches en Ta et Nb, à condition que cela n'impacte pas négativement les rendements de stripage. Une meilleure façon serait de produire des lixiviats riches en Ta et Nb (jusqu'à 30-60 g/L) à l'étape de lixiviation, puisque l'acidification des phases aqueuses diminue sensiblement les concentrations en Ta et Nb.

²⁶ Le MIBK est choisi ici en raison de ses performances largement supérieur à l'OCL tel que démontré dans ce travail.

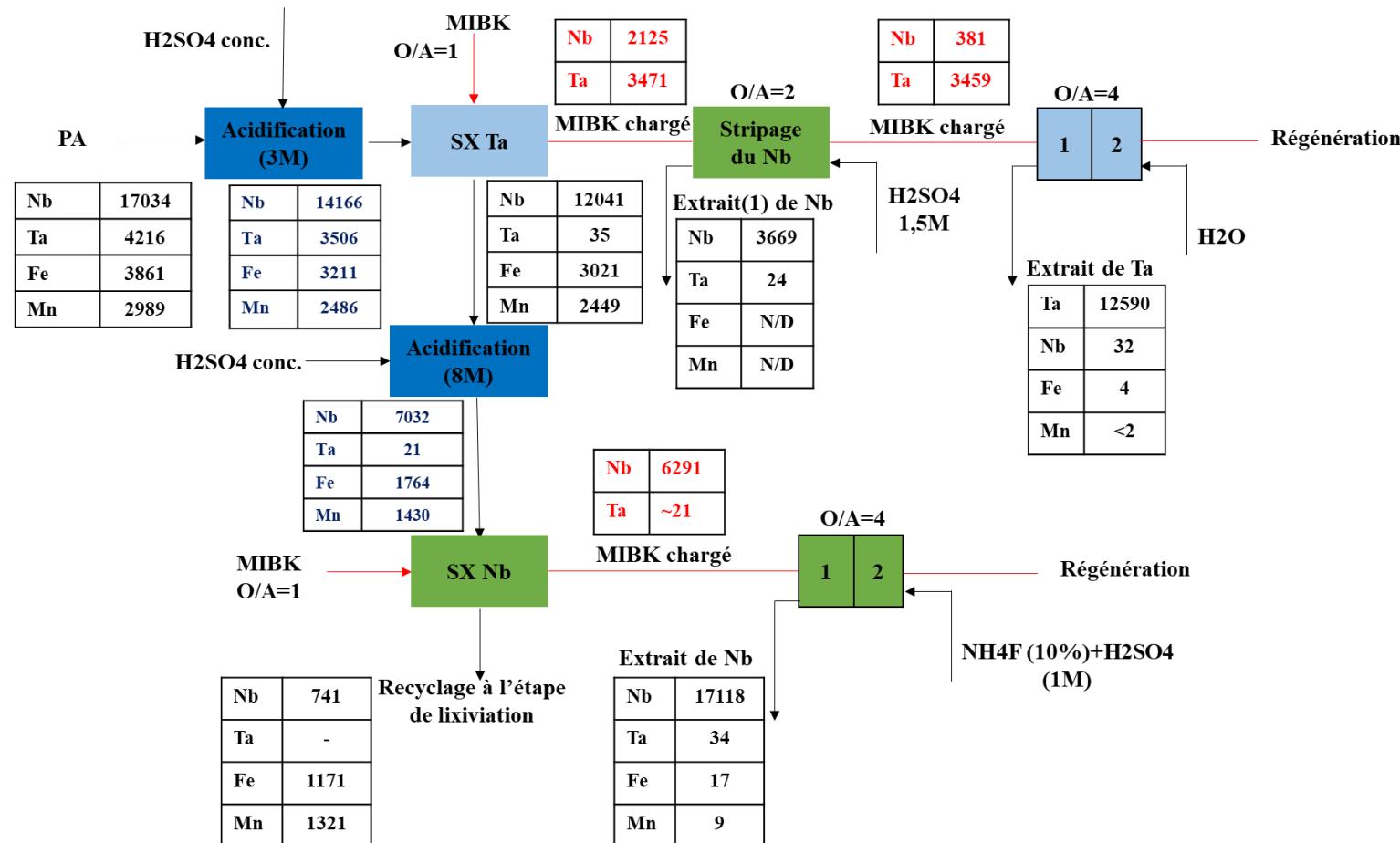


Figure V. 29. Flowsheet général de séparation du Ta et du Nb par extraction sélective en utilisant le MIBK et le stripage à partir des phases chargées, y compris les différents flux associés. Les traits noirs indiquent les flux aqueux et les traits rouges les flux organiques. Les valeurs reprises dans les tableaux sont des concentrations exprimées en ppm du métal.

V.2.2.3. Extraction avec l'Aliquat® 336

a) Effet de la concentration de l'Aliquat® 336

L'effet de la concentration d'Aliquat® 336 sur l'extraction par solvant du Ta et du Nb a été étudié en utilisant un ratio O/A de 1, un temps de contact de 10 minutes sous une agitation de 500 rpm. Le pH de la phase aqueuse a été gardé constant, identique aux lixiviats générés. La dilution de l'Aliquat® 336 à une concentration donnée a été faite dans le toluène, avec addition de 3% de OCL comme modificateur de phase. Les coefficients de distribution, ainsi que les rendements d'extraction du Ta et du Nb sont donnés à la Figure V.30.

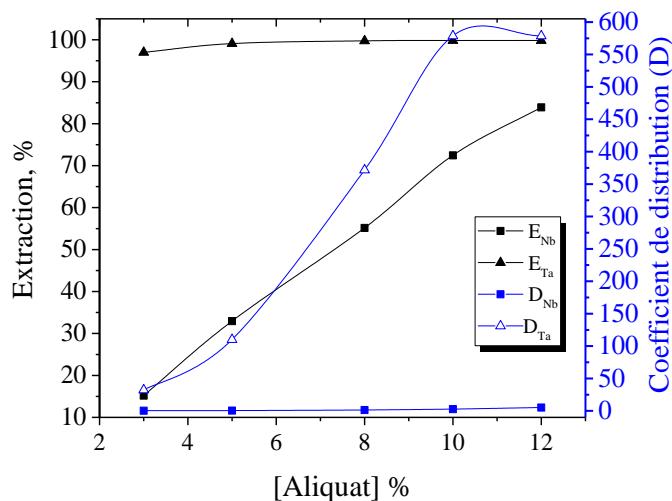


Figure V. 30. Effet de la concentration de l'Aliquat® 336 sur l'extraction du Ta et du Nb.

La Figure V.30 montre clairement que la concentration d'Aliquat® 336 a un effet très marqué sur l'extraction du Ta et du Nb, aussi bien sur la séparation de tous les deux métaux. L'augmentation de la concentration d'Aliquat® 336 de 3 à 12 % conduit à l'augmentation des rendements d'extraction de 96,99 à 99,83% pour le Ta et 15,18 à 83,88% pour le Nb ; les coefficients de distribution de Ta passent de 32,22 à 578,56 et ceux de Nb de 0,18 à 5,20. Ces résultats montrent qu'il est possible de séparer sélectivement le Ta du Nb à partir de la solution de NH₄F.HF en utilisant l'Aliquat®336. A des faibles concentrations d'Aliquat®336, le Ta est extrait sélectivement ; en revanche, l'extraction du Nb a lieu à des concentrations d'Aliquat®336 élevées.

Cependant, puisque l'extraction par solvant est mise en œuvre pour séparer le Ta et le Nb, la concentration d'Aliquat 336® de 3 % s'est avérée optimale en extrayant environ 97% de Ta contre seulement 15% de Nb. La Figure V.31 donne la sélectivité du Ta vis-à-vis du Nb, laquelle augmente jusqu'à la concentration d'Aliquat de 8% ($FS_{\text{Ta}/\text{Nb}}=302$), et chute au-

delà de cette concentration ($FS_{Ta/Nb}=111$). Cependant, il faudra rester prudent face aux facteurs de séparation élevés observés aux concentrations de l'Aliquat®336 de 5 et 8%. En effet, les augmentations des coefficients de distribution du Nb dans cette intervalle ont lieu, mais restent faibles (0,49 et 1,23) comparés à celles de Ta (109,98 et 371,57), conduisant logiquement aux facteurs de séparation élevés.

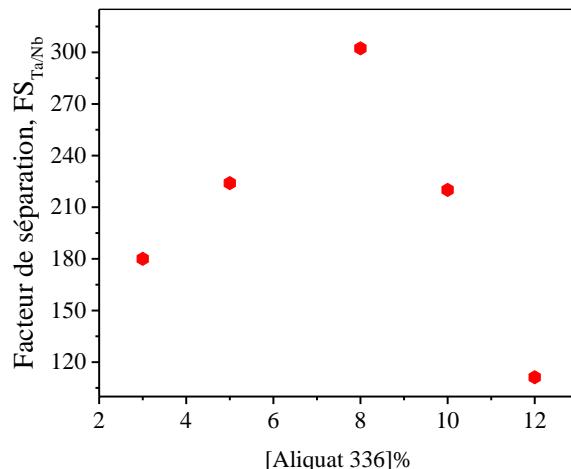


Figure V. 31. Facteurs de séparation du Ta et du Nb, en fonction de la concentration d'Aliquat® 336.

La Figure V.32 donne les facteurs de séparation de Ta et de Nb vis à vis de leurs impuretés courantes, qui sont le Fe et le Mn. Elle indique que les degrés de séparation extrêmement élevés peuvent être atteints, permettant ainsi d'éliminer les impuretés dans la phase aqueuse.

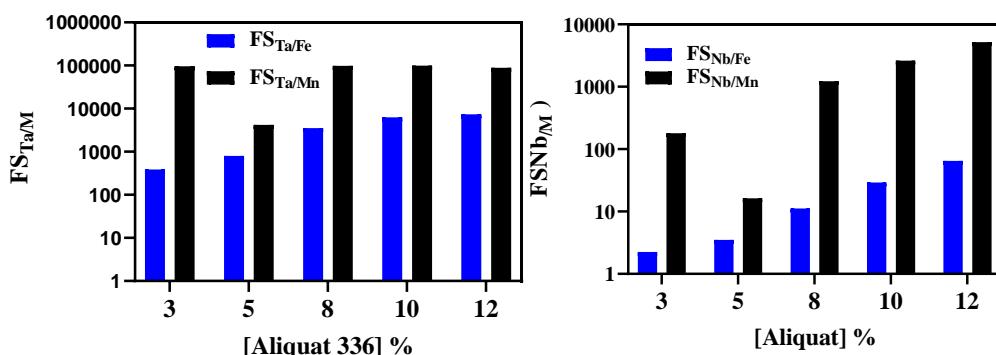


Figure V. 32. Sélectivité du Ta et du Nb vis-à-vis des impuretés dont le Fe et le Mn.

Les dépendances des coefficients de distribution de Ta et de Nb vis-à-vis des concentrations d'Aliquat® 336 (exprimées en M) sont montrées à la Figure V.33.

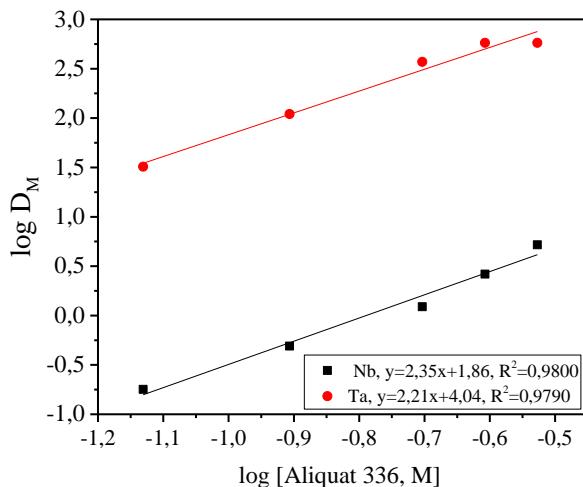
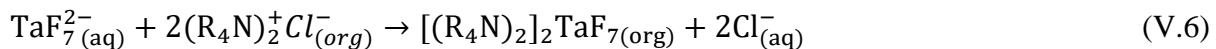


Figure V. 33. Relation $\log D_{(Ta,Nb)}$ vs $\log [Aliquat@336]$.

Les résultats montrent une relation linéaire ($R^2 > 0,95$) avec une pente d'environ 2 pour tous les deux métaux, ce qui indique que les complexes fluorés anioniques bivalents sont extraits par l'Aliquat® 336. Par conséquent, il est suggéré que le Ta et le Nb sont respectivement extraits sous forme des complexes $NbOF_5^{2-}$ et le TaF_7^{2-} , connus d'être dominants dans les solutions de faibles acidités (pH élevé : 2-5). Ainsi, les réactions V.6 et V.7 suivantes sont suggérées d'avoir lieu pendant l'extraction par solvant du Ta et du Nb.



Ces observations sont appuyées par les spectres IR de la Figure V.34. On y observe la présence des groupes fonctionnels de l'Aliquat® 336 dans les deux spectres IR, notamment les pics caractéristiques de l'amine quaternaire à 1462 et 1383 cm^{-1} . Ces pics sont attribués aux vibrations des liaisons N^+-CH_3 de l'amine quaternaire. On observe également les pics 2967 cm^{-1} and 2860 cm^{-1} qui sont assignés aux vibrations de liaison C—H, et les pics 1060 et 727 cm^{-1} attribués respectivement à aux bandes de vibration des liaisons C—N et de l'ion Cl^- (Emam and El-Hefny, 2023). Dans le spectre de la phase organique chargée en Ta, les pics 1060 et 727 cm^{-1} sont décalés à 1075 et 743 cm^{-1} respectivement, indiquant que l'extraction des complexes de Ta a eu lieu. La présence d'un nouveau pic dans le spectre de l'Aliquat® 336 chargé en Ta à 588 cm^{-1} correspond à l'ion TaF_7^{2-} suggérant que l'extraction a bien eu lieu.

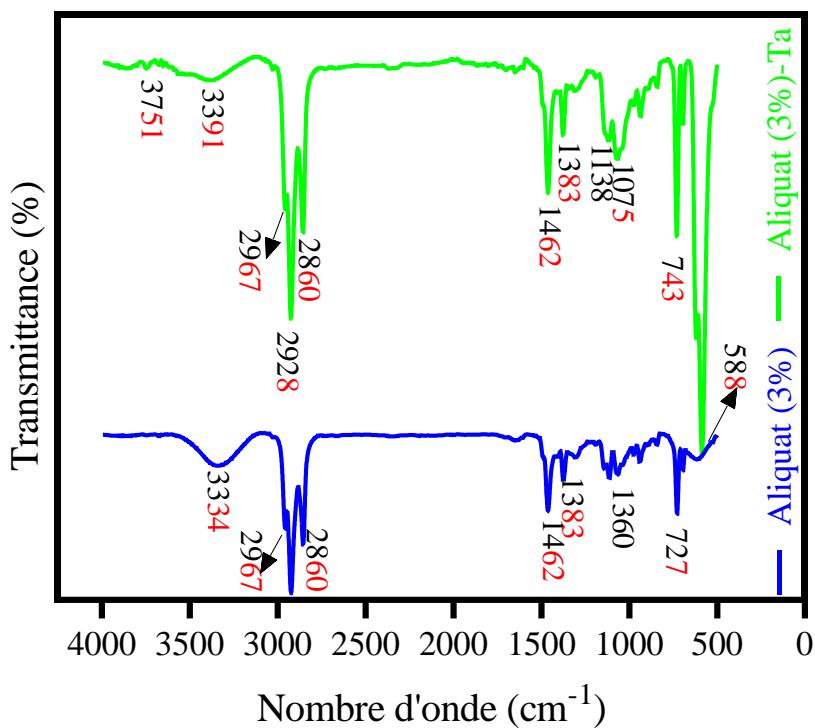


Figure V. 34. Spectre FT-IR des phases organiques d'Aliquat® 336 (3%) et l'Aliquat® 336 chargé en Ta. Les 15% de Nb co-extraius avec le Ta ne sont détectables sur le spectre.

b) Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact entre la phase aqueuse et la phase organique d'Aliquat® 336 sur l'extraction par solvant du Ta et du Nb a été étudié dans l'intervalle de 2-10 minutes. Les tests ont été réalisés dans les conditions suivantes : O/A de 1, une concentration d'Aliquat® 336 de 3 % et l'acidité de la phase aqueuse a été gardée constante, identique aux lixiviat de départ. Comme le montre la Figure V.35, le degré d'extraction élevé de Ta est atteint après 2 à 6 minutes de contact. Le prolongement du temps de contact au-delà de 6 minutes ne modifie pas de manière significative le rendement d'extraction. D'ailleurs, le coefficient de distribution de Ta a tendance à diminuer, alors que celui du niobium tend à augmenter au-delà de 6 minutes ; entraînant ainsi une diminution des facteurs de séparation tel que résumé dans le Tableau V.13. Il en ressort tout de même que le temps de contact de 2 min s'avère avantageux pour l'extraction sélective, car il conduit à l'extraction de seulement 7% de Nb.

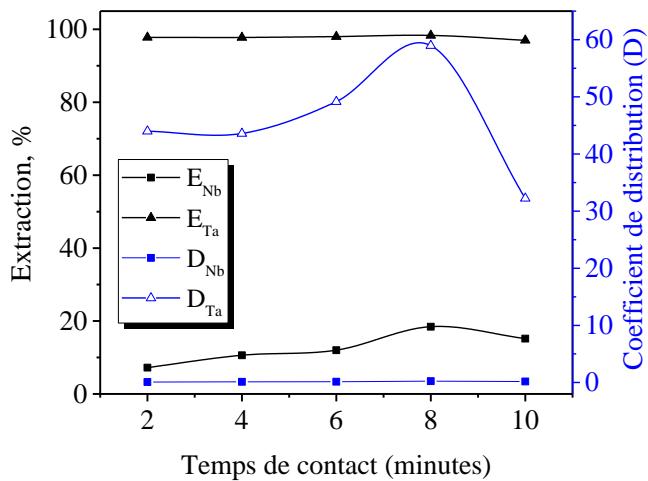


Figure V. 35. Effet du temps de contact sur l'extraction du Ta et du Nb.

Tableau V. 13. Facteurs de séparation $FS_{Ta/Nb}$ en fonction du temps de contact.

Temps de contact, min.	FS Ta/Nb
2	564,90
4	367,24
6	360,68
8	260,86
10	180,03

c) Effet de la concentration d'acide sulfurique

Tout comme lors de l'extraction avec le MIBK et l'OCL comme extractants, nous avons étudié l'effet de la concentration d'acide sulfurique sur l'extraction du Ta et du Nb. Il a été étudié en utilisant un temps de contact de 2 minutes, un ratio O/A de 1, et une concentration d'Aliquat® 336 de 3%. Les résultats sont donnés à la Figure V.36.

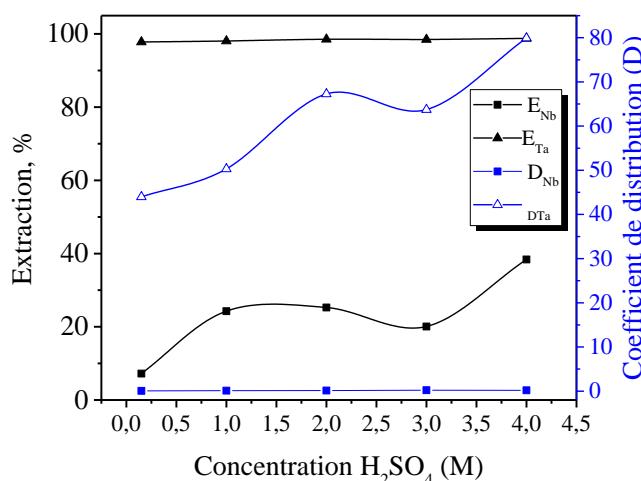


Figure V. 36. Effet de la concentration d'acide sulfurique sur l'extraction du Ta et du Nb.

De la Figure V.36, il peut être vu que l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique influe sur les coefficients de distribution du Ta et du Nb. Les coefficients de distribution de Ta et de Nb passent respectivement de 43,97 à 79,90 et de 0,08 à 0,62 lorsque l'acidité passe de 0 à 4 M. A cette même variation d'acidité, le rendement d'extraction du Nb augmente de 7 à 38%. Cependant, il faut viser l'extraction sélective du Ta avant celle du Nb, pour espérer obtenir des produits finaux de haute pureté. En d'autres termes, l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique au-delà de l'acidité de départ n'est pas nécessaire lorsqu'on est en présence de ces métaux afin de limiter la migration du Nb à moins de 10% et maximiser la récupération du Ta. Le Tableau V.14 permet également d'appuyer ces observations, en montrant que l'augmentation d'acidité diminue de manière significative les facteurs de séparation du Ta vis-à-vis du Nb.

Tableau V. 14. Facteurs de séparation du Ta vis-à-vis du Nb en fonction de la concentration de l'acide sulfurique.

[H ₂ SO ₄] libre, M	FS Ta/Nb
0	564,90
1	157,11
2	199,05
3	254,03
4	128,20

L'extraction du Ta et du Nb par l'Aliquat®336 s'avère avantageuse par rapport à celle opérée par le MIBK ou l'OCL, d'autant plus que dans ces derniers systèmes, la concentration de Nb est presque divisée par deux lors de l'acidification à 8M, et ce même en utilisant l'acide sulfurique concentré. Dans le cas de l'Aliquat® 336, les concentrations de Ta et de Nb sont conservées par rapport à celles issues de lixiviation, permettant ainsi l'obtention des extraits concentrés en Ta et en Nb nécessaires pour une bonne germination des précipités.

d) Effet du ratio volumique A/O-Equilibre d'extraction du Ta et du Nb.

Un des paramètres importants au niveau industriel est la concentration maximale en métaux d'intérêt que peut contenir un extractant. Ce paramètre est étudié en variant les ratios O/A, ce qui permet d'établir l'isotherme d'extraction. L'effet du ratio volumique A/O sur l'extraction du Ta a été étudié à la concentration de 3%, tandis que celui du Nb a été étudié à la concentration de 12 %. Le temps de contact a été maintenu à 2 minutes et le pH de phase aqueuse a été maintenu à sa valeur de départ. Les résultats reprenant les rendements

d'extraction, les coefficients de distribution et l'équilibre d'extraction sont donnés à la Figure V.37.

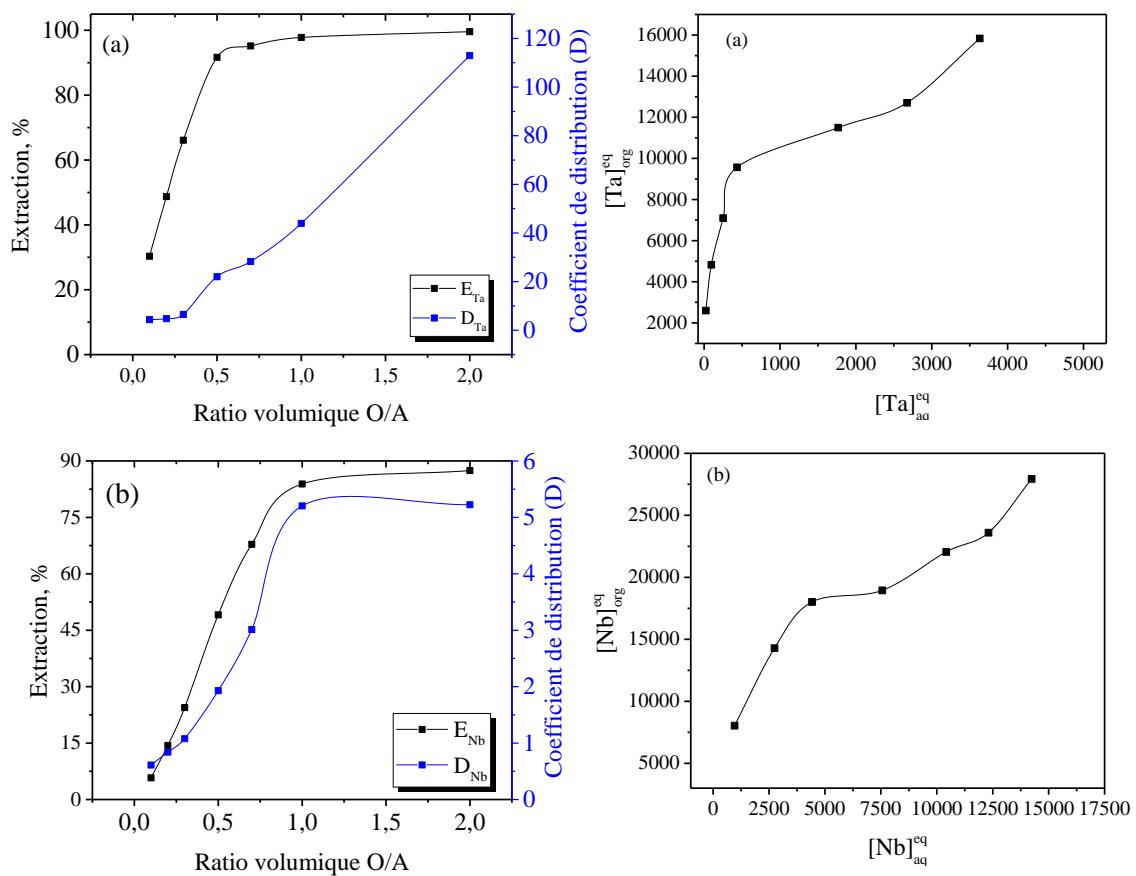


Figure V. 37. Effet du ratio O/A sur l'extraction du Ta (a) et du Nb (b)-à gauche ; et isotherme d'extraction correspondante du Ta(a) et du Nb (b) à droite.

Les résultats de la Figure V.37 montrent que les coefficients de distribution et les degrés d'extraction du Ta et du Nb augmentent avec le ratio volumique O/A. Les isothermes d'équilibre correspondant montrent que la charge maximale atteinte en Ta dans la phase organique (3% Aliquat® 336) est d'environ 15,8 g/L, soit plus de trois fois la teneur de Ta dans la phase aqueuse de départ. Dans le cas du Nb, cette charge est de 27,9 g/L. Ces résultats mettent en évidence la capacité de l'Aliquat® 336 à servir comme un extractant fiable pour séparer le Ta et le Nb à partir des solutions bifluorhydriques. En somme, les isothermes d'extraction peuvent également être utilisés pour déterminer les nombres d'étages théoriques requis pour l'extraction maximale de Ta et de Nb. Mais nous n'avons pas jugé cela nécessaire d'autant plus que l'extraction à échelle pilote n'a pas été envisagée.

e) Stripage du Ta et du Nb à partir des phases produites

Le stripage du Ta et du Nb à partir des phases organiques chargées d’Aliquat® 336 nécessite généralement des solutions contenant des ions capables de s’échanger avec les complexes de Ta et de Nb présents dans la phase organique. Ces ions sont généralement les ions perchlorates et nitrates. L’acide nitrique a été choisi pour stripier le Ta et le Nb à partir de leurs phases chargées. Des essais ont principalement consisté à déterminer la concentration d’acide nécessaire pour stripier quantitativement le Ta et le Nb, en utilisant un ratio O/A de 1/1. Les résultats sont donnés à la Figure V.38 et montrent que le stripage du Nb est favorisé par des concentrations d’acide nitrique relativement faibles, tandis que le stripage du Ta requiert des concentrations d’acide nitrique élevées. En un seul contact pour une concentration de 2 M HNO₃, environ 99 % de Nb ont été stripés de la phase organique, mais chute à 66% lorsque la concentration de HNO₃ est augmentée à 3 M. En revanche, le stripage du Ta requiert une forte concentration d’acide nitrique. Le rendement de stripage maximal (62%) est observé lorsque la concentration de HNO₃ est de 10M. Ceci est en effet le grand défaut des amines, qui ont difficile à relarguer le métal extrait pendant le stripage. Les conclusions similaires ont également été tirées par [Dutta et al.\(2021\)](#) lors du stripage du Ta à partir de l’Alamine.

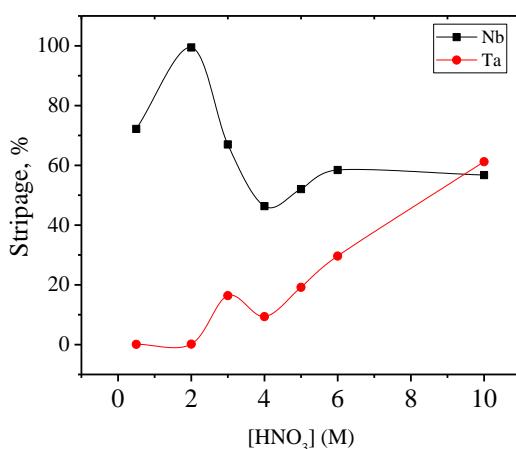


Figure V. 38. Effet de la concentration d’acide nitrique sur le stripage du Ta et Nb. Le Ta a été stripé à partir d’une phase organique titrant 4203 mg/L-Ta, et le Nb à partir d’une phase organique contenant 12056 mg/L-Nb.

Le comportement de ces deux métaux durant le stripage peut également servir pour une séparation sélective au cas où l’extraction du Ta et du Nb par l’Aliquat®336 aurait été effectuée de manière collective. Ce même comportement aurait également servi pour séparer le Ta et le Nb en milieu oxalique. Il est probable qu’à des faibles concentrations d’acide

nitrique, le Ta sera sélectivement extrait par l'Aliquat®336, laissant ainsi le Nb dans le raffinat qui sera à son tour extrait à des concentrations de HNO₃ élevées. Malheureusement, ces résultats ont été obtenus tardivement pour examiner cette voie lors du traitement de nos lixiviateurs oxaliques.

Le stripage du Ta et du Nb à partir des phases organiques chargées a donc été réalisé en utilisant l'acide nitrique aux concentrations retenues (2 M pour le Nb et 10 M pour le Ta) pour générer des extraits à partir desquels les deux métaux peuvent être précipités. Ces extraits ont été générés trois fois en mettant en contact 200 mL de la phase aqueuse et 200 mL de la phase organique (Aliquat® 336 à 3%) pour l'extraction sélective du Ta, suivi de l'extraction du Nb en utilisant le raffinat issu de la première étape et une phase organique de 12% d'Aliquat® 336. Le stripage du Ta à partir de la phase organique d'Aliquat® 336 chargée a été précédé par celui du Nb pour le purifier davantage, suivi du stripage recommandé du Ta en deux étages pour l'épuiser et maximiser sa récupération. Au total, environ 600 mL des solutions titrant environ 11,13 g/L Nb (avec 20 ppm Ta) et 3,67 g/L Ta (avec 98 ppm Nb) ont été générés pour l'étape ultérieure de précipitation.

f) Précipitations du Ta et du Nb à partir des solutions de stripage de l'Aliquat®336, et caractérisation des produits finaux

Diverses solutions basiques peuvent être utilisées pour précipiter le Ta et le Nb à partir de leurs extraits, c'est notamment le NaOH, le KOH, le Na₂C₂O₄, le NH₄OH, etc. Cependant, l'utilisation de la soude pour précipiter le Nb est réputée de nuire la qualité du produit final par le sodium ([Deblonde, 2015](#)), cela est aussi valable pour les autres solutions alcalines. Il est préféré l'utilisation de l'ammoniaque qui présente plusieurs avantages vis-à-vis des autres solutions alcalines, entre autres son faible coût, le peu d'affinité qu'ont le Nb et le Ta avec les ions NH₄⁺, et dans le cas moins évident, l'ammonium résiduel sera éliminé pendant la calcination des hydroxydes.

Les extraits de Ta étant très concentrés en acide nitrique (~10 M), 200mL de cette solution ont été dilué 3 fois afin de diminuer la consommation de l'ammoniaque, et éviter une réaction violente. Le Ta a été complètement précipité à pH 7,8 ; et le Nb à pH 8,2²⁷. Les précipités formés apparaissent sous forme des particules colloïdales blanches (Annexe G) dont la germination croît avec l'augmentation du pH. Pour 200 mL de chaque solution, les

²⁷ Ces valeurs n'ont pas été optimisées expérimentalement, elles ont été fixées conformément à la littérature. Néanmoins, le Ta et le Nb n'ont pas été détectés dans le filtrat après précipitation.

volumes d'ammoniac utilisés pour atteindre ces deux valeurs de pH ont été respectivement de 90 mL (Ta) et 70 mL (Nb). Les précipités ont été lavées trois fois à l'eau distillée de façon à éliminer toute trace d'hydroxyde d'ammonium et de fluor résiduel. Ensuite, ils ont été séchés à l'air libre, pesés, puis calcinés à 800°C pendant 4 heures pour éliminer les molécules d'eau incorporées et obtenir ainsi des oxydes. Environ 10,2 g des oxydes de Nb et 3,2 g des oxydes de Ta pour les 600 mL des solutions de stripage. Cependant, ces quantités ont été faibles pour couvrir toutes les analyses, c'est ainsi que d'autres matières d'oxydes de Nb et de Ta ont été générées suivant la même procédure. Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser ces oxydes. L'analyse multi-élémentaire XRF a été utilisée pour quantifier et identifier les oxydes contenus dans le produit fini de Ta. Les résultats sont donnés dans les Tableaux 15 et 16, où les oxydes de Ta et de Nb de plus de 92% ont été obtenus.

Tableau V. 15. Composition chimique XRF des oxydes de Ta²⁸.

Elément	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	WO ₃	TiO ₂	SiO ₂	Autres
Teneur (%)	94,0	3,3	0,07	N/D	0,58	N/D	1,4	0,65

Tableau V. 16. Composition chimique XRF des oxydes de Nb.

Elément	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	WO ₃	TiO ₂	SiO ₂	Autres
Teneur (%)	92,5	0,37	0,14	0,06	0,33	0,32	5,89	0,39

La pureté technique de l'oxyde de Ta requise pour la fabrication des condensateurs miniaturisés est de l'ordre de 99,99%. Cependant, la teneur des oxydes produits dans cette thèse se limite à 94%. Néanmoins, il est à noter que l'obtention des oxydes de Ta et de Nb proches de 100% dépend aussi des teneurs de ces deux métaux dans les minéraux de départ. On observe tout de même, une contamination de ces produits finaux par le silicium et le tungstène qui nécessitent d'être suivi le long de tout le procédé. Des mesures peuvent être entreprises pour les éliminer lors de l'extraction par solvant, soit en recherchant des conditions qui minimisent leur extraction, ou en effectuant un lavage des phases organiques chargées avant le stripage. Ce lavage peut être réalisé par l'eau ou par une solution d'acide sulfurique, car cette dernière ne strippe pas le Ta et le Nb de la phase organique chargée d'Aliquat® 336.

Les impuretés dont le silicium, et le fer sont plus présents dans les oxydes de Nb que ceux de Ta, indiquant que leurs migrations de la phase aqueuse vers la phase organique sont favorisées par les concentrations élevées de l'Aliquat® 336. Nonobstant cette pureté non

²⁸ Analyse semi-quantitative avec une précision à 83%.

maximale des oxydes de Ta et de Nb produits, leur application industrielle est valide, sauf dans le cas où l'oxyde de Ta doit être utilisé dans la fabrication des condensateurs miniaturés. La pureté de l'oxyde de niobium est suffisante pour son utilisation dans divers domaines tel que résumés dans les annexes A.2.

Les spectres DRX des Figures V.39 (a & b) mettent également en évidence la pureté des oxydes de Ta et de Nb produits après séparation à l'Aliquat® 336. Le spectre DRX de la Figure V.39 (a) montre la présence majoritaire de Ta_2O_5 (PDF-30-0873) comme phase principale dans le produit de Ta, et très minoritaire de Nb_2O_5 qui l'accompagne comme impureté. Les pics les plus intenses observés sur les spectres DRX de l'oxyde de Ta sont associés à la phase orthorhombique tel que rapporté par Rodriguez et al. (2020). En revanche, le spectre DRX de la Figure V.39 (b) définit l'oxyde de niobium (PDF-19-1298) comme principale phase.

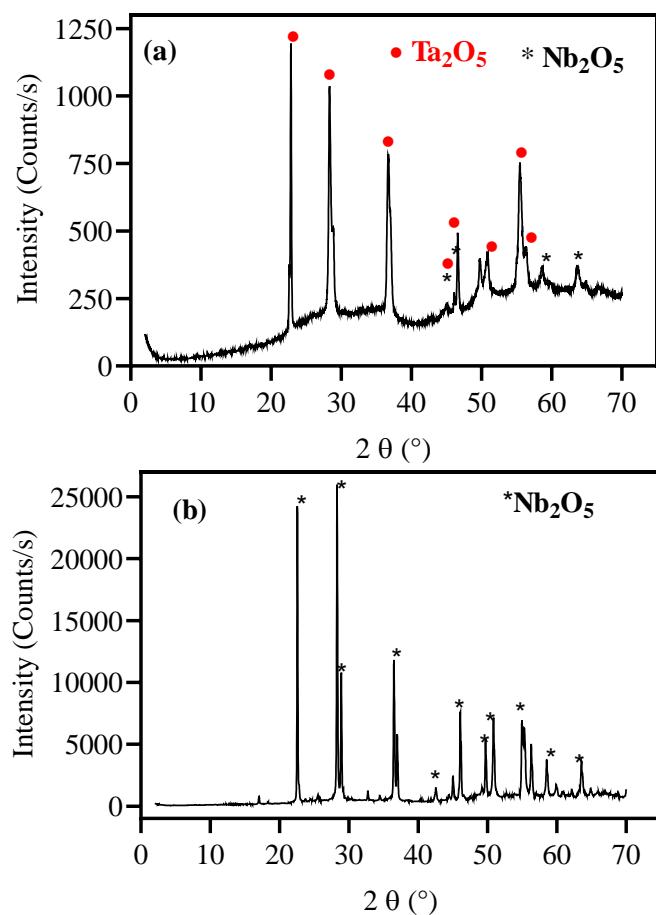


Figure V. 39. Spectre DRX des oxydes de Ta (a) et de Nb (b) produits dans cette étude.

La morphologie des oxydes de tantalum et de niobium a été étudiée par le MEB. Comme le montre les Figures V.40 et V.41, des structures cristallines bien compactes ont été obtenues. Les spectres EDS qui découlent des différentes surfaces capturées confirment bien

la présence majoritaire de phases d'oxyde de tantalum et de niobium. Le niobium constitue la principale impureté présent dans l'oxyde de tantalum. A cela, s'ajoute d'autres impuretés comme le Fe et le Mn à l'état de trace. En revanche, les majeures impuretés qui accompagnent les oxydes de Nb sont le tungstène, le titane et le tantalum.

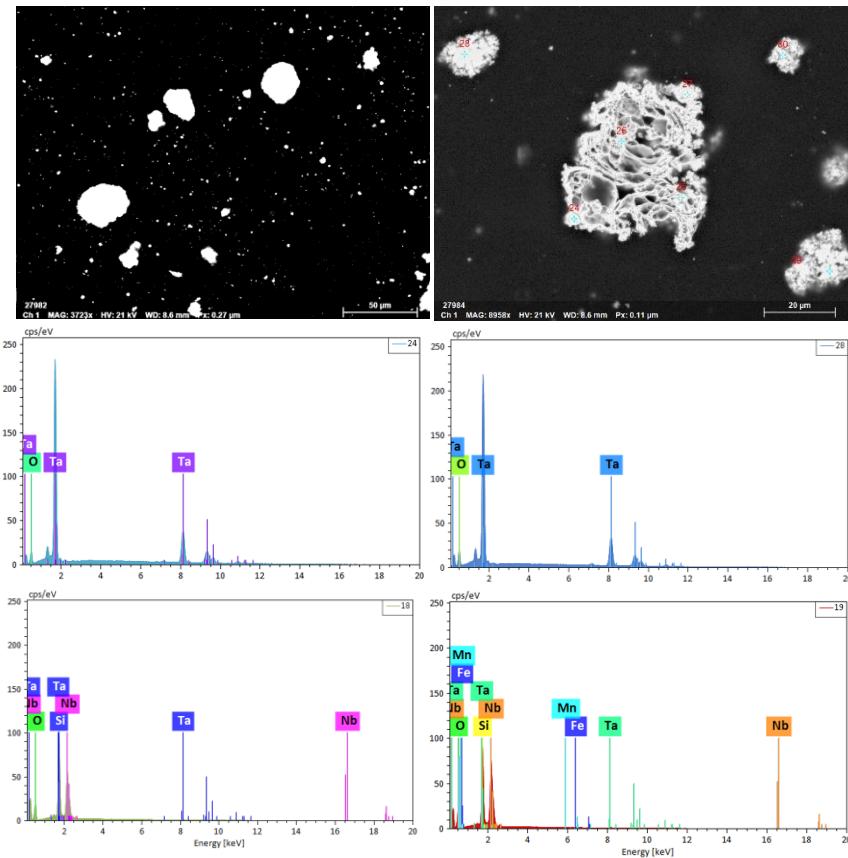


Figure V. 40. Images MEB des oxydes de Ta, ainsi que les spectres EDS associés à quelques zones capturées.

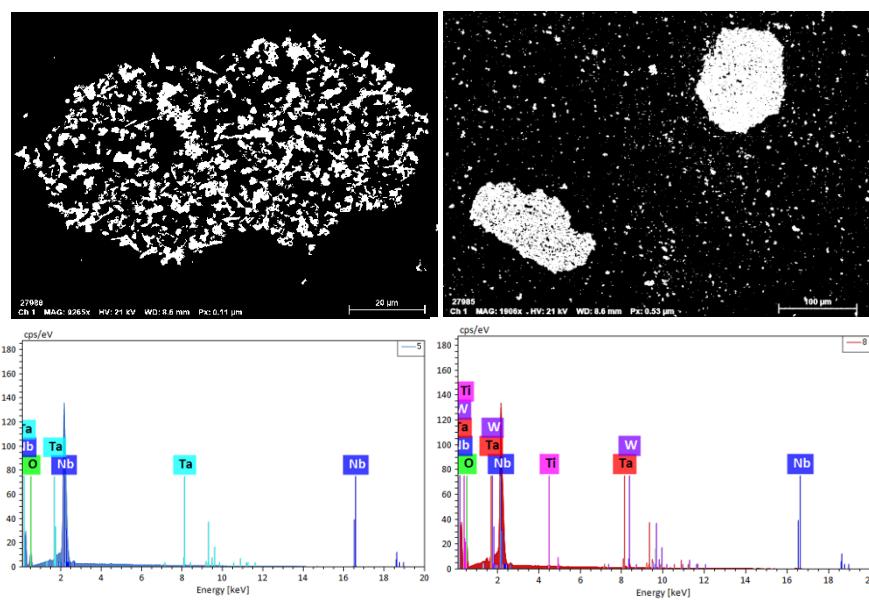


Figure V. 41. Images MEB-EDS des oxydes de Nb, ainsi que les spectres EDS associés.

V.2.3. Conclusion

L'extraction et la séparation du Ta et du Nb à partir des solutions de bifluorure d'ammonium ont été étudiées en utilisant des extractants à base de MIBK, d'OCL et de l'Aliquat® 336. La capacité d'extraction du MIBK a été beaucoup plus élevée que celle de l'OCL, à une faible concentration d'acide sulfurique (3 M). Le facteur de séparation le plus élevé entre le Ta et le Nb a été de 280 et 51 pour le MIBK et l'OCL respectivement. Les deux extractants sont donc appropriés pour l'extraction et la séparation du Ta et du Nb à partir d'une solution de bifluorure d'ammonium.

Un flowsheet a été proposé et testé pour la séparation du Ta et du Nb à l'aide du MIBK. Un nouveau système d'extraction a été développé en utilisant l'Aliquat® 336. Ce dernier présente des avantages vis-à-vis de MIBK, à savoir le point de volatilité élevé, moins dangereux, et ne nécessite pas d'ajustement de l'acidité des phases aqueuses. Le stripage du Ta et du Nb à partir des phases organiques chargées a été effectué avec des solutions d'acide nitrique. Après précipitation et calcination, des oxydes de Ta et de Nb d'une pureté d'environ 93 % ont pu être obtenus.

V.3. Evaluation des coûts de réactifs

Dans cette thèse, nous avons évalué les coûts des réactifs associés au procédé de fluoruration développé, car c'est le seul procédé qui a conduit à la production des oxydes purs de Ta et de Nb. Seuls les coûts liés à la consommation des réactifs ont été pris en compte, les coûts d'exploitation n'ont pas été pris en compte. On notera que les scénarios qui régissent les prix des réactifs indiqués n'ont pas fait l'objet d'étude approfondie, ainsi l'exhaustivité et la fiabilité de tous les prix ne peuvent être garanties. En effet, ceux-ci sont donnés à titre indicatif pour estimer les coûts opérationnels (OPEX). Les coûts sont déterminés en comparaison avec ceux liés au procédé HF suivant une hypothèse optimiste, celle où le maximum de récupération est atteint. Nous reprenons dans le Tableau V.17, les prix de quelques réactifs considérés dans cette étude, le prix lié à la consommation d'eau (environ 4 USD/t selon la source interne GeMMe) n'a pas été inclus.

Tableau V. 17. Prix des réactifs utilisés dans cette étude²⁹.

Réactifs chimique	Formule Brute	Masse molaire (g/mol)	densité	Pureté (%)	Prix (USD)/t
Bifluorure d'ammonium	NH ₄ HF ₂	57,04		98	1200
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,08	1,84	95-98	80
Acide nitrique	HNO ₃	63	1,41	65-67	350
Ammoniaque	NH ₄ OH	35,05	0,892	28-30	92
Acide fluorhydrique	HF	20,01	1,16	48	1050
MIBK	C ₆ H ₁₂ O	100,23	0,802	>99	1300
2-OCL	C ₈ H ₁₈ O	130,23	0,819	98	1100
Aliquat® 336	C ₂₅ H ₅₄ NCl	404,16	0,884	97-99	1000
toluène	C ₇ H ₈	92,14	0,867		750

Les Figures V.42 (a & b) résument les besoins en réactif des unités de lixiviation du procédé développé dans cette étude et du procédé conventionnel HF. Les coûts des réactifs sont élaborés par flux entrant en tenant compte des conditions opératoires retenues. Spécifiquement pour le procédé de fluoration agitative, nous avons diminué le volume de la solution lixivante de 50 % sans que le rendement de lixiviation des métaux cibles baisse. Cette diminution est opérée de manière à s'approcher de la composition chimique des solutions aqueuses traités pendant l'extraction par solvant.

²⁹ Disponible à Fabricants, Fournisseurs & Produits de la Chine - fr.Made-in-China.com (dernière consultation en Aout 2023). Ces prix sont légèrement différents pour les différentes firmes chinoises. La capacité de commande est exigée à un minimum de 10 tonnes de réactif.

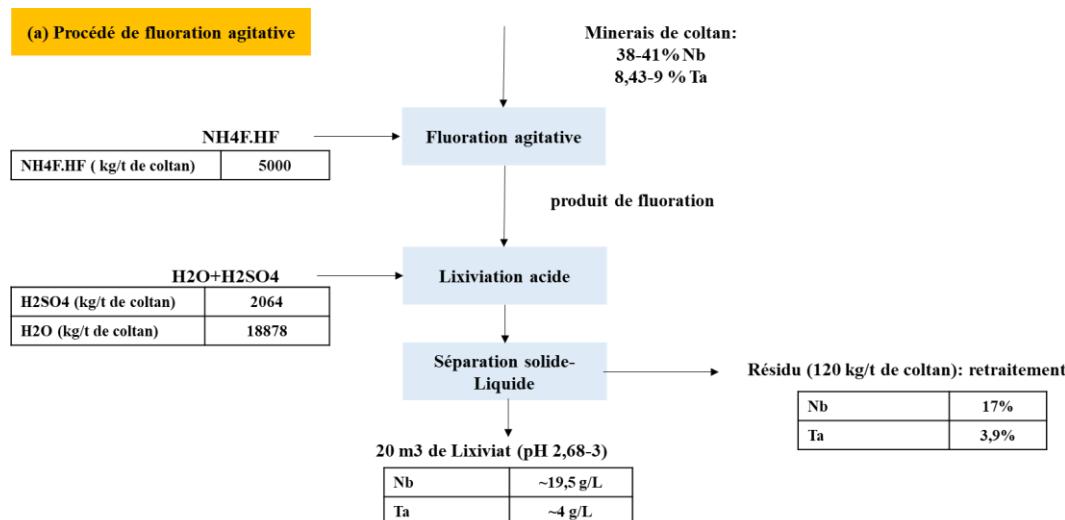
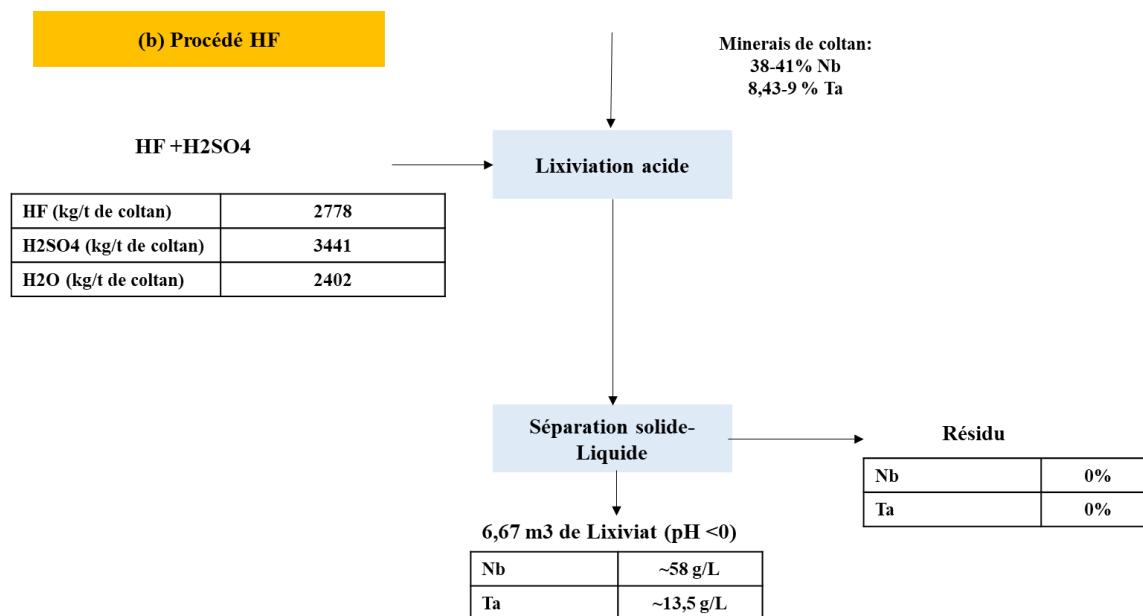


Figure V. 42. Besoin en réactifs à l'unité de lixiviation du Ta et du Nb à partir du coltan de Lulingu.

(a) Procédé de fluoruration agitive développée dans cette étude, ainsi que les flux associés, exprimés en kg par tonne de coltan de Lulingu.

(b) Procédé de lixiviation conventionnelle suivant l'hypothèse optimiste. Les conditions opératoires sont fixées tel que : [HF]=10 M, [H₂SO₄] =5 M, et % solide=15%.



Les différents coûts des réactifs pour les deux procédés comparés sont repris dans le Tableau V.18.

Tableau V. 18. Coûts des réactifs pour le traitement d'une tonne de coltan de Lulingu par le procédé de fluoruration et le procédé HF à l'unité de lixiviation.

Procédé de fluoruration	Qté (kg/t de coltan)	Qté (tonne)	Prix (USD/t)	Total (USD)
NH ₄ F.HF	5000	5	1200	6.000
H ₂ SO ₄	2064	2,064	80	165
Coût total				6.165
Procédé HF	Qté (kg)	Qté (tonne)	Prix (USD/t)	Total
HF	2778	2,778	1050	2.917
H ₂ SO ₄	3441	3,441	80	275
Coût total				3.192

Les données du Tableau V.18 montrent que les coût des reactifs liés à la lixiviation d'une tonne de minerai de coltan de Lulingu par le procédé de fluoruration agitative est d'environ le double de celui du procédé HF. La lixiviation d'1 kg de coltan par le procédé de fluoruration agitative coûte environ 6 USD et seulement 3 USD pour le procédé HF. Les étapes restantes à savoir l'extraction par solvant, la précipitation et la calcination des oxydes restent similaires pour les deux procédés comparés.

Les Figures V.43 (a & b) décrivent respectivement les besoins en reactifs pour le traitement d'une tonne de minérais de coltan à l'unité de purification et séparation du Ta et du Nb pour les procédés de fluoruration agitative et HF. Bien attendu, à ce stade de procédé, il est préférable d'exprimer les flux d'extraction par solvant en unité de débit massique ou volumique. Cependant, ce travail évalue le coût des réactifs de manière globale pour une tonne de minerai de coltan sans tenir compte de la capacité horaire de production. Les flux sont donc estimés en fonction des volumes des lixiviats à traiter. Le coûts de reactifs liés au procédé HF sont évalués en tenant compte d'un procédé industriel en se fixant les conditions opératoires suivantes : ratio O/A =1 (pour l'extraction et le stripage du Ta et du Nb). Nous avons considéré que le lixiviat issu de la lixiviation HF a une acidité suffisante pour l'extraction selective du Ta, et l'acidification est faite seulement pour l'extraction du Nb. Après extraction par solvant, le lavage de la phase organique chargée de Ta/ou Nb est réalisée par une solution d'acide sulfurique (10M). Le stripage du Ta est fait à l'eau et celui du Nb à l'aide d'un mélange HF (2M) et H₂SO₄ (1M).

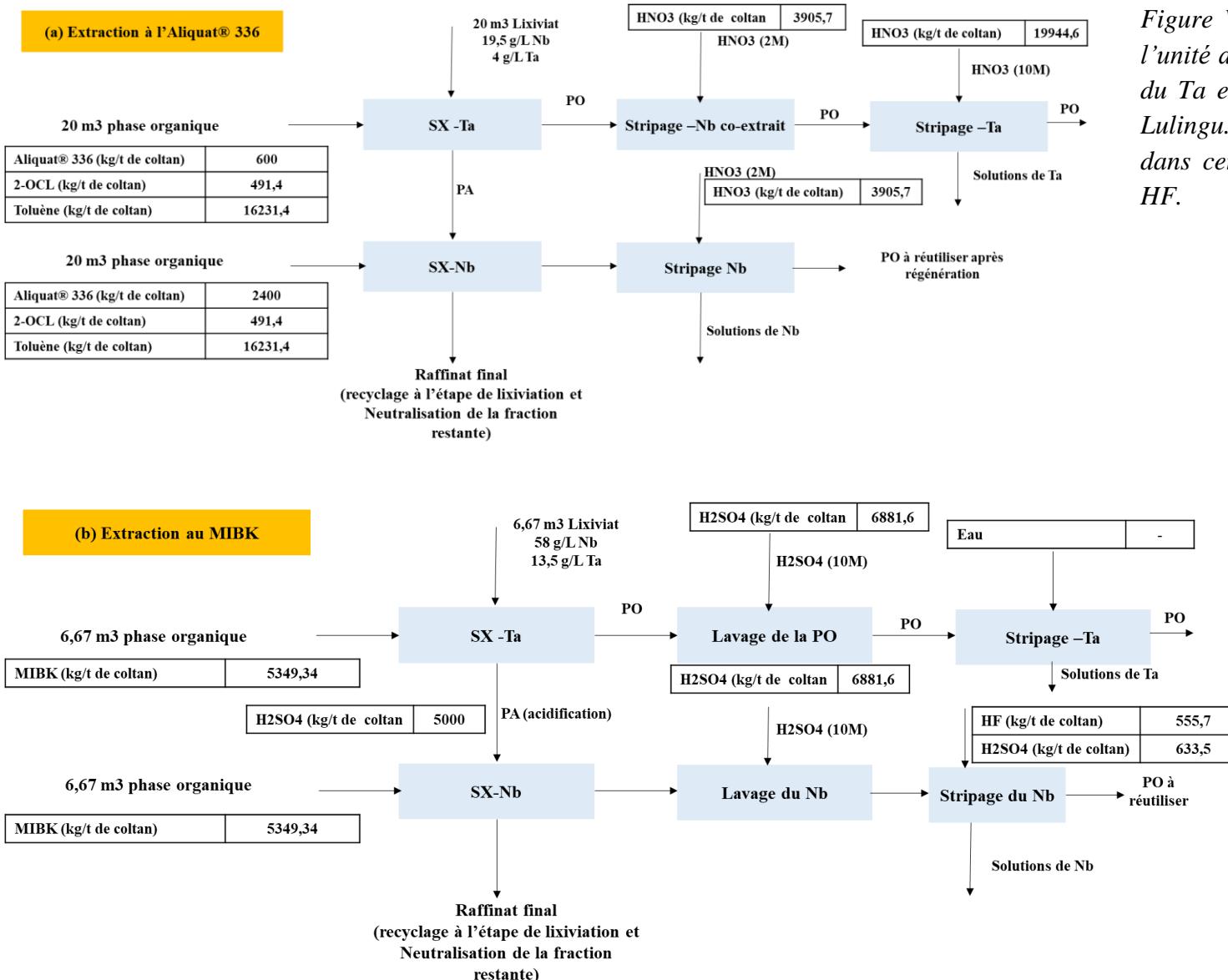


Figure V. 43. Besoin en réactifs pour l'unité de purification et de séparation du Ta et du Nb à partir du coltan de Lulingu. (a) pour le procédé développé dans cette étude, (b) pour le procédé HF.

Le Tableau V.19 résume les estimations des coûts des réactifs pour les unités de séparation de Ta et de Nb pour les deux procédés comparés.

Tableau V. 19. Coûts de réactifs de l'unité d'extraction par solvant et stripage du Ta et du Nb pour le traitement d'une tonne de minerai de coltan.

Procédé de fluoruration	Qté (kg/t de coltan)	Qté (tonne)	Prix (USD/t)	Coût (USD)
Aliquat® 336	3.000	3	1.000	3.000
OCL	983	0,983	1.100	1.081
Toluène	16.231	16,231	750	12.173
Acide nitrique	23.850	23,850	350	8.348
Cout total				24.602
Procédé HF	Qté (kg/t de coltan)	Qté (tonne)	Prix (USD/t)	Coût (USD)
MIBK	10699	10,699	1300	13.908
H ₂ SO ₄	19397	19,397	80	1.552
HF	556	0,556	1050	583
Cout total				16.043

La comparaison des coûts de réactifs pour la séparation du Ta et du Nb montre que le procédé HF est encore avantageux vis-à-vis du procédé de fluoruration agitative. Le coût élevé observé pour le procédé de fluoruration est dû au toluène, qui représente à lui seul environ 50 % du coût total pour l'extraction par solvant et le stripage. Ainsi, le procédé de fluoruration peut être rendu compétitif vis-à-vis du procédé HF en deux options : l'augmentation des ratios S/L durant la lixiviation des produits de fluoruration et la dilution de l'Aliquat® 336 dans des solvants organiques moins chers que le toluène. Malheureusement, ces options n'ont pas été investigués dans nos recherches.

Enfin, la dernière unité consommatrice des réactifs est l'unité de précipitation du Ta et du Nb. Les flowsheets des procédés comparés sont illustrés à la Figure V.44 avec la consommation en ammoniac.

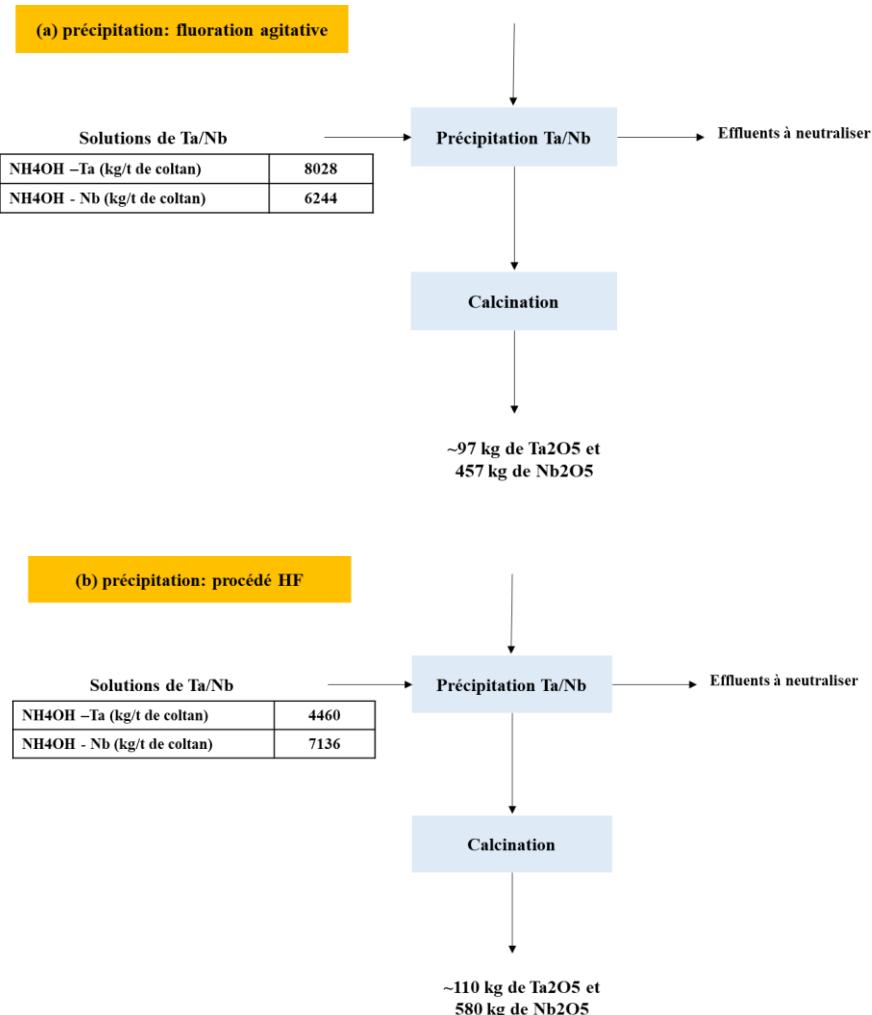


Figure V. 44. Besoin en réactifs pour l'unité de précipitation du Ta et du Nb pour les deux procédés comparés : (a) procédé développé dans cette thèse et (b) procédé HF.

Le Tableau V.20 résume les coûts liés à la précipitation du Ta et du Nb pour les deux procédés.

Tableau V. 20. Coût de réactifs de l'unité de précipitation du Ta et du Nb pour le traitement d'une tonne de minerais de coltan.

Procédé de fluoruration				
agitative	Qté NH ₄ OH (kg)	Qté (t)	prix (USD/t)	Total (USD)
	6244	6,244	92	574
	8028	8,028	92	739
	Total			1313
Procédé HF	Qté NH ₄ OH (kg)	Qté (t)	prix (USD/t)	Total (USD)
	7136	7,136	92	657
	4460	4,46	92	410
	Total			1067

Globalement, les coûts de traitement d'une tonne de coltan pour la production des oxydes de haute pureté s'élèvent à environ 32.080 USD dans le procédé de fluoruration agitative développé dans cette thèse et seulement 20.302 USD dans le procédé HF. Cependant, nous notons que dans le calcul de ces coûts, nombreuses approches n'ont pas été prises en compte, ce sont notamment les coûts des réactifs liés au traitements des effluents qui sont sûrement élevés dans le cas du procédé HF que celui développé dans cette étude. De plus, les coûts d'exploitation et d'entretien des équipements seraient encore plus élevés dans le cas du procédé HF que dans celui développé dans cette étude. Comme susmentionné, notre procédé peut être rendu compétitif davantage, si nous visons la production des lixiviats concentrés à l'étape de lixiviation des produits de fluoruration (40-60 g/L Nb et 10-20 g/L de Ta), ensuite le choix d'un autre diluant moins cher que le toluène diminuerait sensiblement les coûts des réactifs.

Le traitement théorique d'une tonne de coltan de Lulingu conduirait à la production de 97 kg Ta_2O_5 et de 457 kg Nb_2O_5 dans les conditions opératoires du procédé de fluoruration agitative et de 580 kg de Ta et 110 kg de Ta_2O_5 dans le procédé HF. Les prix de vente des oxydes purs de Ta et de Nb sont difficiles à établir car ces métaux ne sont pas cotés sur une bourse comme le London Metal Exchange (LME). Ces prix sont confidentiels entre le vendeur et l'acheteur. D'après [BRGM \(2011, 2012\)](#), les prix de 2011 sont d'environ de 530 \$/kg des oxydes et les sels de tantalum ($Ta_2O_5 > 70\%$) et 660 \$/kg pour les poudres à usage dans les condensateurs ($Ta_2O_5 > 99\%$). Par contre, les prix des oxydes de Nb pour les condensateurs sont estimés à 100 \$/kg ([BRGM, 2011](#)). Ces prix permettent de mettre en évidence le gain lié au traitement d'une tonne de coltan de Lulingu.

Conclusion générale et perspectives

1. Principaux résultats obtenus

L'objectif principal de cette thèse était d'extraire, de purifier et de séparer le Ta et le Nb contenus dans le coltan du Kivu. Deux échantillons collectés dans deux ZEA de la province du Sud-Kivu, à savoir Numbi et Lulingu ont été caractérisés du point de vue chimique et minéralogique. Les résultats d'analyses ont permis de mettre en évidence la différence de deux échantillons en termes des teneurs des métaux cibles et des proportions de leurs phases porteuses. Le coltan de Numbi est complexe et se trouve dans une matrice minérale mixte majoritairement dominée par la cassitérite (à plus de 33%). Le Ta et le Nb sont portés par trois minéraux qui sont le microlite, le wodginit et la colombo-tantalite, ce dernier étant majoritaire. Il a été ainsi envisagé une séparation magnétique haute intensité afin de séparer le coltan de la cassitérite, et limiter la consommation des réactifs pendant l'extraction chimique. Cette dernière a permis d'éliminer environ 88% de cassiterite et de concentrer le minerai de coltan. En revanche, le minerai de Lulingu est principalement constitué de coltan sous forme d'une phase de columbite (89-91%) avec une grande teneur de Nb (38-41%) par rapport à celle du Ta (8-10%).

Les procédés abordés pour l'extraction du Ta et du Nb à partir de ces deux échantillons sont le procédé alcalin et le procédé de fluoruration agitative. De manière spécifique, les aspects thermodynamiques et cinétiques de l'échantillon de Numbi ont été étudiés. Les effets des paramètres de grillage alcalin ont été dégagés. Les résultats obtenus ont montré qu'environ 80% de Ta et 87% de Nb peuvent être dissous dans l'eau si le grillage du minerai de granulométrie -75+45 µm est opéré à 550°C pendant 1 heure, en utilisant un ratio massique KOH/minerai de 3. Quant au coltan de Lulingu, l'optimisation des paramètres de grillage par la méthode statistique de Taguchi couplée à l'ANOVA a permis de dégager les différences de comportements de deux échantillons pendant le grillage alcalin. Dans les conditions optimales retenues : température de grillage de 450°C, granulométrie de -75+45 µm et ratio massique d'environ 2, 87% de Ta et 92% de Nb ont été lixivierés dans l'eau. Nonobstant ces différences observées, le procédé alcalin s'est montré alternatif au procédé HF pour lixivier le Ta et le Nb.

Le deuxième procédé étudié dans cette thèse a été le procédé de fluoruration agitative. Ce procédé bien qu'étant une variante du procédé HF, présente l'avantage d'être moins risqué

sur le HSE. L'agitation permet d'accélérer la cinétique de fluoruration et de réduire la consommation de l'agent fluorant d'environ 50%. Pour tous les deux échantillons étudiés, plus de 90% de Ta et de Nb ont été lixiviés. L'effet de l'acide sulfurique sur la lixiviation du produit de fluoruration a également été étudié. Sa présence dans le milieu réactionnel permet de générer des faibles concentrations de HF, lequel convertit la partie de Ta et Nb faiblement fluorés en solution. Les lixiviats produits sont de faibles acidités et ne contiennent pas de l'acide fluorhydrique libre, ce qui rend aisée et moins corrosive leur manipulation.

Les lixiviats alcalins générés dans cette recherche ont un pH légèrement supérieur à 14. Ce dernier a été ajusté à 13 pour l'extraction par solvant, mais les résultats n'ont pas été concluant. Il s'est avéré qu'un ajustement ultérieur à pH 12, précipiterait une grande quantité de Ta et de Nb. Un nouveau procédé pour le traitement des lixiviats alcalins a donc été développé et appliqué aux lixiviats issus du grillage alcalin de Lulingu. Il a consisté à une précipitation complète du Nb et du Ta contenus dans les lixiviats alcalins, suivi de la lixiviation des précipités par l'acide oxalique à environ 86% Ta et 92% Nb. La purification du Ta et du Nb contenus dans le lixiviat oxalique a été complétée avec succès par une phase organique à base de l'Aliquat® 336. Cependant, la séparation du Ta et du Nb par stripage sélectif à partir de cette phase chargée n'a pas été possible malgré toutes nos tentatives. Les résultats obtenus ont montré que pour des facteurs de séparation élevés ($FS_{Ta/Nb}=5$), seulement 30% Nb et moins de 8% du Ta peuvent être strippés par 0,5 M HNO₃. Il en ressort que des nombreux étages de stripage soient requis pour un tel système.

L'étude de purification et de séparation du Ta et du Nb contenus dans les lixiviats acides issus de la fluoruration a été réalisée à l'aide de MIBK, OCL et l'Aliquat®336. Les paramètres d'extraction par solvant et les paramètres clés de séparation du Ta et du Nb ont été dégagés pour chaque extractant. La concentration d'acide sulfurique libre est le paramètre clé pour la séparation du Ta et du Nb par le MIBK et l'OCL. A des concentrations de 3 M, plus 98% de Ta sont extraits contre moins de 20% de Nb. La migration du Nb dans les phases organiques a lieu à partir de 5 M et majoritairement à partir de 8 M de H₂SO₄. L'étude a mis l'accent sur l'Aliquat® 336 qui est moins étudié dans la littérature pour séparer le Ta et le Nb à partir des solutions bifluorhydriques, jusqu'à la production des oxydes purs. La concentration de l'Aliquat®336 est le facteur clé pour la séparation du Ta et du Nb. Plus de 95% du Ta ont été extrait dans l'Aliquat®336 de 3%, contre moins de 15 % en seulement deux minutes de contact. Le raffinat résultant a été ensuite mis en contact avec une phase organique de 12%, permettant d'extraire environ 83% de Nb. Le stripage a été réalisée avec

succès par des solutions de HNO_3 2 M pour le Nb, et 10 M pour le Ta. L’Aliquat®336 est très avantageux vis-à-vis de MIBK et d’OCL à cause de son point flash élevé (132°) et son utilisation ne nécessite pas des ajustements d’acidités libres, qui diluent sensiblement les phases aqueuses. Des oxydes purs de Ta et de Nb (plus de 90%) ont été finalement produits à partir des extraits purs via la précipitation des hydroxydes, suivi de leurs calcinations.

Les résultats présentés dans cette thèse sont les premiers pour le coltan du Kivu et ont contribué de la manière suivante :

- (i) La caractérisation chimique et minéralogique de deux échantillons de minerai primaire du coltan, pouvant aider les acteurs du secteur minier à différencier les différents minerais du pays ;
- (ii) L’extraction du Ta et du Nb via le procédé alcalin sans faire recours à l’acide fluorhydrique, en ressortant les mécanismes cinétiques et thermodynamiques du coltan de Numbi. Cette voie ouvre les perspectives de séparation du Ta et du Nb, ou de production d’un mixte purs de Ta et de Nb.
- (iii) La production des oxydes de Ta et de Nb à partir d’un minerai primaire en utilisant des procédés moins polluants que le procédé HF comme celui de fluoration agitative et de purification par l’Aliquat® 336 en lieu et place du MIBK qui est très volatile et inflammable.

2. Limites du travail

Malgré les résultats acquis au cours de cette thèse, l’étude comporte quelques limites :

- (i) La séparation directe du Ta et du Nb à partir des solutions alcalines permettrait d’éviter plusieurs opérations métallurgiques qui imposent un coût au procédé alcalin. Il serait ainsi important de générer des lixiviats alcalins avec un pH inférieur ou égal à 12. Cependant, nous avons vu que l’excès de KOH s’impose pour lixivier une grande quantité de Ta et de Nb. Il faudrait donc trouver un moyen d’éliminer l’excès de KOH après grillage alcalin, soit par lavage à l’éthanol ou tout autre solvant sans bien évidemment perdre le Ta et le Nb.
- (ii) Les différents procédés développés méritent d’être portés à une échelle un peu plus grande, avant d’envisager l’échelle pilote.
- (iii) Que ce soit le procédé alcalin ou le procédé de fluoration, les conditions sont assez drastiques, bien attendu moins que le procédé HF. La construction des équipements pour des tels procédés exige donc des matériaux de qualité qui sont

des matériaux en alliages très résistants à la corrosion à savoir des cuves réacteurs en hastelloy, en tantale ou en monel. Le téflon peut également être utilisé, mais ce dernier est limité en termes de température car il perd sa qualité au-dessus de 220°C.

- (iv) Un autre inconvénient du procédé alcalin est qu'il est grand consommateur d'énergie. De plus, la potasse est chère, et sa régénération peut également imposer un coût supplémentaire au procédé. Par ailleurs, nous n'avons pas été capable séparer le Ta et le Nb via le procédé développé dans cette étude pour traiter les lixiviats alcalins.
- (v) Les coûts des réactifs liés au procédé de fluoruration agitative sont largement supérieurs à ceux liés au procédé HF, le rendant ainsi moins compétitif. Toutefois, il y a lieu de réduire sensiblement ces coûts en produisant des lixiviats concentrés en Ta et de Nb, et en utilisant un diluant moins cher que le toluène pour l'Aliquat® 336.

Sur le plan environnemental, le procédé alcalin est fiable sur le HSE. Le grillage alcalin n'émet pas des gaz très toxiques sur l'environnement. Seuls les résidus et les effluents liquides basiques sont générés comme c'est le cas dans tout autre procédé, et nécessitent d'être gérés avant leur évacuation. Nous avons montré le potentiel qu'a l'hydroxyde de calcium à précipiter le Ta, le Nb, et d'autres métaux contenus dans les lixiviats alcalins. Ce réactif peut être utilisé pour éliminer les traces des métaux dans les effluents alcalins produits et diminuer ainsi l'impact du procédé sur l'environnement. Le procédé de fluoruration agitative est également moins risqué sur le HSE. La manipulation de solutions bifluorhydriques n'a pas été dangereuse au laboratoire, ni corrosive pour le matériel. Cependant, l'inconvénient serait la génération des effluents liquides qui renferment le fluor. Ces derniers devraient donc être neutralisés par le lait de chaux avant leur évacuation.

3. Perspectives pour les futures études

Au terme de ces travaux, et en tenant compte de l'état actuel de la littérature, nous proposons que la suite soit axée sur les points suivants :

1. La génération des lixiviats alcalins riches en Ta et/ou Nb de $\text{pH} \leq 12$. Étudier la possibilité d'éliminer l'excès de KOH après le grillage alcalin serait bénéfique pour convertir le Ta et le Nb sous forme des polymétallates solubles dans l'eau ;

2. L'étude approfondie de la chimie du Ta et du Nb en milieu oxalique dans l'optique de différencier leurs propriétés. La différence entre les oxalates de Ta et de Nb est importante pour étudier la possibilité d'extraire sélectivement un métal avant l'autre, et espérer ainsi obtenir des extraits purs de Ta et de Nb ;
3. La production des oxydes purs mixtes de Ta et de Nb à partir des lixiviats alcalins en utilisant le carbonate de guanidine. Des essais préliminaires réalisés à Bukavu lors de la précipitation de ces métaux méritent d'être poursuivis. Selon la teneur du Ta et du Nb dans les minerais bruts, on pourrait produire un concentré de Ta et de Nb, qui sera destiné soit à la production du ferroniobium, ou à la séparation du Ta et du Nb ;
4. La poursuite de ces recherches à grande échelle de laboratoire, aussi bien qu'à échelle de pilote pour évaluer l'efficience des procédés développés dans cette thèse. L'extraction par solvant du Ta et du Nb à partir des solutions acides par l'Aliquat® 336 ainsi que le stripage mériteraient d'être étudiés en suivant les impuretés dont le Si, Fe, Mn, W, Ti puisqu'ils se retrouvent dans les produits finaux.

Au-delà des résultats acquis et des perspectives soulevées dans cette thèse, nous restons largement ouverts aux critiques constructives pour élargir notre connaissance dans la métallurgie extractive du Ta et du Nb.

Références bibliographiques

- Abdel Wahab, G.M., Abdellah, W.M., Yousif, A.M., Mubark, A.E., 2019. Preparation of Pure Nb₂O₅ from Gabal El-Faliq Pegmatite, South Eastern Desert, Egypt. Mining, Metall Explor. <https://doi.org/10.1007/s42461-019-00136-1>
- Adetunji, A.R., Siyanbola, W.O., Funtua, I.I., Olusunle, S.O.O., Afonja, A., Adewoye, O.O., 2005. Assessment Of Beneficiation Routes Of Tantalite Ores From Key Locations In Nigeria. J Miner Mater Charact Eng 04, 85–93. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2005.42008>
- Agulyanski, A., 2004. The Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds, Elsevier. ed. Lehavim, Israel.
- Agulyansky, A., 2003. Potassium fluorotantalate in solid, dissolved and molten conditions. J Fluor Chem 123, 155–161. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(03\)00190-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(03)00190-8)
- Agulyansky, A., Agulyansky, L., Travkin, V.F., 2004. Liquid-liquid extraction of tantalum with 2-octanol. Chem Eng Process Process Intensif 43, 1231–1237. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.11.008>
- Alfonso, P., Oliva, J., Garcia-valles, M., Tomasa, O., Calvo, D., Guasch, E., Anticoi, H., Parcerisa, D., 2016. Mineralogical characterisation of tantalum ores for the optimization of their processing. Int J Mining, Mater Metall Eng 2, 24–28. <https://doi.org/TBA>
- Allain, E., Kanari, N., Diot, F., Yvon, J., 2019. Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slags. Miner Eng 134, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.029>
- Alvarez, J.L., Gamut, A.B., 2014. Measurement of Effective Dose. Br J Radiol Vol.8, 19–25. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4258.4167>
- Andreev, A.A., D'yachenko, A.N., Kraidenko, R.I., 2008. Fluorination of beryllium concentrates with ammonium fluorides. Russ J Appl Chem 81, 178–182. <https://doi.org/10.1134/s1070427208020043>
- Antony, M.P., Jha, A., Tathavadkar, V., 2006. Alkali roasting of Indian chromite ores: Thermodynamic and kinetic considerations. Trans Institutions Min Metall Sect C Miner Process Extr Metall 115, 71–79. <https://doi.org/10.1179/174328506X109086>
- Awasthi, A., Bhatt, Y.J., Krishnamurthy, N., Ueda, Y., Garg, S.P., 2001. Reduction of niobium and tantalum pentoxides by silicon in vacuum. J Alloys Compd 315, 187–192. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01274-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01274-3)
- Ayanda, O.S., Adekola, F.A., 2011. A Review of Niobium-Tantalum Separation in Hydrometallurgy. J Miner Mater Charact Eng 10, 245–256. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2011.103016>
- Baba, A.A., Adekola, F.A., Dele-Ige, O.I., Bale, R.B., 2008. Investigation of Dissolution Kinetics of A Nigerian Tantalite Ore in Nitric Acid. J Miner Mater Charact Eng 07, 83–95. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2008.71007>
- Baba, A.A., Jacob, S.O., Olaoluwa, D.T., Abubakar, A., Womiloju, A.O., Olasinde, F.T.,

- Abdulkareem, A.Y., 2018. Processing of a Nigerian columbite-rich ilmenite ore for improved industrial application by sulphuric acid solution. *Indones Min J* 21, 9–19. <https://doi.org/10.30556/imj.vol21.no1.2018.674>
- Bass, I., 2007. Six Sigma Statistics with Excel and Minitab, The McGraw. ed. <https://doi.org/DOI: 10.1036/007148969X>
- BEGE-RDC, C. du, 2014. Rôle des éléments hydromagnaphiles dans les interprétations pétrogénétiques, cartographie géologique au Sud Kivu, Gitologie et métallogénie dans la région du Kivu. *J pour la Promot des géosciences* 1, 26–33.
- Berhe, Gebreyohannes Goitom, Alberto, R., Tadesse, B., Yimam, A., Woldetinsae, G., 2018. Green extraction of niobium and tantalum for Ethiopian kenticha ores by hydrometallurgy process: a review. *Mater Sci Eng Int J* 2, 315–319. <https://doi.org/10.15406/mseij.2018.02.00076>
- Berhe, Goitom Gebreyohannes, Alberto, V.D.R., Tadesse, B., Yimam, A., Woldetinsae, G., 2018. Decomposition of the Kenticha mangano-tantalite ore by HF/H₂SO₄ and KOH fusion. *Physicochem Probl Miner Process* 54, 406–414. <https://doi.org/10.5277/ppmp1840>
- BGR, 2021. Tantalum (Sustainability Information). Hannover.
- Bhattacharyya, S.N., (Nandi) Ganguly, B., 1986. Solvent extraction separation of tantalum from niobium on macro scale using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant. *J Radioanal Nucl Chem Artic* 98, 247–253. <https://doi.org/10.1007/BF02037087>
- Bloem, J., 2021. Good Intentions Gone Bad? The Dodd-Frank Act and Conflict in Africa's Great Lakes Region. *Econ Dev Cult Change* 1–68. <https://doi.org/10.1086/715618>
- Bose, D.K., Gupta, C.K., 2002. Extractive metallurgy of tantalum. *An Int J* 22:4–6, 389–412. <https://doi.org/10.1080/08827500208547422>
- Bose, D.K., Gupta, C.K., 2001. Extractive metallurgy of tantalum. *Miner Process Extr Metall Rev* 22, 389–412. <https://doi.org/10.1080/08827509808962508>
- Bourgeois, F., Andreiadis, E., Lambert, J., 2017. Tantalum and Niobium production - State of the art, in: REFRAM - Final Conference. Brussels, pp. 1–32.
- Bouzahzah, H.; Benzaazoua, M., Mermilliod-Blondin, R., Pirard, E., 2015. A novel procedure for polished section preparation for automated mineralogy avoiding internal particle settlement, in: In: 12th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM). 10-12 August 2015, Istanbul, Turkey.
- BRGM, 2016. Le niobium (Nb) – éléments de criticité. Fiche synthèse sur la Crit des métaux 1–8.
- BRGM, 2015. Le tantale (Ta) – éléments de criticité 1–7.
- BRGM, 2012. Panorama 2011 du marché du tantale. Brgm/Rp-61343-Fr 1–91.
- BRGM, 2011. Panorama 2010 du marché du niobium. <https://doi.org/BRGM/RP-60579-FR>
- Buachuang, D., Ramakul, P., Leepipatpiboon, N., Pancharoen, U., 2011. Mass transfer modeling on the separation of tantalum and niobium from dilute hydrofluoric media

- through a hollow fiber supported liquid membrane. *J Alloys Compd* 509, 9549–9557. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.078>
- Bulatovic, S.M., 2010. Flotation of Tantalum/Niobium Ores. *Handb Flotat Reagents Chem Theory Pract* 127–149. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53082-0.00023-8>
- Bunaciu, A.A., Udriștioiu, E. gabriela, Aboul-Enein, H.Y., 2015. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem* 45, 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Burt, R., 2016. Much ado about Tantalum. Again 1–22.
- Burt, R.O., Korinek, G., Young, S.R., Deveau, C., 1995. Ultrafine tantalum recovery strategies. *Miner Eng* 8, 859–870. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00048-U](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00048-U)
- Cardarelli, F., 2000. Less Common Nonferrous Metals. *Mater Handb* 343–367. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-3648-4_3
- Chagnes, A., Cote, G., 2018. Chemical degradation of amixture of tri-n-octylamine and 1-tridecanol in the presence of chromium(VI) in acidic sulfate media. *Metals (Basel)* 8, 1–10. <https://doi.org/10.3390/met8010057>
- Choulet, C., 2011. Le Dodd Franck Act: Une vision américaine de la régulation financière. <https://doi.org/ISSN 0338-9162>
- Cishesa, A., 2022. Etude statistique de la composition du coltan de par le bifluorure d'ammonium. Mémoire Licence en Chim Phys. ISP-Bukavu. <https://doi.org/10.1038/062291a0>
- Copur, M., Kizilca, M., Kocakerim, M.M., 2015. Determination of the Optimum Conditions for Copper Leaching from Chalcopyrite Concentrate Ore Using Taguchi Method. *Chem Eng Commun* 202, 927–935. <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.891506>
- Cunningham, L., 2000. Columbium (niobium) and tantalum. US Geol Surv Publ columbium Minerals, 1–15.
- Das, N.R., Nandi, B., Bhattacharyya, S.N., 1981. Tracer scale solvent extraction separation of tantalum from niobium using di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid as extractant. *J Radioanal Chem* 62, 53–60. <https://doi.org/10.1007/BF02517338>
- de Oliveira, T.F., Tenório, J.A.S., Espinosa, D.C.R., 2023. An overview on recent separation and purification strategies for recovery of Nb and Ta from primary and secondary ore sources. *Miner Eng* 201, 108224. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108224>
- De Waele, B., Johnson, S.P., Pisarevsky, S.A., 2008. Palaeoproterozoic to Neoproterozoic growth and evolution of the eastern Congo Craton: Its role in the Rodinia puzzle. *Precambrian Res* 160, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.04.020>
- Deblonde, G., 2015. Spéciation du niobium et du tantalum en milieux basiques et développement d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation du niobium et du tantalum. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Deblonde, G.J.P., Bengio, D., Beltrami, D., Bélair, S., Cote, G., Chagnes, A., 2019a. A fluoride-free liquid-liquid extraction process for the recovery and separation of niobium

- and tantalum from alkaline leach solutions. *Sep Purif Technol* 215, 634–643. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.052>
- Deblonde, G.J.P., Bengio, D., Beltrami, D., Bélair, S., Cote, G., Chagnes, A., 2019b. Niobium and tantalum processing in oxalic-nitric media: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ precipitation with oxalates and nitrates recycling. *Sep Purif Technol* 226, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.087>
- Deblonde, G.J.P., Chagnes, A., Bélair, S., Cote, G., 2015. Solubility of niobium(V) and tantalum(V) under mild alkaline conditions. *Hydrometallurgy* 156, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.015>
- Deblonde, G.J.P., Chagnes, A., Roux, M.A., Weigel, V., Cote, G., 2016a. Extraction of Nb(v) by quaternary ammonium-based solvents: toward organic hexaniobate systems. *Dalt Trans* 45, 19351–19360. <https://doi.org/10.1039/C6DT03873E>
- Deblonde, G.J.P., Chagnes, A., Weigel, V., Cote, G., 2016b. Direct precipitation of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents. *Hydrometallurgy* 165, 345–350. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.009>
- Deblonde, G.J.P., Weigel, V., Bellier, Q., Houdard, R., Delvallée, F., Bélair, S., Beltrami, D., 2016c. Selective recovery of niobium and tantalum from low-grade concentrates using a simple and fluoride-free process. *Sep Purif Technol* 162, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.025>
- Debruyne, D., Hulsbosch, N., Van Wilderode, J., Balcaen, L., Vanhaecke, F., Muchez, P., 2015. Regional geodynamic context for the Mesoproterozoic Kibara Belt (KIB) and the Karagwe-Ankole Belt: Evidence from geochemistry and isotopes in the KIB. *Precambrian Res* 264, 82–97. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.04.001>
- Dechema, E., 2008. Corrosion Handbook Online [WWW Document]. Corros Handb. <https://doi.org/10.1002/9783527610433>
- Deetman, S., van Oers, L., van der Voet, E., Tukker, A., 2018. Deriving European Tantalum Flows Using Trade and Production Statistics. *J Ind Ecol* 22, 166–179. <https://doi.org/10.1111/jiec.12533>
- Demyanova, L.P., Zaeva, A.S., 2012. Ratio of starting raw material and fluorinating agent in the process of purifying silica-containing raw material. *Theor Found Chem Eng* 46, 368–372. <https://doi.org/10.1134/S0040579512040100>
- Dewaele, S., Hulsbosch, N., Cryns, Y., Boyce, A., Burgess, R., Muchez, P., 2015. Geological setting and timing of the world-class Sn , Nb – Ta and Li mineralization of Manono-Kitotolo (Katanga , Democratic Republic of Congo). *Ore Geol Rev* 72, 373–390. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.07.004>
- Diana, Ragheb, 2014. Développement de la méthode PIXE `a haute 'énergie aupr`es du cyclotron ARRONAX Diana.
- Djordjević, C., Goričan, H., Tan, S.L., 1966. Solvent extraction of niobium and tantalum. III. Extraction mechanism in oxalic solutions with longchain tertiary amines. *J Less-Common Met* 11, 342–350. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(66\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(66)90066-X)
- Dufresne, C., Goyette, G., 2001. The production of ferroniobium at the Niobec mine.

Niobium, Sci Technol 29–35.

Dutta, S., Mukhopadhyay, S., Gaddam, S., Shenoy, K.T., Mirji, K. V., 2021. Process development for the separation of niobium and tantalum from fluoride medium using trioctyl amine and application of Taguchi's method to optimize solvent extraction parameters. Hydrometallurgy 199, 105522. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105522>

El-Hazek, M.N., Amer, T.E., Abu El-Azm, M.G., Issa, R.M., El-Hady, S.M., 2012. Liquid-liquid extraction of tantalum and niobium by octanol from sulfate leach liquor. Arab J Chem 5, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.020>

El-Hussaini, O.M., Madhy, M.A., 2002. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review : An International Extraction of Niobium and Tantalum from Nitrate and Sulfate Media by Using MIBK. Miner Process Extr Metall Rev An Int J 22, 633–650. <https://doi.org/10.1080/08827500208547433>

El-Hussaini, O.M., Mahdy, M.A., 2002. Sulfuric acid leaching of Kab Amiri niobium-tantalum bearing minerals, Central Eastern Desert, Egypt. Hydrometallurgy 64, 219–229. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00045-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00045-2)

Emam, S.S., El-Hefny, N.E., 2023. Bi-functional ionic liquid based on Aliquat 336 and Cyanex 572 for effective separation of Nd(III) and Ni(II) from chloride solution and recover Nd₂O₃ from waste Nd-Ni-Fe magnets. Hydrometallurgy 219, 106064. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106064>

Eramet; Deblonde, Gauthier J.P.;Roux, Marie-Aude; Weigel, Valerie; Chagnes, Alexandre; Cote, G., 2017. Hydrometallurgical method for separating and purifying tantalum and niobium. WO 2017/085404 Al.

Escudero-Castejon, L., Sanchez-Segado, S., Parirenyatwa, S., Jha, A., 2016. Formation of Chromium-Containing Molten Salt Phase during Roasting of Chromite Ore with Sodium and Potassium Hydroxides. J Manuf Sci Prod 16, 215–225. <https://doi.org/10.1515/jmsp-2016-0023>

European Commision, 2017. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the 2017 (2017) List of critical raw materials for the EU. Eur Comm Brussels Accessed 18 May 2021. <https://doi.org/https://ec.europa.eu/transparen cy/regdoc/rep/1/2017/EN/COM-2017-490-F1-EN-MAINP ART-1.PDF>.

Faraji, F., Alizadeh, A., Rashchi, F., Mostoufi, N., 2020. Kinetics of leaching: A review. Rev Chem Eng. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0073>

Fernandez-Alonso, M., Cutten, H., De Waele, B., Tack, L., Tahon, A., Baudet, D., Barritt, S.D., 2012. The Mesoproterozoic Karagwe-Ankole Belt (formerly the NE Kibara Belt): The result of prolonged extensional intracratonic basin development punctuated by two short-lived far-field compressional events. Precambrian Res 216–219, 63–86. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.06.007>

Filella, M., 2017. Tantalum in the environment. Earth-Science Rev 173, 122–140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.07.002>

Friess, K., 2014. Alamine 336. Encycl Membr 1–3. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872->

4_15-1

- Gao, W.C., Wen, J.K., Wu, B., Shang, H., Liu, X., 2020. A novel approach to extract Nb, Y and Ce from a niobium-bearing ore of low grade by roasting $\text{KHSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ system. *Rare Met.* <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01435-z>
- Generowicz, N., Kulczycka, J., 2020. Recovery of tantalum from different resources. *Archit Civ Eng Environ* 4, 79–84. <https://doi.org/10.21307/ACEE-2020-031>
- Gérôme, J-a; Charlier, C., 2017. Récupération de tantale et d ’ étain d ’ un mineraï namibien par une table densimétrique à air. *Rev Sci des Ingénieurs Ind* 31, 229–255.
- Gibson, C.E., Kelebek, S., Aghamirian, M., 2015. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. *Int J Miner Process* 137, 82–97. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005>
- Gilbert, A.S., 2017. IR Spectral group frequencies compounds of organics compounds. *Encycl Spectrosc Spectrom* (third Ed 2.
- Gorkunov, V., Munter, R., 2007. Calcium-aluminothermal production of niobium and mineral composition of the slag. *Proc Est Acad Sci Chem* 56, 142–156.
- Gupta, C.K; Suri, A.K., 1994. ‘Niobium and Tantalum separation process’, extractive metallurgy of niobium. CRC Press Inc, Boca Rat 125–127.
- Gupta, C.K., Suri, A.R., 1994. Extractive metallurgy of niobium, Extractive Metallurgy of Niobium. <https://doi.org/10.1201/9780203756270>
- Habashi, F., 2001. Historical introduction to refractory metals. *Miner Process Extr Metall Rev* 22, 25–53. <https://doi.org/10.1080/08827509808962488>
- Habinshuti, J.B., 2022. Optimisation of niobium-tantalum recovery from typical rwandan and nigerian columbite-tantalite ores. pHd thesis, African Univ Sci Technol. African University of Science and Technology.
- Habinshuti, J.B., Munganyinka, J.P., Adetunji, A.R., Mishra, B., Tanvar, H., Mukiza, J., Ofori-Sarpong, G., Onwualu, A.P., 2022. Caustic potash assisted roasting of the Nigerian ferro-columbite concentrate and guanidine carbonate-induced precipitation: A novel technique for extraction of Nb-Ta mixed-oxides. *Results Eng* 14, 100415. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100415>
- Habiyaremye, F.M., Ruremesha, S.K., 2020. Environment and endogenous pillars of biodiversity valorization in the southern and central areas of Virunga National Park, DR Congo | Environnement et piliers endogènes de la valorisation de la biodiversité dans les secteurs sud et centre du parc national. *Geo Eco Trop* 44, 15–41.
- Halpern, M., 2012. What is Aliquat® 336 and Adogen® 464 HF? PTC Org Inc 1–7.
- Hayes, K., Burge, R., 2003. Coltan Mining in the Democratic Republic of Congo: How tantalum-using industries can commit to the reconstruction of the DRC, Fauna and. ed. Cambridge, UK.
- Hazek, M.N. El, Mohamed, N.H., Gabr, A.A., 2019. Potash Breakdown of Poly-Mineralized Niobium-Tantalum-Lanthanides Ore Material. *Am J Anal Chem* 10, 103–111.

<https://doi.org/10.4236/ajac.2019.103009>

He, B.J., Dajuan, Z.Z.X.Z.N., Li, 1997. Tantalum-Niobium International study Center (TIC) 1–8.

Heizmann, J.; Liebetrau, M., 2017. Efficiency of Mineral Processing in Rwanda's Artisanal and Small-Scale Mining Sector-Quantitative comparison of traditional techniques and basic mechanized procedure. Hannover.

Htwe, Htet Htwe; and Lwin, K.T., 2008. Study on extraction of niobium oxide from columbite-tantalite concentrate. International J Chem Mol Eng 2, 331–333. <https://doi.org/ISNI:0000000091950263>

Htwe, H.H., Kay, T.L., 2008. Study on Extraction of Niobium Oxide from Columbite-Tantalite Concentrate. World Acad Sci Eng Technol 46, 331–333.

Ignace, 2005. Identification et caractérisation des éléments de la colombite de Madagascar et extraction du tantale. Université d'Antananarivo.

Ihli, J., Wang, Y.W., Cantaert, B., Kim, Y.Y., Green, D.C., Bomans, P.H.H., Sommerdijk, N.A.J.M., Meldrum, F.C., 2015. Precipitation of amorphous calcium oxalate in aqueous solution. Chem Mater 27, 3999–4007. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01642>

Ilombe, G.M., Mukokya, Y.M., Nzolang, C., Kalikone, C.B., Birhenjira, E.M., Mugaruka, B.T., Delvaux, D., 2017. Géologie et structure du gisement aurifère de Mobale à Kamituga: Contribution à l'étude du Supergroupe du Kivu. Geo Eco Trop 41, 151–168.

Irfan, M., Ahmad, M.I., Akhtar, S., Khan, M.A.Z., Khan, M.A., 2018. Experimental and statistical study of leaching of niobium pentoxide from pakistani ore. Chem Ind Chem Eng Q 24, 51–58. <https://doi.org/10.2298/CICEQ160518018I>

Irfan, M., Ahmad, M.I., Khan, M.S., 2014. Extraction of niobium from ore deposits in KPK , Pakistan. NUST J Eng Sci 7, 1–4.

Jehng, J. -M, Wachs, I.E., 1991. Niobium oxide solution chemistry. J Raman Spectrosc 22, 83–89. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250220207>

Jena, P.K.; Gupta, C.K.; Bose, DK; and Taneja, A.K., 1969. The present status and the projected programme on niobium-tantalum metallurgy in India. Bhabha At Res Cent 173–180.

Kabangu, M.J., 2014. Extraction and Separation of Tantalum and Niobium from Mozambican Tantalite by Solvent Extraction in the Ammonium Bifluoride-Octanol System. Built Environ. University of Pretoria.

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. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.008>

Kabende, E., 2020. Pretreatment of tantalum and niobium ores from democratic republic of Congo (DRC) to remove uranium and thorium. Murdoch University.

Kalinnikov, V.T., Nesterov, D.P., Makarov, D. V., Steshin, E.A., Tikhomirova, E.L., 2004. Reactions of oxides of some 3d elements with ammonium hydrogen difluoride. Russ J

- Appl Chem 77, 347–352. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000031269.89784.b6>
- Kleber Z. Andrade, C., Rocha, R., 2006. Recent Applications of Niobium Catalysts in Organic Synthesis. Mini Rev Org Chem 3, 271–280. <https://doi.org/10.2174/157019306778742823>
- Koerner, E.L., Smutz, M., 1956. Separation of niobium and tantalum - A literature survey. United States At Energy Commision 1–14.
- Kohl, P., 2010. Dodd-Frank Act of 2010.
- Kolosov, V.N., Masloboeva, S.M., Prokhorova, T.Y., Orlov, V.M., Miroshnichenko, M.N., 2011. Dependence of characteristics of tantalum powders on the type of the extractant used in preparation of raw material. Russ J Appl Chem 84, 572–576. <https://doi.org/10.1134/S1070427211040021>
- Krysenko, G.F., Epov, D.G., Medkov, M.A., Merkulov, E.B., Ivannikov, S.I., Nikolaev, A.I., 2016a. Interaction of loparite concentrate with ammonium hydrodifluoride. Russ J Appl Chem 89, 540–546. <https://doi.org/10.1134/S1070427216040030>
- Krysenko, G.F., Epov, D.G., Medkov, M.A., Sitnik, P. V., Nikolaev, A.I., 2016b. Processing of perovskite concentrate by ammonium hydrodifluoride. Theor Found Chem Eng 50, 588–592. <https://doi.org/10.1134/S0040579516040163>
- Kunene, P., Akinbami, O., Motsoane, N., Tutu, H., Chimuka, L., Richards, H., 2020. Feasibility of Polysulfone as Base Polymer in a Polymer Inclusion Membrane: Synthesis and Characterisation. J Membr Sci Res 6, 203–210. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2019.111596.1278>
- Lee, L.Y., Morad, N., Ismail, N., Talebi, A., Rafatullah, M., 2020. Optimization for liquid-liquid extraction of cd(ii) over cu(ii) ions from aqueous solutions using ionic liquid aliquat 336 with tributyl phosphate. Int J Mol Sci 21, 1–16. <https://doi.org/10.3390/ijms21186860>
- Lee, S.O., Tran, T., Jung, B.H., Kim, S.J., Kim, M.J., 2007. Dissolution of iron oxide using oxalic acid. Hydrometallurgy 87, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.02.005>
- Levenspiel, O., 1999. Chemical Reaction Engineering.
- Lichtervelde, M. Van, 2006. Métallogénie du tantal: application aux différents styles de minéralisations en tantal dans la pegmatite de Tanco, Manitoba, Canada. Université Paul Sabatier.
- Liddell, K.C., 2005. Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation. Hydrometallurgy 79, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.011>
- Linnen, Robert; Trueman, David L.; Richard, B., 2013. Critical Metals Handbook. Crit Met Handb 361–384. <https://doi.org/10.1002/9781118755341>
- Liu, J. nan, Zhai, Y. chun, Wu, Y., Zhang, J., Shen, X. yi, 2017. Kinetics of roasting potash feldspar in presence of sodium carbonate. J Cent South Univ 24, 1544–1550. <https://doi.org/10.1007/s11771-017-3559-9>

- Liu, S., Suzuki, R.O., Ono, K., 1998. Solid state deoxidation of niobium by calcium and magnesium. *J Alloys Compd* 266, 247–254.
- Loun, J., Novák, M., Cempírek, J., Škoda, R., Galiová, M.V., Prokeš, L., Dosbaba, M., Čopjaková, R., 2018. Geochemistry and secondary alterations of microlite from eluvial deposits in the numbi mining area, South Kivu, Democratic Republic of the Congo. *Can Mineral* 56, 203–220. <https://doi.org/10.3749/canmin.1700091>
- Magdalena, R., Valero, A., Calvo, G., Alguacil, F.J., López, F.A., 2021. Simulation to recover niobium and tantalum from the tin slags of the old penoua mine: A case study. *Minerals* 11. <https://doi.org/10.3390/min11101123>
- Maina, N.S., 2014. Separation of tantalum and niobium from nigerian tantalite using aqueous biphasic system. AHMADU BELLO UNIVERSITY.
- Maiorov, V.G., Kirichenko, N. V., Nikolaev, A.I., Elizarova, I.R., Safonova, L.A., 2015. Purification of niobium from antimony by the extraction with tributylphosphate. *Theor Found Chem Eng* 49, 536–539. <https://doi.org/10.1134/S0040579515040156>
- Maiorov, V.G., Nikolaev, A.I., Kopkov, V.K., Elizarova, I.P., 2011. On alkaline opening of columbite and tantalite. *Russ J Appl Chem* 84, 1694–1697. <https://doi.org/10.1134/S107042721110003X>
- Maiorov, V.G., Nikolaev, A.I., Kopkov, V.K., Elizarova, I.R., 2016. Tantalite treatment process at the Congo deposit and columbite at the Zashikhinsk deposit. *Theor Found Chem Eng* 50, 547–553. <https://doi.org/10.1134/S0040579516040175>
- Makanyire, T., Jha, A., Sutcliffe, S., 2016. Kinetics of hydrochloric acid leaching of niobium from TiO₂ residues. *Int J Miner Process* 157, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.09.001>
- Mancheri, N.A., Sprecher, B., Deetman, S., Young, S.B., Bleischwitz, R., Dong, L., Kleijn, R., Tukker, A., 2018. Resilience in the tantalum supply chain. *Resour Conserv Recycl* 129, 56–69. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.018>
- Marshall, J.L., Eta; Marshall, V., 2013. Rediscovery of the Elements Niobium and Tantalum.
- Martineau, P., 2003. La route commerciale du coltan Congolais: Une enquête. Groupe Rech sur les Act minières en Afrique (GRAMA) Fac des Sci Polit Droit, Est Montr (Quebec), Canada 1–41.
- Masloboeva, S.M., Arutyunyan, L.G., Palatnikov, M.N., Manukovskaya, D. V., 2021. Separation and purification of tantalum from plumbomicrolite of amazonite deposit in Kola Peninsula by acid leaching and solvent extraction. *J Cent South Univ* 28, 72–88. <https://doi.org/10.1007/s11771-021-4587-z>
- Mayorov, V.G., Nikolaev, A.I., 2002. Tantalum (V) and niobium (V) extraction by octanol. *Hydrometallurgy* 66, 77–83. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00091-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00091-9)
- Mayorov, V.G., Nikolaev, A.I., 1996. Solvent extraction of niobium(V) and tantalum(V) from fluorometallate acid solutions. *Hydrometallurgy* 41, 71–78. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00018-C](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00018-C)
- Melcher, F., Graupner, T., Gäbler, H.E., Sitnikova, M., Oberthür, T., Gerdes, A., Badanina,

- E., Chudy, T., 2016. Mineralogical and chemical evolution of tantalum–(niobium–tin) mineralisation in pegmatites and granites. Part 2: Worldwide examples (excluding Africa) and an overview of global metallogenetic patterns. *Ore Geol Rev* 89, 946–987. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.03.014>
- Micheau, C., Lejeune, M., Arrachart, G., Draye, M., Turgis, R., Michel, S., Legeai, S., Pellet-Rostaing, S., 2019. Recovery of tantalum from synthetic sulfuric leach solutions by solvent extraction with phosphonate functionalized ionic liquids. *Hydrometallurgy* 189, 105107. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105107>
- Mirji, K. V., Sheela, Saibaba, N., 2016. Technological Challenges in Extractive Metallurgy and Refining of Nb, Ta and Preparation of their Compounds & Alloys. *Mater Today Proc* 3, 3151–3161. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.09.032>
- MSP-REFRAM, 2017. Niobium And Tantalum Factsheet., in: Niobium and Tantalum.
- Nest, M., 2011. Coltan. Cambridge, UK: Polity.
- Nete, M., 2013. Separation and purification of niobium and tantalum from synthetic and natural compounds. University of free State.
- Nete, M., 2009. Dissolution and analytical characterisation of tantalite ore, niobium metal and other niobium compounds. University of the Free State.
- Nete, M., Purcell, W., Nel, J.T., 2016. Hydrometallurgical Separation of Niobium and Tantalum: A Fundamental Approach. *JOM* 68, 556–566. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1711-2>
- Nete, M., Purcell, W., Snyders, E., Nel, J.T., Beukes, G., 2012. Characterization and alternative dissolution of tantalite mineral samples from Mozambique. *J South African Inst Min Metall* 112, 1079–1086.
- Ngaboyeka, M., Sanganyi, N., 2008. L'exploitation du Coltan en République Démocratique du Congo : Trafic et Guerre. *South Africa Resour Watch* 1–96.
- Nguyen, T.H., Lee, M.S., 2019. A Review on the separation of niobium and tantalum by solvent extraction. *Miner Process Extr Metall Rev* 40, 265–277. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1526794>
- Ni, X., Parrent, M., Cao, M., Huang, L., Bouajila, A., Liu, Q., 2012. Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores. *Miner Eng* 36–38, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.003>
- Nikolaev, A.I., Maiorov, V.G., 2007. New approaches to niobium and tantalum extraction technology. *Dokl Chem* 415, 167–169. <https://doi.org/10.1134/S0012500807070038>
- Nikolaev, A.I., Maiorov, V.G., Baklanova, I. V., 2002. Decrease of HF concentration in process solutions before extractive separation of tantalum(V) from niobium(V). *Russ J Appl Chem* 75, 1748–1752. <https://doi.org/10.1023/A:1022233313994>
- Nikolaev, A.I., Maiorov, V.G., Kopkov, V.K., Zalkind, O.A., Kadyrova, G.I., 2012. Preparation of concentrated alkali solutions of niobium. *Theor Found Chem Eng* 46, 563–566. <https://doi.org/10.1134/S0040579512050065>

- Nkulu, G., Gaydardzhiev, S., Mwema, E., 2013. Statistical analysis of bioleaching copper, cobalt and nickel from polymetallic concentrate originating from Kamoya deposit in the Democratic Republic of Congo. Miner Eng 48, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.007>
- Nkulu Wa Ngoie, G., 2012. Biolixivation de la carrolite-Appllications aux minerais sulfurés polymétalliques de l'Arc Cuprifère du Katanga en République Démocratique du Congo (RDC). University of Liège.
- Normes de sûreté de l'AIEA, 2018. 6.
- Nyman, M., Alam, T.M., Bonhomme, F., Rodriguez, M.A., Frazer, C.S., Welk, M.E., 2006. Solid-state structures and solution behavior of alkali salts of the [Nb₆O₁₉]₈- Lindqvist ion. J Clust Sci 17, 197–219. <https://doi.org/10.1007/s10876-006-0049-x>
- Odo, J.U., Okafor, W.C., Ekpe, S.O., Nwogbu, C.C., 2014. Extraction of Niobium from Tin Slag. Int J Sci Res Publ 4, 1–7.
- Opalovsky, A.; Fedorov, E; Fedotova, T., 1973. Reaction of alkali and ammonium bifluorides with aluminium and silicon. J Therm Anal 5, 475–482.
- Oyediran, I.A., Nzolang, C., Mupenge, M.P., Idakwo, S.O., 2020. Lithos Structural control and Sn-Ta-Nb mineralization potential of pegmatitic bodies in Numbi , South Kivu Eastern D . R Congo. LITHOS 368–369, 105601. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105601>
- Papp, J.F., 2018. Tantalum (advance release). US Geol Surv Miner Yearb 2015. <https://doi.org/Disponible à http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/> (dernière consultation en Mai 2020)
- Papp, J.F., 2015. Niobium and tantalum (advance release). US Geol Surv Miner Yearb 2013. <https://doi.org/Disponible à http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/> (dernière consultation en Mai 2020)
- Papp, J.F., 2008. Niobium (Columbium) and Tantalum. US Geol Surv Miner Yearb 2006 52.1-52.14. <https://doi.org/Disponible à http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/> (dernière consultation en Mai 2020)
- Parirenyatwa, S., Escudero-Castejon, L., Sanchez-Segado, S., Hara, Y., Jha, A., 2016. Comparative study of alkali roasting and leaching of chromite ores and titaniferous minerals. Hydrometallurgy 165, 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.08.002>
- Philibert, J., 1968. La microscopie électronique à balayage et ses applications métallurgiques. Rev Phys Appliquée 3, 325–330. <https://doi.org/10.1051/rphysap:0196800304032500>
- Pohl, W.L., Biryabarema, M., Lehmann, B., Pohl, W.L., Biryabarema, M., Lehmann, B., 2013. Early Neoproterozoic rare metal (Sn , Ta , W) and gold metallogeny of the Central Africa Region : a review Early Neoproterozoic rare metal (Sn , Ta , W) and gold metallogeny of the Central Africa Region : a review. Appl Earth Sci 7453. <https://doi.org/10.1179/1743275813Y.0000000033>
- Polak, C., 2009. Métallurgie et recyclage du niobium et du tantalum. Tech l'ingénieur

M2365V2 1–22.

- Polyakov, E.G., Polyakova, L.P., 2003. Current trends in the production of tantalum and niobium. *Metallurgist* 47, 33–41. <https://doi.org/10.1023/A:1023874211543>
- Purcell, W., Potgieter, H., Nete, M., Mnculwane, H., 2018. Possible methodology for niobium, tantalum and scandium separation in ferrocolumbite. *Miner Eng* 119, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.031>
- Rajak, D.K., Jordaan, R., Gómez-Arias, A., Purcell, W., 2022. Extractive metallurgy of columbite-tantalite ore: A detailed review. *Miner Eng* 190, 107917. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107917>
- Richard, S., Kathryn, G., 2011. Niobium–tantalum: Definitions, mineralogy and deposits. *Natural* 1–27.
- Rimkevich, V.S., Pushkin, A.A., Malovitskii, Y.N., Dem'Yanova, L.P., Girenko, I. V., 2009. Fluoride processing of non-bauxite ores. *Russ J Appl Chem* 82, 6–11. <https://doi.org/10.1134/S1070427209010029>
- Rimkevich, V.S., Pushkin, A.A., Malovitskii, Y.N., Girenko, I. V., 2011. Study of fluoride treatment of silica-containing raw material. *Russ J Appl Chem* 84, 345–350. <https://doi.org/10.1134/S1070427211030013>
- Rodriguez, M., Quiroga, O., Ruiz, M. del C., 2007. Kinetic study of ferrocolumbite dissolution in hydrofluoric acid medium. *Hydrometallurgy* 85, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.07.005>
- Rodriguez, M., Rivarola, J., Ruiz, M.D.C., 2004. The effects of carboxylic acid addition on hydrofluoric acid autoclave leaching of a ferrocolumbite. *Hydrometallurgy* 74, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.12.007>
- Rodriguez, M.H., Rosales, G.D., Pinna, E.G., Suarez, D.S., 2015. Extraction of niobium and tantalum from ferrocolumbite by hydrofluoric acid pressure leaching. *Hydrometallurgy* 156, 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.006>
- Rodríguez, O., Alguacil, F.J., Baquero, E.E., García-Díaz, I., Fernández, P., Sotillo, B., López, F.A., 2020. Recovery of niobium and tantalum by solvent extraction from Sn-Ta-Nb mining tailings. *RSC Adv* 10, 21406–21412. <https://doi.org/10.1039/d0ra03331f>
- Rydberg, Jan; Cox, Michael; Musikas, Claude; Choppin, G.R., 2004. Solvent extraction Principles, Taylor and Francis group. United States.
- S. Ayanda, O., A. Adekola, F., 2012. Leaching of a Nigerian Columbite in Hydrochloric Acid: Dissolution Kinetics. *Int J Metall Eng* 1, 35–39. <https://doi.org/10.5923/j.ijmee.20120103.01>
- Sadoway, D.R., Flengas, S.N., 1980. A New process for the separation of tantalum from niobium. *Metall Trans B*. <https://doi.org/10.1007/BF02657171>
- Safarzadeh, M.S., Moradkhani, D., Ilkhchi, M.O., Golshan, N.H., 2008. Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd-Ni residues from electrolytic zinc plant using statistical design of experiments. *Sep Purif Technol* 58, 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.05.016>

- Saitoh, K., Sera, K., Gotoh, T., Nakamura, M., 2002. Comparison of elemental quantity by PIXE and ICP-MS and/or ICP-AES for NIST standards. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 189, 86–93. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)01012-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)01012-6)
- Sanchez-Segado, Sergio; Ruzaidi, Ahmad; Zhang, Yuan; Jha, A., 2015. Characterization of Physico-Chemical Changes During Drying, Roasting, Calcining Miner 51–58.
- Sanda, O., Taiwo, E.A., 2012. Solvent extraction of tantalum(V) from aqueous sulphate/fluoride solution using trioctyl phosphine oxide in MIBK. *Hydrometallurgy* 127–128, 168–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.08.006>
- Sato, D., Murakami, M., Ooe, K., Haba, H., Kikunaga, H., Goto, S., Kudo, H., 2015. Liquid-liquid extraction of Nb and Ta with Aliquat 336 from 0 . 27 M HF solution. *Radiochim Nucl Chem* 48, 2015.
- Schulz, K.J.; Piatak, N.M; and Papp, J.F., 2017. Niobium and tantalum-critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future. *US Geol Surv Prof Pap* 1802, M1–M34. <https://doi.org/https://doi.org/10.31>
- Schütte, P., Näher, U., 2020. Tantalum supply from artisanal and small-scale mining: A mineral economic evaluation of coltan production and trade dynamics in Africa's Great Lakes region. *Resour Policy* 69. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101896>
- Shengo, L.M., 2013. Étude du recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi. Université de Liège.
- Shikika; A.; Zabene, F.; Muvundja, F.; Mugumaoderha, M.C.; Colaux, J.L; Aatach, M.; Gaydardzhiev, S., 2021. Extraction of Ta and Nb from a coltan bearing ore by means of ammonium bifluoride fluorination and sulfuric acid leaching. *Minerals* 11, 1–17. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/min11121392>
- Shikika, A., Muvundja, F., Mugumaoderha, M.C., Gaydardzhiev, S., 2021. Extraction of Nb and Ta from a coltan ore from South Kivu in the DRC by alkaline roasting – thermodynamic and kinetic aspects. *Miner Eng* 163, 106751. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106751>
- Shikika, A., Sethurajan, M., Muvundja, F., Mugumaoderha, M.C., St. Gaydardzhiev, 2020. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium. *Hydrometallurgy* 198, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105496>
- Singh, G.P.R.G.M., 2004. Tantalum concentrates dissolution and purification method. United States - Pat Appl Publ. US2004/0213716A1.
- Singh, R.P., 2001. Processing of Ta₂O₅ powders for electronic applications. *J Electron Mater* 30, 1584–1594. <https://doi.org/10.1007/s11664-001-0177-x>
- Soedarsono, J.W., Permana, S., Hutaaruk, J.K., Adhyputra, R., Rustandi, A., Maksum, A., Widana, K.S., Trinopiawan, K., Anggraini, M., 2018. Upgrading tantalum and niobium oxides content in Bangka tin slag with double leaching. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 316, 1–10. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/316/1/012052>
- Soto-viruet, A., Menzie, W.D., Papp, J.F., Yager, T.R., Jewell, S., 2013. An Exploration in Mineral Supply Chain Mapping Using Tantalum as an Example: U.S. Geological Survey

Open-File Report 2013–1239 51.

- Sun, L., Yu, H., Meng, F., Qi, T., Zheng, S., Peng, Y., Wang, L., 2021. A novel method for the separation of niobium and titanium from sulfuric acid-oxalate solutions using N235 and MIBK. *Hydrometallurgy* 205, 105748. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105748>
- Tack, L., Wingate, M.T.D., De Waele, B., Meert, J., Belousova, E., Griffin, B., Tahon, A., Fernandez-Alonso, M., 2010. The 1375 Ma ‘Kibaran event’ in Central Africa: Prominent emplacement of bimodal magmatism under extensional regime. *Precambrian Res* 180, 63–84. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.02.022>
- Talerico C, Ochs M, G.E., 2004. Solubility of niobium(V) under cementitious conditions: importance of Ca-niobate. *Mater Res Soc Symp Proc* 824, 1–13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1557/PROC-824-CC8.31>
- Tanvar, H., Sinha, M.K., Habinshuti, J.B., Mishra, B., 2023. Extraction of Niobium and Tantalum Oxides From Columbite Concentrate Using Microwave Processing and Solvent Extraction. *Metall Mater Trans B Process Metall Mater Process Sci* 54, 621–634. <https://doi.org/10.1007/s11663-022-02713-0>
- Tathavadkar, V.D., Antony, M.P., Jha, A., 2003. The Effect of Salt-Phase Composition on the Rate of Soda-Ash Roasting of Chromite Ores. *Metall Mater Trans B Process Metall Mater Process Sci* 34, 555–563. <https://doi.org/10.1007/s11663-003-0024-y>
- Tathavadkar, V.D., Antony, M.P., Jha, A., 2001. The soda-ash roasting of chromite minerals: Kinetics considerations. *Metall Mater Trans B Process Metall Mater Process Sci* 32, 593–602. <https://doi.org/10.1007/s11663-001-0115-6>
- Theron, T.A., Nete, M., Venter, J.A., Purcell, W., Nel, J.T., 2011. Dissolution and quantification of tantalum-containing compounds: Comparison with niobium. *South African J Chem* 64, 173–178.
- TIC, 2019. Tantalum-Niobium International Study Center, Bulletin review 2018/2019. SubStance 1–24. <https://doi.org/10.2307/3684519>
- Toure, M., Arrachart, G., Duhamet, J., Pellet-Rostaing, S., 2018. Tantalum and niobium selective extraction by alkyl-acetophenone. *Metals (Basel)* 8, 1–11. <https://doi.org/10.3390/met8090654>
- TRCM, 2020. Niobium: Production et Exploration. Fiche d’information minérale 1–5.
- Ungerer, M., 2012. Separation of tantalum and niobium by solvent extraction. North West University. <https://doi.org/20068980>
- Ungerer, M.J., Van Der Westhuizen, D.J., Lachmann, G., Krieg, H.M., 2014. Comparison of extractants for the separation of TaF₅ and NbF₅ in different acidic media. *Hydrometallurgy* 144–145, 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.015>
- Usanov, A., Ridder, M., Auping, W.L., Lingemann, S., Tercero Espinoza, L.A., Ericcson, M., Farooki, M., Henrike, S., Maren, L., 2013. Coltan, Congo & Conflict.
- USGS, 2021. Mineral Commodity Summaries 2021.

- USGS, 2019. Mineral commodity summaries 2019, US Geological Survey. Virginia.
- USGS, 2018. Mineral commodity summaries 2018, U.S. Geological Survey.
- Wang, X., Jia, Y., Ma, S., Zheng, S., Sun, Q., 2018. Effect of mechanical activation on the leaching kinetics of niobium-bearing mineralisation in KOH hydrothermal system. *Hydrometallurgy* 181, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.08.012>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.05.002>
- Wang, X.H., Zheng, S.L., Xu, H. Bin, Zhang, Y., 2010. Dissolution behaviors of Ta₂O₅, Nb₂O₅ and their mixture in KOH and H₂O system. *Trans Nonferrous Met Soc China* (English Ed 20, 2006–2011. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60409-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60409-X)
- Waters, T., Wedd, A.G., Ziolek, M., Nowak, I., 2004. Niobium and Tantalum. *Compr Coord Chem II* 4, 219–228. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/03031-0>
- Yan, Huijuan; Tang, D., 2018. Technical Features and Research Progress of Separating Impurities in Producing Tantalum (Niobium) Oxide by Traditional Technology. *Int J Miner Process Extr Metall* 3, 29. <https://doi.org/10.11648/j.ijmpem.20180302.13>
- Yang, X.-L., Wang, X.-H., Wei, C., Zheng, S.-L., Sun, Q., 2013. Decomposition of Niobium Ore by Sodium Hydroxide Fusion Method. *Metall Mater Trans B* 44, 45–52. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9766-8>
- Yang, X., Huang, W., Fang, Q., Ouyang, H., 2018. Pressure leaching of manganotantalite by sulfuric acid using ammonium fluoride as an assistant reagent. *Hydrometallurgy* 175, 348–353. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.020>
- Yang, X., Wang, X., Wei, C., Zheng, S., Sun, Q., Wang, D., 2013a. Extraction kinetics of tantalum by MIBK from pulp using Lewis cell. *Hydrometallurgy* 131–132, 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.10.008>
- Yang, X., Wang, X., Wei, C., Zheng, S., Zhang, Y., 2013b. Low-acid extraction of tantalum from a tantalum-niobium pulp by MIBK. *Solvent Extr Res Dev*. <https://doi.org/10.15261/serdj.20.159>
- Yang, X., Zhang, J., Fang, X., 2015. Extraction kinetics of niobium by tertiary amine N235 using Lewis cell. *Hydrometallurgy* 151, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.007>
- Yokokita, T., Kasamatsu, Y., Yoshimura, T., Takahashi, N., Shinohara, A., 2015. Distribution Behavior of Nb, Ta, and Pa as Homologues of Db in Cation Exchange and Solid-Liquid and Liquid-Liquid Extractions by Aliquat 336 from Hydrochloric Acid. *Solvent Extr Ion Exch* 33, 472–495. <https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1046297>
- Zelikman, A., Krein, O., Samsonov, G., 1966. *Metallurgy of Rare Material*. Jerusalem.
- Zeman, J., Ješkovský, M., Kaizer, J., Pánik, J., Kontul', I., Staníček, J., Povinec, P.P., 2019. Analysis of meteorite samples using PIXE technique. *J Radioanal Nucl Chem* 322, 1897–1903. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06851-9>

- Zhou, H., Zheng, S., Zhang, Y., 2005. Leaching of a low-grade niobium-tantalum ore by highly concentrated caustic potash solution. *Hydrometallurgy* 80, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.006>
- Zhou, H.M., Yi, D.Q., Zhang, Y., Zheng, S.L., 2005a. The dissolution behavior of Nb₂O₅, Ta₂O₅ and their mixture in highly concentrated KOH solution. *Hydrometallurgy* 80, 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.010>
- Zhou, H.M., Zheng, S.L., Zhang, Y., Yi, D.Q., 2005b. A kinetic study of the leaching of a low-grade niobium-tantalum ore by concentrated KOH solution. *Hydrometallurgy* 80, 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.011>
- Zhou, K.G., Tokuda, M., 2000a. Study on solubility of Nb₂O₅ in KOH solution and alkali leaching of niobite. *J Cent South Univ Technol* (English Ed 7, 173–174. <https://doi.org/10.1007/s11771-000-0046-4>
- Zhou, K.G., Tokuda, M., 2000b. Solvent extraction of niobium from alkali solution by methyltriocetylammonium chloride. *J Cent South Univ Technol* (English Ed 7, 176–177. <https://doi.org/10.1007/s11771-000-0047-3>
- Zhu, Z., Cheng, C.Y., 2011. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review. *Hydrometallurgy* 107, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.12.015>

ANNEXES**Annexe A. Applications détaillées du tantale et niobium**

Annexe A1. Produits finis, applications et importance technique du tantale.

Produits finis de tantale	Application	Importance technique
Carbure de tantale	Outils de coupe	Déformation élevée à haute température, contrôle de la croissance des grains.
Oxyde de tantale	<ul style="list-style-type: none"> -Objectifs pour les lunettes, les appareils photo numériques et les téléphones portables. - Films radiographiques - Imprimantes à jet d'encre 	<ul style="list-style-type: none"> -Le Ta_2O_5 offre un indice de réfraction élevé, ce qui permet de réduire la taille et l'épaisseur des lentilles pour une puissance focale donnée. -Le phosphore de tantalate d'yttrium réduit l'exposition aux rayons X et améliore la qualité de l'image. -Caractéristiques de résistance à l'usure. Condensateurs intégrés dans les circuits intégrés (CI).
Poudre de tantale Tantale	Condensateurs au tantale pour les circuits électroniques dans : <ul style="list-style-type: none"> - les appareils médicaux tels que les prothèses auditives et les stimulateurs cardiaques. - les composants automobiles tels que l'ABS, l'activation des airbags, les modules de gestion du moteur, le GPS. - les appareils électroniques portables tels que les ordinateurs portables, les ordinateurs, les téléphones cellulaires/mobiles, les caméras vidéo, les appareils photo numériques. - d'autres équipements tels que les lecteurs DVD, les téléviseurs à écran plat, les consoles de jeux, les chargeurs de batterie, les redresseurs de puissance, les mâts de signaux pour téléphones cellulaires/mobiles, et les sondes de puits de pétrole 	Caractéristiques de fiabilité élevée et faible taux de défaillance, fonctionnement sur une large plage de température allant de -55 à +200°C, peut supporter des forces vibratoires importantes, petite taille par microFarad/ capacité de stockage électrique.
Feuilles, plaques, tiges et fils fabriqués en	<ul style="list-style-type: none"> - Prothèses pour les humains - articulations de la hanche, plaques 	L'attaque par les fluides corporels est inexisteante ; hautement

tantale	crâniennes, treillis pour réparer les os retirés après avoir été endommagés par un cancer, pinces à suture, stents pour les vaisseaux sanguins.	biocompatible.
Feuilles, plaques, tiges et fils fabriqués en tantale	-Pièces de four à haute température	Le point de fusion est de 2996°C, mais une atmosphère protectrice ou un vide poussé sont nécessaires.
Feuilles, plaques, tiges et fils fabriqués en tantale	Alliages haute température pour : -turbines aériennes et terrestres (p. ex. disques, pales et aubes de moteurs à réaction) - les tuyères de fusées	Les compositions d'alliage contenant 3 à 11 % de tantale résistent à la corrosion par les gaz chauds, permettent des températures de fonctionnement plus élevées et donc un meilleur rendement et une économie de carburant.
Lingot de tantale	Disques durs d'ordinateurs	Un alliage contenant 6 % de tantale possède des propriétés de mémoire de forme.
Lingot de tantale	Projectile à formation explosive pour le missile TOW-2	L'équilibre entre la densité et la formabilité permet d'obtenir un système plus léger et plus efficace.

(Kabende, 2020)

Annexe A.1-Produits finis, applications et importance technique du niobium.

Produits finis de niobium	Application	Importance technique
HSLA Ferro-Niobium (~60%Nb)	Additif de niobium à l'acier faiblement allié à haute résistance (HSLA) et à l'acier inoxydable pour les oléoducs et gazoducs, les carrosseries de voitures et de camions, les exigences architecturales, l'acier à outils, les navires, les coques, les voies ferrées.	Doublement de la résistance et de la ténacité grâce à l'affinage du grain et à la réduction du poids.
Oxyde de niobium	- Fabrication de niobate de lithium pour les filtres à ondes acoustiques de surface. Lentilles d'appareils photo. Revêtement sur verre pour écrans d'ordinateurs. - Condensateurs en céramique.	Indice de réfraction élevé. Constante diélectrique élevée. Augmente la transmission de la lumière.

Carbure de niobium	Compositions d'outils de coupe.	Déformation à haute température, contrôle de la croissance du grain.
Poudre de niobium	Condensateurs au niobium pour circuits électroniques.	Constante diélectrique élevée, stabilité de l'oxyde diélectrique.
Plaques, feuilles, fils, tiges et tubes en niobium métallique.	- Système de protection cathodique pour les grands aciers. - Équipement de traitement chimique.	Résistance à la corrosion, formation de films d'oxyde et de nitrite. Augmentation de la résistance à haute température et de la résistance à la corrosion, résistance à l'oxydation, amélioration de la résistance au fluage, réduction de l'érosion à haute température.
Niobium - alliage de titane Niobium - alliage d'étain	-Bobines magnétiques supraconductrices dans Imagerie par résonance magnétique (IRM), la magnétoencéphalographie, les systèmes de transport par lévitation magnétique, les expériences de physique des particules.	La résistance électrique du fil d'alliage tombe pratiquement à zéro à la température de l'hélium liquide (-268,8 °C) ou en dessous.
Alliage de Niobium-1% Zirconium	- Lampes à vapeur de sodium. -Équipement de traitement chimique.	Résistance à la corrosion, fixation de l'oxygène, résistance à la fragilisation.
Ferroniobium et nickel-niobium sous vide	Ajouts de superalliages pour l'application des aubes de turbine dans les moteurs à réaction et les turbines terrestres. Famille d'alliages Inconel, superalliages.	Augmentation de la résistance à haute température et de la résistance à la corrosion, amélioration de la résistance au fluage, réduction de l'érosion à haute température.

(Kabende, 2020)

Annexe A 2- (a) tôle automobile acier HSLA micro-allié au niobium et à l'aluminium (b) Gazoducs et oléoducs³⁰ (c) Condensateurs de Ta³¹ (d) Poudre de carbure de tantalum³², (e) réacteur d'avion³³, (f) prothèse de Ta³⁴.



³⁰ Disponible à [Niobium Uses & Applications | TIC \(tanb.org\)](#), dernière consultation en mars 2023.

³¹ Disponible à [Tantalum Capacitor » Electronics Notes \(electronics-notes.com\)](#), dernière consultation en mars 2023

³² Disponible à [Tantalum carbide preparation and applications-Mis-isa-The latest News, Tech, Industry, Environment, Low Carbon, Resource, Innovations. \(mis-asia.com\)](#), dernière consultation en mars 2023

³³ Disponible à [réacteur nucléaire d'avion - Bing images](#)

³⁴ Disponible à [prothèse de tantalum - Bing images](#)

Annexe B. Analyse PXRF de quelques échantillons de coltan de la ZEA de Numbi (wt%).

Fungamwaka		Fungamwaka	Filon I	Filon II	Mungwe 1	Mungwe 2	Mungwe 3	Kowete	Ruhuha	Misumari
oxydes	central									
SnO ₂	28,91	27,67	12,25	6,52	18,32	24,12	17,24	13,71	8,19	19,32
SiO ₂	22,16	23,1	28,81	27,05	19,21	22,11	16,43	29,18	30,51	8,78
Al ₂ O ₃	10,26	9,02	4,56	7,18	8,89	7,81	5,89	10,92	6,78	8,91
Ta ₂ O ₅	8,82	9,24	8,92	11,9	10,82	8,71	11,98	7,72	14,71	15,67
Fe ₂ O ₅	8,45	9,02	12,33	9,22	8,96	6,89	12,74	6,25	11,25	12,06
Nb ₂ O ₅	2,01	3,22	2,08	6,45	5,13	1,65	4,81	5,22	8,92	7,82
TiO ₂	3,19	3,92	4,56	2,45	3,71	4,98	4,02	1,98	5,72	6,01
MnO	5,13	3,16	8,24	7,21	8,51	5,51	8,12	5,48	4,56	5,62
CaO	2,78	2,56	2,03	4,02	1,72	2,76	4,14	1,09	4,32	3,81
MgO	2,45	3,01	1,99	2,02	1,24	1,79	3,73	2,03	1,06	4,09
PbO	0,24	0,18	0,11		0,12	0,25	0,54		0,11	0,08
P ₂ O ₅	0,11	0,09	0,03			0,02		0,05		0,04
CeO ₂	0,29	0,17	0,11	0,21	0,06	0,05	0,12	0,42	0,22	
Pt		0,14			0,02	0,01				0,03
Na ₂ O	0,35	0,33	4,21	2,32	0,23	0,46	0,18	1,87	0,18	1,78
K ₂ O	0,025	0,021	3,28	3,21	1,33	0,59	0,27	0,87	0,51	0,98
WO ₃	0,15	0,22	4,66	4,76	4,12	1,78	2,39	3,64	0,77	2,19
La ₂ O ₃	0,18	0,11	0,13	0,17	0,09	0,11	0,13	0,08		0,1
ZrO ₂		0,21		0,99	2,41	6,21	1,99	2,06		1,19
NdO ₂	0,12	0,09	0,09	0,44	0,51	0,67	0,61	0,72		
SO ₃					0,08			0,04		
ZnO	0,06	0,08	0,0021		0,23	0,33	0,14	0,42	0,13	0,42
Cr ₂ O ₃	0,72	0,98	0,21	2,56	1,91	0,88	0,68	0,85	0,19	0,21
UO ₂	0,003	0,004	0,004		0,006	0,006	0,004	0,004	0,005	
V ₂ O ₅	0,002	0,004	0,004	0,004				0,005	0,002	
HfO ₂					0,003		0,005	0,002		0,004
Y ₂ O ₃	0,13			0,45	0,21	0,11	0,04	0,17	0,15	

Extraction, purification et séparation du tantale et du niobium contenus dans le coltan du Kivu (RDC)

Pr ₆ O ₁₁		0,12	0,01		0,06		0,08	
SrO	0,012	0,013		0,18		0,21	0,12	0,35
NiO					0,41		0,53	0,09
Rb ₂ O	0,023	0,11	0,045	0,021	0,056	0,043	0,023	0,18
SeO ₂	0,06	0,05	0,12	0,14			0,17	0,13
As ₂ O ₃					0,91	0,45	0,56	0,61
ThO ₂	0,006	0,005	0,002		0,003	0,005	0,004	0,006
PAF	3,36	2,16	1,21	0,52	0,72	1,49	2,56	3,73
							1,48	0,55

Annexe C. Différents flux issus de la lixiviation alcaline, précipitation à la chaux et de la lixiviation oxalique.

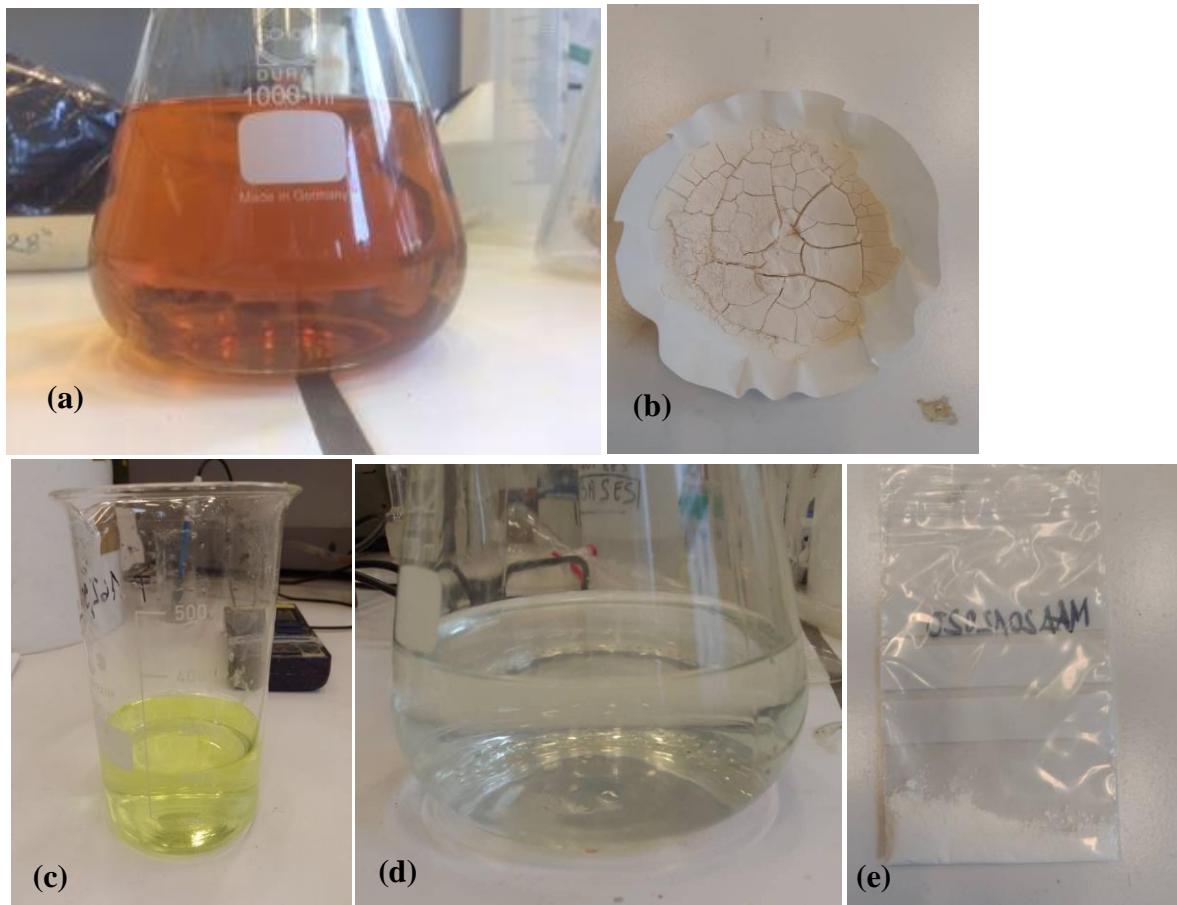


Figure C.1. Lixiviat alcalin après grillage et lixiviation aqueuse-(a), précipité Ta-Nb au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ séché à l'air libre-(b), lixiviat oxalique après lixiviation du précipité -(c), lixiviat alcalin après précipitation complète de Ta-Nb, résidu de lixiviation oxalique-(e).

Annexe D. Spectre DRX du précipité de Ta-Nb.

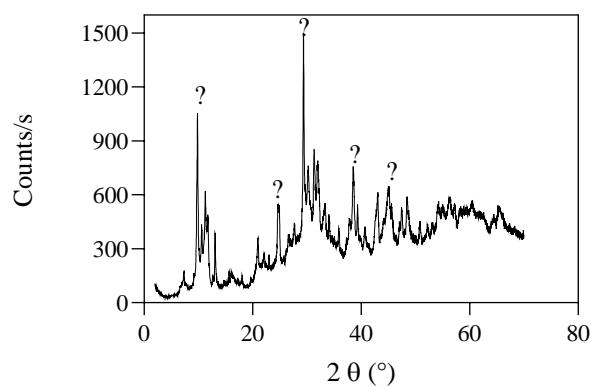


Figure D.1. Spectre DRX du précipité de Ta-Nb avec des pics difficilement identifiables.

Annexe E. Procédure d'ajustement de la concentration d'acide sulfurique libre.

Pour ajuster la concentration d'acide sulfurique libre de la phase aqueuse, nous avons considéré que la concentration d'acide sulfurique résiduel libre résultant de la lixiviation du produit de fluoruration est négligeable. Ainsi, la relation qui a été utilisée est la relation classique des nombres d'équivalents chimiques :

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad (A1)$$

M_1 et M_2 représente respectivement la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique concentré et celle de la concentration d'acide sulfurique libre que l'on désire atteindre. M_1 équivaut à 17,82 M (compte tenu du grade analytique et de la densité de H_2SO_4 utilisé), $V_1=20$ mL qui est le volume de la phase aqueuse utilisé pour chaque cas. M_2 est bien connu et correspond à la concentration désirée. Ce qui veut dire que V_1 peut être déterminé par la formule :

$$V_1 = \frac{V_2 \times M_1}{M_2} = \frac{20 \cdot M_2}{17,82} = 1,1222 \cdot M_2 \quad (A2)$$

Ainsi pour les différentes concentrations d'acide investiguées, les volumes d'acide à prélever sont donnés dans le Tableau suivant :

Tableau E.1. Concentrations des phases aqueuses, et volume d'acide sulfurique prélevé.

Concentration à atteindre (M_2)	Volume d'acide concentré à prélever (V_1) (mL)	Volume de la phase aqueuse à prélever (mL) V_a
3	3,37	16,63
5	5,61	14,39
7	7,86	12,14
8	8,98	11,02
9	10,10	9,90
12	13,47	6,53

Les concentrations des métaux après acidification ont été déterminées en multipliant celles de la phase aqueuse de départ par le facteur de dilution correspondant. Ce dernier est égal au rapport entre le volume V_a et le volume V_2 qui est de 20 mL.

Pour l'extraction du Nb après extraction sélective du Ta, nous avons considéré que la concentration d'acide sulfurique libre reste inchangée, et égal à 3 M. Cela conduit au système d'équation suivant :

$$\begin{cases} M_1 V_1 + M_2 V_2 = M_3 V_3 \\ V_1 + V_2 = V_3 \end{cases}$$

M_1 , M_2 , et M_3 représentent respectivement la concentration d'acide sulfurique libre dans le raffinat (après extraction du Ta), de l'acide sulfurique concentré, et celle de l'acide sulfurique que l'on désire pour l'extraction du Nb. V_1 et V_2 sont les volumes du raffinat d'extraction du Ta et de l'acide sulfurique concentré pour faire un volume V_3 de concentration désirée M_3 . M_1 , M_2 , M_3 et V_3 étant connus, le système d'équation ci-dessus est donc simplifié, permettant ainsi de déterminer V_1 et V_2 . Les concentrations des métaux dans la phase aqueuse après acidification sont par la suite déterminées en multipliant celles du raffinat par un facteur qui vaut le rapport V_1/V_3 .

Annexe F. Photographies d'apparence des phases organiques de MIBK et OCL pour des différentes concentrations d'acide sulfurique libre.



Figure F.1. Apparence des phases organiques et aqueuses à l'équilibre suivant l'intervalle d'acidité : (a) à acidité <7M pour le MIBK, (b) à acidité 12M pour le MIBK, le volume de la phase aqueuse a augmenté, montrant que le MIBK se dissout dans le phase aqueuse, (a) à acidité 12M pour l'OCL, le volume de la phase aqueuse est plus ou moins inchangé.

Annexe G. Photographies des oxydes de Ta et de Nb produits après précipitation à l'ammoniaque, et calcination.



Figure G.1. De gauche à droite : germination d'un précipité de Ta, oxydes hydratés de Ta et de Nb, oxydes purs après calcination (prêts pour les analyses).

Annexe H. Méthode d'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Principe

La spectroscopie infrarouge est une méthode qui exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques de vibrations. Un mode vibrationnel n'est actif dans l'infrarouge que s'il est associé à une modification du moment dipolaire permanent.

Le spectre IR qui découle de l'interaction entre l'analyte (phase organique) et les différentes radiations, est un graphique reliant la transmittance et le nombre d'onde. Ce spectre comprend deux régions qui sont la région des groupes fonctionnels de la molécule organique (situé généralement entre 4000 et 1300 cm^{-1}) et la région d'identification spectroscopique des substances (1300-400 cm^{-1}). Cette dernière est capitale dans l'analyse des molécules organiques chargées en métaux.

Analyse

L'appareil utilisé pour l'analyse FT-IR des phases organiques chargées en Ta et Nb est le spectromètre infrarouge Thermo scientific du service de GeenMat de la Faculté de Sciences, de l'Université de Liège (Figure H.1). Les analyses ont été effectués dans le domaine de l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} . Les phases organiques chargées en Ta et en Nb ont été préparées en mettant en contact 5 mL de la phase organique fraîche avec 15 ml de la phase aqueuse, de façon à obtenir une phase organique titrant plus de 5g/L du métal (Ta ou Nb).

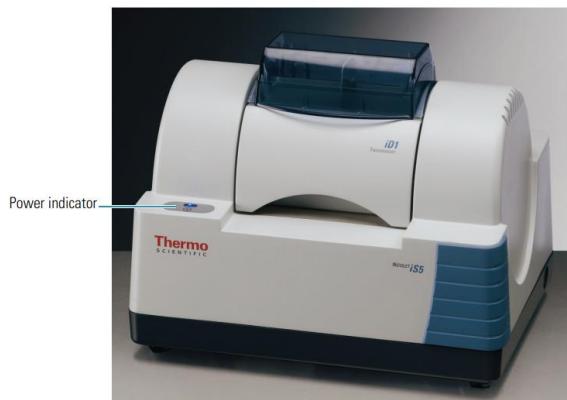


Figure H.1. Spectromètre FT-IR du service de GREENnMat de la Faculté des Sciences, Université de Liège (image tirée du manuel d'utilisation du spectromètre de GREENnMat).

L’analyse des spectres IR obtenus en transmission nécessite d’extraire les signaux de grandeurs communes et intrinsèques aux échantillons qui permettent une bonne interprétation. Cette étape est souvent réalisée en comparant le nombres d’ondes des pics du spectre à ceux existant dans des catalogues ou dans la littérature.