

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 495 500

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 26063

(54) Perfectionnements apportés aux procédés d'enrichissement, par flottation, de minerais de phosphate à gangue siliceuse et/ou carbonatée.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 03 D 1/02; B 01 F 17/34, 17/38; B 03 D 1/08;
C 01 B 25/01.

(22) Date de dépôt..... 9 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 11-6-1982.

(71) Déposant : Société dite : COMPAGNIE DES PHOSPHATES DE GAFSA, résidant en Tunisie.

(72) Invention de : Hedi Ennaffati.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Ores,
6, av. de Messine, 75008 Paris.

La présente invention est relative à des perfectionnements apportés aux procédés d'enrichissement, par flottation, de minerais de phosphate à gangue siliceuse et/ou carbonatée.

5 La flottation, basée sur le fait que certains corps sont mouillés par l'eau ou les solutions aqueuses, alors que d'autres ne le sont pas, constitue un moyen très efficace et très largement employé en tant que traitement préliminaire ayant pour but l'enrichissement des différents minerais. Au
10 cours de ce traitement, la tension superficielle des solides par rapport à l'eau est modifiée par des agents mouillants, collecteurs, déprimants, etc... ajoutés à l'eau. Ces opérations se réalisent la plupart du temps dans des cellules disposées en série, car la séparation minerai/gangue n'est
15 que partielle dans chaque cellule.

De très nombreuses méthodes ont ainsi été préconisées pour l'enrichissement par flottation des différents minerais : elles consistent, généralement, à soumettre le minerai à un processus de flottation à l'aide des agents,
20 tels que des acides gras par exemple. Malheureusement, ces procédés se sont avérés inapplicables et inefficaces dans le cas de minerais de phosphate à gangue carbonatée. Ceci s'explique d'ailleurs par le comportement électrochimique quasi-similaire des particules de phosphate et de
25 carbonate et par des réactions semblables des carbonates et des phosphates vis-à-vis des réactifs collecteurs utilisés.

Pour améliorer la séparation, on a préconisé de réaliser l'enrichissement des minerais de phosphate non sédimentaire à gangue carbonatée par flottation des carbo-
30 nates dans un milieu acide. Le procédé consiste essentiellement à traiter le minerai de phosphate par un acide (par exemple l'acide fluosilicique) qui déprime les particules de phosphate, puis l'on procède à la flottation des carbonates à l'aide d'acides gras. Si cette méthode constitue
35 un progrès par rapport aux méthodes mettant en oeuvre la calcination (technique complexe et coûteuse), elle n'a pas

pu résoudre tous les problèmes pour réaliser une valorisation satisfaisante des minerais de phosphate à gangue carbonatée et siliceuse, par flottation.

Il en est de même en ce qui concerne la méthode
5 (préconisée par exemple par le Brevet américain 3 534 854)
qui consiste tout d'abord à soumettre le minerai à enrichir
à un processus de flottation à l'aide d'un réactif anionique
tel qu'un acide gras, en présence d'un milieu aqueux dont
le pH n'est pas inférieur à 9, puis à abaisser le pH du
10 milieu aqueux à 6-6,5 et à réaliser une seconde flottation
à l'aide d'un réactif anionique, cette modification du pH
apportant des différenciations dans le comportement (norma-
lement très semblable) des particules de phosphate et de
carbonate. Dans ce cas également, il s'est avéré que la
15 séparation des phosphates et des carbonates n'était pas
parfaite.

Un autre procédé d'enrichissement par flottation
de minerais de phosphate sédimentaire ou cristallin à
gangue carbonatée a été préconisé dans le Brevet français
20 2 248 878. Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on
réalise la séparation des carbonates et des phosphates que
contient le minerai à traiter, en soumettant celui-ci à un
traitement de flottation inversée à l'aide d'une association
de réactifs comprenant des agents de modification des pro-
25 priétés physico-chimiques superficielles des particules
phosphatées, qui dépriment ces dernières et qui sont essen-
tiellement constituées par un sel métallique et un complexant,
- et un collecteur de flottation des carbonates essentiel-
lement constitué par un agent tensio-actif à chaîne hydro-
30 carbonée comprenant 8 à 20 atomes de carbone. Ce procédé
de flottation inversée qui permet en effet une bonne sépa-
ration des phosphates et des carbonates, ne donne de bons
résultats qu'à l'échelle de laboratoire et est difficile à
mettre en oeuvre de manière satisfaisante pour de très
35 grandes quantités de minerais de phosphate et surtout
lorsque les minerais de phosphate sont à gangue siliceuse.

En d'autres termes, si l'on applique à la flottation des phosphates à gangue carbonatée, les procédés connus d'enrichissement par flottation des minerais de phosphate à gangue siliceuse, l'on n'obtient pas la séparation des phosphates et des carbonates car ceux-ci flottent ensemble.

- 5 D'autre part, les procédés d'enrichissement par flottation de minerai de phosphate à gangue carbonatée, ne s'appliquent qu'à certains types de minerais de phosphates, à savoir à des minerais de phosphates dont la gangue contient de façon prépondérante des carbonates, à l'exclusion des minerais qui contiennent à côté de tels carbonates, des proportions relativement
- 10 importantes de silice et de silicates qui restent déprimées avec le phosphate et dont la séparation nécessite des étapes supplémentaires et des consommations supplémentaires de réactifs.

- D'autres méthodes ont également été préconisées: elles se caractérisent par la combinaison d'une flottation et d'un conditionnement
- 15 (cf. notamment le Brevet Français 79 30868). Ces méthodes, outre qu'elles sont compliquées, nécessitent une adaptation constante des réactifs aux différentes couches de minerais.

- La présente invention s'est, en conséquence, donné pour but de pourvoir à un nouveau procédé d'enrichissement, par flottation, de minerais de phosphate qui répond mieux aux nécessités de la pratique que
- 20 les procédés visant au même but antérieurement connus, notamment en ce que le nouveau procédé permet, et ceci d'une manière simple et économique, de valoriser et traiter aussi bien les minerais à gangue carbonatée que siliceuse.

- 25 La présente invention a pour objet un procédé d'enrichissement par flottation, de minerais de phosphate à gangue carbonatée et/ou siliceuse, caractérisé en ce qu'au cours d'une première étape, on traite durant 1 à 3 minutes, le minerai en état de pulpe et au pH naturel, par un collecteur constitué par un mélange d'un tensio-actif et d'un alcool, après
- 30 quoi on élimine la quasi-totalité de la gangue siliceuse, et en ce qu'au cours d'une deuxième étape, on réalise la désorption du collecteur sur les particules de phosphate, déprimant ces dernières et rendant possible la flottation de la partie carbonatée de la gangue.

- Selon un mode de réalisation avantageux du procédé objet de
- 35 la présente invention, la désorption du collecteur sur les particules de phosphate est réalisée chimiquement.

Suivant une modalité particulière de ce mode de réalisation, la désorption est réalisée à l'aide des acides minéraux ou organiques.

5 Suivant un autre mode de réalisation avantageux du procédé objet de la présente invention, la désorption du collecteur sur les particules de phosphate est réalisée mécaniquement.

10 Suivant une modalité particulière de ce mode de réalisation, la désorption est réalisée en prolongeant essentiellement (de 2 à 7 minutes) la durée de contact de la pulpe de minerais avec le collecteur.

Conformément à l'invention, l'agent collecteur est ajouté à raison de 300 à 1500 g par tonne de matière solide traitée.

15 Conformément à l'invention, l'agent collecteur est constitué de 20 à 50 % de substance tensio-active anionique (acides gras ou leurs sels) et de 80 à 50 % d'alcool.

20 Suivant une modalité particulière de ce mode de réalisation, l'alcool constituant l'adjuvant est un alcool à courte chaîne hydrocarbonée (C_1 à C_6).

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé objet de la présente invention, lorsque la désorption est réalisée chimiquement, elle est faite à l'aide d'une quantité
25 d'acide variant de 1,5 à 6 kg par tonne de matière solide traitée.

Suivant un autre mode de réalisation avantageux du procédé objet de la présente invention, on ajoute à l'agent collecteur des hydrocarbures de manière à avoir 20 à 300 g
30 d'hydrocarbures par tonne de matière solide traitée.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront de la description qui va suivre.

35 La présente invention vise, en particulier, un nouveau procédé d'enrichissement par flottation, de minerais de phosphate à gangue aussi bien carbonatée que siliceuse,

et ceci d'une manière simple, économique et efficace, jamais encore réalisée. La présente invention vise également les procédés d'ensemble et les chaînes de fabrication dans lesquels est inclus le procédé conforme à la présente invention.

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention.

Il doit être bien entendu, toutefois, que les exemples de mise en oeuvre décrits ci-après sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, mais n'en constituent en aucune manière une limitation.

EXEMPLE 1

Le minerai de phosphate traité présente une granulométrie comprise entre 45 et 315 microns, et titre 23,31 % de P_2O_5 (50,92 % de phosphate tricalcique). Il se compose aussi de 45,28 % de CaO et 14,11 % de SiO_2 .

1.- Après attrition en pulpe dense de courte durée (2 minutes) et après deschlamage, on réalise un premier conditionnement durant une minute à pH naturel, en ajoutant le collecteur de flottation de phosphates et carbonates constitué d'un mélange d'acide oléique (30 %) et d'alcool (70 %) puis on effectue la flottation dans une cellule classique en pulpe diluée. La quantité de collecteur mise en oeuvre est de 800 g/tonne de minerai sec traité.

2.- Après trois relavages, dont le nombre peut être réduit si on le désire, moyennant une addition de silicate de Na, on réalise un deuxième conditionnement de très brève durée (30 secondes), en acidifiant la pulpe par 3 kg/tonne de minerai sec traité d'acide sulfurique. On effectue ensuite la flottation des carbonates.

Le bilan de six essais de flottation est résumé dans le Tableau suivant :

	Rp	% P_2O_5	$R_{P_2O_5}$	CaO/P_2O_5
Concentré	66,06	30,74	84,94	1,58
Rejets siliceux	10,51	7,70	3,41	2,10
5 Rejets carbonatés	10,82	7,98	3,61	6,16
Mixtes à recycler	12,61	15,21	8,04	2,55
Alimentation	100,00	23,91	100,00	1,94

10 Rp =

$R_{P_2O_5}$ =

EXEMPLE 2

Le minerai de phosphate à gangue carbonatée et siliceuse coupé à 0,2 mm et déschlamé à 45 microns, titre
 15 15,34 % de P_2O_5 (soit 33,51 % de phosphate tricalcique). Il contient 27,8 % de SiO_2 et 30,74 % de CaO avec un rapport CaO/P_2O_5 de 2.

1°) Le premier conditionnement est réalisé par addition du collecteur (mélange acide oléique et alcool), à raison
 20 de 600 g/tonne de minerai sec traité durant une minute, puis on effectue la flottation. Le rejet siliceux titre 4 % de phosphate tricalcique.

2°) Le flotté est relavé trois fois, ensuite on réalise le deuxième conditionnement durant 30 secondes en ajoutant
 25 2 kg/tonne de minerai sec traité d' H_2SO_4 , puis on effectue la flottation. Le produit flotté essentiellement formé de carbonates, titre 18 % de phosphate tricalcique, tandis que le concentré phosphaté a une teneur de 68 % en phosphate tricalcique avec un rapport CaO/P_2O_5 de 1,42. Le taux de
 30 récupération du P_2O_5 contenu dans le minerai est de l'ordre de 80 %.

Ces essais ont été effectués dans une eau dure de 210° T.H. (degré français), ce qui représente un avantage fondamental.

35 Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en oeuvre,

de réalisation et d'application qui viennent d'être décrits
de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes
les variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien en
la matière, sans s'écarter du cadre, ni de la portée, de la
5 présente invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'enrichissement par flottation, de minerais de phosphate à gangue carbonatée et/ou siliceuse, caractérisé en ce qu'au cours d'une première étape, on traite durant 1 à 3 minutes, le minerai en état de pulpe et au pH naturel, par un collecteur constitué par un mélange d'un tensio-actif et d'un alcool, après quoi on élimine la quasi-totalité de la gangue siliceuse, et en ce qu'au cours d'une deuxième étape, on réalise la désorption du collecteur sur les particules de phosphate, déprimant ces dernières et rendant possible la flottation de la partie carbonatée de la gangue.

2. Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que la désorption du collecteur sur les particules de phosphate est réalisée chimiquement.

3. Procédé selon la Revendication 2, caractérisé en ce que la désorption est réalisée à l'aide des acides minéraux ou organiques.

4. Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que la désorption du collecteur sur les particules de phosphate est réalisée mécaniquement.

5. Procédé selon la Revendication 4, caractérisé en ce que la désorption est réalisée en prolongeant essentiellement (de 2 à 7 minutes) la durée de contact de la pulpe de minerais avec le collecteur.

6. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent collecteur est ajouté à raison de 300 à 1500 g par tonne de matière solide traitée.

7. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'agent collecteur est constitué de 20 à 50 % de substance tensio-active anionique (acides gras ou leurs sels), et de 80 à 50 % d'alcool.

8. Procédé selon la Revendication 7, caractérisé en ce que l'alcool constituant l'adjuvant est un alcool à courte chaîne hydrocarbonée (C_1 à C_6).

9. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, lorsque la désorption est

réalisée chimiquement, elle est faite à l'aide d'une quantité d'acide variant de 1,5 à 6 kg par tonne de matière solide traitée.

10. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on ajoute à l'agent collecteur, des hydrocarbures de manière à avoir 20 à 300 g d'hydrocarbures par tonne de matière solide traitée.