

APPROCHES PRATIQUES DE FLOTTATION DES CARBONATES D'UN MINÉRAI PAUVRE DE PHOSPHATE*

ENNAFFATI Hédi. Ingénieur au Centre de Recherches
C.P.G. Metlaoui (Tunisie)

I - INTRODUCTION :

Les problèmes rencontrés dans la concentration des phosphates carbonatés par flottation proviennent de la difficulté de séparation sélective des minéraux qui ont des propriétés physico-chimiques de surface similaires. Ces divers minéraux (phosphate, dolomite, calcite) sont caractérisés à pH basique, par des comportements en flottation identiques vis-à-vis des collecteurs anioniques notamment l'oléate de sodium. Cependant une sélectivité d'adsorption a été réalisée, à pH acide (1, 2). Une dissolution du phosphate a été observée avec le passage préférentiel des ions Ca^{++} dans la phase aqueuse : ce qui conduit à une diminution dans le nombre des centres actifs sur la surface du minéral. Par contre la dissolution des carbonates (dolomite, calcite) est accompagnée par le passage préférentiel d'anions carbonates dans la solution : le nombre des centres actifs sur la surface du minéral est ainsi augmenté ce qui augmente l'adsorption du collecteur et active la flottation des carbonates qui ne s'effectue que dans des conditions de pH rigoureusement contrôlé.

A pH basique, les particules minérales possèdent une charge superficielle globale négative (3 ; 4 ; 5). Les sels d'acides gras, à pH = 7, sont entièrement dissociés et l'ion oléate possède une charge négative. Les ions RCOO^- sont peu sensibles à la charge superficielle, plus exactement, dans l'énergie de liaison normale adsorbat-adsorbant, le terme chimique doit être supérieur à l'énergie de répulsion électrostatique. Les recherches entreprises par Peck et Wadsworth (6) sur la calcite montrent que l'ion oléate est chimisorbé avec formation d'oléate de calcium. Fuerstenau et Miller (7) émettent l'hypothèse selon laquelle l'anion remplacerait en surface les ions CO_3^{2-} du réseau cristallin. Le mécanisme de la collection analysé à l'aide de la spectroscopie I.R. est toujours interprété comme le résultat de la formation d'un complexe bidimensionnel. L'adsorption des anions RCOO^- se fait par l'intermédiaire d'un composé de surface : anion collecteur-métal du minéral.

Une étude du système : particules de phosphate-oléate de Na-solution aqueuse (5) admet l'hypothèse de formation des composés suivants : $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$, (Ca RCOOHPO_4) et $(\text{CaH}_2\text{PO}_4\text{RCOOH})$ aussi bien en solution qu'à l'interface et montre que leur domaine de stabilité maximale en fonction du pH coïncide avec le maximum de récupération du minéral.

La même étude (5) admet aussi la formation des complexes superficiels $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$, $(\text{CaHCO}_3\text{RCOO})$ et $(\text{CaH}_2\text{CO}_3\text{RCOOH})$ dans le système calcite-oléate de Na solution aqueuse. La formation de ces composés aussi bien en solution qu'à l'interface minéral-solution peut être responsable de la fixation des collecteurs à l'interface et donc de la récupération.

Pour éviter la régularisation du pH et rendre l'opération plus économique, nous avons effectué tous nos essais à pH naturel (pH = 7 — 8). Nous avons pu réaliser aussi une sélectivité d'adsorption sur les carbonates, sous des conditions déterminées. Ceci ne serait possible que s'il existe, en considérant la stabilité des composés de surface formés aussi bien sur les particules de phosphates que sur les carbonates, une certaine différence qui permet de favoriser la formation du complexe de surface collecteur-carbonates. En effet, les résultats obtenus au cours de l'approche montrent bien que la stabilité du complexe de surface collecteur-carbonate est plus importante que celle du complexe collecteur-phosphate.

(*) Communication présentée aux journées de chimie Hammamet - Tunisie 10 - 11 Novembre 1979.

II. ETUDE DE LA FLOTTATION

La constitution du minerai déterminée à partir des analyses chimiques et des observations minéralogiques montrent que les principaux minéraux sont formés :

- a) d'éléments phosphatés de formes variées (oolithes, coprolithes et débris osseux)
- b) de quartz de formes irrégulières constituant la grande partie du minerai ;
- c) de carbonates de forme rhomboédrique essentiellement ;
- d) de gypse ;
- e) d'argiles cimentant tous les éléments.

Flottation :

1er série

L'étude de flottation porte sur la tranche granulométrique 0,5 - 0,071 mm

La flottation est faite en première étape en milieu légèrement alcalin (pH naturel du minerai) en utilisant des mélanges d'acides gras comme collecteur en présence d'alcool et de gasoil. L'étude a montré que ce pH avec des collecteurs anioniques est largement suffisant pour éliminer la presque totalité de la silice.

La seconde étape, faite en milieu acide obtenu par H_3PO_4 , consiste à flotter la calcite sans addition nouvelle de collecteur.

Les conditions opératoires et les résultats de flottation sont donnés dans les tableaux I et II.

Tableau I

Résultat de flottation en deux étapes

	P	R _P	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅
Rejet 1	500	67,66	1,71	12,33
Rejet 2	40	5,41	11,58	6,68
Rejet 3	20	2,71	18,84	5,44
Concentré	179	24,22	29,25	25,53
Alimentation	739	100,00	9,38	99,98

Tableau II
Conditions opératoires de flottation

Circuit	Conditions					Réactifs		
	T (mn)	pH	Solide	A. gras	Gasoil	Alcool	NaSiO ₃	H ₃ PO ₄
Attrition du brut 0,5 + 0,071 mm	5	nat.	65					
Deschlammage à 0,07 mm								
Etape I								
1er conditionnement	2	nat.	70	0,35	0,3	0,9	—	—
2eme conditionnement	2	nat.	70	—	—	—	0,015	—
Flottation	1	nat.	30	—	—	—	—	—
Retraitement	3	nat.	15	—	—	—	—	—
Etape II								
Acidification	3	4,5	25	—	—	—	—	3,04
Flottation	4	4,5	15					

* Les valeurs sont données en kg par tonne de brut

* L'eau utilisée a une dureté de 210- T.H.

2eme Série :

Une deuxième série d'essais a été faite à pH naturel. Le conditionnement, fait dans les mêmes conditions que dans la première série a été prolongé jusqu'à la défloculation de la pulpe. Cette opération, essentielle dans cette deuxième série, était suivie par la variation du pH de la pulpe.

Les conditions opératoires et les résultats de flottation sont résumés dans les tableaux III et IV

Ces deux séries se basent essentiellement sur la sélectivité de la désorption (chimique ou mécanique) et les résultats obtenus montrent bien que le composé de surface formé entre phosphate et collecteur a une stabilité moindre ; en d'autres termes, les liaisons d'adsorption du collecteur sur les particules de phosphate sont moins fortes.

C'est ainsi et en se basant sur les résultats de ces deux séries, que nous avons pu réaliser la formation du composé de surface collecteur-carbonates au cours d'une troisième série d'essais.

Tableau III
Conditions opératoires

Circuit	Conditions				Réactifs		
	T (mn)	pH	Solide	A. gras	Gasoil	Alcool	NaSiO ₃
Attrition du minerai brut -0,315 + 0,071 mm	5	nat.	60	---	---	---	0,02
deschlammage à 0,071 mm							
1er conditionnement	2	nat.	65	0,3	0,05	0,3	---
2eme conditionnement	5	nat.	65	---	---	---	0,02
Flottation carbonates	4	nat.	30	---	---	---	

Tableau IV
Résultats de flottation

	% P ₂ O ₅	% CaCO ₃	% MgCO ₃
Rejet 1	4.1	47.31	27.41
Rejet 2	9.1	40.50	22.12

3eme Série :

La méthode consiste à soumettre la pulpe durant le conditionnement sous des conditions mécaniques appropriées (agitation plus douce que dans les cas précédents). L'opération conditionnement, a été suivie, aussi par la variation du pH de la pulpe. Les tableaux V et VI donnent les conditions opératoires et les résultats de flottation.

Les résultats des essais montrent que l'adsorption du collecteur se fait assez sélectivement sur les particules carbonatées. En d'autres termes, le composé de surface collecteur-carbonates serait formé essentiellement. Si nous admettons que l'adsorption est liée au nombre de centres actifs axistant sur les surfaces, nous pouvons déduire alors, sous des conditions d'agitation et de pH déterminées, qu'il existe sur les surfaces des particules carbonatées des centres actifs réalisant l'adsorption du collecteur, tandisque pour les particules de phosphate et sous les mêmes conditions les centres actifs ne se manifestent que très peu ; mais si l'agitation devient plus énergique, les centres actifs sur les surfaces des grains de phosphate se démasquent et l'adsorption du collecteur s'effectue.

Tableau V
Conditions opératoires

Circuit	Conditions			Reactifs	
	Temps	pH	% solide	A. gras	Alcool
Attrition du minerai brut - 0,315 + 0,071 mm	5	naturel	60	—	—
déschlammage à 0,071 mm					
1er conditionnement	2	naturel	65	0,25	0,5
flottation	1	naturel	30	—	—
2eme conditionnement	1	naturel	50	0,1	0,2
flottation	1	naturel	25	—	—

Tableau VI
Résultats de flottation

	P	R _p	% P ₂ O ₅	CaO	MgO	CaO P ₂ O ₅
Rejet 1	43	5.25	6.89	34.44	4.85	6.72
Rejet 2	24	2.90	11.59	34.67	7.91	3.67
Concentré	752	91.85	19.08	39.67	0.82	2.08
Alimentation	819	100.00	18.22	39.25	1.6	2.24

Nous notons aussi qu'à côté des conditions mécaniques (agitation, densité de pulpe), la quantité du collecteur a aussi une influence sur la sélectivité de l'adsorption (une augmentation de quantité entraîne une diminution de sélectivité).

Nous avons remarqué de plus que l'adsorption du collecteur est en étroite relation avec les variations du pH de la pulpe : l'adsorption du collecteur sur les carbonates fait diminuer le pH de quelques dixièmes. Nous constatons aussi le même phénomène avec l'adsorption du collecteur sur les phosphates mais la baisse du pH dans ce cas est plus importante. Par contre au cours de la désorption le pH augmente.

Ceci nous amène à penser qu'au cours de l'adsorption ou de la désorption, des phénomènes d'échange se déroulent probablement, dans les interfaces minéraux-solution aqueuse, entre le collecteur et les éléments adsorbés lors de leur immersion dans l'eau. Ces échanges sont très probablement dûs à la formation de la double couche électrique (double couche de Stern) qui est responsable de la charge superficielle ; laquelle charge est due à la dissociation, suivant les conditions de pH, des groupes acides ou bases faibles qui se for-

ment au moment de l'hydratation de la surface.

III CONCLUSION

Cette étude entreprise dans le but de déterminer les différences de comportement qui pourraient exister entre les particules de phosphate et de carbonates, à pH basique (pH naturel des pulpes) vis-à-vis des collecteurs anioniques (acides gras), permettant de réaliser une séparation sélective par flottation.

Les résultats expérimentaux obtenus conduisent à dégager les conclusions suivantes :

— Une différence de vitesse réactionnelle ou de stabilité des complexes d'adsorption formés sur les minéraux phosphatés et carbonatés, semble exister et peut nous permettre de réaliser la flottation des carbonates, du moins pour le minerai étudié.

Cette différence de comportement des phosphates et des carbonates vis-à-vis du collecteur nous a permis de mettre au point à l'échelle du laboratoire un procédé de flottation qui pourraient valoriser les gisements de phosphates (sédimentaires) à exogangue contenant des carbonates.

Cependant une étude fondamentale est nécessaire pour confirmer les interprétations des résultats obtenus. Elle permettra notamment de caractériser les composés de surface lors de l'adsorption des collecteurs sur les minéraux, l'étude de l'adsorption de l'eau, la détermination des chaleurs d'immersion, la mesure des enthalpies d'adsorption des collecteurs sur les minéraux afin de connaître directement la valeur des énergies normales d'interaction collecteur-minéral, la connaissance des caractéristiques de la structure du réseau cristallin et surtout la structure électronique de la surface des particules minérales. Cette surface influence beaucoup l'adsorption des collecteurs et par suite la flottation. Evidemment ceci est valable surtout pour les systèmes de flottation où a lieu une interaction chimique entre le collecteur et la surface du minéral et où les processus électrochimiques et catalytiques sont de grandes importances.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) Ratobylskaya L.D., Klassen V.I., et al. Eleventh International Mineral Processing Congress. Cagliari, April 1975, 17 - 39
- (2) Rule A.R., Clark C.W., et al. U.N. Bureau of Mines. Report of Investigations, 1974, 7864.
- (3) Blazy O. et Cases J. Rudy 4, Duben 1967, 99 - 106
- (4) Cases J., Predali J.J. et Blazy P. C.R. Acad. Sc. 1967, (264), 2717 - 2720.
- (5) Sinani S., Blazy O. et Cases J.M. Trans of S.M.E., 1975, (258), 168 - 182.
- (6) Ræck et al. U.S. Bureau of Mines. Report of Investigation 1964 (602), 1 - 16.
- (7) Furestenau M.C. et Miller J.D. Trans of Aime, 1967, (238), 153 - 160.
- (8) Ennaffati H. Industrie Minérale - Minéralurgie 1979, (Aout - Sept), 147 - 148.