

5/71

443

UNIVERSITE D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

1E^{re} α

MINES ET METALLURGIE

THESE **DE FIN D'ETUDES**

الجامعة الوطنية للعلوم الهندسية
البيزنطية
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHEQUE

ETUDE DU TRAITEMENT
DU MINERAL OXYDE DE ZINC
DE L'OUARSENIS

Dirigée par
M^r A. ARAB

Etudiée par
SAYAH DJELLIL

1971

UNIVERSITE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

1970 - 71

—0—

THÈSE DE FIN D'ETUDES

—oo0oo—

ETUDE DU TRAITEMENT DU MINERAL OXYDE DE ZINC
DE L'OUARSENIS

Dirigée par
M. ARAB.

Etudiée par.
M. SAYAH Djellil.

II

III IIII

II·E IR E

^{///} e remercie

Messieurs ARAB , NAZMI et ANANE pour leur aide
et conseils .

Messieurs les professeurs de l'E.N.P.A. qui ont
contribué à ma formation

Messieurs les responsables de la SONAREM .

S A Y A H D j e l l i l

INTRODUCTION

1ère PARTIE

- I - GENERALITES SUR LE PLOMB ET LE ZINC.
- II - GISEMENT DE L'OUARSENIS.
- III - THEORIE DE LA FLOTTATION
- IV - APERÇU SUR LA FLOTTATION DES MINERAIS OXYDES DE PLOMB & DE ZINC.

2ème PARTIE

ETUDE DU TRAITEMENT DU MINERAL OXYDE DE ZINC DE L'OUARSENIS
AU LABORATOIRE

- I - FRAGMENTATION
- II - ESSAIS PRELIMINAIRES.
- III - BROYAGE OPTIMUM DE FLOTTATION.
- IV - INFLUENCE DU DISPERSANT.
- V - INFLUENCE DU COLLECTEUR.
- VI - INFLUENCE DU TEMPS DE FLOTTATION.
- VII - CHOIX D'UN SCHEMA DE TRAITEMENT.

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE : ANALYSES CHIMIQUES

BIBLIOGRAPHIE.

- I N T R O D U C T I O N -

Le traitement par flottation des minerais oxydés pose des problèmes qui ne sont pas toujours résolus. La présence dans la zone d'oxydation de minéraux de fer, d'argile....., influence d'une façon très déterminante la conduite de la flottation. Aussi en général sont-ils traités d'abord gravimétriquement ou par centrifugation et ce n'est que lorsque la minéralisation est très dissiminée dans la gangue que la flottation est envisagée. Actuellement certains minerais seulement sont enrichis par flottation (Plomb, cuivre, zinc).

La flottation des calaminés, minerais oxydés de zinc est encore plus difficile que celle des minerais de plomb et de cuivre. Les minéraux de zinc sont généralement très dissiminés dans la gangue et l'influence des argiles, des oxydes de fer et des sels solubles est encore plus prononcée.

Le problème du traitement des minerais oxydés de zinc se pose d'une façon très pressante à la mine de l'Ouarsenis. Actuellement seul le plomb est enrichi dans les minerais oxydés mixtes, le zinc est perdu entièrement dans les stériles, ce qui représente des pertes en métal considérables. Les réserves en minerais oxydés sont importantes et peuvent être augmentées par les travaux de recherche en cours. La mise au point d'un procédé de traitement permettrait aussi de récupérer les haldes calaminaires et plus tard les haldes de flottation si les réserves venaient à s'épuiser.

Une étude sur le traitement des minerais oxydés de zinc de l'Ouarsenis est donc d'un grand intérêt pour la mine.

- 1ère PARTIE -

I. - GENERALITES SUR LE PLOMB ET LE ZINC. -

I. 1 - Le PLOMB. -

I. 1. 1. Principaux minéraux de Plomb. -

- <u>Galène</u>	PbS	86, 6 % Pb
	Dureté :	2, 5
	Densité :	7, 5
- <u>Boulangérite</u>	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	55, 4 % Pb
	Dureté :	3
	Densité :	5, 9
- <u>Cérusite</u>	Pb CO ₃	77, 6 % Pb
	Dureté :	5, 5
	Densité :	6, 5
- <u>Bournonite</u>	CuPbSbS ₃	42, 5 % Pb
	Dureté :	2, 5 à 3
	Densité :	5, 7 à 5, 9
- <u>Anglésite</u>	Pb SO ₄	68, 3 % Pb
	Dureté :	3
	Densité :	5, 9
- <u>Pyromorphite</u>	Pb ₅ [(PO ₄) ₃ Cl]	75,7 % Pb
	Dureté :	3, 5
	Densité :	6, 8

.../...

1. 1. 2. Principaux producteurs. -

USA, URSS, AUSTRALIE, MEXIQUE, CANADA, RFA,
ITALIE, ESPAGNE, YOUGOSLAVIE, POLOGNE, AFRIQUE
DU NORD.

1. 1. 3. Gisements Algériens. -

El Abed, Ghar Rouban, Mesloula, Sidi Kamber, Oued
Bibi, Ouarsenis, Kherzet, Youcef, Bou-Taleb, Aïn
Kahla.

1. 1. 4. Usages du Plomb. -

Les usages du plomb résultent de ses propriétés
remarquables. C'est un métal mou, ductile, à bas
point de fusion, donc facile à travailler :
Fabrication de feuilles, de tuyaux (notamment pour
les câbles électriques armés), de munitions, c'est
aussi un métal inerte chimiquement : Utilisation
pour les plaques d'accumulateurs, les chambres de
plomb des usines d'acide sulfurique. Les autres
usages concernent des colorants : minium $Pb_3 O_4$,
litharge PbO . Le plomb tétraéthyle est un antidé-
tonant employé dans les carburants.

1. 1. 5. Valeur des concentrés. -

Les teneurs commerciales des concentrés de plomb
sont généralement de 55 à 75 % et même 80 %.

Les éléments nuisibles au fondeur sont pénalisés :
le zinc est toléré à 8 % , l'arsenic à 0, 10 % et
le bismuth à 100 g/T.

Or, Argent, Cuivre, Cadmium sont payés dans les
concentrés.

Les teneurs à l'Ouarsenis sont de 62 - 64 % Pb
dans le concentré sulfuré, et de 64 - 66 % dans
le concentré oxydé.

La valeur marchande du concentré est de 875 DA
la tonne.

1. - 2. - LE ZINC. -

1. - 2. 1. - Principaux minéraux. -

- <u>Blende</u>	ZnS Dureté : 3, 5 Densité : 4	67 % Zn
- <u>Smithsonite</u>	ZnCO ₃ Dureté : 2 Densité : 4, 4	52 % Zn
- <u>Hydrozincite</u>	(5ZnO, 2CO ₂ , 3H ₂ O) Dureté : 2 Densité : 3, 4	60 % Zn

.../...

- <u>Zincite</u>	ZnO	80 % Zn
	Dureté : 4	
	Densité : 3, 4	
- <u>Hemimorphite</u>	$Zn_4\bar{1}(Si_2O_7)(OH)_2\bar{1}\cdot H_2O$	54%Zn
	Dureté : 5	
	Densité : 3, 4	
- <u>Willémite</u>	Zn_2SiO_4	58, 5 % Zn
	Dureté : 5 - 6	
	Densité : 4	

1. 2. 2. - Principaux Producteurs. -

USA (40 % de la production mondiale), CANADA, CONGO, RFA, AUSTRALIE, URSS, MEXIQUE, PEROU, POLOGNE, AFRIQUE DU NORD.

1. 2. 3. - Gisements Algériens. -

El Abed, Ghar Rouban, Oued Bibi, Oued Meradjet, Guergour, Bou-Taleb, Aïn Kahla, Ouarsenis.

1. 2. 4. - Usages du Zinc. -

Les usages du Zinc sont basés sur sa résistance aux agents atmosphériques, sa malléabilité, la possibilité de le laminier en feuilles minces.

.../...

L'industrie du bâtiment (couvertures, gouttières) consomme une partie importante de la production. La galvanisation des fils de fer est également très développée. Mais l'usage principal concerne les alliages : laitons et alliages Zinc - Cuivre à haute teneur en Zinc, Bronzes, maillechorts. Ces alliages s'utilisent pour des organes de moteurs et pour des ustensiles domestiques. La peinture consomme du Zinc pour les pigments : Oxyde de Zinc.

1. 2. 5. - Valeur des concentrés. -

Les teneurs commerciales des concentrés de Zinc sont en général de 45 à 55 % et même 60 %.

L'arsenic et l'antimoine déprécient la matière. La somme de ces deux impuretés est tolérée jusqu'à 0, 2 % et pénalisée jusqu'à 5 %.

Le Bismuth n'est toléré que jusqu'à 0, 01 % et refusé à 0, 1 %.

Or, Argent, Cuivre, Cadmium sont payés dans les concentrés.

La valeur du concentré sulfuré de Zinc (52 à 54 %) de l'Ouarsenis est de 374, 5 DA la tonne, celle de la Smithsonite (46 à 50 % après calcination dans des fours Oxland) est de 214 à 225 DA la tonne.

II. - GISEMENT DE L'OUARSENIS. -

II. 1. - SITUATION GEOGRAPHIQUE. -

Le gisement de l'Ouarsenis est situé dans la partie centrale, la plus élevée du massif montagneux de l'Ouarsenis qui fait partie de l'Atlas Tellien. Au nord, le massif est délimité par la vallée de l'Oued Cheliff, au Sud par les Hauts Plateaux. La mine se trouve à 53 Km d'Al Asnam.

II. 1. - GEOLOGIE DU GISEMENT. -

Le gisement de l'Ouarsenis dont la superficie totale est de 25 - 30 Km² est constitué par les roches sédimentaires du Jurassique et du Crétacé.

Le Jurassique comprend les formations du Lias inférieur (dolomies à grains fins et calcaires) passant progressivement aux roches du Lias moyen et supérieur (calcaires massifs), aux formations du Dogger (calcaires stratifiés, grés et conglomérats) et à celles du Maln (calcaires et marnes stratifiés bariolés).

Le crétacé comprend le Néocomien (Marnes schisteuses et calcaires argileux) et les formations aptalbiennes (schistes argileux fortement broyés à lentilles de grés).

Les corps de minerai du gîte de l'Ouarsenis se distinguent par une composition variée, une morphologie complexe et différents modes de gisement ainsi que par une zone d'oxydation généralement très développée. Par leur forme, les amas minéralisés se subdivisent en pipes et corps filoniens souvent suivis d'apophyses et marqués par des passages réciproques de l'un à l'autre. La plupart des corps de minerai se présente sous forme tubulaire très ramifiée ou sous celle de nids de puissance très variable (cavités naturelles, grottes et colonnes minéralisées....) dont les grands axes sont en général subverticaux.

11. 2. - MINERALISATION. -

La minéralisation est du type mésothermal. En général le minerai représente un mélange de barytine, carbonate, smithsonite, cérusite, limonite, reliquats de galène et de blende, en proportions très variables.

On distingue trois types de minerai d'après leur composition minéralogique : sulfuré, oxydé, barytique.

11. 2. 2. Les minerais sulfurés. -

Les minerais sulfurés primaires sont essentiellement composés de galène et blende.

Les minéraux de la gangue sont barytine et calcite. Les minéraux auxiliaires sont : pyrite, marcasite, et quartz avec un grand nombre de minéraux accidentels rares ou très rares : mispickel, chalcoppyrite, spanolite, boulangerite, argent natif, miargyrite, proustite, melnicovite, jordanite, arseniosulfures et antimoine sulfuré de plomb, freislebenite, fluorite et aragonite.

Les minerais primaires sulfurés sont relativement riches en cadmium (blende), argent, antimoine, arsenic (galène).

II. 2. 3. Les minerais oxydés. -

Les minerais oxydés de l'Ouarsenis se subdivisent d'après leur composition en deux sous-groupes : minerais de smithsonite ("calaminaire") et minerais mixtes smithsonite - cérusite - limonite.

Les minéraux essentiels de néoformation dans la zone d'oxydation sont : smithsonite, cérusite, hydrozincite, limonite et aragonite.

Les minéraux accessoires ou très rares sont hémimorphite, anglésite, hématite, goéthite, lépidocrosite, malachite, azurite. Les textures prédominantes des minerais oxydés sont : rubanée, poreuse, terreuse et colloforme.

A la surface, la zone d'oxydation est habituellement représentée par les minéraux du chapeau de fer (ensemble composé de limonite, smithsonite ferrugineuse, jarosite....) qui passent en profondeur aux minerais oxydés mixtes avec parfois des minerais monominéraux de smithsonite et de reliquats du protore. Les amas de minerais de smithsonite affleurent parfois directement à la surface, se trouvant souvent dans les endroits périphériques des chapeaux de fer, le long des fissures tectoniques contrôlant la minéralisation.

La coupe complète type peut se présenter sous l'aspect suivant :

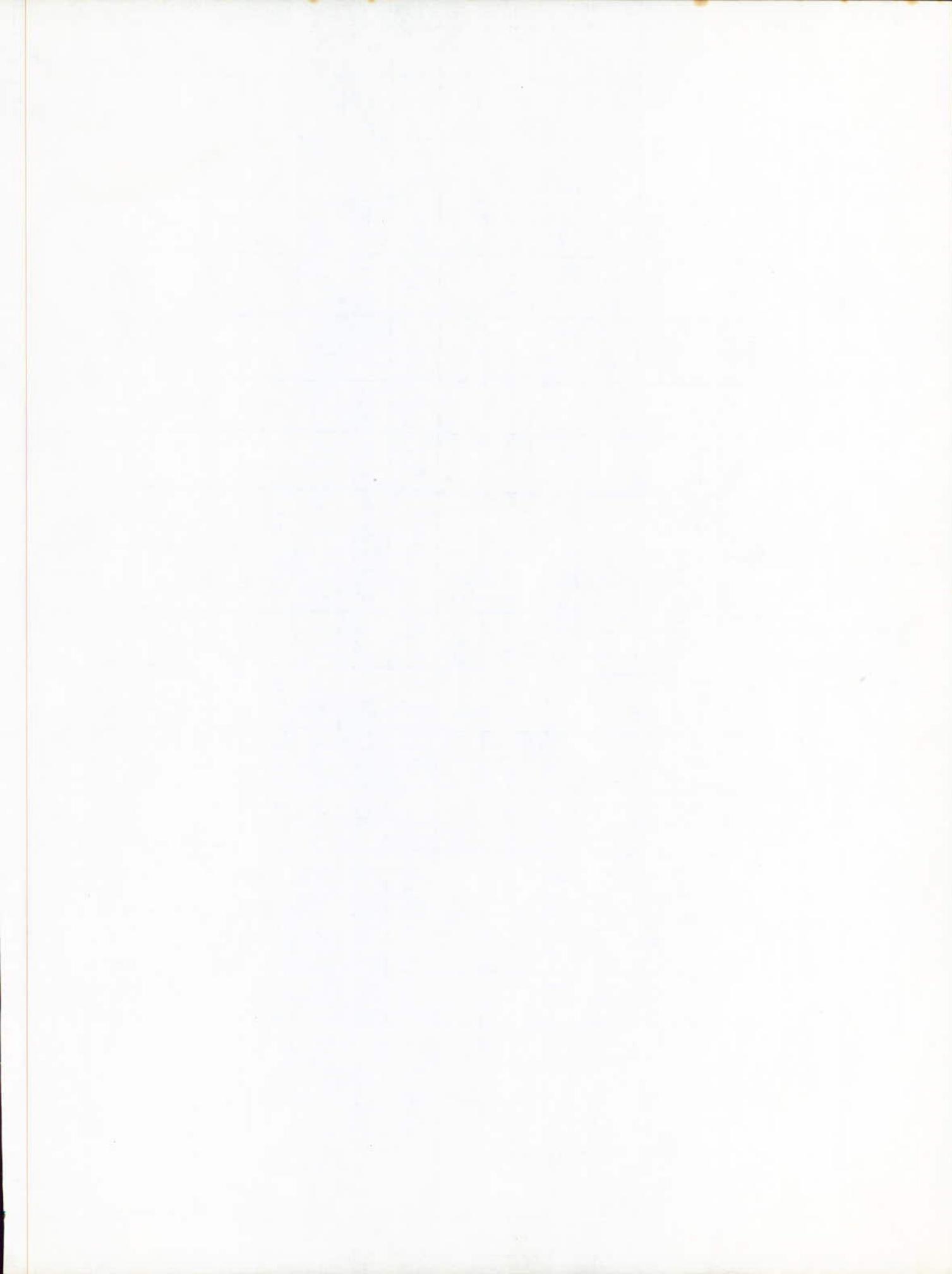
- Chapeau de fer Puissance 10 - 70 m
Pb 0,1 à 0,8 %
Zn 1,2 à 2 %

- Minerais oxydés mixtes et calaminaires.
Puissance 90 - 350 m
Pb 1 - 12 %
Zn 6 - 30 %

- Minerais sulfurés. -
Extension verticale inconnue jusqu'à présent.
Pb 1 - 3 %
Zn 8 - 16 %

II. 2. 3 Minerais de Barytine. -

Les minerais de barytine sont très fréquents. Dans de nombreux cas ils sont très purs (90 - 95% $Ba SO_4$). Le Calcite, la fluorine et les minéraux métalliques sont parfois associés à la barytine à gros grains.



II. 3. - ETAT DES RESERVES. -

(Voir tableau)

En plus des réserves mentionnées sur le tableau, la mine dispose d'un stock de haldes calaminaires.

- Quartier Abdelkader	29000 T	20 % Zn
- Quartier Grand Pic	50000 T	23 % Zn
- Stock au jour	50000 T	20 % Zn, 2,5%Pb

II. 4. - ANALYSE MINERALOGIQUE DU MINERAI OXYDE:

La minéralisation primaire du plomb est représentée par des imprégnations de galène dans la gangue carbonatée et carbonatobarytique. La minéralisation primaire du zinc n'existe pas. La galène (PbS) est aux bords transformée en cérusite qui forme des bandes. Il existe quelquefois des restes de galène dans la cérusite. On y trouve également des inclusions de pyrite et chalcoppyrite. Elles apparaissent en forme de petits grains de 0,1 à 0,2 mm. Leur quantité est accessoire.

La smithsonite ($ZnCO_3$) est présente en forme de croûtes ou bandes collomorphes et est accompagnée d'hydrozinate blanche pluvérulente ($5 Zn O, 2 CO_2, 3 H_2O$). Elle est la plus importante composante et forme des grains s'emboîtant les uns dans les autres. Une partie de la smithsonite se trouve en forme compacte, il s'agit de smithsonite ferreuse ou de monheimite.

Les différents morceaux sont hautement oxydés et recouverts d'oxydes de fer formant des couches et des croûtes concentriques. Il s'agit surtout de limonite ($2 Fe_2O_3, 3H_2O$) et de goethite ($HF_2 O_2$). Les pellicules terreuses de couleur jaune sont formées de jarosite ($K_2O, 3Fe_2O_3, 4SO_3, 6 H_2O$) qui se forme probablement au premier stade d'oxydation des minerais. La présence de jarosite en quantité relativement importante dans la zone d'oxydation témoigne l'existence d'une grande quantité de minéraux sulfureux dans le minerai hypogène primaire.

.../...

La gangue se compose de barytine et de calcite. La barytine est sous forme des grains blancs et d'agrégats de quelques centimètres de dimensions. La plupart de la gangue est formée par de la calcite à grain fin.

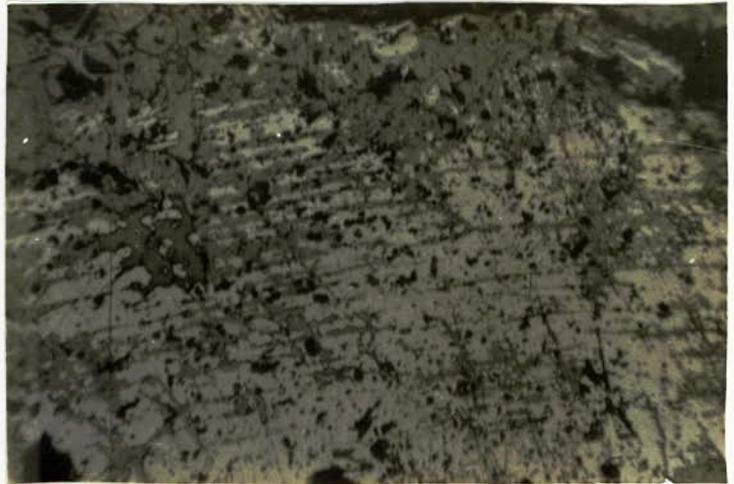
La plupart des morceaux surtout ceux qui ont une forte couche de limonite ont une texture alvéolaire.



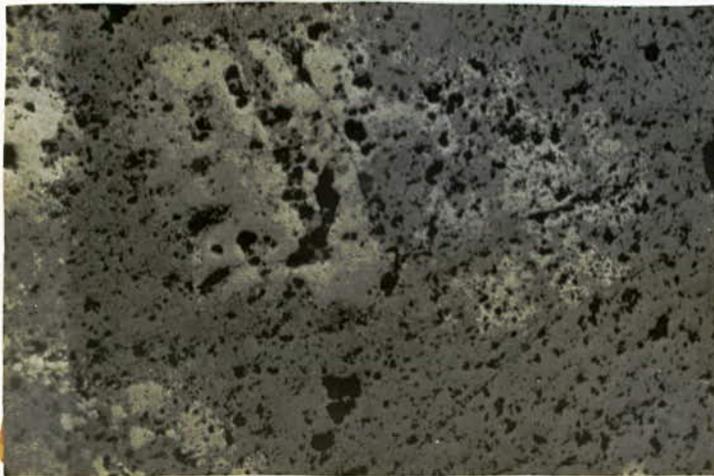
Structure rubanée.
Couches de smithsonite et limonite (gris)
et d'hydrozincite (blanc) alternées.



2. Quartier Abdelkader
couches de limonite (blanc)
et de smithsonite (noir)
alternées. Section polie



3. Quartier Rockba
Remplacement de la blende (gris clair)
par la smithsonite (gris foncé)
Section polie.



4. Reliquats de blende (gris clair)
dans la smithsonite (gris foncé)
Section polie.



5. Quartier Abdelkader
limonite (blanc)
calcite (gris) Section polie.

III - THEORIE... DE LA FLOTTATION

III - 1 - INTRODUCTION

La flottation est une technique de concentration des minerais qui exploite la différence de mouillabilité entre la gangue et les éléments utiles. Elle permet de faire flotter des minéraux plus denses que l'eau.

Certaines substances comme la paraffine, le soufre natif et le graphite sont repoussées par l'eau et ont tendance à se rassembler aux interfaces eau-air qui leur sont offertes.

La majorité des minerais et des gangues est au contraire hydrophile.

Ces phénomènes seraient de peu d'utilité si on ne pouvait utiliser que la mouillabilité naturelle des matériaux. Toute l'importance du procédé résulte du fait que l'on peut modifier l'état de surface d'un certain nombre de minéraux pour les faire adhérer à l'air.

On utilise à cet effet des substances organiques appelés collecteurs qui possèdent une chaîne carbonée plus ou moins longue et qui peuvent s'adsorber sélectivement sur les particules à flotter.

L'opération de flottation est conduite dans des cellules où la pulpe est agitée et où on provoque l'apparition continuelle de bulles d'air.

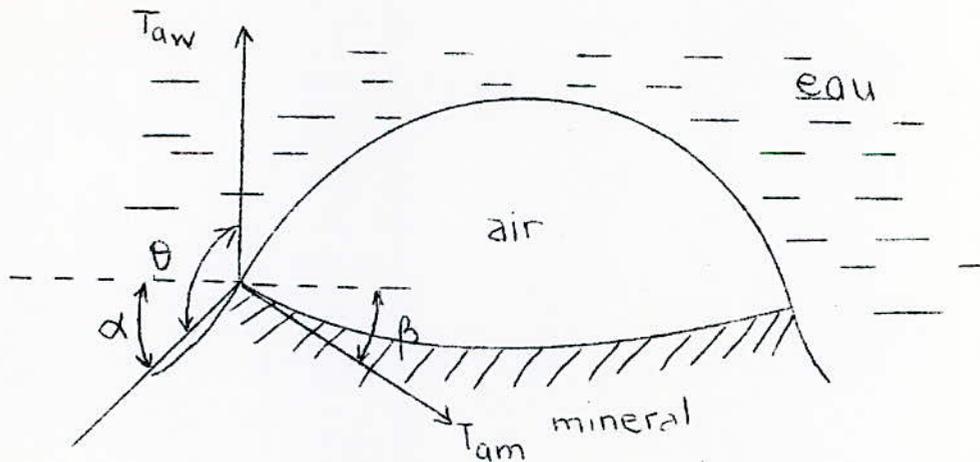
Le minéral utile activé par le collecteur est remonté à la surface par les bulles tandis que la gangue tombe dans le fond de l'appareil. Les mousses sont alors raclées et évacuées.

III - 2 - COLLECTION

L'attachement sélectif des bulles gazeuzes à une espèce minérale pendant que le mélange est submergé dans l'eau est primordial dans le processus de la flottation. La vraie zone de séparation est l'endroit où l'attachement des bulles se produit. La force de séparation résulte des différences des énergies aux interfaces liquide-solide, communément appelée tension de surface.

Les forces qui viennent à l'intérieur effectuent les déplacements relativement grands des particules qui conduisent à la séparation finale. Ces forces sont la gravité et la résistance du fluide opposées et verticales .

III - 2 - 1 - ANGLES DE CONTACT



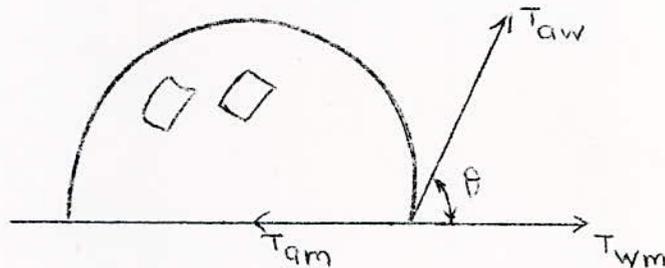
A l'équilibre les forces de tensions s'équilibrent

$$T_{am} + T_{aw} + T_{wm} = 0$$

$$\begin{cases} T_{wm} \cos x + T_{aw} \cos (\theta-x) - T_{am} \cos \beta = 0 \\ T_{aw} \sin x + T_{aw} \sin (\theta-x) - T_{am} \sin \beta = 0 \end{cases}$$

Dans le cas où x et β sont nuls on a :

$$\cos \theta = \frac{T_{am} - T_{wm}}{T_{aw}}$$



θ est l'angle de contact.

Si l'angle de contact d'un minéral est nul , cela signifie que l'eau mouille de préférence le minéral à l'air et le contact air - minéral est impossible. Un angle de contact de 0° représente la non flottabilité.

Au contraire un angle de contact de 180° représente le non mouillage du minéral par l'eau. Aucun solide ne donne un angle de contact supérieur à 110° .

III - 2 - COLLECTEURS

Les collecteurs sont de deux types : anioniques et cationiques.

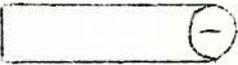
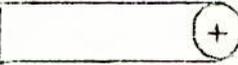
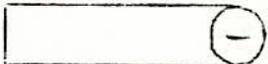
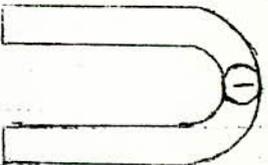
Les collecteurs anioniques sont des substances organiques ionisables avec le radical hydrocarbure dans l'anion.

Contrairement aux collecteurs anioniques , les collecteurs cationiques qui sont aussi des substances organiques ionisables ont le radical hydrocarbure dans le cation.

Les collecteurs effectifs sont généralement hétéropolaires, ce qui signifie qu'une partie de l'ion collecteur est polaire ou mouillable par l'eau et que l'autre partie est non polaire ou hydrophobe. Les collecteurs sont capables d'adhérer aux surfaces minérales avec la partie non polaire à l'extérieur pour pouvoir repousser l'eau, en vertu de la réaction chimique avec la surface minérale.

La partie polaire du collecteur a une affinité particulière pour un minéral donné ou une classe de minéraux.

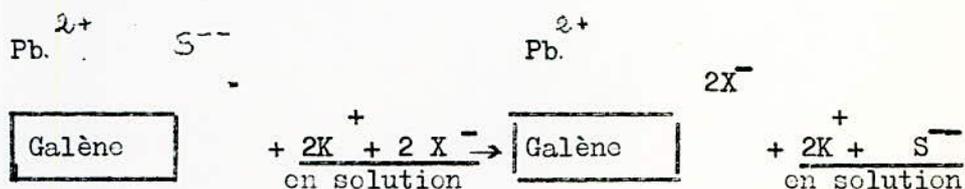
III - 2 - 3 - STRUCTURES TYPQUES DES COLLECTEURS

<p>Xanthate (anionique)</p>	$\begin{array}{l} \text{S Na} \\ \diagup \\ \text{R} - \text{O} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ <p>non polaire Polaire</p>	<p align="right">⊕ Na</p>  <p>Non polaire Polaire</p>
<p>Acétate d'anine (cationique)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{N} - \text{H} \cdot \text{HAC} \\ \\ \text{I} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>non polaire Polaire</p>	<p align="right">⊖ Ac</p>  <p>Non polaire Polaire</p>
<p>Acide gras (anionique)</p>	$\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ <p>non polaire Polaire</p>	 <p>non polaire Polaire</p>
<p>Dithiophosphate (anionique)</p>	$\begin{array}{l} \text{R} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{R} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{S Na} \end{array}$ <p>non-polaire</p>	<p align="right">⊕ Na</p>  <p>non polaire polaire</p>

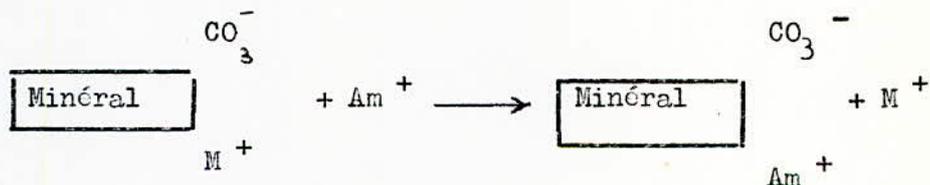
III - 2 - 4 - ACTION DES COLLECTEURS

Le processus des collecteurs anioniques à la surface des minéraux peut être interprété sur la base de l'échange d'ions.

Des expériences sur la galène dans une solution d'ethylXanthate dans l'eau ont permis d'établir l'équation de la réaction.



Dans le cas des collecteurs cationiques, on pourrait penser que le cation métal peut être échangé avec l'ion aminé.



Mais ceci se passe uniquement en milieu acide. Dans des conditions basiques il y a absorption de l'ion amine sans apparition de l'ion métal en solution.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cette réaction. La formation d'un complexe amine - métal et la formation d'amine libre par hydrolyse du sel d'amine sont les plus reconnues actuellement.

III - 3

MODULATION DE LA COLLECTION

Pour être utile dans la séparation minérale, la collection doit être sélective entre les différentes espèces minérales. L'objet de la flottation est de choisir et maintenir les conditions sous lesquelles la vitesse maximum dans la collection est obtenue entre les minéraux recherchés dans l'écume et ceux recherchés dans la sous-verse.

III - 3 - 1

ACTION DU p^H

Dans l'addition d'ions H^+ et OH^- d'autres anions et cations sont impliqués soit en augmentant, soit en diminuant la collection d'un minéral par un collecteur donné. En général il existe un intervalle de p^H où la collection est possible et une augmentation excessive d'ions H^+ ou HO^- empêche la collection. Le passage d'une flottation complète à une non flottation peut s'effectuer sans que la variation du p^H ne dépasse une unité.

Dans le cas de beaucoup de reactifs sulfhydryls, la concentration excessive des ions H^+ résulte probablement de la décomposition du collecteur. Pour les mêmes collecteurs, une concentration excessive des ions OH^- donne aux sites à la surface des minéraux une plus grande capacité d'adsorption.

La dépression de la pyrite aux environs de p^H 7 est probablement en rapport avec l'élévation du degré d'oxydation avec l'augmentation de la basicité.

Dans le cas des collecteurs cationiques (amines), des effets similaires apparaissent avec une collection maximum en milieu basique. La raison de la chute importante de la collection en milieu très basique n'est pas encore comprise.

Dans le cas de la flottation de minéraux silicatés avec des savons, l'importante collection obtenue aux p^H 6 - II est due plus à l'activateur qu'au collecteur seul.

Toutes ces explications ont été présentées pour montrer que la variation du p^H peut :

- Empêcher l'adsorption du collecteur à la surface des minéraux.
- Produire un nouvel effet en rapport avec l'addition délibérée d'un activant ou déprimant.
- Produire un nouvel effet dans l'association avec un constituant omniprésent comme l'oxygène.

III - 3 - 2 ACTIVATION:

Le processus d'activation est basé sur l'échange d'ions. L'exemple type est donné par l'utilisation du sulfate de cuivre pour augmenter la collection de la blende par le Xanthate de potassium. Des expériences détaillées montrent que l'ion Cu^{2+} est adsorbé par la blende en échange avec Zn^{2+}



CuS est ainsi formé à la surface de la blende, CuS étant plus que ZnS la blende est alors mieux collectée par le Xanthate.

Un autre exemple est l'activation de la cérusite $Pb\ CO_3$ par le sulfure de sodium. L'ion S^{--} est adsorbé par le minéral dont la couleur devient brune claire pour une faible concentration de sulfure et brillamment noire bleue, couleur de la galène pour de grandes concentrations.

Ceci est une preuve visuelle que la réaction suivante se produit :



III - 3 - 3 - DEPRESSION

DEPRESSION DES MINERAUX SULFURES PAR L'HYDROSULFURE

Les sulfures alcalins qui sont des activants pour les minéraux oxydés peuvent être des depriments pour les minéraux sulfurés. La concentration de sulfure nécessaire à la dépression est généralement très faible.

Le depriment n'est ni Na_2S , ni H_2 produit par hydrolyse de Na_2S , ni S^- , mais HS^- provenant de la dissociation de H_2S



DEPRESSION DU MINERAL PAR SON SEL SOLUBLE

L'exemple typique est la dépression de la blonde par le sulfate de Zinc soluble. Le Xanthate agira sur les ions Zn^{2+} de ZnSO_4 et la blonde ne sera pas collectée.

IV - APERÇU SUR LA FLOTTATION DES MINÉRAIS OXYDES DE PLOMB ET DE ZINC

Les minerais oxydés , corps généralement polaires , ne flottent pas. Très peu de métaux sont traités industriellement (Cu , Pb, Zinc, Mn, Sn) mais le traitement est encore coûteux et les rendements pas très élevés.

La première idée qui vint à l'esprit , étant donné la grande flottabilité des sulfures fut de sulfurer les oxydés pour les faire ensuite flotter par des procédés ordinaires. C'est encore aujourd'hui la méthode la plus répandue.

IV - 1 - FLOTTATION DES MINÉRAIS OXYDES DE PLOMB

Le seul procédé industriel connu utilisé des Wanthates ou des "aérofloats" après sulfuration. Le temps de contact des minéraux avec les sulfures alcalins est très variable. Mais une fois la sulfuration faite le minerai doit être flotté immédiatement avec un peu d'air , sans quoi la pellicule de sulfure s'oxyde rapidement, ce qui nécessite presque toujours de nouvelles additions de sulfure.

La présence d'oxydes de fer dans une association minéralogique complexe avec des oxydes de plomb peut également gêner sérieusement le phénomène de flottation. La présence de schlamms et d'argile constitue un autre problème , ce qui nécessite l'emploi de dispersants tels que le silicate de sodium.

D'autres difficultés peuvent provenir encore de la présence de minéraux de plomb autres que la cérusite, tels que l'anglésite , la pyromorphite, la mimetose , la vanadite; ces minéraux flottent généralement moins bien que la cérusite.

Il existe deux tendances dans la méthode de sulfuration. Pour certains le facteur principal est d'obtenir une cérusite sulfurée présentant l'état bleuté de la galène. On aboutit à ce résultat par une addition massive de sulfure de sodium et de certains sels tels que le phosphate monoammonique. Cette méthode nécessite un conditionnement d'assez longue durée pour permettre l'adsorption de tout le sulfure ajouté. C'est cette méthode qui est utilisée dans l'usine de l'Ouarsenis.

D'autres préfèrent procéder par additions étagées de petites quantités d'agent sulfurant ajouté soit dans de petits conditionneurs, soit dans les cellules elles-mêmes. Mais dans ce cas la conduite de la flottation est délicate, étant donné que l'on doit faire chaque addition exactement au moment où la flottation commence à ralentir.

Le principal danger de la sulfuration est la dépression produite par un excès de sulfure ou un PH exagéré.

IV - 2 - FLOTTATION DES MINERAIS OXYDES DE ZINC

Les calamines sont des minerais oxydés de zinc analogues aux minerais oxydés de plomb et du cuivre. Toutefois bien que ces derniers aient été concentrés depuis 1920 - 25, les calamines n'ont été traitées industriellement par flottation qu'en 1950.

On connaît quatre procédés qui utilisent des réactifs différents, et deux de ceux-ci sont parvenus au stage industriel.

Le premier, mis au point à la Missouri School Of Mines utilise des acides gras comme collecteur. La gangue est le plus souvent calcaire de sorte qu'il est difficile de l'empêcher de flotter.

Ceci a pu être obtenu au laboratoire par l'emploi de réactifs composés de silicate de sodium , de soude caustique et d'acide citrique , mais le procédé n'a pas été appliqué industriellement.

Le second procédé est une modification , mise au point par les Ingénieurs Italiens , du procédé utilisé par l'U.S. BUREAU OF MINES. Ce procédé comporte une sulfuration prolongée à chaud , suivie d'une activation au sulfate de cuivre et d'une flottation au Xanthate. Il donne de bons résultats avec des minerais silicatés et carbonatés , mais ne s'applique pas avec des tout-venant ferrugineux. Il est employé à l'usine italienne de la S.A.P.E.Z. à GORNO.

Le troisième procédé qui est appliqué industriellement en Sardaigne depuis 1950 est fondé sur la combinaison de l'emploi de sulfure de sodium et de réactifs collecteurs très puissants qui sont les amines primaires. Les divers minéraux oxydés du zinc tels que les carbonates (smithsonite , hydrozincite) et les silicates (willémitte, hémimorphite) sont flottés dans des conditions analogues. Comme on travaille en milieu alcalin , les amines n'ont pas d'effet collecteur marqué sur la gangue calcaire ou dolomitique, ni sur le quartz.

Le quatrième procédé utilise de mercaptans élevés , mais ces produits ont une odeur malséabonde et il est difficile de les employer.

IV - 3 - CHOIX DE LA METHODE DE TRAITEMENT POUR LE MINERAL DE L'OUARSENIS

Le problème de traitement du minerai oxydé de zinc de l'Ouarsenis est très pressant , il est donc nécessaire de faire une étude qui pourrait être appliquée industriellement.

.../...

Pour cette raison les méthodes employant les acides gras et les mercaptans ne seront pas retenues pour l'étude du traitement.

Le minerai de l'Ouarsenis est un minerai très argileux et ferrugineux de sorte qu'il est impossible d'appliquer la méthode de sulfuration à chaud et activation au sulfate de cuivre et flottation au Xanthate. La réaction de sulfuration des minéraux de fer (limonite) est activée à chaud, ce qui entraîne l'adsorption de ^{de} tout le sulfure. Donc la méthode qui a été retenue est celle qui utilise des collecteurs cationiques. C'est une méthode qui est employée industriellement et qui a donné d'assez bons résultats.

IV - 4 - TECHNIQUE DE LA FLOTTATION DES CALAMINES AUX REACTIFS CATIONIQUES

Les difficultés principales du traitement proviennent du degré de dissémination de certains minerais et de l'action nocive des schlamms et des argiles qui sont un véritable poison de la flottation. Les amines étant chargés positivement et les argiles ayant une charge négative, ces corps ont les uns pour les autres une grande affinité.

Les sels solubles ne sont pas par eux-mêmes très nocifs, mais ils le deviennent en présence de schlamms. En dehors de l'élimination des schlamms et de l'argile, il est également important d'éliminer autant que possible avant la flottation - la pyrite, la cérusite, le talc et autres minéraux qui sont collectés par les amines ou consomment du sulfure de sodium.

La sulfuration est un facteur essentiel pour obtenir de l'amine un effet collecteur élevé et une grande sélectivité. Les conditions sont parfois différentes de ce qu'elles sont dans la sulfuration des minéraux oxydés de plomb et de cuivre. Dans le cas du plomb et du cuivre tout excès de sulfure déprime le minéral.

.../...

Dans le cas du zinc et de la flottation aux amines , un excès de sulfure en solution n'a pas jusqu'à un certain point d'effet déprimant et est même indispensable. Cette différence tient probablement au fait que le sulfure de zinc est beaucoup plus soluble que les sulfures de plomb et de cuivre. L'équilibre de sulfuration n'est pas le même. Le sulfure de zinc semble être , dans une certaine mesure de bloquer les ions zinc à la surface du minéral. Pour la même raison d'équilibre , le sulfure ne réagit pas profondément avec les minéraux du zinc et ne disparaît pas rapidement de la pulpe.

La flottation des calamines demande un p^H élevé compris entre 9,5 et 12 ; le p^H optimum variant avec le collecteur utilisé et les autres conditions. Il est obtenu par le sulfure de sodium. La selectivité augmente jusqu'à un certain point avec la concentration du sulfure et le p^H , et on travaille normalement dès qu'on a atteint un p^H compris entre 10 et 11. Un excès de sulfure a toutefois un effet déprimant.

Lorsqu'on utilise un acétate d'amine , celui-ci est hydrolysé en milieu alcalin:



est c'est l'amine libre $RN H_2$ qui est le collecteur . Elle réagit avec le zinc de la surface des minéraux en formant un complexe de coordination analogue aux complexes ammoniacaux. Ceci explique que tous les minéraux de zinc sont collectés et que les minéraux oxydés de cuivre soient flottés par les amines dans les les mêmes conditions.

.../...

NATURE DES EAUX

La flottation est beaucoup plus facile lorsque l'eau est douce et peu saline , d'une part parce que les cations accentuent le caractère nocif des argiles , d'autre part parce que l'amine est moins efficace en présence d'ions sulfates qui facilitent son adsorption par les schlamms.

DENSITE DE LA PULPE

La densité de la pulpe doit être la plus élevée possible. Elle atteint si possible 40 à 50 %

IIème P A R T I E

ETUDE DU TRAITEMENT DU MINERAL OXYDE DE ZINC DE L'OUARSENIS

AU LABORATOIRE

I - FRAGMENTATION

I - 1 - CONCASSAGE

Le tout-venant a été préalablement concassé à la mine.

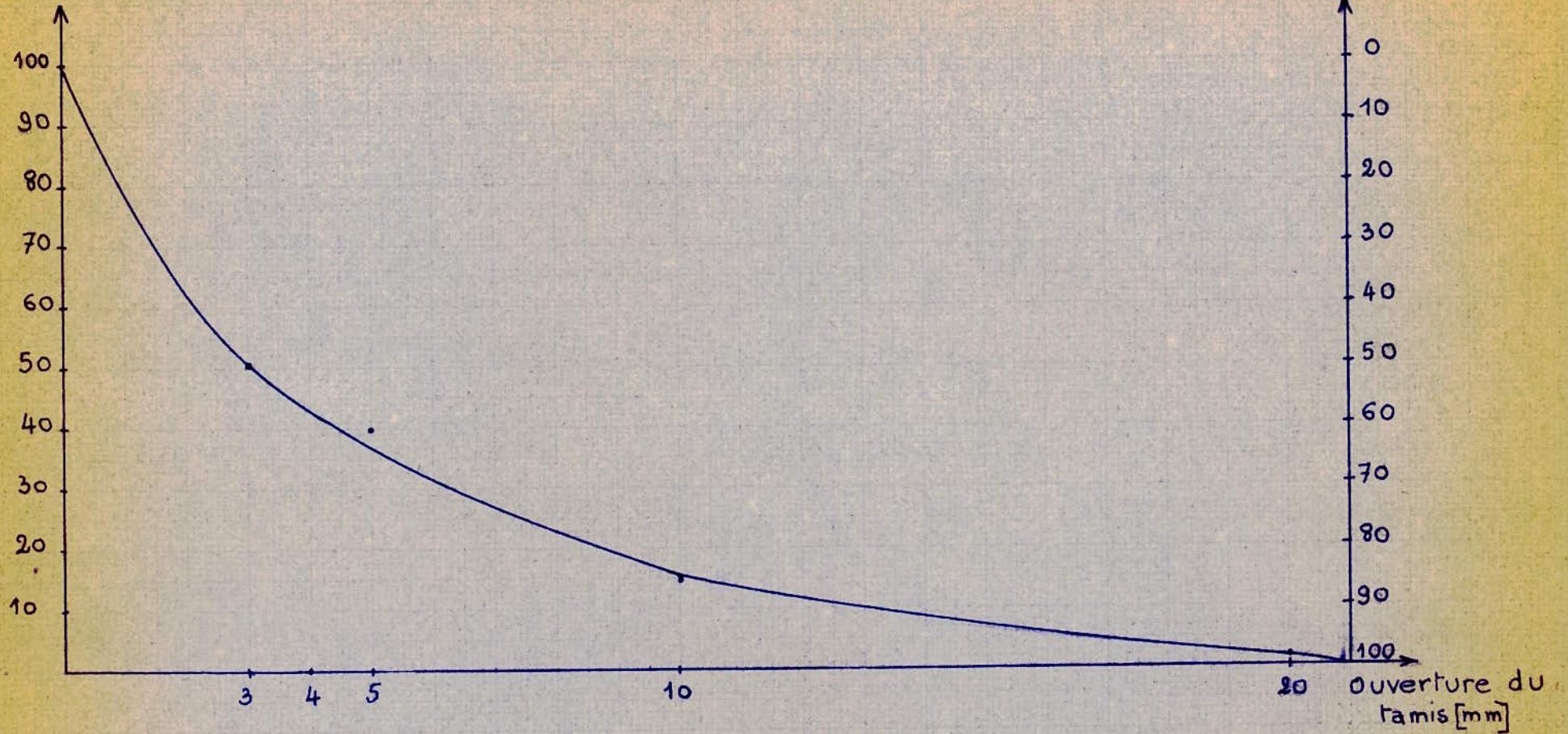
Il a une teneur moyenne de 4 % en Zn et 6 % en Pb.

I - 1 - 1 - ANALYSE GRANULOMETRIQUE DU TOUT-VENANT PRECONCASSE

Classe mm	Poids de la classe %	Poids cumulé %	% Zn	% Pb
+ 20	1,98	1,98	6,9	1,25
-20+10	12,52	14,5	3,73	0,78
-10+5	24,9	39,4	3,67	3,48
-5 +4	3,8	43,2	3,92	10,1
-4 + 3	7,4	50,6	3,36	9,03
-3+0,00	49,4	100	3,67	9,65

.../...

% Refus



% passé

Caractéristique granulométrique du
tout-venant préconçassé

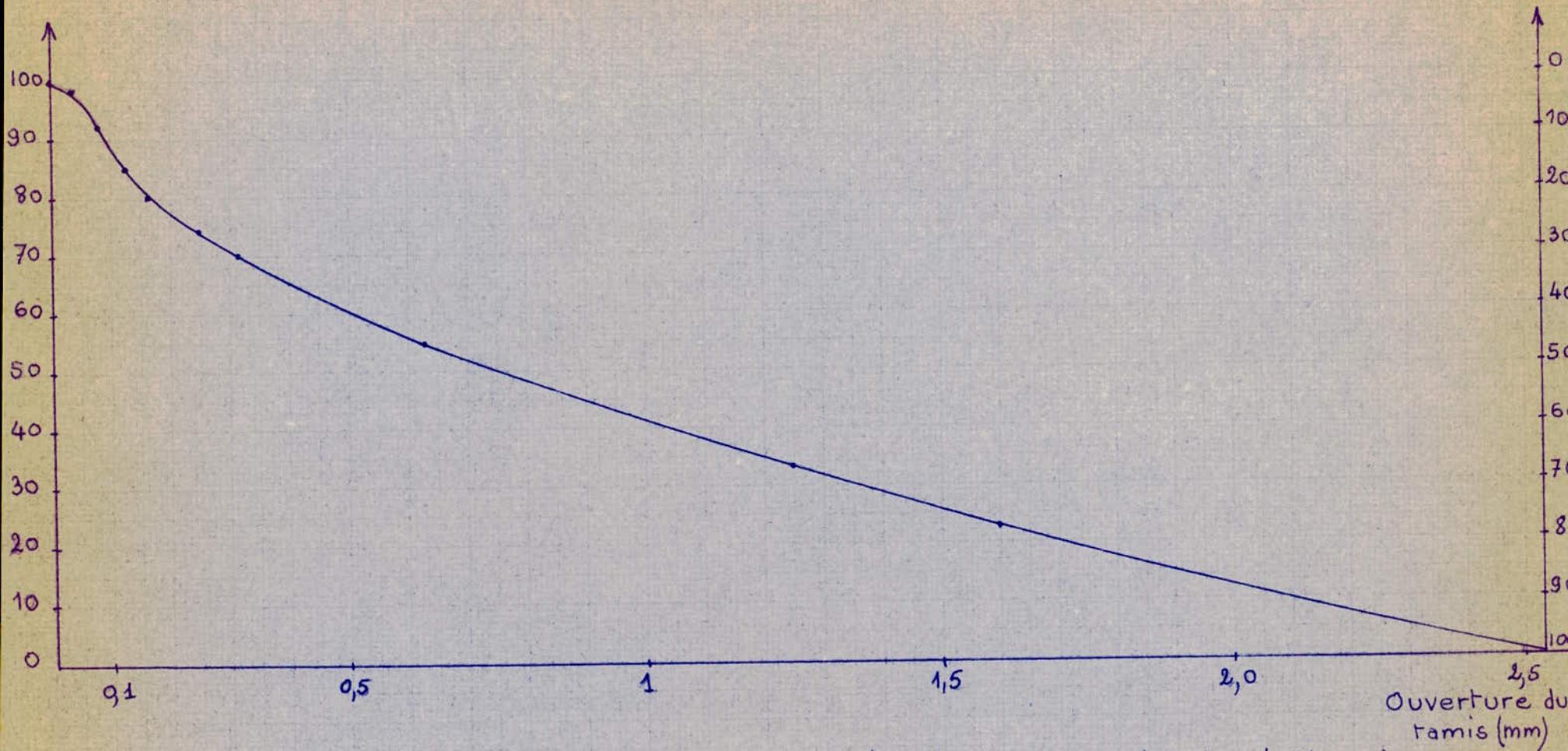
I - 1 - 2 ANALYSE GRANULOMETRIQUE DU MINERAI CONCASSE A 3 mm
(concasseur à cylindres)

Classe mm	Poids % de la classe	Poids cumulé %	% Pb	% Zn
+ 1,60	22,49	22,49	5,12	4,82
- 1,60+1,25	10,78	33,27	5,2	4,48
-1,25+0,63	21,82	55,09	4,06	4,98
-0,63+0,400	10,26	65,35	5,03	4,44
-0,400+0,315	4,83	70,18	6,71	4,2
-0,315+0,250	4,05	74,23	7,04	4,61
-0,250+0,160	6,61	80,84	9,57	4
-0,160+0,125	4,27	85,11	9,2	4,05
-0,125+0,080	7,21	92,32	9,9	2,44
-0,080+0,40	6,5	98,82	8,96	2,75
0,040+0,000	1,18	100	6,48	1,9

Les caractéristique granulométriques montrent que le minerai oxydé de l'Ouarsenis et un minerai tendre (courbes creuses)

% Refus

% Passé



Caractéristique granulométrique du tout-Venant
concassé à -3 mm (concasseur à cylindres)

I - 2 - BROYAGE

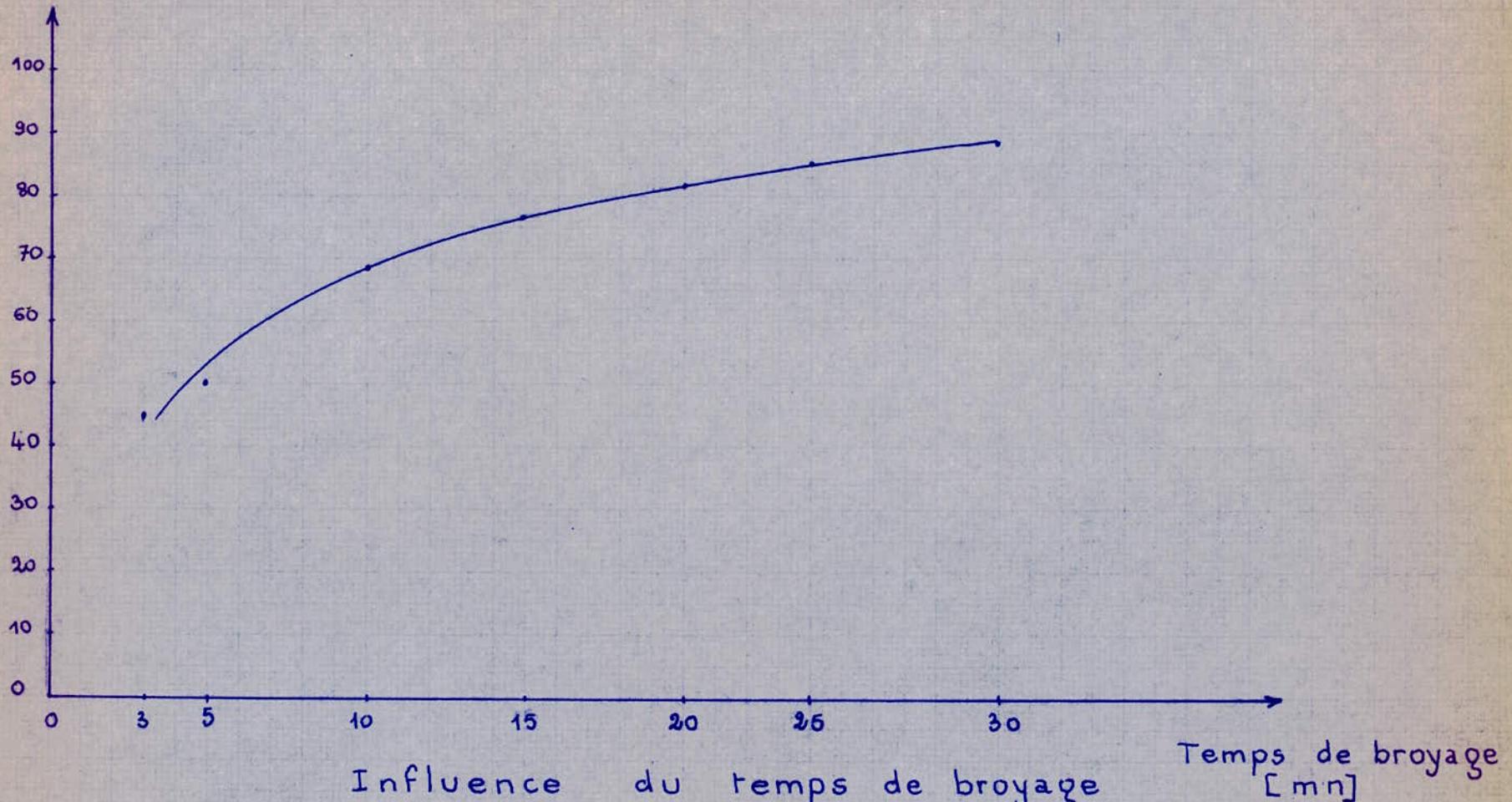
Les minéraux de smithsonite et d'hydrozincite constituant le minerai de l'Ouarsenis sont très dissiminés dans la gangue carbonatée , ce qui necessitera pour leur libération un broyage très fin. Afin d'éviter le surbroyage qui produira une quantité considérable de schlamms , la pulpe dans le broyeur doit être diluée , le minerai de l'Ouarsenis étant très argileux. Si la pulpe est épaisse , tous les boulets s'enveloppent d'une couche de minerai pendant toute la durée du broyage de sorte que chaque impact ou chaque rotation des boulets en contact provoque un effet de pulvérisation.

Pour les raisons citées ci-dessus nous avons maintenu une pulpe diluée (50 % solides) et étudier l'influence du temps de broyage sur la granulometrie.

INFLUENCE DU TEMPS DE BROYAGE SUR LA GRANULOMETRIE

CLASSE mm	T E M P S D E B R O Y A G E (mm)													
	3		5		10		15		20		25		30	
	POIDS %		POIDS %		POIDS %		POIDS %		POIDS %		POIDS %		POIDS %	
	Classe	Cumulé	Classe	Cumulée	Classe	Cumulé								
+ 0,250	20,5	20,5	17,5	17,5	3,4	3,4	1,25	1,25	0,7	0,7	0,3	0,3	0,2	0,2
- 0,250 + 0,160	16,5	37	14	31,5	7,8	11,2	4,35	5,60	2,7	3,4	1,55	1,85	1,1	1,3
- 0,160 + 0,1	14	51	12	43,5	12,6	23,8	9,95	15,55	7,6	11	5,9	7,75	4,2	5,5
- 0,1 + 0,08	4,5	55,5	6,5	50	7,6	31,4	7,45	23	7	18	6,55	14,3	5,5	11
- 0,080 + 0,00	44,5	100	50,0	100	68,6	100	77	100	82	100	85,7	100	89,0	100

% de la classe - 0,080 mm



Influence du temps de broyage
sur la granulométrie

Temps de broyage
[mn]

II - ESSAIS PRELIMINAIRES DE FLOTTATION

Ces essais nous permettraient de voir comment se comporte la flottation et de déterminer les réactifs les plus favorables. Ils ont d'abord porté sur un minerai oxydé mixte (4% Zn , 6% Pb).

II - 1 - MINERAI OXYDE MIXTE

Le minerai broyé pendant 15 mn a été soumis à une dispersion au silicate de sodium , une sulfuration au sulfure de sodium et flottation à l'amyloxanthate pour la concentration de la cérusite.

Les calamines ont été flottées aux amines après dispersion au silicate de sodium et sulfuration au sulfure de sodium. Les amines qui ont été utilisées sont les suivantes :

Acétate d'amine	14 technique
Acétate d'amine	16 technique
Acétate d'amine	18 technique
Acétate d'amine	KBG technique
Acétate d'amine	KK

Les essais de flottation ont été effectués sur un tout-venant non lavé , un tout-venant ayant subi un débouillage préalable et enfin après deschlammage à l'hydrocyclone.

Ils se sont tous montrés très négatifs. L'acétate d'amine 14 technique s'est avéré le plus défavorable à cause de son pouvoir moussant très élevé et sa forte fixation aux argiles.

Nous avons pensé que la faible teneur du minerai est l'une des causes principales des très mauvais résultats obtenus. Aussi nous avons préféré travailler sur un mélange de minerai mixte (4% Zn) et de haldes calaminaires (20 % Zn) dans les proportions 1 : 1 . Une étude sur un mélange de minerai est d'ailleurs plus profitable pour la mine de l'Ouarsenis. Elle permettrait de récupérer des quantités considérables de haldes calaminaires.

II - 2 - MELANGE MINERAI MIXTE - HALDES CALAMINAIRES

II - 2 - 1 TENEURS DU MINERAI

Echantillon	% Pb	% Zn
1	4,55	11,1
2	4,4	11,5
3	3,3	13,6
4	3,2	12,1
5	3,5	11,8

Teneur moyenne Zn = 12 %

Teneur moyenne Pb = 3,8 %

Teneur en fer = 12,5 %

.../...

II - 2 - 2 - FLOTTATION DE LA CERUSITE

La technique de la flottation de la cérusite est délicate mais ne présente pas d'énormes difficultés. Pour la séparation du plomb qui est nécessaire avant la flottation des calamines, nous avons employé la formule de réactifs utilisée à l'usine de l'Ouarsenis. Nous n'étudierons pas systématiquement la flottation de la cérusite, ce qui sortirait de l'objet de notre étude.

Formule de réactifs utilisée :

AmylXanthate	150 g/T		
Huile de pin	50 g/T		
Na ₂ S	3000 g/T	P ^H	8
Na ₂ SiO ₃	2 000 g/T		

Produit	Rendement poids %	Teneur %		RECUPIERATION	
		Pb	Zn	Pb %	Zn %
Tout venant	100	3,8	12	100	100
Concentré Pb	6,5	49	8	84	4,3
Stérile I	93,5	0,65	12,3	16	95,7

Le concentré n'a pas subi de relavage.

.../...

II - 2 - 3 - FLOTTATION DES CALAMINES

Tous les essais ont été effectués dans les conditions suivantes:

Broyage 77 % - 0,080 mm
Na₂ Si O₃ 3,5 Kg/T temps de conditionnement 2 mn
Na₂ S 3 g/l temps de conditionnement 5 mn
Acetate d'amine 200 g/T temps de flottation 10 mn

Consistance de la pulpe 30 % en solides.

Pour les essais préliminaires, la formule de réactifs a été choisie en fonction de celle utilisée aux mines de l'AMMI en SARDAIGNE.

- PREPARATION DU COLLECTEUR -

L'amine a été utilisée sous forme d'émulsion dans le pétrole et l'huile de pin. Les réactifs cationiques ayant un pouvoir moussant très élevé, le pétrole et l'huile de pin ont pour rôle de contrôler le volume et la tenue des mousses. Le pétrole semble en plus protéger le film d'amine, tandis que l'huile de pin pourrait renforcer l'action du collecteur et influencer fortement l'indice de sélectivité, principalement pour les grains de dimension inférieure à 40 μ

COMPOSITION DE L'EMULSION

Amine	10	parts	en	poids
Huile de pin	5	"	"	
Pétrole	5	"	"	
Eau	80	"	"	

II - 2 - 3 - 1 - ESSAIS DE FLOTTATION SANS LAVAGE PREALABLE

Un seul essai a été réalisé avec comme collecteur l'acétate d'amine KK

Produit	Rp %	Teneur Zn %	Récupération Zn %
T V	100	12	100
Concentré Zn	3	18	4,5
Stérile	90	10	75

La récupération et la teneur en zinc ^{sont} trop faibles pour pouvoir être améliorées. Ceci est principalement dû à l'argile qui absorbe toute la quantité d'amine. La quasi totalité des mousses est composée d'argile.

II - 2 - 3 - 2 - ESSAIS DE FLOTTATION AVEC DEBOURBAGE PREALABLE

Les pertes au lavage sont de 8 % en poids avec une teneur en zinc de 7 %. Les pertes en métal sont de 4,7 %. Plusieurs collecteurs ont été essayés :

A/ ACETATE D'AMINE KK

Produit	Rp %	Teneur Zn %	Récupération Zn, %
Concentré Zn	4	24,07	8
Stérile	90	11,5	86,5

B/ ACETATE D'AMINE HBG TECHNIQUE

Produit	Rp %	Teneur Zn %	Récupération Zn %
Concentré Zn	2	18	3
Stérile	90	12,2	91,5

C/ ACETATE D'AMINE 16 TECHNIQUE

Produit	Rp %	Teneur Zn %	Récupération Zn %
Concentré Zn	5	27,3	11,4
Stérile	89,5	11	82

D/ ACETATE D'AMINE 18 TECHNIQUE

Produit	Rp %	Teneur Zn %	Récupération Zn %
Concentré Zn	5,5	26,4	12,1
Stérile	88,5	11,2	82,5

.../...

Malgré un lavage très poussé du tout-venant , les teneurs des concentrés et surtout la récupération en zinc restent très faibles.

Le lavage a permis une élimination seulement partielle des argiles primaires. Lors du broyage l'argile qui était intimement liée aux minéraux de la gangue a été libérée et gêne le processus de flottation.

En plus de l'argile , la limonite et la jarosite qui sont des minéraux pulvérulents produisent des quantités énormes de schlamms qui absorbent une grande quantité de réactifs.

Les argiles ayant une charge totale négative et les amines une charge positive , ces deux corps ont les uns pour les autres une grande affinité. Il se produit d'abord une "flottation des schlamms" donnant des mousses volumineuses très peu chargées, entraînant la consommation de presque toute la quantité de collecteur.

Les slimes colléaux de fer absorbent d'importantes quantités de sulfure de sodium. D'après Havre pour la limonite en milieu alcalin la réaction suivante se produit :



On voit que chaque molécule de limonite absorbe trois molécules de sulfure de sodium , la smithsonite et l'hydrozincite ne peuvent ainsi être bien sulfurées.

Le cyclonage semble être une nécessité avant la flottation si l'on veut espérer une flottation effective. Il permettrait d'éliminer les schlamms produits par le broyage et en principe la limonite ou au moins une grande partie , ce qui réduirait la consommation de sulfure de sodium.

II - 2 - 3-3 - ESSAIS DE FLOTTATION APRES CYCLONAGE

A/ PRINCIPE DE L'HYDROCYCLONE:

C'est une cavité cylindroconique dans laquelle la pulpe est injectée tangentielle entre 0,1 et 3 kg/cm². A l'intérieur du cyclone la pulpe prend un mouvement de rotation très rapide et l'accélération centrifuge peut atteindre jusqu'à 1000 g. Les grains les plus gros et les plus denses sont centrifugés et sortent par l'orifice de décharge situé à la pointe du cône (sous-verse ou "underflow");

Un mouvement ascensionnel et annulaire entraîne la plus grande partie de l'eau et les grains les plus fins et les plus légers qui sont évacués par le diaphragme (surverse ou "Overflow")

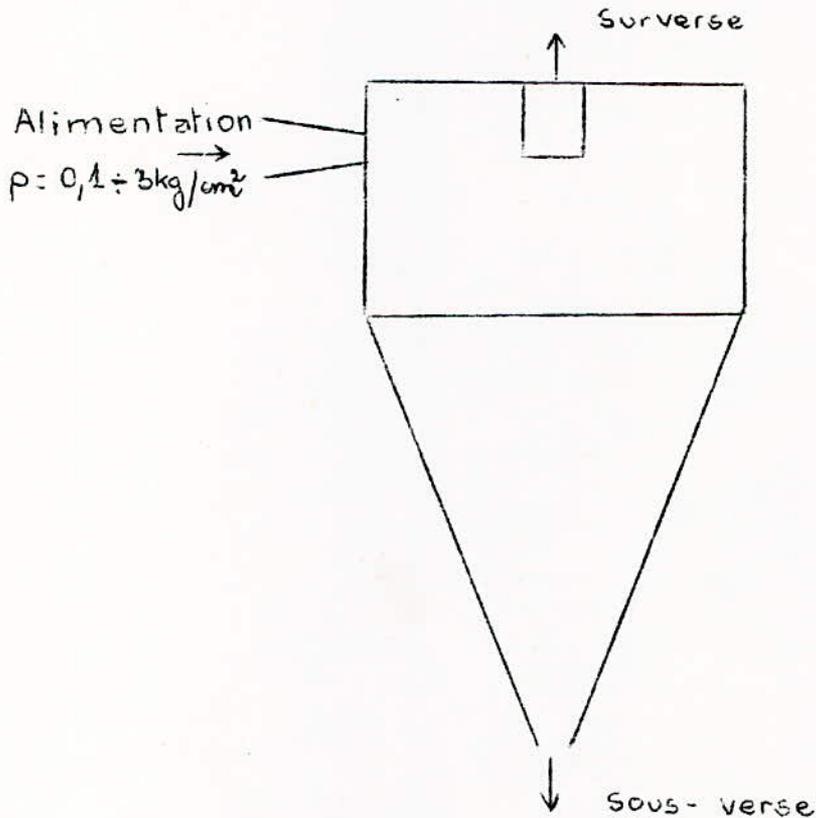
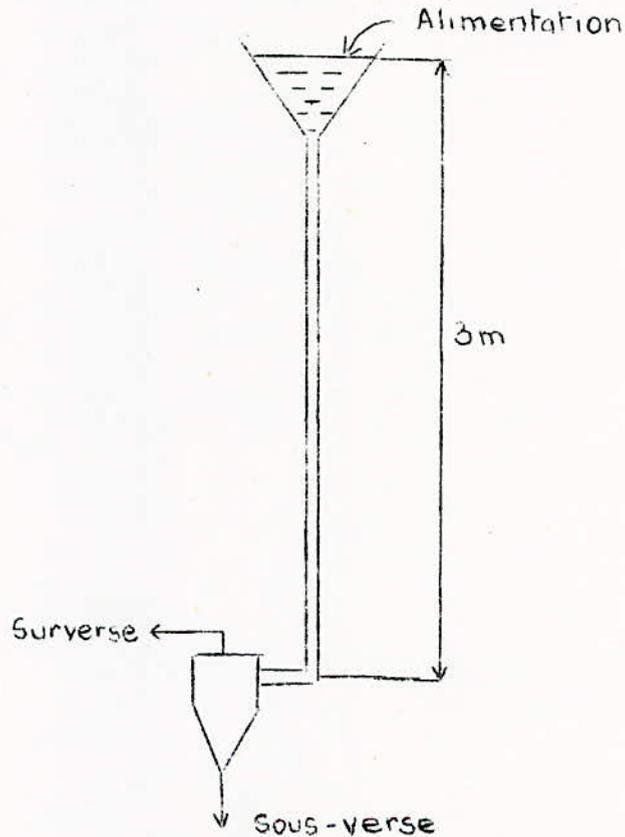


Schéma de l'hydrocyclone

.../...

B/ ESSAIS DE CYCLONAGE AU LABORATOIRE

Le deschlammage a été réalisé à l'aide d'un microcyclone de laboratoire. La dilution de la pulpe était de 10 % pondéraux en solides, la pression de l'ordre de 3 m d'eau. Faute de pompe nous avons utilisé le montage suivant :



Nous avons d'abord procédé à un lavage à 40μ et seuls les grains inférieurs à 40μ étaient cyclonés. Le cyclonage a été réalisé en deux étages car la première sous-verse contenait une proportion non négligeable d'argile. L'élimination des grains supérieurs à 40μ s'est avéré nécessaire car les grains relativement gros bouchaient l'orifice de décharge, et aussi afin de permettre un meilleur deschlammage ; le taux de réduction ne serait plus que de 4. Le cyclonage devait en principe éliminer les -10μ ou -5μ ; nous ne pouvions malheureusement pas contrôler la granulométrie de la sous-verse, faute de matériel de sédimentation.

Le cyclonage n'était certainement pas très efficace à cause du défaut des variations de la pression et des pertes de charges mais il nous a au moins permis de poursuivre notre étude.

RESULTATS DU CYCLONAGE

POUR UN BROYAGE DE 15 mn

Produit	Poids %	Teneur Zn %	Rendement Zn %
+ 40 μ	53	12,3	53,5
Sous-verse de l'hydrocyclone	22	12,8	23,25
Surverse de l'hydrocyclone	25	11,3	23,25

POUR UN BROYAGE DE 20 mn

PRODUIT	Poids %	Teneur Zn %	Rendement Zn %
+ 40 μ	40	12,8	41,75
sous-verse de l'hydrocyclone	33	12,5	34
surverse de l'hydrocyclone	27	11	24,25

Les pertes en métal sont importantes : 23,25% pour un broyage de 15 minutes et 24,25% pour un broyage de 20 minutes.

.../...

. Ceci est dû en partie à l'inefficacité du cyclonage et surtout à la présence dans le minerai d'hydrozincite friable. Ce qui explique aussi la forte teneur en zinc dans la surverse de l'hydrocyclone.

L'emploi de l'hydrocyclone étant encore entièrement fondé sur l'empirisme, les essais industriels permettront certainement d'augmenter l'efficacité du cyclonage et de diminuer les pertes en métal. Aussi au cours de notre étude nous tiendrons compte uniquement du rendement de la flottation, ceci afin d'avoir une meilleure idée sur la conduite de la flottation.

Nous n'avons pas tenu compte des pertes en plomb car le cyclonage n'interviendrait qu'après la flottation de la cérusite, celle-ci étant concentrée à l'Ouarsenis sans deschlammage préalable.

C/ ESSAIS DE FLOTTATION

- ACETATE D'AMINE KK

Produits	Rp %	Teneur Zn %	Récupération Zn %
Concentré Zn	5,35	19,5	8,7
Stérile	86,65	11,8	85

- ACETATE D'AMINE 16 TECHNIQUE

Produits	Rp %	Teneur Zn %	Récupération Zn %
Concentré Zn	5,35	22,5	10
Stérile	86,65	11,5	84

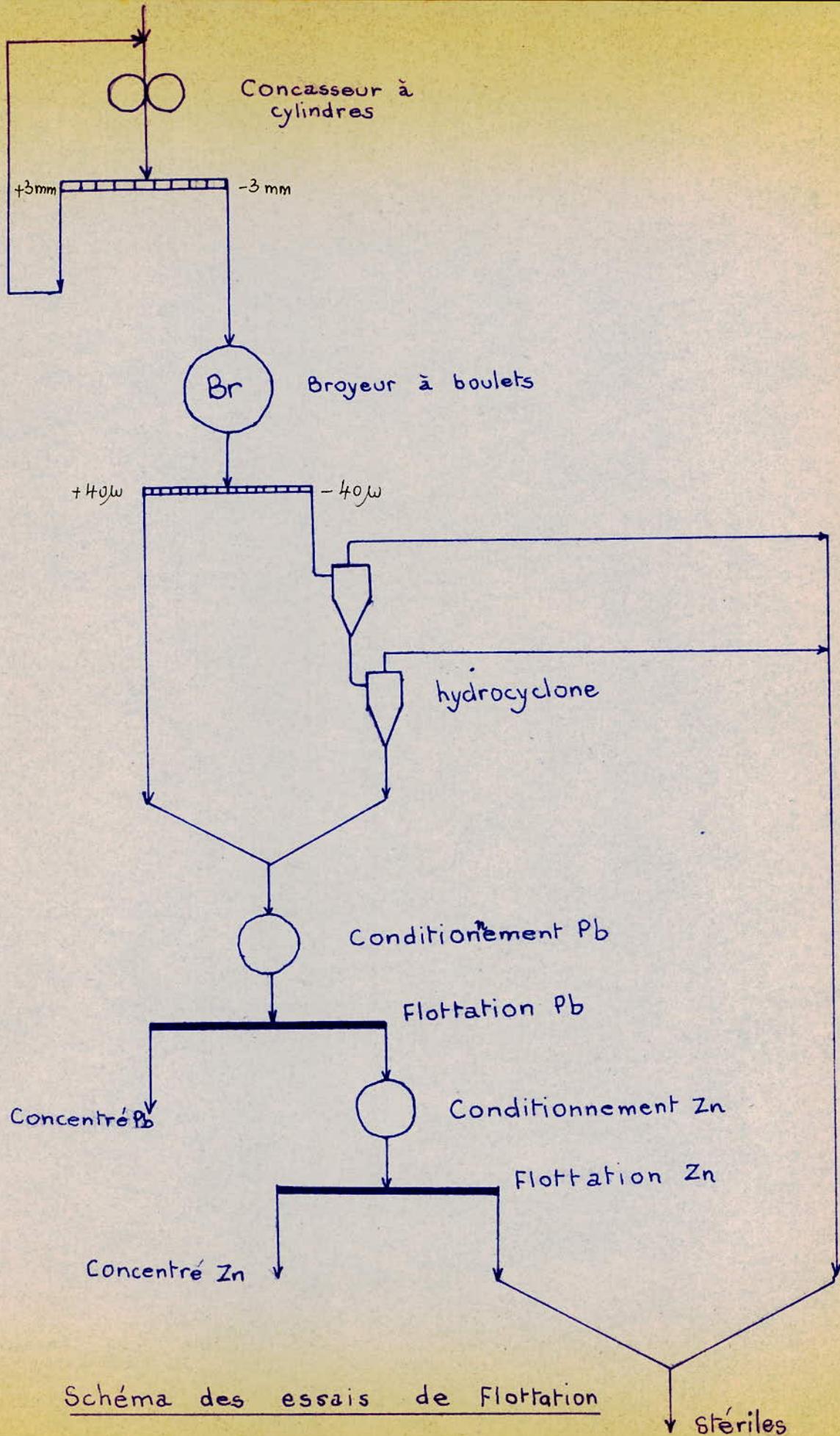


Schéma des essais de Flottation

après cyclonage

- ACETATE D'AMINE 18 TECHNIQUE

Produits	Rp %	Teneur Zn %	Récup. Zn %
Concentré Zn	8,7	33,6	24,4
Stérile	87	9,7	70

Les résultats sont meilleurs que ceux obtenus sans deschlammage , mais restent faibles. L'acétate d'amine 18 Technique semble le plus actif.

L'exécution des différents essais préliminaires nous a permis de montrer que la flottation doit être précédée d'un cyclonage et de choisir l'acétate d'amine 18 technique pour les essais ultérieurs.

Ce dernier résultat sera pris comme référence pour la poursuite de l'étude. Nous allons étudier l'influence des différents facteurs sur la récupération. Dès qu'un facteur sera déterminé , il sera ensuite maintenu constant pour les autres essais.

III - TEMPS DE BROYAGE OPTIMUM DE FLOTTATION

La minéralisation étant très dissiminée dans la gangue , le broyage doit être très fin. Pour cette raison nous avons étudié uniquement les broyages de 15 mn et 20 mn.

PRODUIT	BROYAGE 15 mn			BROYAGE 20 mn		
	Rp %	Teneur Zn %	Récup. Zn %	Rp %	Teneur Zn%	Récup.Zn %
Concentré Zn	8,7	33,6	24,4	10	34	28,4
Stérile	87	9,7	70	83	9	66,2

La récupération a augmenté pour un broyage de 20 mn. C'est ce temps de broyage que nous retiendrons pour les essais ultérieurs.

Il correspond à 82 % - 0,080 mn.

IV - INFLUENCE DU DISPERSANT

Nous avons pensé commencer l'étude systématique des différents réactifs par le dispersant car au cours des essais préliminaires nous avons compris l'importance des schlamms dans la flottation aux réactifs cationiques.

Malgré le cyclonage l'utilisation d'un dispersant est nécessaire à cause des schlamms résiduels (cyclonage imparfait) et de l'attrition des grains dans la cellule de flottation.

Nous avons essayé la dispersion uniquement au silicate de sodium.

La flottation a été effectuée dans les conditions suivantes :

Broyage 82 % - 0,080 mm

Na₂ Si 3 g/l temps de conditionnement 5mn

Consistance de la pulpe 30 %

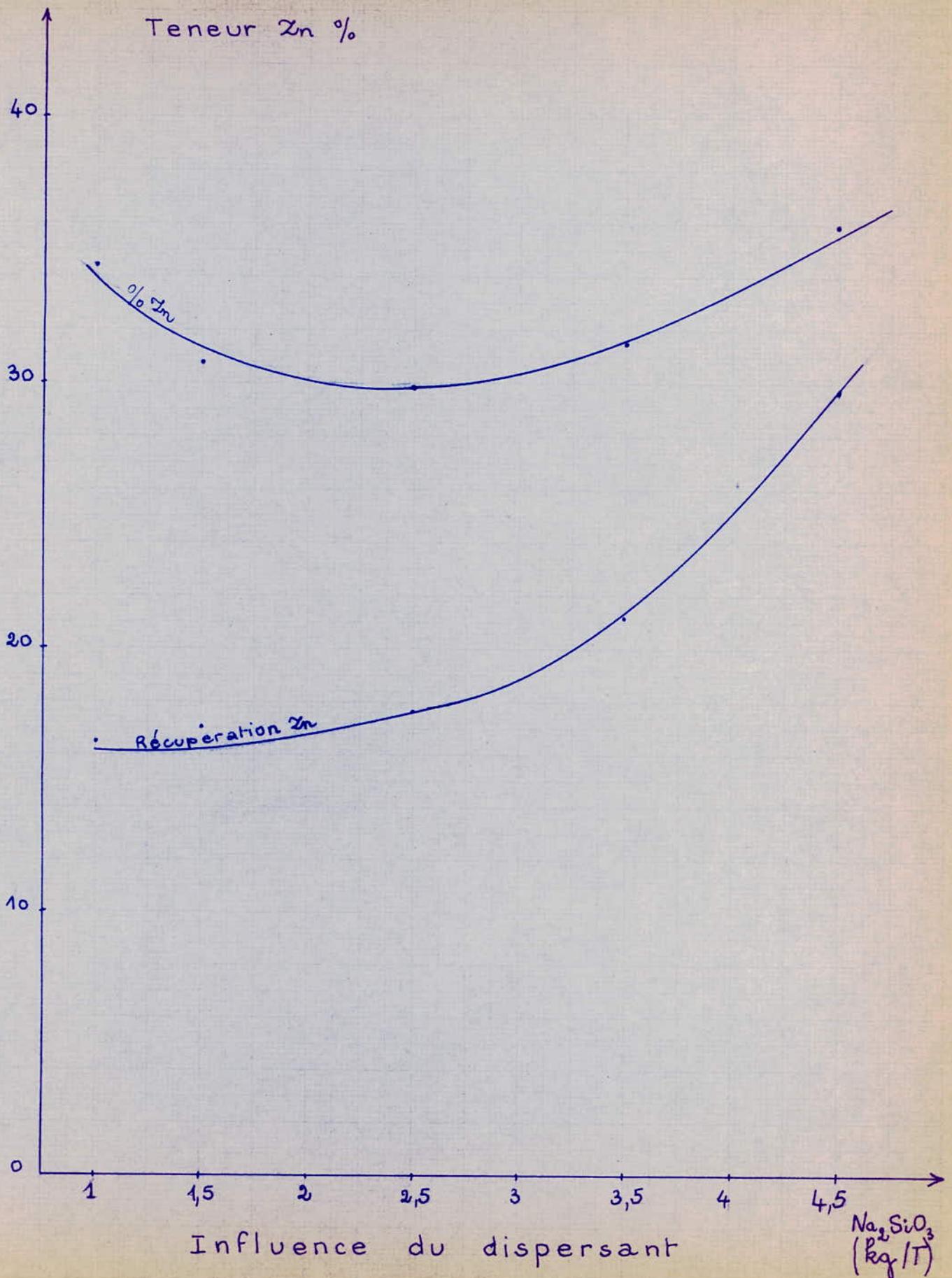
Na ₂ Si O ₃ (kg/T)	CONCENTRE Z			STERILE		
	Rp %	% Zn	Récup. Zn %	Rp %	% Zn	Récup. Zn %
1	5,75	34,2	16,4	85,2	10,8	77
1,5	6,65	30,6	17	84	10,5	74
2,5	7,15	29,8	17,6	83,5	10,5	73
3	4	28,8	9,6	87	11,6	84
3,5	8	31,4	21	83,5	10,2	72
4	10	35,8	29,8	81,5	9,05	61,5

Par rapport aux essais préliminaires , la récupération a augmenté pour une consommation de 4,5 kg/T de silicate de sodium. Nous garderons cette consommation pour les essais suivants.

Nous n'avons pu essayer d'autres dispersants tels que le carboxyméthylcellulose qui donne de bons résultats dans la flottation des calamines , ou l'amidon. On pourrait aussi essayer un mélange de plusieurs dispersants.

Récupération Zn %

Teneur Zn %



V - INFLUENCE DU SULFURANT

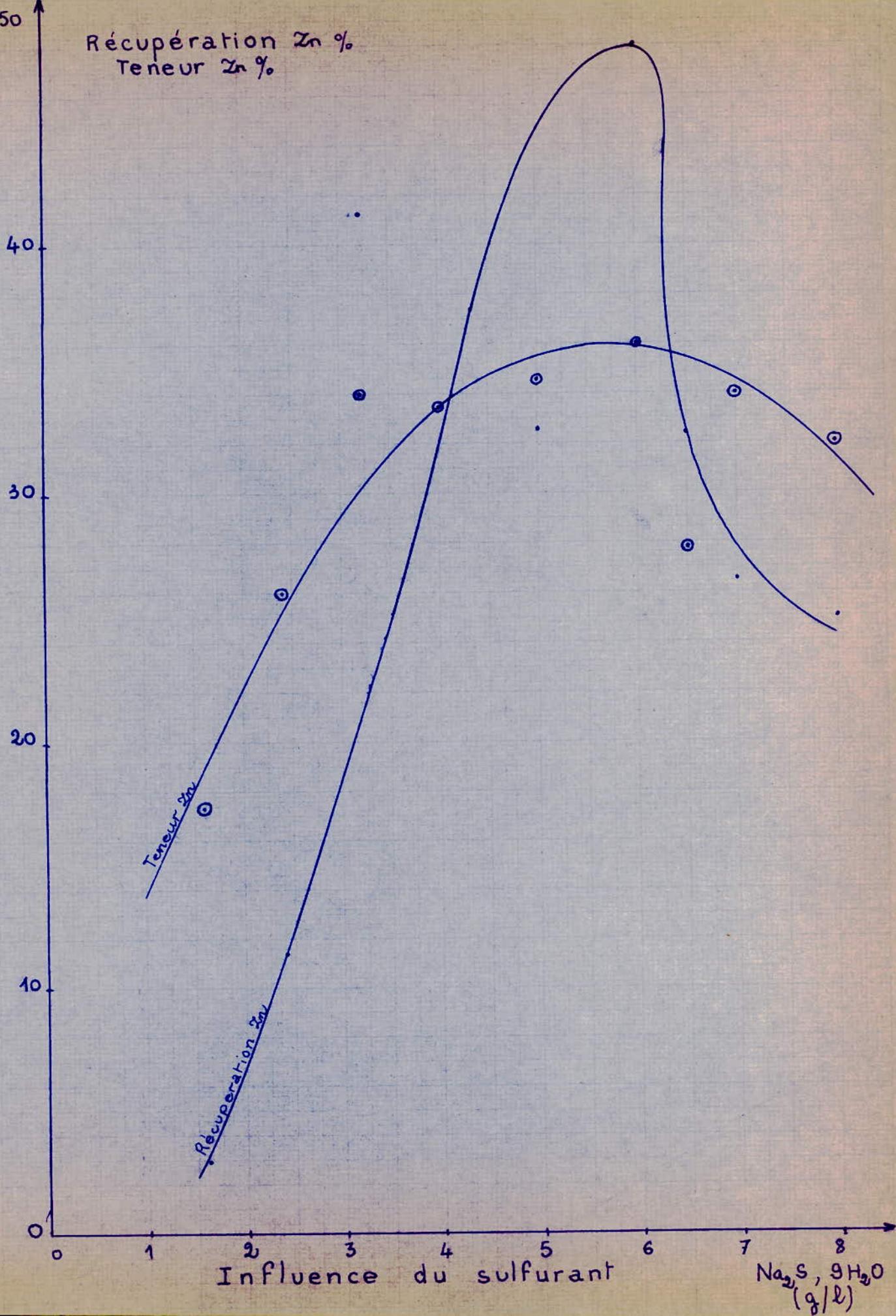
L'action du sulfurant est déterminante dans la flottation des minerais oxydés.

La concentration du silicate de sodium est de 4,5 kg/T , celle de l'amine 200 g/T.

Na ₂ S, 9 H ₂ O g/l	CONCENTRE Z			S T E R I L E		
	Rp %	Teneur Zn %	Récup. Zn %	Rp %	Teneur Zn %	Récup. Zn %
1,6	2	17,3	2,9	90	12,1	90,5
2,4	5,35	26	11,6	85,5	11,5	82
3,2	14,7	34	41,5	76	8,1	51,25
4	12	33,4	33,4	77,5	9,4	60,5
5	12	32,6	32,6	77,5	9,5	61,25
6	16	36	48	74,5	7,4	46
6,5	14	27,8	32,4	75,5	9,7	61
7	9,35	34	26,5	81,5	9,8	66,5
8	9,35	32	25	81,5	10,1	68,5

La récupération en zinc relativement importante (48 %) obtenue pour une consommation de 6 g/l de Na₂ S, 9 H₂ O montre l'importance du sulfurant dans la flottation des minerais oxydés de zinc.

Récupération Zn %
Teneur Zn %



La consommation est très élevée , beaucoup plus élevée que dans le cas de la cérusite. Ceci peut s'expliquer par le fait que le sulfure de zinc est beaucoup plus soluble que le sulfure de plomb. La formation du sulfure de zinc nécessite une certaine concentration des ions S^{--} dans la pulpe.

Pour tous les essais le p^H était supérieur à 10 , il est obtenu par le sulfure de sodium seul.

Malgré le deschlammage il reste probablement une grande proportion de limonite qui absorbe une quantité importante de sulfure.

Un excès de sulfure déprime le zinc. Ce qui pourrait expliquer la formation à la surface de la smithsonite et hydrozincite , du sulfure de zinc qui est déprimé par un excès de sulfure. (la blende est déprimée à partir d'une faible concentration de sulfure de sodium).

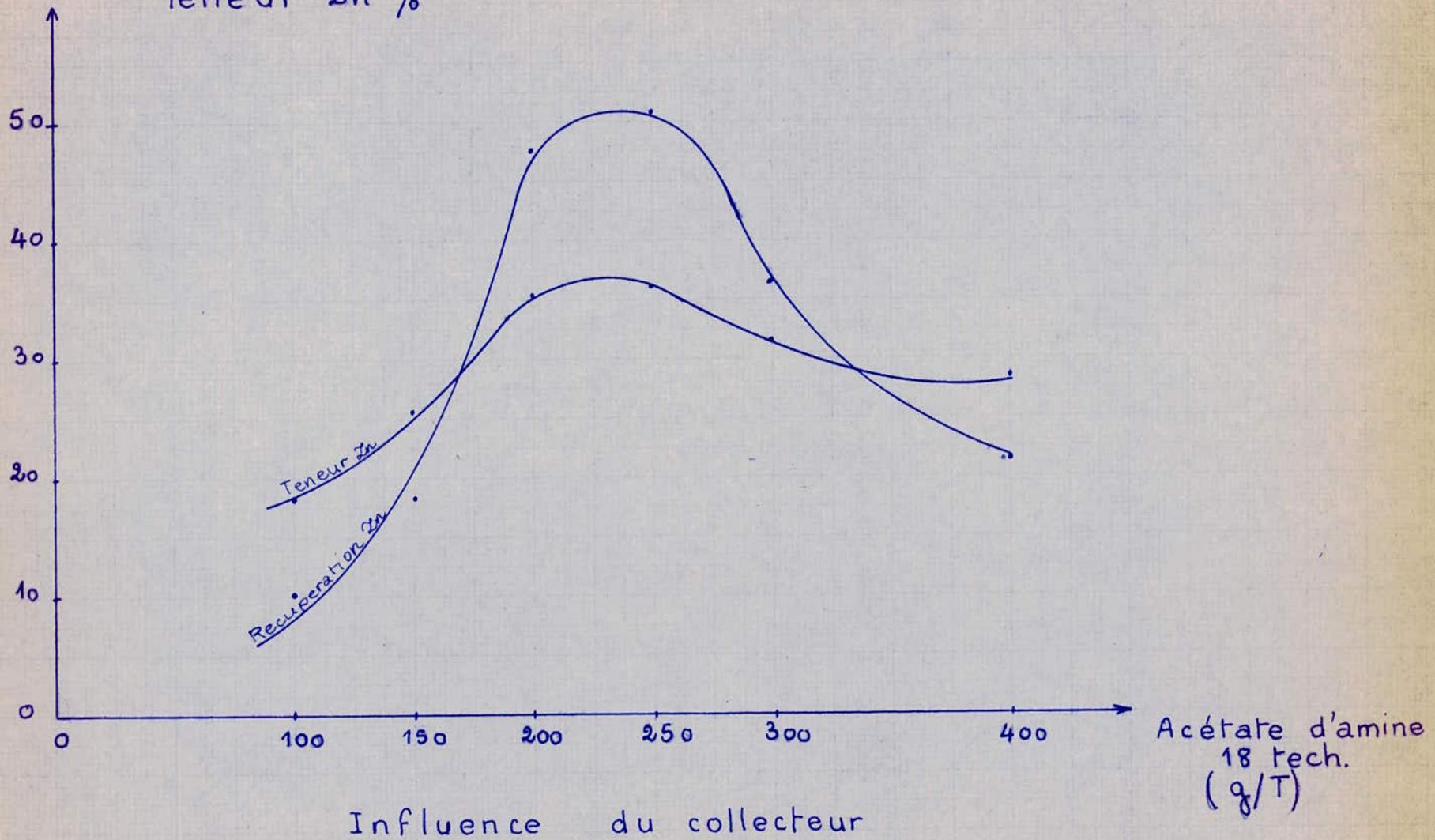
L'amine est probablement détruite par l'excès de l'alcalinité.

VI - INFLUENCE DU COLLECTEUR

AMINE g/l	CONCENTRE Zn			S T E R I L E		
	Rp %	Teneur Zn %	Récup. Zn %	Rp %	Teneur Zn %	Récup. Zn %
100	6,67	18,5	10,3	87	11,5	83
150	8,7	25,8	18,7	84,3	10,5	73,4
200	16	35,8	47,8	75	7,2	45
250	17	36,5	51,5	73,8	6,6	40,6
300	14	31,8	37	80,5	8,5	57
400	9	29	21,8	83	10,1	69,7

La récupération en zinc a sensiblement augmenté pour une consommation de 250 g/T d'amine , mais elle diminue pour une forte consommation.

Récupération Zn %
Teneur Zn %



VII - INFLUENCE DU TEMPS DE FLOTTATION

Temps de flottation(mm)	RENDEMENT POIDS %		TENEUR Zn %		Récupération Zn %	
	Tranche	Cumulé	Tranche	Cumulée	Tranche	Cumulée
2	8,9	8,9	40,5	40,5	30	30
5	5	13,9	36	39	15	45
7	1,7	15,6	26,8	37,5	3,8	48,8
9	1,3	16,9	23	36,5	2,5	51,3
12	0,9	17,8	6,8	34,6	0,5	51,8

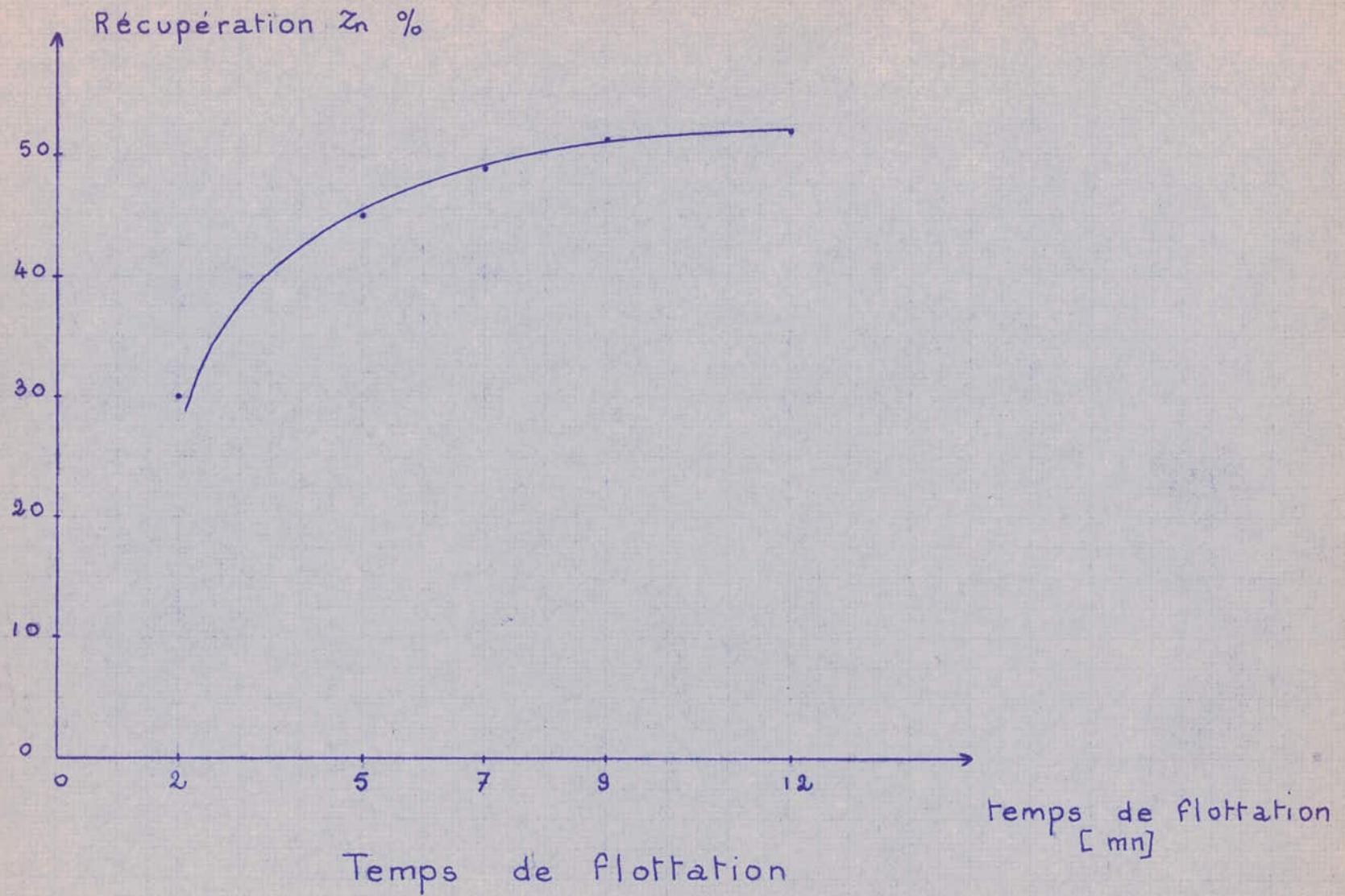
Au bout des deux premières minutes , la flottation avance très rapidement , la récupération est de 30 % et augmente jusqu'à 45 % pendant les trois minutes suivantes. La vitesse de la flottation diminue ensuite , ce qui vérifie la théorie de la cinétique de la flottation.

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x)$$

où a représente la concentration initiale et x la quantité flottée pendant le temps dt.

Au cours de la flottation il se produit un appauvrissement de la pulpe et la vitesse diminue.

Cet essai nous permettra de déterminer le schéma de traitement. Le temps optimum de flottation se situe aux environ de 7 mn.



VIII - CHOIX D'UN SCHEMA DE TRAITEMENT

Bien que l'étude ne soit pas entièrement terminée et la récupération encore faible , nous avons une idée assez précise sur la conduite de la flottation. Nous pouvons dès maintenant proposer un schéma de traitement sur la base de l'essai précédent.

Le concentré , obtenu pendant les cinq premières minutes (flottation ébaucheuse) a une teneur de 39 % en Zn et pourrait être considéré comme final , mais nous préférons utiliser un relavage afin de le purifier un peu plus. Le stérile du relavage sera recyclé avec la flottation ébaucheuse. La teneur ne peut être améliorée que de quelques points seulement par le relavage puisque la smithsonite pure contient 52 % de zinc. Au laboratoire le concentré fut obtenu après une seule flottation sans relavage ; la faible quantité de concentré ne pouvait permettre un relavage.

Au cours des cinq premières minutes (flottation ébaucheuse) la récupération a atteint 45 % ; elle augmente avec le temps jusqu'à 50 % , ce qui peut être obtenu en essai industriel par une flottation épaisseuse.

La teneur du stérile obtenu au laboratoire est élevée , on essaiera de la réduire en laverie par une ou deux autres flottations épaisseuses qui amélioreront le rendement . Le nombre d'opérations d'épuisement ainsi que le nombre de cellules dans chaque opération pourront être déterminés par l'essai semi-industriel.

Le concentré de la première flottation épaisseuse sera recyclé avec l'ébauchage , celui de la deuxième avec la première et celui de la troisième avec la deuxième flottation épaisseuse.

Le cyclonage doit être réalisé en deux ou trois étages afin de n'éliminer autant que possible que les - 10 μ ou - 5 μ qui gênent énormément le processus de la flottation. Les pertes en métal seront également réduites.

Malgré le relavage la teneur restera certainement inférieure aux termes marchandes. On pourrait encore améliorer les concentrés par calcination dans les fours Oxland. Les pertes au feu seront de l'ordre de 20 % et les teneurs augmenteront jusqu'à 50 - 55 %. Ces essais n'ont pu être réalisés au laboratoire.

Les problèmes d'investissements ne seront pas posés puisque la mine dispose de deux fours Oxland d'une capacité de 30 t/j chacun et de trois fours à cuve d'une capacité de 7 t/j chacun.

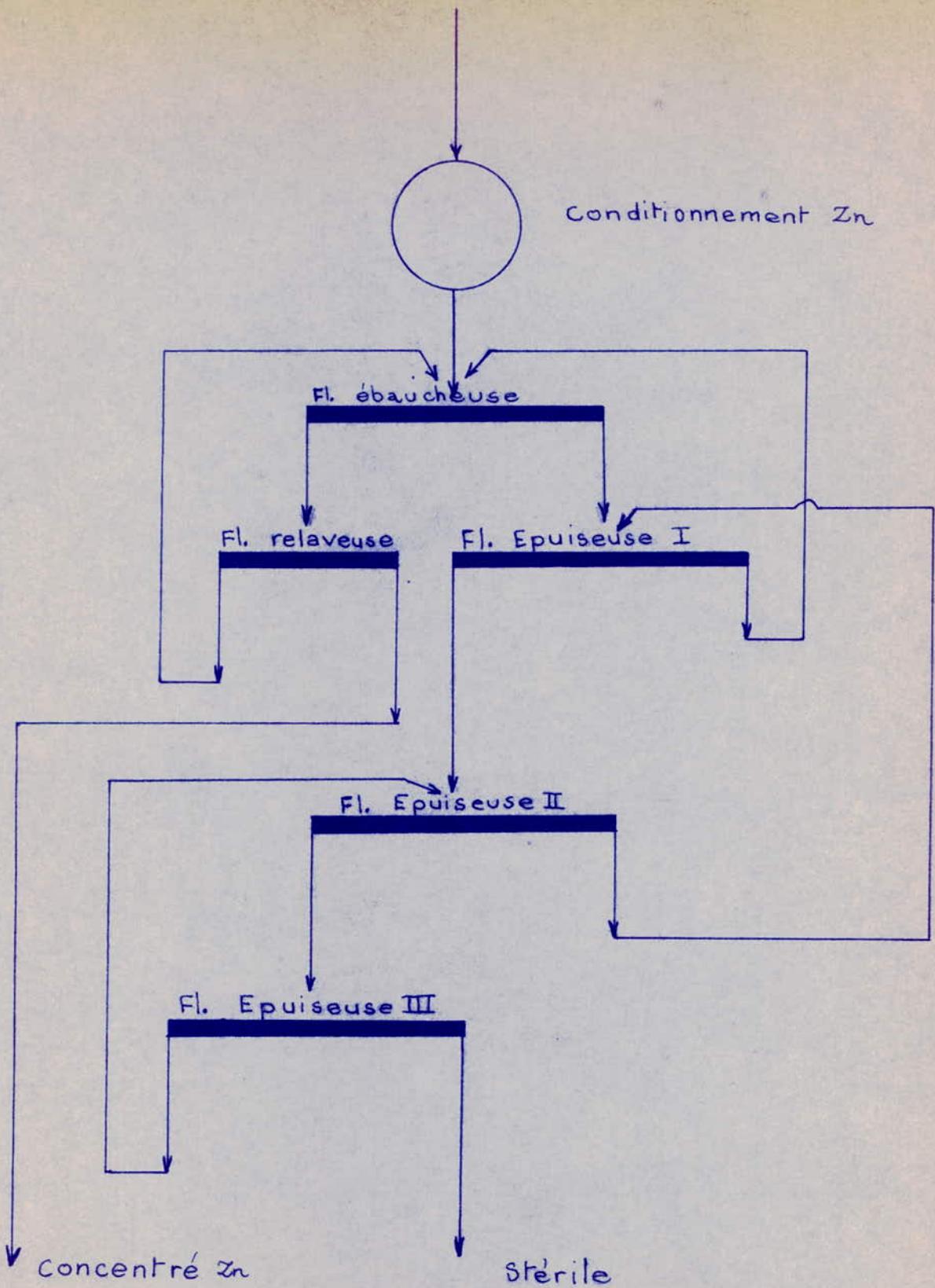
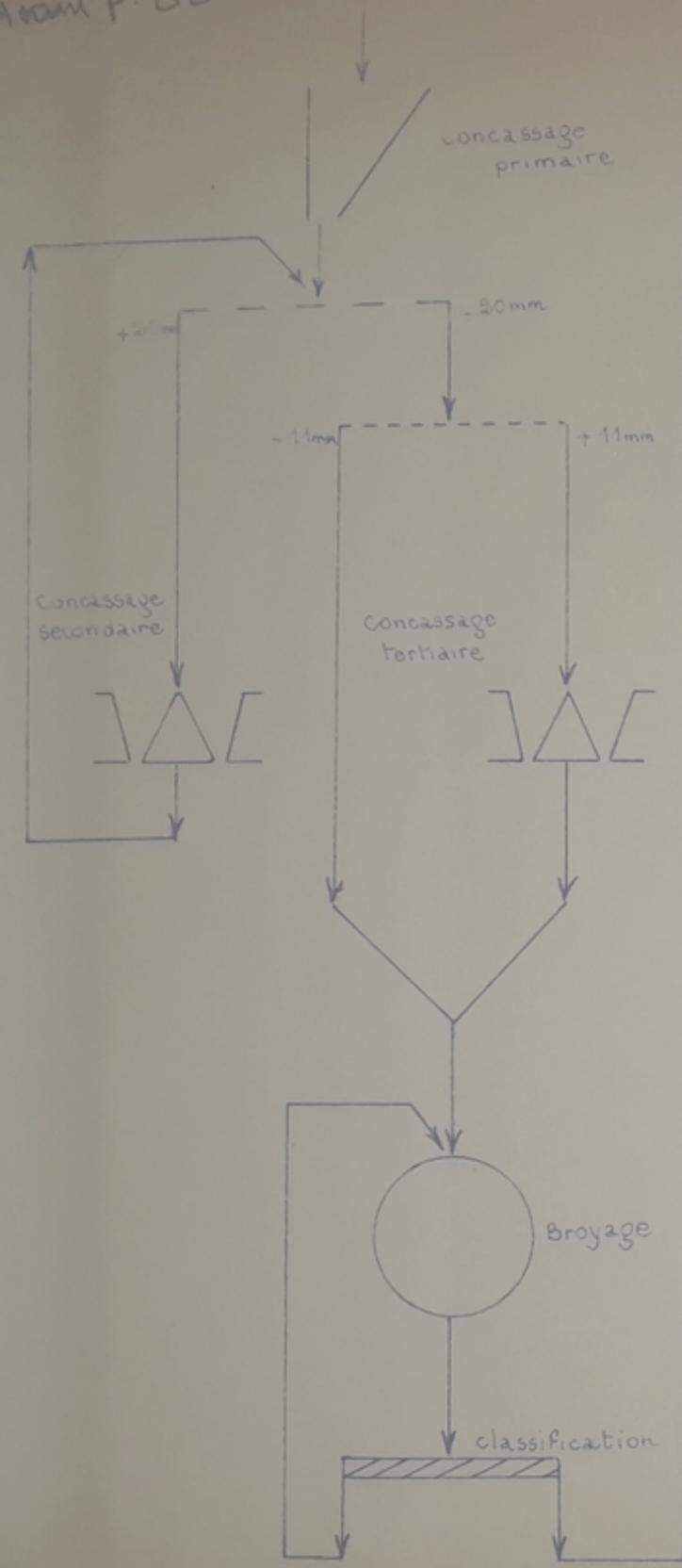


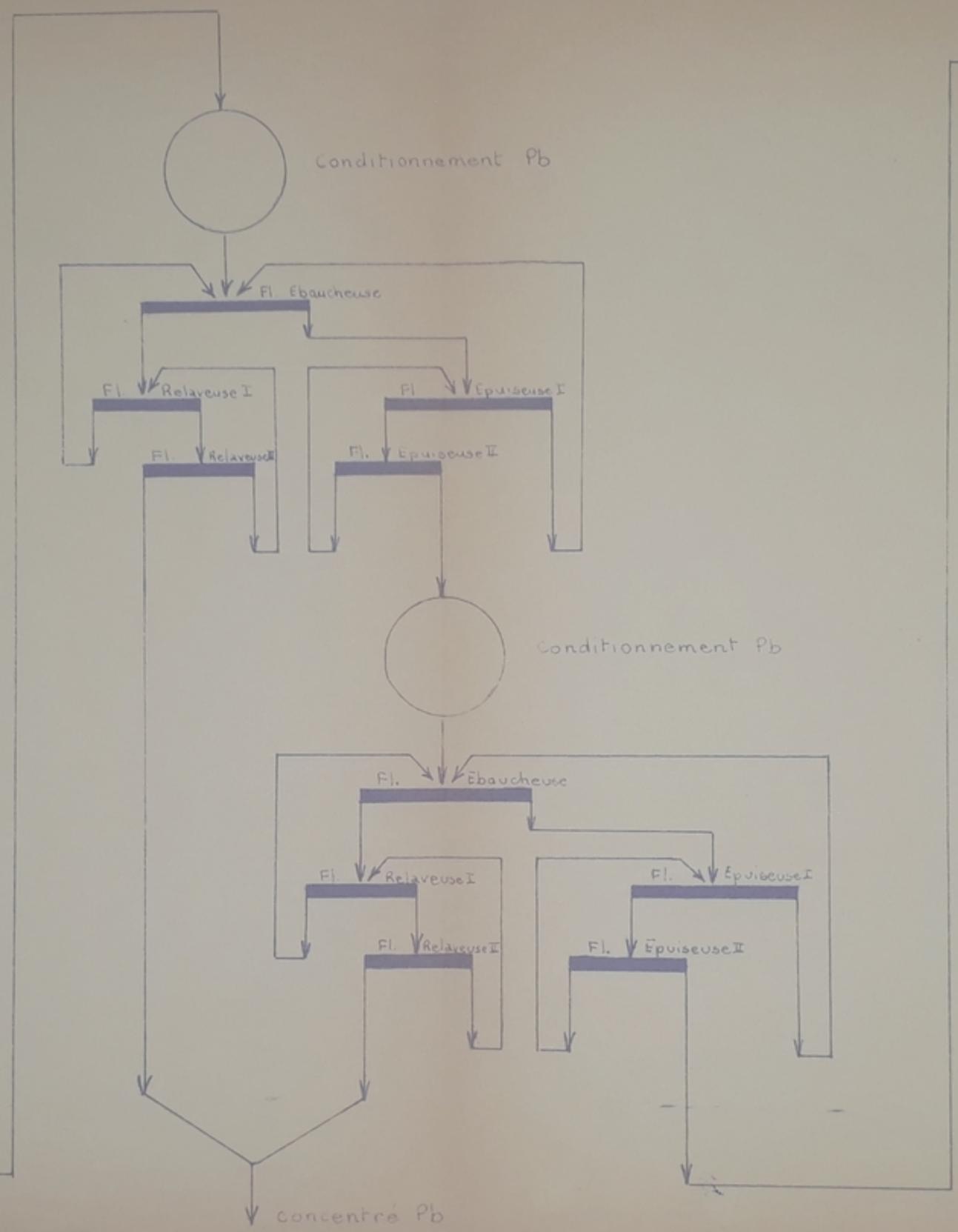
Schéma technologique
du circuit Zn

PL00571
Avant p. 68

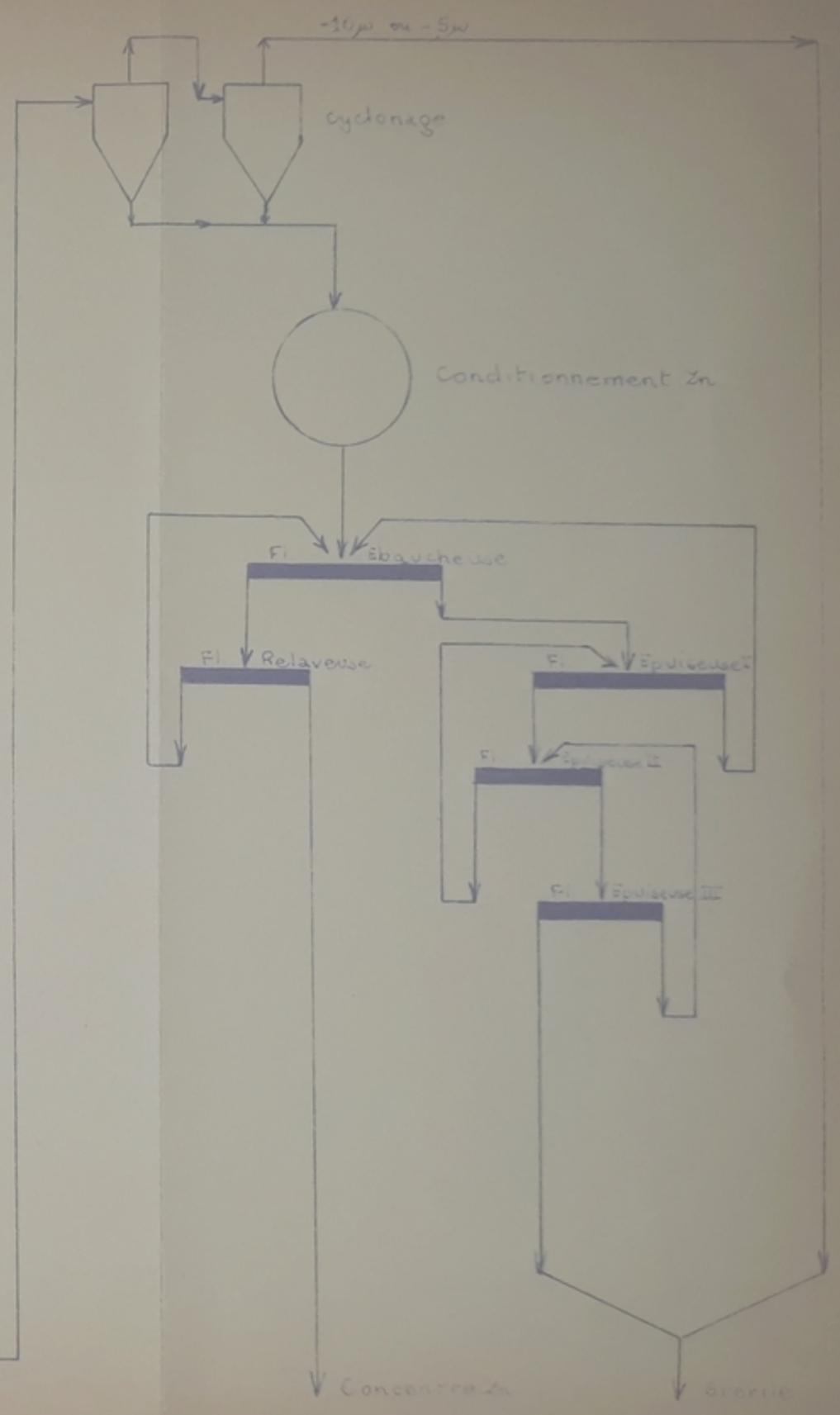
SCHEMA GENERAL DE TRAITEMENT DES OXYDES



Fragmentation



circuit Plomb



circuit Zinc

- CONCLUSION GENERALE -

RESULTATS

Les essais effectués sont en nombre insuffisant pour qu'on puisse tirer une conclusion nette sur le traitement des calamines de l'Ouarsenis. Les résultats obtenus sont encore faibles (récupération Zn 51,8 %, teneur Zn 34,6 %) et les pertes en métal dans le cyclonage très importantes (25 %).

Les rendements ont été calculés en supposant constante la surverse de l'hydrocyclone (25 % du tout-venant) ainsi que la teneur de la sous-verse (12 %). Les risques d'erreurs sont très importants étant donné qu'il est impossible d'effectuer des essais sur des échantillons de poids et teneurs constants. La teneur varie ainsi que le poids de la surverse de l'hydrocyclone.

$$R_p = \frac{C}{F \times 0,75} \cdot 100$$

Rp = rendement poids

C = poids du concentré

C = teneur du concentré

$$R_m = \frac{R_p \cdot C}{12}$$

Rm = rendement metal

F = poids du tout-venant (1 kg)

Donc les résultats doivent être considérés en ayant bien en vue ce qui a été dit ci-dessus.

Cette étude nous a permis de trouver un procédé de traitement. Il serait souhaitable qu'elle soit approfondie afin d'améliorer les résultats obtenus. Elle pourrait être dirigée vers les essais suivants :

- Agents déprimants de la gangue
- types d'amines
- solvants des amines
- Dispersants : carboxylméthylcellulose , amidon ...

.../...

- Interactions des différents réactifs
- Diminution de la consommation de réactifs
 - Dilution de la pulpe.
 - pH obtenu autrement que par Na_2S

La continuation de cette étude permettra certainement dans un avenir proche le traitement industriel des calamines de l'Ouarsenis.

PROBLEME DES FINES

Les pertes au deschlammage peuvent être diminuées par un cyclonage efficace mais resteront quand même très élevées (minerai tendre , présence d'hydrozincite friable). Actuellement la production annuelle des oxydés est de 40.000 T , le deschlammage entrainerait une perte de 1200 t/an de métal contenu si l'efficacité du cyclonage n'est pas améliorée , , ce qui est important. On pourrait alors envisager la récupération des schlamms par lixiviation , mais le procédé reviendrait probablement trop cher pour pouvoir être appliqué.

PRIX DE REVIENT

Les consommations de réactifs obtenues au laboratoire sont importantes :

Na_2S	15 kg/T
Na_2SiO_3	4,5 kg/T
Amine	250 g/T
Huile de pin	
Pétrole	

Mais les investissements seront pratiquement nuls. L'usine de traitement fonctionne avec toutes les installations de concassage et broyage. Il existe un nombre de cellules suffisants pour le circuit Zn , ainsi qu'un hydrocyclone.

Les plus fortes dépenses se situeront au niveau de la consommation de réactifs et de l'énergie à cause du broyage très fin nécessaire pour la flottation des calamines.

Il est préférable surtout en essai semi-industriel de ne plus considérer la récupération en fonction de la consommation de réactifs mais en fonction du prix de revient. Ce qui permettra de voir jusqu'à quel point peut-on augmenter la récupération en restant dans les limites économiques acceptables.

En résumé , nous pouvons dire que la flottation des calamines est possible malgré toutes les difficultés qu'il faut surmonter comme par exemple les effets nocifs des schlamms et de l'argile. Ceci montre que l'on doit accorder une attention particulière à l'étude du pré-traitement. Jusqu'à présent encore les minerais oxydés posent beaucoup de problèmes et sont l'objet de recherches dans plusieurs pays.

A N N E X E
ANALYSES CHIMIQUES

ZINC : COMPLEXOMETRIE

MODE OPERATOIRE

Peser 0,5 g de tout-venant ou concentré , mettre dans des bécjers de 100 ml , ajouter 15 ml Hcl concentré et chauffer 10 mn.

Ajouter 5 ml HN O₃ , évaporer à sel humide et laisser refroidir.

Ajouter 1 à 2 g de mélange (NH₄)₂ SO₄ + NH₄ cl , puis 10 ml NH₄ OH + 2 ml H₂ O₂.

Chauffer 5 mn , laisser refroidir.

Ajouter 8 ml NH₄ OH + 80 ml H₂ O chaude

Filtrer à chaud dans des ballons , laver les bécjers et les filtres avec H₂ O chaude + NH₄ OH pour faire entièrement précipiter le fer.

Evaporer l'ammoniac par chauffage sur bain de sable.

TITRAGE

Ajouter dans le ballon

un peu de Na F (pour complexer Cu et Fe)

Na₂ S₂ O₅

Tampon PH = 5,5

Indicateur Myléno Orange à 0,5 %

Filtrer à l'EDTA

Virage du violet au jaune.

PLOMB : COMPLEXOMETRIE

MODE OPERATOIRE

Peser 0,5 g de concentré ou tout-venant , mettre dans un bécjher 250 cc.

Ajouter 10 ml Hcl concentré chauffer

5 ml HN O₃ concentré et évaporer à sel humide laisser refroidir.

Ajouter , 10 ml de mélange oxydant (3 parts NH_3 concentré ,
2 parts H_2SO_4 concentré).

Evaporer à vapeurs blanches - Refroidir - Ajouter 100 ml H_2O ,
5 ml H_2SO_4 1 : 1 et bouillir sous verre de montre une 1/2 h
pour dissoudre le sel. Laisser reposer environ 2 h pour
précipiter PbSO_4 .

Filtrer. Laver avec H_2SO_4 2 % , ensuite avec H_2O . Faire
descendre le précipité dans le même béccher d'abord avec H_2O
chaude , ensuite avec une solution chaude d'acétate d'ammonium
 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 5 % et de nouveau avec H_2O chaude.

Ajouter 20 ml de solution à 20 % de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Faire
bouillir sous verre de montre à feu doux pendant 1/2 h pour
dissoudre PbSO_4 . Laisser refroidir. Tirer avec l'EDTA 0,1 N
en présence de Xylénol orange.

Virage du violet au jaune.

