

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

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

**2 486 924**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 15818**

(54) Procédé d'enrichissement des minerais de phosphates indurés à exogangue carbonatée et installation  
pour la mise en œuvre de ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 01 B 25/01.

(22) Date de dépôt..... 17 juillet 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° 3 du 22-1-1982.

(71) Déposant : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR) et FIVES-  
CAIL BABCOCK, société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de : Yves Champetier, Ibrahim Gaballah et Jean-Pierre Henin.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : E. Fontanié, Fives-Cail Babcock,  
7, rue Montalivet, 75383 Paris Cedex 08.

Les gisements multicouches de phosphates sont parmi les plus exploités et correspondent aux réserves les plus importantes.

5 Au sein des gisements multicouches, les faciés phosphatés et stériles sont disposés de façon séquentielle, plusieurs couches étant empilées pour former un gisement.

Par exemple, la séquence type d'un gisement sera constituée par la succession des couches suivantes :

10

- ↓
- argiles suprasiliceuses
- faciés siliceux
- argiles infrasiliceuses
- phosphates meubles
- phosphates indurés.

15

Ces différentes couches sont d'épaisseurs différentes suivant les séquences, certaines pouvant être, à la limite, totalement absentes.

20

Les phosphates meubles sont les seuls effectivement extraits et exploités, les phosphates indurés appelés habituellement "banquettes" ne le sont pas. Or ces banquettes ont une teneur en  $P_2O_5$  du même ordre de grandeur que celle des couches de phosphate meuble et elles représentent environ 25 à 50 % des séquences phosphatées.

Les phosphates indurés constituant les banquettes comprennent :

25

- les éléments phosphatés : débris d'ossements, dents, coprolithes ovoïdes (nubéculaires),
- une phase de liaison calcitique ou dolomitique "cimentant" les éléments phosphatés.

30

Cette phase de liaison est constituée, en ce qui concerne la calcite, par deux types de cristaux :

- la sparite de granulométrie comprise entre 60 microns et 2 mm,
- la microsparite de granulométrie comprise entre 10 et 60 microns.

35

En ce qui concerne la dolomie, les cristaux automorphes ou subautomorphes se situent dans une fourchette granulométrique de 40 à 120 microns. Ces cristaux sont rhomboédriques et présentent un clivage parfait.

Le problème au niveau de l'enrichissement est de pouvoir dégager les éléments phosphatés de leur exogangue calcaire.

Jusqu'à présent, on n'a pas trouvé de solution 5 satisfaisante et économique de les traiter.

Le seul schéma de traitement connu qui pourrait être utilisé pour traiter ces banquettes, consisterait à broyer les phosphates, à les calciner à haute température pour les décarbonater puis à éteindre et à laver le produit 10 calciné pour éliminer la chaux produite. Il s'agit d'un traitement délicat, compte tenu des problèmes d'efficacité de l'extinction-lavage et de la chute de réactivité due à la calcination, et coûteux en investissement et en frais 15 d'exploitation car consommant beaucoup de combustible et d'eau.

La présente invention a pour objet un procédé de traitement de ces banquettes pour l'obtention d'un concentré marchand.

Ce procédé est basé sur les propriétés de dilatation 20 différentielle des agrégats polycristallins des minérais composites de phosphate et de l'anisotropie de dilatation de la calcite et de la dolomie.

Conformément à l'invention, on crée, par un traitement thermique approprié, des contraintes de cisaillement 25 intracristallines qui fragmentent les cristaux de sparsite ou de microsparite. On effectue ainsi une fragilisation du réseau de la calcite ou de la dolomie et des liaisons de la calcite ou de la dolomie avec les éléments phosphatés.

Ce phénomène est favorisé par la poussée des gaz provenant 30 de la combustion des matières organiques et d'un début de décarbonatation de la calcite ou de la dolomie. La température optimale de fragilisation se situe aux alentours de 600-850°C pour les minérais calcitiques, 450-750° pour les minérais calcaro-dolomitiques, 350-700° pour les minérais 35 dolomitiques. En dessous des températures minimales, il n'y a pratiquement pas de fragilisation; au-dessus des températures maximales des agglomérations se produisent qui réduisent le bénéfice de la fragmentation obtenue par fragi-

lisation.

Le traitement thermique à moyenne température conforme à l'invention doit être distingué du séchage, qui n'a pour but que d'éliminer l'eau libre, adsorbée ou liée 5 et qui est effectué généralement à des températures plus basses, et de la calcination dont le but est de décomposer les carbonates et/ou de détruire les matières organiques et qui est effectuée généralement à des températures plus élévées.

10 Outre l'avantage premier de permettre la séparation des éléments phosphatés et de la gangue, le traitement thermique à moyenne température conduit à une augmentation de la teneur en  $\text{CO}_2$  apatitique et à une diminution de la maille "a" du réseau cristallin de l'apatite, ce qui correspond 15 à une augmentation de la réactivité de l'apatite et à une amélioration de son attaque chimique ultérieure. Ce résultat est d'autant plus important qu'il va à l'encontre des phénomènes bien connus de perte de réactivité constatés en calcination à haute température.

20 A titre d'exemple, des essais de calcination ont été réalisés sur un phosphate marocain ayant une teneur de 3,15 % en  $\text{CO}_2$  apatitique sur brut sec ; après calcination à 600°C cette teneur s'élève à 3,64 %, après calcination à 850°C elle s'abaisse à 2,41 %.

25 A la sortie de l'installation de traitement thermique le mineraï se présente sous la forme de deux phases bien séparées ; une phase phosphatée constituée de grains d'apatite arrondis, comprenant presque tout le phosphate du mineraï, et une phase carbonatée constituée de grains 30 aux arêtes vives provenant de la calcite ou de la dolomie de la gangue.

La séparation des deux phases est effectuée à l'aide des techniques bien connues. En particulier, il est possible d'utiliser un classement basé sur la différence 35 de densité des constituants des deux phases, ou un classement pneumatique ou hydraulique basé sur la différence de forme et donc de coefficient de trainée des constituants.

Un des traitements possible consiste à faire

subir au mineraï une légère attrition pour développer les fissures amorcées etachever la fragmentation de la calcite ou de la dolomie.

On se trouve alors en présence d'un produit constitué de deux phases de granulométries bien distinctes:

- les éléments phosphatés dont on retrouve les "modes" granulométriques caractéristiques voisins de 1 mm, 250 microns et 125 microns.
- les fragments résultant de la fragilisation de la phase de liaison calcitique ou dolomitique qui constituent une poudre fine de granulométrie inférieure à 80 microns.

Une simple coupure granulométrique de 80 à 120 microns, suivant les phosphates, permet alors d'obtenir des concentrés de teneurs marchandes avec un rendement de récupération pouvant atteindre 90 % du phosphate contenu dans les fractions du mineraï de départ supérieures à la maille de coupure.

Plus particulièrement, le procédé objet de l'invention, consiste à broyer le mineraï pour le réduire en grains dont les dimensions sont inférieures ou au plus égales à 2 mm, à le chauffer jusqu'à une température comprise dans la fourchette de température correspondante au type de mineraï, à savoir : 600 - 850°C pour les mineraïs calcitiques, 450 - 750°C pour les mineraïs calcaro-dolomiques et 350 - 700°C pour les mineraïs dolomitiques, puis à séparer les phases phosphatées et carbonatées par des techniques connues, par exemple, en les soumettant à une attrition et à un classement granulométrique pour éliminer les produits fins dont les dimensions sont inférieures à 80 - 120 microns.

La première phase de broyage est nécessaire pour assurer l'efficacité du traitement thermique. En effet, il faut que le transfert de chaleur à l'intérieur des grains se fasse sans surchauffe de leur périphérie. Ce broyage devra être ménagé pour ne pas surbroyer les éléments phosphatés qui trop fins seraient éliminés lors de la sélection finale. Suivant l'humidité du mineraï, cette opération sera faite, soit en broyeur autogène, soit en broyeur

à barres ou à gros boulets (après concassage) en circuit fermé sur cible.

Le traitement thermique doit tenir compte de la faible fourchette de température de traitement permise : il 5 pourra être effectué en co-courant, dans un four rotatif, ou mieux en suspension.

L'attrition et la sélection granulométrique à sec sont des techniques connues. On peut envisager par exemple l'utilisation d'un attriteur super critique et d'un sélec-10 teur pneumatique.

Le procédé objet de l'invention présente les avantages suivants :

- 1) Calcination à basse température pratiquement sans décarbonatation d'où une faible consommation thermique.
- 15 2) Meilleure qualité de l'apatite constituant le concentré par rapport à celle de l'apatite d'origine contenue dans le minéral, le traitement thermique ayant pour effet d'augmenter le  $\text{CO}_2$  apatitique et de diminuer la maille "a", d'où une meilleure réactivité.
- 20 3) Possibilité d'un traitement à sec donc sans eau et surtout sans séchage ultérieur.

La description qui suit se réfère au dessin l'accompagnant qui est le schéma d'une installation pour la mise en œuvre de l'invention, utilisant l'attrition pour séparer 25 les constituants.

L'installation représentée comprend essentiellement un concasseur 10, un broyeur à boulets 12, un crible 14, un échangeur de chaleur à cyclones 16 alimenté en air chaud par un foyer 18, un refroidisseur à cyclone 20, un 30 appareil d'attrition 22 et un sélecteur 24.

Le broyeur 12 est un broyeur tubulaire, rotatif, à barres ou à boulets.

L'échangeur de chaleur 16 comprend deux cyclones 26 et 28 reliés par une conduite 30. Le refroidisseur 20 35 comprend un seul cyclone dont la sortie est reliée par une conduite 32 à l'entrée du cyclone 26. Le foyer 18 est raccordé à la conduite 32. Un ventilateur 34 dont l'aspiration est reliée à la sortie du cyclone 28 assure la circulation

de l'air dans le cyclone 20, puis celle du mélange d'air et de gaz chauds dans les cyclones 26 et 28.

L'appareil d'attrition est constitué par un tambour à axe légèrement incliné sur l'horizontale, chargé de 5 boulets et entraîné en rotation autour de son axe à une vitesse supérieure à la vitesse critique de façon à éviter l'effet de cataracte des boulets ; les déplacements relatifs de la matière et des boulets produisent des frottements réalisant l'attrition.

10 Le sélecteur 24 est un appareil dynamique comportant un disque rotatif, à axe vertical, sur lequel les produits à classer sont soumis à l'action de la force centrifuge qui les projette radialement à l'extérieur du disque où ils rencontrent un courant d'air ascendant ; les gros 15 grains tombent par gravité dans une trémie conique constituant le fond de l'appareil, tandis que les produits fins sont entraînés par le courant d'air dans des cyclones 25 où ils sont séparés.

Le minerai tout-venant subit une première réduction granulométrique dans le concasseur 10, puis une seconde réduction dans le broyeur 12. A leur sortie du broyeur 12, les produits sont criblés sur le crible 14 qui laisse passer les grains dont les dimensions sont inférieures à 2 mm environ. Les refus sont renvoyés à l'entrée du broyeur 25 12. Le concasseur 10 et le broyeur 12 pourraient être remplacés par un broyeur autogène.

Le minerai ayant traversé le crible 14 est transporté par un élévateur 36 dans une trémie 38 d'où il est introduit dans la conduite 30. Dans celle-ci, le minerai 30 est mis en suspension dans les gaz chauds qui y circulent et entraîné par ceux-ci jusqu'au cyclone 28. Pendant son séjour dans la conduite 30 et le cyclone 28, le minerai subit une première élévation de température. Dans le cyclone 28, le minerai est séparé du courant gazeux. Les gaz sont 35 rejetés à l'atmosphère après avoir été dépoussiérés dans le filtre 40.

Le minerai extrait à la pointe du cyclone 28 est introduit dans la conduite 32 où il est mis en suspension

dans le courant gazeux constitué par mélange des gaz chauds produit par le foyer 18 et de l'air chaud provenant du refroidisseur 20, et transporté jusqu'au cyclone 26. Pendant son séjour dans la conduite 32 et le cyclone 26, le minerai, 5 selon sa nature (calcitique - calcaro-dolomitique - dolomique) est porté, dans les fourchettes de température mentionnées plus haut ( 600-850° ; 450-750° ; 350-700°). Des moyens de réglage et, éventuellement, un système de régulation automatique, sont prévus pour maintenir la température du minerai dans les limites précitées.

Le minerai extrait de la pointe du cyclone 26 est introduit dans la conduite 19, raccordée à l'entrée du cyclone 20, où il est refroidi par de l'air frais aspiré dans cette conduite par le ventilateur 34.

15 Le minerai refroidi est ensuite soumis à une attrition dans l'appareil 22 puis à une sélection granulométrique dans le sélecteur 24. Le minerai concentré C est extrait par le fond du sélecteur, tandis que les stériles S sont évacués à la pointe des cyclones 25.

20 De nombreuses modifications peuvent être apportées au procédé et à l'installation décrits par l'emploi de moyens techniques équivalents, et il est bien entendu que ces modifications entrent dans le cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'enrichissement des minerais de phosphate indu-rés à exogangue carbonatée consistant à broyer les minerais pour les réduire en grains dont les dimensions sont au plus égales à 2 mm environ, à les porter à une température comprise dans les fourchettes correspondant au type de mineraï, à savoir : 600 - 850°C pour les minerais calcitiques, 450 - 750°C pour les minerais calcaro-dolomitiques et 350 - 700°C pour les minerais dolomitiques, puis à séparer les phases phosphatée et carbonatée ainsi libérées par des techniques connues.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le broyage du mineraï est un broyage ménagé avec criblage des produits sortant du broyeur et recyclage des refus dans le broyeur.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement thermique du mineraï est effectué dans un four rotatif où le mineraï et des gaz chauds circulent dans le même sens.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement thermique du mineraï est effectué par mise en suspension du mineraï dans un courant de gaz chauds.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la séparation entre les phases phosphatée et carbonatée est obtenue par attrition et classement granulométrique, la maille de coupure étant inférieure à 80-120 microns.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mineraï est refroidi avant d'être soumis à l'attrition.
7. Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte un broyeur, un échangeur de chaleur, un refroidisseur et un sélecteur.
8. Installation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le broyeur est un broyeur autogène.
9. Installation selon la revendication 8, caractérisée en

- ce que le broyeur est un broyeur à boulets et qu'il est associé à un crible sur lequel les produits sortant du broyeur sont séparés en une fraction fine qui est envoyée dans l'échangeur de chaleur et une fraction grossière qui est renvoyée dans le broyeur.
5. 10. Installation selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'échangeur de chaleur est un échangeur à cyclones chauffé par des gaz chauds produits par un foyer.
10. 11. Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que la sortie d'air du refroidisseur est reliée à l'entrée des gaz chauds de l'échangeur de chaleur.
15. 12. Installation selon l'une quelconque des revendications 5 à 11, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre un appareil d'attrition constitué par un tambour rotatif chargé de boulets et entraîné en rotation à une vitesse supérieure à la vitesse critique.
20. 13. Installation selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisée en ce que le sélecteur est un sélecteur pneumatique dynamique comportant un disque horizontal rotatif qui projette le minerai dans un courant d'air ascendant.

