

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 515 986

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 20966

(54) Procédé de traitement de mineraux de cassitérite.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3): B 03 D 1/00 // C 22 B 25/00.

(22) Date de dépôt..... 9 novembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 13-5-1983.

(71) Déposant : Société anonyme dite : CECA SA. — FR.

(72) Invention de : Jacques de Cuypers, Edwin Broekaert et Joris Van't Hoff.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

Procédé de traitement de mineraï de cassitérite.

La présente invention concerne l'enrichissement de minerais de cassitérite par flottation en éliminant une partie de la gangue au moyen d'un collecteur amphotère.

Les traitements des minerais par flottation sont 5 connus.

Ils sont utilisés pour assurer une concentration des minéraux valorisables par séparation partielle ou totale des éléments constitutifs de la gangue.

Dans un traitement d'enrichissement par flottation, 10 le mineraï peut être préalablement deschlamme (élimination des particules fines, en particulier les argiles, par coupure granulométrique), puis, si nécessaire, les éléments grossiers sont broyés afin de libérer les différentes phases minérales. A cette préparation peut s'ajouter une attrition pour améliorer la propreté 15 des surfaces minérales. A la pulpe minérale ainsi formée, on ajoute un réactif appelé collecteur qui se fixe à la surface des particules soit de l'espèce valorisable, soit de l'espèce indésirable ou gangue, rendant la surface hydrophobe. En insufflant de l'air, les bulles d'air se fixent sur les surfaces hydrophobes 20 et entraînent les particules sous forme de mousse ou écumes représentant la partie flottée. L'espèce qui n'a pas retenu de collecteur n'est pas entraînée dans les écumes.

La stabilité des écumes est généralement assurée 25 par addition à la pulpe minérale de réactifs appelés moussants. Parfois, lorsque la mousse formée est excessive en volume ou trop stable, le recours à des agents régulateurs d'écumes peut être envisagé.

Afin d'éviter (ou d'activer) la fixation de collecteur sur l'une des phases minérales, on ajoute parfois à la pulpe, 30 préalablement à l'apport du collecteur, d'autres réactifs appelés déprimants (ou activants) qui se fixent sélectivement à la surface des particules de l'une des phases minérales.

La flottation par écumes comprend donc en général 35 la série des opérations suivantes :
- deschlamme éventuel,
- broyage et/ou attrition,

- conditionnement de la pulpe avec un déprimant et/ou un activant,
 - conditionnement de la pulpe avec un collecteur,
 - conditionnement de la pulpe avec un moussant et/ou un régulateur d'écumes,
- 5 - insufflation d'air.

La cassitérite est un oxyde d'étain qui existe sous forme de minérais à l'état de gisements où le minéral est soit déjà libéré, soit finement disséminé dans une gangue.

Dans le premier cas la séparation de la cassitérite 10 est obtenue par des traitements de concentration gravimétrique. Dans le second cas, le minéral est d'abord broyé de façon à libérer la cassitérite. Les fractions grosses sont généralement soumises à une concentration gravimétrique, tandis que la cassitérite présente dans les fines peut être récupérée par flottation directe. Toutefois, dans le cas où le minéral contient des sulfures, ceux-ci sont 15 préalablement enlevés également par flottation directe des sulfures.

Pour la flottation directe des fractions fines du minéral, on a préconisé comme collecteurs de la cassitérite les acides carboxyliques, phosphoniques et arsoniques, ces derniers présentant des risques de toxicité qui sont un obstacle à leur emploi. Aussi préfère-t-on l'utilisation actuellement de sulfosuccinamates 20 qui permettent d'opérer avec plus de sécurité. Leur utilisation comme collecteurs de la cassitérite est notamment décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 469 693.

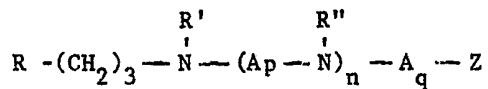
Des minéraux tels que les silicates et silico-aluminates (muscovite, chlorites, tourmaline, topaze, ...), la fluorite, les oxydes de fer et les carbonates, notamment la sidérite, 25 constituent généralement une part importante de la gangue des minéraux de cassitérite. La présence de ces impuretés entrave considérablement la flottation de la cassitérite en diminuant à la fois la sélectivité et le rendement d'étain. Le manque de sélectivité obtenu entraîne la nécessité de soumettre le concentré de cassitérite à un traitement supplémentaire consistant soit en une séparation magnétique haute intensité, soit en une lixiviation acide.

35 Il a été trouvé, et ceci représente l'invention, qu'une élimination substantielle des impuretés gênantes pouvait être avantageusement obtenue par un traitement de flottation

préalable en utilisant des collecteurs amphotères comportant simultanément au moins un azote basique et au moins un groupement acide.

Les collecteurs utilisables selon l'invention sont les produits de formule :

5

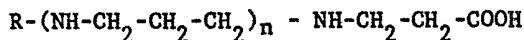


dans laquelle :

- R peut être : R_1^- , R_1-O- , ou $R_1 - (CH_2 - CH_2 - O)_m$
 R_2

- 10 où R_1 est un radical alkyle droit ou ramifié, saturé ou insaturé présentant 5 à 19 atomes de carbone, ou un radical alkylaryle, ou un radical poly(oxyalkyl); R_2 étant H ou CH_3 , avec la condition supplémentaire que R est une chaîne à caractère lipophile,
- R' peut être H ou CH_3 - ou poly(oxyalkyl) ou bien R' est $R-(CH_2)_3 -$
15 ou bien R' est $A_q - Z$,
- R'' est H ou $A_q - Z$, au cas où $n > 1$ il peut exister à la fois des H et des substituants $A_q - Z$,
- Ap et A_q sont des chaînes polyméthylènes contenant respectivement p et q atomes de carbone, p et q étant des nombres entiers de 1 à 4,
- 20 - n est 0 ou un nombre entier de 1 à 5,
- Z est un radical choisi parmi les groupes carboxylique, sulfonique ou phosphonique.

On peut notamment utiliser selon l'invention les acides alkylaminopropioniques, alkylaminopropylaminopropioniques et
25 alcooxypropylaminopropioniques correspondants de formule :



où R est $CH_3 - (CH_2)_{m-1}$ ou $CH_3(CH_2)_{m-1}O - CH_2 - CH_2 - CH_2$ - avec m : 12 à 22
n = 0, 1, 2 ou 3.

30 Par "flottation préalable", on entend une opération de flottation conduisant à l'élimination d'une partie (par exemple de 3 à 10% en poids) du minerai traité qui se déroule sur un produit ayant subi les opérations préalables (deschlammage, broyage, ...) et qui serait, dans le procédé classique, soumis à la flottation.

35 L'invention sera mieux comprise par les exemples suivants.

Dans ces essais, la flottation normale a été effectuée selon la technique habituelle dans deux cellules; le flotté de la première est retraité dans la deuxième donnant le flotté définitif et un non-flotté à recirculer dans la première cellule où le non-flotté constitue le rejet définitif.

La flottation préalable a été faite en une seule cellule, le flotté qui contient les éléments indésirables étant éliminé et le non-flotté étant repris pour l'alimentation de la flottation normale.

10 EXEMPLE I

Traitements d'un minerai de cassitérite contenant, après élimination, des sulfures par flottation.

silicates

silico-aluminates (muscovite, chlorites, tourmaline)

15 carbonates (calcite, sidérite)

fluorite

quartz

Conditions de flottation (nature et consommation des réactifs, exprimée en grammes par tonne de minerai alimentant le procédé de flottation) :

	<u>Flottation préalable (selon l'invention)</u>
25	pH = pH naturel 5,7 acide N-alkylaminopropionique (alkyl étant à chaîne coprah) = 150 g/t conditionnement : 3 min M.I.B.C. (méthylisobutyl-carbinol 20 g/t)
30	<u>Flottation normale</u> Acide sulfurique : 5 kg/t pH = 2,4 $\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SiF}_6 = 100 \text{ g/t} \\ \text{Na}_2\text{SiO}_3 = 200 \text{ g/t} \end{array} \right\}$ déprimant Conditionnement : 2 min Sulfosuccinamate tétrasodique = 300 g/t Conditionnement : 3 min M.I.B.C. = 40 g/t
35	<u>Flottation normale</u> Acide sulfurique : 2,7 kg/t pH = 2,4 $\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SiF}_6 = 100 \text{ g/t} \\ \text{Na}_2\text{SiO}_3 = 200 \text{ g/t} \end{array} \right\}$ déprimant Conditionnement : 2 min Sulfosuccinamate tétrasodique = 300 g/t Conditionnement: 3 min M.I.B.C. = 45 g/t

Résultats :

		Sans flottation préalable			Avec flottation préalable objet de l'invention		
		Rendement en poids %	% étain	Rendement en étain	Rendement en poids %	% étain	Rendement en étain
5	Alimentation flottation préalable	-	-	-	100,0	1,87	100,0
10	Flotté	-	-	-	3,6	0,79	1,5
10	Alimentation flottation cassitérite	100,0	1,87	100,0	96,4	1,91	98,5
15	Flotté (concentré cassitérite)	7,6	11,32	46,0	7,6	12,43	50,5
15	Non-flotté à recirculer	14,7	4,34	34,1	15,4	4,07	33,5
15	Rejets définitifs	77,7	0,48	19,9	73,4	0,37	14,5

EXEMPLE II

Traitements du même minerai en utilisant comme collecteur de la flottation normale l'acide styrénephosphonique au lieu du sulfosuccinate tétrasodique.

Conditions de flottation (nature et consommation des réactifs, exprimée en grammes par tonne de minerai alimentant le procédé de flottation) :

25		<u>Flottation préalable</u> (selon l'invention) pH = pH naturel 5,8 Acide N-alkylaminopropionique (alkyl étant à chaîne coprah) = 160 g/t Conditionnement : 3 min M.I.B.C. : 10 g/t <u>Flottation normale</u> Acide sulfurique : 0,7 kg/t pH = 4,5 Acide styrénephosphonique = 390 g/t Conditionnement : 3 min M.I.B.C. = 35 g/t
30		
35		

Résultats :

		Sans flottation préalable			Avec flottation préalable objet de l'invention		
		Rendement en poids %	% étain	Rendement en étain	Rendement en poids %	% étain	Rendement en étain
5	Alimentation flottation préalable	-	-	-	100,0	1,89	100,0
10	Flotté	-	-	-	5,1	1,12	3,0
10	Alimentation flottation cassitérite	100,0	1,84	100,0	94,9	1,93	97,0
15	Flotté (concentré cassitérite)	7,8	8,67	36,6	6,3	11,79	39,3
15	Non-flotté à recirculer	16,9	3,98	36,6	14,8	4,84	37,9
	Rejets définitifs	75,3	0,65	26,6	73,8	0,51	19,8

EXEMPLE III

Traitement d'un autre minerai de cassitérite contenant :

- 20 - silicates
 - silico-aluminates (muscovite, chlorites, tourmaline)
 - carbonates (calcite, sidérite)
 - fluorite
 - quartz

25 Conditions de flottation (nature et consommation des réactifs, exprimée en grammes par tonne de minerai alimentant le procédé de flottation) :

		<u>Flottation préalable</u> (selon l'invention)
30		pH = pH naturel 6,5 Acide N-alkylaminopropionique (alkyl étant à chaîne coprah) = 250 g/t Conditionnement : 3 min
	<u>Flottation normale</u>	<u>Flottation normale</u>
35	Acide sulfurique : 3,5 kg/t pH : 2,4 Na_2SiF_6 : 100 g/t } déprimant Na_2SiO_3 : 200 g/t } Conditionnement : 2 min	Acide sulfurique : 2,3 kg/t pH : 2,3 Na_2SiF_6 : 100 g/t } déprimant Na_2SiO_3 : 200 g/t } Conditionnement : 2 min
40	Sulfosuccinamate tétrasodique = 300 g/t Conditionnement : 3 min M.I.B.C. = 45 g/t	Sulfosuccinamate tétrasodique = 300 g/t Conditionnement : 3 min M.I.B.C. = 50 g/t

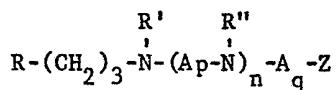
Résultats :

		Sans flottation préalable			Avec flottation préalable objet de l'invention		
		Rendement en poids %	% étain	Rendement en étain	Rendement en poids %	% étain	Rendement en étain
5							
10	Alimentation flottation préalable	-	-	-	100,0	1,36	100,0
	Flotté	-	-	-	9,0	0,87	5,7
15	Alimentation flottation cassitérite	100,0	1,40	100,0	91,0	1,41	94,3
	Flotté (concentré cassitérite)	5,7	6,79	27,5	5,5	12,12	49,0
	Non-flotté à recirculer	25,3	2,91	52,4	24,4	2,07	37,1
	Rejets définitifs	69,0	0,41	20,1	61,1	0,18	8,2

- 20 Le traitement par flottation préalable au moyen des collecteurs selon l'invention permet d'obtenir une amélioration significative de la sélectivité au cours de la flottation directe subséquente de la cassitérite tout en réduisant de manière substantielle la consommation d'acide nécessaire au maintien du pH de la
- 25 flottation (en outre la présence résiduelle du collecteur amphotère permet d'éviter l'obtention d'un volume gigantesque d'écumes très stables inhérentes à la flottation de la cassitérite à l'aide de sulfosuccinamates).

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

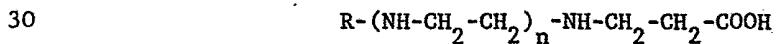
1 - Procédé de traitement préalable d'un minéral de cassitérite pour en éliminer les éléments de la gangue indésirables lors de la concentration dudit minéral par flottation anionique, caractérisé en ce qu'on effectue une flottation au moyen de collecteurs amphotères de formule :



dans laquelle :

- 10 - R peut être R_1 , $-R_1-O-$ ou $R_1-(CH_2-O)_m-R_2$
où R_1 est un radical alkyle droit ou ramifié, saturé ou insaturé présentant 5 à 19 atomes de carbone, ou un radical alkylaryle, ou un radical poly(oxyalkyl); R_2 étant H ou CH_3 , avec la condition supplémentaire que R est une chaîne à caractère lipophile,
- 15 - R' peut être H ou CH_3 ou poly(oxyalkyl) ou bien R' est $R-(CH_2)_3-$ ou bien R' est A_q-Z ,
- R'' est H ou A_q-Z , au cas où $n > 1$ il peut exister à la fois des substituants H et des substituants A_q-Z ,
- 20 - Ap et A_q sont des chaînes polyméthylènes contenant respectivement p et q atomes de carbone, p et q étant des nombres entiers de 1 à 4,
- n est 0 ou un nombre entier de 1 à 5,
- Z est un radical choisi parmi les groupes carboxylique, sulfonique
25 ou phosphonique.

2 - Utilisation selon la revendication 1, comme collecteurs, d'acides alkylaminopropioniques, alkylaminopropylaminopropioniques et alcoxypropylaminopropioniques correspondants de formule :



où R est $CH_3-(CH_2)_{m-1}$ ou $CH_3-(CH_2)_{m-1}OCH_2CH_2CH_2-$
avec m : 12 à 22
n = 0, 1, 2 ou 3.

3 - Procédé selon les revendications 1 ou 2,
caractérisé en ce que les éléments indésirables appartiennent au
groupe représenté par les silicates, les silicoaluminates (muscovite,
chlorites, tourmaline, topaze, ...), la fluorite, les oxydes de fer
5 et les carbonates tels que la sidérite.