

Quelques considérations sur les paramètres intervenant dans la flottation des minerais complexes plomb - zinc - cuivre - pyrite et sur les formules des réactifs utilisés

Victor FORMANEK *

RESUME

La valorisation des minerais sulfurés polymétalliques continue à poser des problèmes plus ou moins faciles à résoudre, car on ne dispose pas de règles générales permettant d'appliquer tel ou tel procédé standard de flottation. Un grand empirisme continue à régner dans ce domaine. La présente communication a pour modeste objectif de regrouper quelques observations faites au cours d'études de différents types de minerais complexes.

La valorisation des minerais complexes par le procédé de flottation est naturellement étroitement dépendante de la minéralogie du minerai et en particulier :

- des conditions de métamorphismes subis par le minerai (recristallisation),
- de la nature et des proportions relatives, en tenant compte, des minéraux présents,
- de la broyabilité des minéraux (fines primaires et secondaires),
- des caractères physico-chimiques des surfaces (oxydabilité),
- des sels solubles.

Les résultats de la flottation sont aussi fortement liés aux paramètres inhérents aux conditions de préparation de la pulpe, c'est-à-dire :

- à un schéma de broyage, qui doit s'efforcer de :
 - limiter la formation des schlamms colloïdaux,
 - produire des granulométries resserrées,
 - éviter les phénomènes d'amorphisation ;
- à un conditionnement approprié pour réduire les phénomènes de slime coating.

SAMENVATTING

De valorisatie van zwavelhoudende polymetaalertsen stelt nog steeds min of meer gemakkelijk op te lossen problemen omdat men niet beschikt over algemene regels om deze of gene standaardflotatie-methode te kunnen toepassen. Op dit gebied heerst er nog steeds een groot empirisme. Deze mededeling heeft tot bescheiden doel enkele waarnemingen te hergroeperen welke tijdens studies van verschillende types van complexe ertsen werden gemaakt.

De valorisatie van complexe ertsen door flotatie is natuurlijk nauw afhankelijk van de mineralogische samenstelling van het erts en in het bijzonder van :

- het metamorfisme dat het erts heeft ondergaan (herkristallisatie)
- de aard en de relatieve gehalteverhoudingen van de aanwezige mineralen
- de maalbaarheid van de mineralen (primaire en secundaire fijnmineralen)
- de fysisch-chemische eigenschappen van de oppervlakken (oxydeerbaarheid)
- de oplosbare zouten.

De resultaten van de flotatie zullen ook sterk verbonden zijn met de parameters die inherent zijn aan de pulpbereiding, d.w.z. :

- een maalschema dat moet trachten :
 - de vorming van colloïdaal slijk te beperken
 - enger korrelgrootteverdelingen te bekomen
 - amorfisatieverschijnselen te vermijden
- een geschikte conditionering om de « slime coating »-verschijnselen te beperken.

* Conseiller technique de Minemet Recherche, avenue Einstein, 1 F-78190 Trappes.

Enfin, la formule de réactifs, qui doit tenir compte des contraintes imposées par le type de minéral et la dimension de cristallisation des sulfures des métaux non-ferreux et de la pyrite associée, comporte des caractéristiques propres aux minerais complexes, notamment en ce qui concerne :

- les pH en cours de traitement,
- les réactifs déprimants,
- les conditions d'utilisation des collecteurs (importance de la phase de désorption sélective).

Une meilleure connaissance des processus physico-chimiques pourrait nous faire progresser vers davantage de sélectivité, de rentabilité, et vers le traitement par flottation différentielle directe de minerais complexes très finement disséminés.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verwertung von zusammengesetztem Schwefelerz stellt immer noch Fragen, die mehr oder weniger leicht zu lösen sind; denn es sind bisher keine Richtlinien ausgearbeitet worden, wonach dieses oder jenes Schwimmaufbereitungsverfahren infrage kommt. Auf diesem Gebiet herrscht weiterhin die größte Empirie. Mit vorliegender Arbeit hat man sich zur bescheidenen Aufgabe gestellt, einige Beobachtungen zusammenzustellen, die bei der Untersuchung verschiedener Sorten von zusammengesetztem Erz gemacht wurden.

Die Verwertung der zusammengesetzten Erze durch das Schwimmaufbereitungsverfahren ist selbstverständlich von der Mineralogie des Erzes stark abhängig und insbesondere

- von den Bedingungen der durch das Erz erfahrenen Metamorphosen (Rekristallisierung)
- von der Art bzw. von den relativen Mengenverhältnissen (Gehalt) der vorhandenen Mineralien
- von der Mahlbarkeit der Mineralien (Feinerz grob- und nachzerkleinert),
- von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Oberflächen (Oxydierbarkeit)
- von den löslichen Salzen.

Die Ergebnisse der Schwimmaufbereitung stehen ebenfalls in enger Beziehung zu den Parametern, die von den Aufbereitungsbedingungen der Flotationstrübe mitbestimmt werden, d.h.

- von einem Mahlschema mit folgender Zielsetzung:
 - die Bildung von Kolloidalschlamm begrenzen
 - eine enge Körnung herstellen
 - Amorphisierungserscheinungen vermeiden
- von einer geeigneten Behandlung zur Eindämmung der Slime coating Erscheinungen.

Ten slotte omvat de reagentsiaformule, die rekening moet houden met de verplichtingen opgelegd door het ertstype en de kristallisatieomvang van de sulfiden van de non ferro metalen en van het samengemengd pyriet, kenmerken die eigen zijn aan de complexe ertsen, onder meer betreffende :

- de pH tijdens de behandeling
- de neerdrukreagentsia
- de gebruiksvoorwaarden voor de collectoren (belang van de selectieve desorptiefase).

Een betere kennis van de fysisch-chemische processen zou ons kunnen brengen tot meer selectiviteit en rendabiliteit, en ook tot de behandeling door rechtstreekse differentiële flotatie van zeer fijn verspreide complexe ertsen.

SUMMARY

The beneficiation of polymetallic sulphur-containing ores continue to raise a number of problems which are more or less easy to resolve, since there are no general rules which allow of applying a given standard flotation process. The field is dominated by a highly empirical approach. The aim of this paper is simply to set out a few observations made during studies of various types of complex ore.

The beneficiation of complex ores by flotation naturally depends very much on the mineralogical features of the ore in question, especially :

- the metamorphism conditions to which the ore was subjected (recrystallisation),
- the nature and relative proportions of the minerals contained therein,
- the degree of grindability of the minerals (primary and secondary fines)
- the physico-chemical surface characteristics (oxidation potential)
- the soluble salts.

The flotation efficiency is also markedly governed by the variables inherent in the pulp preparation conditions, i.e.

- a grinding flow-sheet which must :
 - reduce the formation of colloidal slurries
 - produce tight size consists
 - avoid any amorphisation effects
- provide appropriate conditioning to reduce slime coating.

Die Reagenzienformel, die die von der Erzsorte und von dem Kristallisationsausmaß der Nichteisenmetallsulfide bzw. des verbundenen Pyrits auferlegte Belastung schließlich zu berücksichtigen hat, beinhaltet Eigenschaften, die ebenfalls bei den zusammengesetzten Erzen zu finden sind, u.a. was folgendes anbetrifft :

- pH-Wert während der Behandlung
- Drücker
- Einsatzbedingungen der Sammler (Bedeutung der selektiven Desorptionsphase).

Selektivität und Wirtschaftlichkeit könnten durch eine bessere Kenntnis der chemisch-physikalischen Prozesse wesentlich erhöht werden, ebenso die Behandlung durch unmittelbare Differentialflotation der sehr fein verstreuten zusammengesetzten Feinerze.

Lastly, the formula for the reagents, which has to allow for the constraints imposed by the type of ore and the crystallization dimensions of the non-ferrous metal sulphides and the associated pyrites, must possess characteristics appropriate to the complex ores, especially in respect of :

- the pH during the treatment
- the depressants
- the conditions in which the collectors are used (importance of the selective desorption phase).

A better knowledge of the physical / chemical processes involved could enable us to attain improvements in selectivity and in the economics of the process, and to progress towards direct differential flotation of very finely-disseminated complex ores.

1. INTRODUCTION

Les minerais sulfurés complexes, amas pyriteux et minerais polymétalliques, bien qu'ils constituent d'importantes réserves en cuivre, zinc et plomb, ne sont encore que peu ou pas exploités en raison des difficultés que présente leur traitement.

Ces difficultés résultent le plus souvent du fait que les minerais pyriteux d'origine volcano-sédimentaire contiennent des sulfures fins de plomb, de zinc et de cuivre disséminés qui, ayant été placés dans un environnement de métamorphisme très faible, n'ont pas été recristallisés. Les minéraux utiles sont alors très finement dispersés dans la gangue pyriteuse. La fine granulométrie des minéraux utiles pose des problèmes tant au niveau de la libération par le broyage, qu'au niveau de la séparation sélective par flottation.

Lorsqu'on sait combien de facteurs interviennent dans la technique de flottation différentielle des seuls minerais plomb-zinc et lorsqu'on se souvient de la tentative de classification de ces minerais présentée par le Professeur Rey au Congrès International de Stockholm en 1957^{1 et 2}, on mesure la complexité des techniques de séparation des minerais cuivre-plomb-zinc-pyrite finement disséminés quand les teneurs sont suffisantes pour justifier une concentration séparée de chacun de ces éléments.

L'objectif de cette communication est d'essayer de montrer, à travers l'expérience acquise lors de l'étude d'un grand nombre de minerais, quels sont les facteurs communs à ces minerais malgré leurs différences de réactivité.

2. FACTEURS GEOLOGIQUES ET MINERALOGIQUES

Les amas sulfurés massifs sont très répandus dans le monde. Tous ces gisements présentent en commun

des origines volcaniques, mais avec des formations encaissantes variables selon la région. La pyrite peut constituer la gangue presque unique avec des prédominances en plomb, zinc ou cuivre selon les zones ; ce sont par exemples les gisements plombo-zincifères de Rammelsberg, de Meggen... les gisements cuivre, plomb, zinc, de New Brunswick, Boliden, Garpenberg, Huelva... etc...

A côté de la pyrite prédominante il peut y avoir des minéraux tels que la pyrrhotine, la marcassite, le mispickel, l'énargite, la tétraédrite, etc... pour venir compliquer le traitement.

Dans d'autres gisements, la pyrite n'est plus le seul élément de la gangue et des minéraux tels que le quartz, la muscovite, les chlorites, les calcaires, dolomie, barytine, sidérose peuvent être plus ou moins abondants ; c'est le cas de gisements australiens, irlandais, africains.

Le schéma de traitement et la formule de réactifs seront, comme on le verra plus loin, directement dépendants de la nature de la gangue.

L'autre facteur principal à considérer est la dimension des cristallisations des sulfures de métaux non-ferreux et de la gangue associée. Certains faciès sont plus ou moins bien recristallisés ; aussi dans un même gisement, on peut trouver des dimensions de cristaux et d'associations entre les sulfures et la pyrite de finesse variable allant jusqu'à la texture colloïdale au point qu'aucune séparation physique des constituants ne devient possible.

Les gisements de minerais complexes d'Espagne et du Portugal ont des sulfures à degré de dissémination élevé et généralement 80 % des sulfures de cuivre, de plomb et de zinc ont une dimension inférieure à 20 microns.

Il est courant de constater que différents échantillons d'une même espèce minéralogique, macroscopiquement identiques, répondent différemment aux

opérations de broyage et de flottation. L'expérience a montré que les facteurs minéralogiques sont insuffisamment pris en considération. Ainsi, la pyrite peut dans un même gisement présenter différents modes de textures colloïdales qui ont pour conséquence des degrés de broyabilité ou d'oxydation très variables conduisant à la formation des schlamms colloïdaux ou de sels solubles.

De même la présence en faible quantité, à l'état de traces, d'argent, d'antimoine, de bismuth, d'arsenic, constitue un facteur minéralogique à intégrer dans le choix des conditions minéralurgiques de traitement.

En raison de l'importance des paramètres texturaux du minerai et de la variabilité des propriétés des minéraux d'un gisement à l'autre et au sein d'un même gisement, il est recommandé, dans le cadre des recherches de traitement des minerais complexes, d'associer les compétences d'un géologue, d'un métallogéniste, d'un minéralogiste et d'un minéralurgiste.

Un exemple intéressant d'une telle association de moyens pour mieux cerner les facteurs géologiques et minéralogiques a été décrit par G. Ranchin aux Journées de l'Industrie Minérale de Toulouse en octobre 1975³.

3. CONDITIONS DE BROYAGE DES MINERAIS COMPLEXES

Dans tout schéma de traitement par flottation, il est nécessaire de broyer le minerai pour individualiser les minéraux à séparer. Dans le traitement par flottation différentielle qui est pratiqué sur un certain nombre de minerais complexes finement disséminés, les dimensions de broyage ne descendent guère au dessous de 40 microns. Lorsque la texture exige des broyages très fins à 20 ou 10 microns, que l'on ne sait pas encore réaliser industriellement dans des conditions techniques et économiques tout à fait satisfaisantes, certains facteurs prennent une importance très grande comme la distribution granulométrique des phases, la réactivité des surfaces créées.

31. Distribution granulométrique du minerai broyé

Par le procédé de flottation il est possible, dans des conditions idéales, d'effectuer des séparations entre les sulfures de plomb, de cuivre, et de zinc jusqu'à des dimensions voisines du micron⁴.

Les difficultés vont croissant avec les gangues suivantes : quartz, barytine, sidérose, dolomie, calcite, montmorillonite, chlorite, pyrite, schistes bitumineux.

Chaque fois que cela est possible, il y a avantage à éliminer avant toute opération d'enrichissement les schlamms primaires, notamment lorsqu'il s'agit d'argiles, de chlorite, de schistes bitumineux.

Mais lorsque le minerai contient une gangue, elle-même très finement cristallisée voire à l'état de gels, la moindre opération de débouillage, criblage, broyage peut produire des fines secondaires allant jusqu'à la dimension colloïdale (inférieure à 0,1 μ) qui sont particulièrement perturbatrices dans les procédés de flottation.

En présence de gangue basique ou pyriteuse (et particulièrement pour les pyrites à texture colloïdale), il importe d'étudier avec soin le circuit de broyage pour produire le minimum d'ultrafins par des phénomènes d'attrition ou de surbroyage.

Il faut s'efforcer d'avoir des courbes de distribution granulométriques à pente élevée et ce, particulièrement pour les minéraux de la gangue.

Lorsque les différences de dureté et de densité des minéraux le permettent, il y a toujours avantage à avoir une dimension de broyage plus grossière pour les minéraux de la gangue que pour les minéraux sulfurés de plomb, zinc et cuivre ; ceci suppose qu'on réussisse à broyer préférentiellement les minéraux du plomb, du zinc et du cuivre, qu'ils soient libres ou associés à la gangue⁵. Pour essayer d'y parvenir, dans l'état actuel de la technologie on est conduit à des broyages à faible taux de réduction, donc très étagés, à des circuits à faible charge circulante et à l'emploi préférentiel de classificateurs du type cyclone⁶ ; enfin toujours pour éviter les surbroyages, les schémas comportent le plus souvent une section de traitement et de rebroyage de mixtes. En résumé, les schémas de broyage utilisés pour libérer les minéraux de valeur contenus dans les minerais complexes sont généralement compliqués et des contrôles très poussés de la quantité et de la qualité des ultrafins générés à ce stade sont nécessaires. Une augmentation de quelques points dans le pourcentage de moins 1 micron entraîne, non seulement une baisse de récupération, mais une forte perte de la sélectivité plomb-zinc pour un minerai à gangue pyriteuse.

32. Réactivité des surfaces créées

De nombreux auteurs ont déjà montré que le broyage des particules poussé à une faible dimension modifiait souvent radicalement les propriétés physiques des surfaces nouvellement créées. La différence de réactivité entre l'état originel et l'état provoqué par le broyage, — par amorphisation ou oxydation —, est donc un facteur à prendre en considération. L'agrégat cristallin que constitue le minerai subit une désorganisation variable selon le minéral et sa tex-

ture. Des microcristaux libérés par le broyage seront très réactifs, tandis qu'inversement d'autres surfaces de minéraux verront leur niveau énergétique homogénéisé vers le niveau le plus bas.

En d'autres termes, certaines pyrites à structures microcristallines verront leur réactivité accrue, c'est-à-dire qu'elles s'oxyderont plus rapidement ou bien absorberont davantage les collecteurs, tandis que la galène deviendra plus paresseuse à la flottation. Un autre exemple de l'influence de broyage sur les propriétés superficielles des solides et sur la collection a été présenté aux Journées de l'Industrie Minérale de 1975 par J.M. Cases et ses collaborateurs⁷.

Indépendamment de la modification des niveaux d'énergie, un broyage très poussé, en augmentant considérablement la valeur de la surface spécifique du minéral broyé, peut accroître sa solubilité : des micro-particules de calcite, d'anglésite, de malachite etc... se dissolvent et viennent augmenter la quantité de sels solubles.

Ces sels solubles et ces ultra-fins de gangue sont plus gênants pour la sélectivité de la flottation avec une gangue basique qu'avec une gangue acide, comme l'avaient montré Rey et Formanek en 1960 au Congrès de Londres⁸.

Un autre phénomène prend également plus d'importance dans les broyages fins, c'est le « slime coating ». Certaines fines particules se fixent aux particules plus grossières, probablement surtout par des forces d'origine chimique dans le cas de produits broyés. La calcite, l'hématite par exemple sont fréquemment responsables de la médiocrité de certains résultats de flottation différentielle plomb-zinc-cuivre.

Les connaissances sur les modifications apportées à la structure de l'interface par le broyage sont malheureusement encore trop fragmentaires pour disposer de moyens d'optimiser la réactivité des surfaces en fonction des minéraux présents et de la dimension de broyage choisie.

La vitesse de dissolution des composés, l'amorphisation et l'oxydation des surfaces sont sans doute liées à l'énergie dissipée lors du broyage sous forme de calories, au temps de séjour dans cette section, aux phénomènes d'attrition. Les efforts de recherche devront donc être orientés vers le perfectionnement des appareils de broyages et rebroyages et à la mise en place d'une méthodologie permettant de caractériser à l'échelle des grains élémentaires l'état de la surface au cours du traitement.

Là encore, il faut souligner qu'un meilleur contrôle des processus physico-chimiques qui se passent au cours de la préparation du minerai est étroitement lié à la maîtrise des études de la caractérisation, de la morphologie et de la structure cristalline des particules minérales.

4. CHOIX DU SCHEMA DE FLOTTATION

Il est évident que l'origine géologique, la nature et la texture des minéraux présents dans les minerais sulfurés complexes ont un rôle déterminant dans le choix du schéma de traitement. Il faut rechercher pour chaque cas, en fonction des caractéristiques minéralogiques et pétrographiques du minerai, la solution la plus favorable.

Les schémas de flottation différentielle directe du cuivre, du plomb et du zinc, relativement peu utilisés, s'appliquent de préférence :

- Aux minerais dont les sulfures sont convenablement recristallisés ayant une gangue de pyrite massive ou une gangue quartzreuse et ne présentant aucune trace de minéraux oxydés. Les minéraux de valeur doivent pouvoir être libérés suffisamment au broyage. La qualité des résultats varie avec la finesse de broyage nécessaire, avec la vitesse d'oxydation de la pyrite, et avec les différences de réactivité des minerais sulfurés.

La chalcopryrite, qui est généralement le minéral résistant le mieux à l'oxydation au cours du broyage, est alors généralement flottée la première.

Exceptionnellement lorsque la galène est fine et de flottabilité naturelle élevée, elle est flottée la première (c'est le cas de certains minerais de Tsumeb).

Le schéma de flottation semi-différentielle, c'est-à-dire comportant une flottation globale cuivre-plomb suivie d'une flottation zinc, est le plus souvent employé. Il s'applique notamment pour des minerais pas trop finement disséminés à gangue pyriteuse, quartzreuse ou calcaire, et à condition que la blende ne soit pas naturellement activée ; les minerais ne doivent pas contenir des minéraux oxydés de plomb ou de cuivre. Le concentré global cuivre-plomb est ensuite différencié en déprimant, soit les minéraux du cuivre, soit les minéraux du plomb selon la valeur du rapport des teneurs plomb-cuivre et suivant la réactivité des minéraux présents.

Le schéma de flottation globale suivi de différenciation est surtout appliqué aux minerais sulfurés complexes à gangue pyriteuse très oxydable ou à gangue calcaire, et à ceux contenant des minéraux oxydés.

5. FORMULES DES REACTIFS UTILISES

5.1. pH

Le choix du pH dépend en premier lieu de la nature de la gangue. La chaux et les pH alcalins restent les plus largement employés, même lorsque la gangue est calcaire. La valeur du pH doit être très soigneuse-

ment déterminée pour chaque type de minerai et les réglages sont souvent très pointus (fourchette de 0,5 pH).

Cette condition est quelquefois difficile à maintenir lorsque le minerai libère des sels solubles.

Les minerais à gangue essentiellement pyriteuse demandent presque toujours des pH très élevés dans les circuits cuivre et dans les circuits zinc de la flottation différentielle directe. Les pH doivent être supérieurs à 10,8. A un pH plus bas, la pyrite est insuffisamment déprimée, surtout lorsqu'elle est très finement broyée. Par contre, si le pH est trop élevé, les mousses deviennent plus abondantes et plus liquides et la sélectivité est moins bonne car la galène et la blende sont alors réactivées. Cette importance du pH est confirmée par les installations très complètes de contrôle et de régulation de pH installées dans les laveries qui traitent les minerais sulfurés complexes à gangue essentiellement pyriteuse.

L'action déprimante de la chaux sur la pyrite n'est pas seulement due aux ions OH, mais aussi aux ions calcium qui se fixent à sa surface. A la laverie de Mount Morgan en Australie³, ainsi qu'au laboratoire de Minemet Recherche, on a noté qu'une addition de chaux faite après conditionnement à l'anhydride sulfureux continuait à déprimer la pyrite, même si la pulpe était acide.

52. Déprimants et activants

Ceci conduit à dire quelques mots des déprimants ou activants principaux employés dans ces flottations de minerais complexes.

En dehors de la chaux utilisée pour déprimer la pyrite, il y a naturellement le cyanure ; mais le cyanure n'a qu'une efficacité limitée dans les minerais très pyriteux. Il est utilisé, à l'ébauchage, dans les schémas de flottation différentielle directe, surtout pour neutraliser certains sels solubles et pour désactiver la blende fine. Le cyanure est par contre très souvent employé dans les schémas de flottation semi-différentielle, lors de la séparation cuivre-plomb du concentré global. Dans ce cas, il agit comme désorbant du collecteur qui s'est fixé sur les minéraux de cuivre, et de la pyrite résiduelle ; cette action désorbante peut être accentuée par un chauffage de la pulpe.

Mais le réactif déprimant ou activant le plus employé dans la flottation des minerais complexes est l'anhydride sulfureux. Malgré les nombreuses études, l'action de ce réactif n'est pas encore parfaitement éclaircie.

L'anhydride sulfureux a été essayé de longue date pour séparer la chalcopirite de la blende. Il faut signaler notamment les travaux de Schranz, Wenz et

Heinrich qui ont montré que l'anhydride sulfureux active la chalcopirite et déprime la blende, tandis que la galène n'est pas influencée ; la dépression de la blende est d'ailleurs renforcée en présence de sulfate de zinc. Au laboratoire Minemet, on a constaté également que l'anhydride sulfureux peut déprimer la pyrite en milieu neutre ou acide ; cette action déprimante est renforcée par la présence de chaux. D'une façon plus générale, la présence de sels solubles favorise l'action déprimante de l'anhydride sulfureux sur la blende et sur la pyrite.

C'est pourquoi, dans une flottation différentielle directe, l'anhydride sulfureux est ajouté en tête, même quelquefois au broyeur sous forme de solution d'anhydride ou de bisulfite, afin qu'il ait le temps d'agir, *en pH acide*, comme décapant des surfaces et comme déprimant de la blende ; ensuite on revient en pH alcalin, en ajoutant de la chaux, pour déprimer la pyrite et la galène.

L'anhydride sulfureux est aussi très employé pour la séparation cuivre-plomb d'un concentré global, notamment lorsque le rapport Pb/Cu est supérieur à 2 ; il s'agit d'une action d'une désorption du collecteur fixé sur la galène, tandis que la chalcopirite continue à être activée par l'anhydride sulfureux. Ces séparations demandent des mises au point très soignées et sont d'autant plus difficiles à réaliser que les granulométries sont plus étalées ; on est conduit quelquefois à renforcer l'action de l'anhydride sulfureux par l'addition d'amidon, de bichromate, etc...

53. Réversibilité de l'adsorption des collecteurs Désorption du collecteur en excès Conditionnement

En Suède, la technique de traitement des minerais complexes à gangue pyriteuse consiste à utiliser un circuit de chaux avec addition de chaux au broyage et avec en général un conditionnement avant la flottation. On flotte un concentré de cuivre ou un concentré cuivre-plomb, sans autres déprimants et en limitant simplement les doses de collecteur. Le collecteur utilisé est partout de l'amylxanthate et il est ajouté progressivement en doses très faibles et étagées. La contrepartie de ces additions progressives de collecteur est une flottation lente, mais celle-ci est considérée comme indispensable si on veut obtenir la sélectivité désirée. Les durées de flottation varient entre 40 minutes et deux heures.

Cette technique de flottation excellente n'est plus applicable si les minerais renferment des oxydés ou de la pyrite facilement oxydable ; elle n'est plus applicable aussi pour des minerais trop finement

broyés, car il faut de fortes doses de collecteur en tête pour que la flottation puisse démarrer ; en outre, les durées de flottation deviennent prohibitives.

Pour les minerais complexes finement disséminés, on est donc amené à ajouter une dose de collecteur en excès en tête, puis de conditionner suffisamment longtemps pour que le collecteur en excès puisse se désorber. L'amyloxanthate a été choisi comme collecteur en raison de la réversibilité de son adsorption. Les sels libérés pendant la période de conditionnement contribuent à cette désorption. Des constatations dans le même sens avaient été faites par Gaudin et par Marchandise". D'ailleurs, le conditionnement de longue durée utilisé pour la flottation par agglomération se présente d'une façon analogue puisque l'action du collecteur, d'abord non sélective, acquiert de la sélectivité à mesure que le conditionnement se poursuit.

La période de conditionnement est primordiale dans la réussite de la flottation différentielle. Ce conditionnement contribue, non seulement à la désorption du collecteur fixé sur les minéraux indésirables, mais contribue aussi à diminuer les phénomènes de « slime coating » qui apparaissent davantage avec les broyages très fins. On peut penser que l'agitation énergique et de longue durée également préconisée par Weston¹¹ dans la flottation de minerais sulfurés et schlammeux a aussi pour effet de remédier aux inconvénients du « slime coating ».

6. EVOLUTION DES RESULTATS

Les conditions de traitement des minerais sulfurés polymétalliques qui viennent d'être exposées n'ont rien de révolutionnaire ; l'influence de chaque facteur a été surtout mieux cernée, ce qui a permis d'avancer de quelques degrés dans la finesse de broyage et de pouvoir traiter ainsi des minerais plus finement disséminés ; en outre, la formule de réactifs pour le schéma de flottation différentielle directe commence à être un peu mieux maîtrisée, grâce à l'emploi combiné de l'anhydride sulfureux et de la chaux, grâce aux conditionnements appropriés facilitant la réversibilité de l'adsorption et la lutte contre le « slime coating ».

Pour essayer d'apprécier les progrès en cours, dans un même tableau (tableau I), ont été réunis les résultats obtenus sur des minerais complexes à gangue pyriteuse (40 % Fe) présentant autant que possible la même composition minéralogique et exempts apparemment de produits d'oxydation. Ces minerais ont été classés en finesse de dissémination croissante, donc nécessitant un broyage (et rebroyage) de plus en plus fin pour individualiser suffisamment les minéraux. Certes, ni les teneurs d'alimentation ni les formules de traitement ne sont rigoureusement identiques puisqu'on a cherché à les optimiser dans chaque cas.

TABLEAU I
Exemples de résultats obtenus
sur différents minerais complexes
à gangue pyriteuse et de plus en plus finement cristallisés

Minerai — Origine	Suède	Allemagne	Canada		Portugal — Espagne	
<i>Dimension de broyage en microns (80 % passé)</i>	80	80	55	40	25	15
<i>Teneur alimentation</i>						
Cu %	1,3	0,4	0,3	1,5	1,1 — 0,2	0,5
Pb %	2,4	4,0	3,2	1,5	1,0 — 1,1	1,8
Zn %	4,1	9,0	7,9	5,2	3,3 — 4,2	3,3
<i>Teneur concentrés</i>						
Concentré cuivre Cu %	24	19	22	23	11 — 21	18 — 25
Concentré plomb Pb %	63	36	42	40	28 — 40	44 — 50
Concentré zinc Zn %	54	44	56	52	50	43 — 52
<i>Récupérations %</i>						
Récupération cuivre	80	50	51	50	53 — 72	70 — 65
Récupération plomb	78	65	63	50	35 — 55	60 — 55
Récupération zinc	79	84	77	80	60 — 70	80 — 50

Il a été constaté :

— Qu'on réussit de mieux en mieux à séparer par flottation différentielle directe les minéraux sulfurés du cuivre et à les concentrer jusqu'à une teneur de 20 % Cu, même dans le cas d'un produit broyé à 15 microns (les teneurs en plomb ou en zinc restent inférieures à 2-3 %). La récupération reste très variable, mais le plus souvent entre 50 et 70 %.

— Que la flottation différentielle du plomb reste la plus délicate ; des progrès importants sont à accomplir à la fois sur le plan de la récupération et de la teneur. Les concentrés de plomb qui titrent le plus souvent entre 35 et 50 % Pb avec 0,4 à 0,8 % Cu et 3 à 7 % Zn sont pollués par de la pyrite fine qu'on a beaucoup de peine à éliminer car, aux relavages, on ne peut pas employer des excès de chaux qui dépriment aussi la galène et le cyanure n'a qu'une efficacité limitée sur une pyrite qui est plus ou moins partiellement oxydée. Les difficultés d'enrichissement du concentré plomb se retrouvent pratiquement à toutes les dimensions de broyage car la galène, en raison de sa faible dureté, est presque toujours surbroyée.

— Que la flottation différentielle de la blende peut poser des problèmes sur le plan des relavages : l'élimination de la fraction de pyrite activée par le sulfate de cuivre est difficile quelle que soit la granulométrie du produit ; la teneur des concentrés de blende a quelquefois de la peine à atteindre 50-52 % Zn, tout en titrant moins de 0,3 % Cu et moins de 0,6 Pb.

7. CONCLUSIONS

Les performances dans la flottation des minerais complexes plomb-zinc-cuivre ont été améliorées quelque peu ; toutefois, on constate que les résultats restent fortement dépendants du comportement de la pyrite pendant toute la durée du traitement. Or sur ce minéral important, les connaissances ne sont pas satisfaisantes ; les études fondamentales sont souvent contradictoires, car l'interface réactionnelle du minéral évolue constamment et présente des propriétés très différentes selon l'histoire chimique à laquelle elle a été soumise.

Des recherches fondamentales et appliquées devraient être poursuivies notamment sur les modifications de sélectivité introduites par le type de

broyage et le type de gangue, sur la réversibilité de l'adsorption des collecteurs, sur les inhibiteurs d'oxydation de la pyrite, sur la mise au point de réactifs collecteurs, dont le Z-200 de la Dow est un exemple intéressant, qui soient à la fois sélectifs et puissants.

Sans escompter la percée technologique d'un déprimant absolu de la pyrite, les études en cours devraient non seulement conduire à l'amélioration des résultats des installations existantes, mais aussi ouvrir davantage la voie à l'enrichissement de minerais très finement disséminés qu'il faudra parvenir à broyer industriellement à 20, voire à 10 microns, tout en conservant les réactivités différentielles des divers minerais présents.

REFERENCES

- [1] M. REY — « Differential Flotation of Lead-Zinc Ores. A tentative Classification of the Ores and of Flotation Techniques ». *Progress Min. Dressing* Stockholm (1957) 525.
- [2] M. REY et V. FORMANEK — « Some factors affecting selectivity in the differential flotation of lead-zinc ores. *Int. Min. Proc. Congress* Londres (1960).
- [3] G. RANCHIN — « Problèmes généraux liés à l'enrichissement et aux moyens d'études des minerais finement cristallisés ». *Journées d'Etudes de la Section Minéralurgie de la Société de l'Industrie Minérale*. Toulouse (oct. 1975).
- [4] M. REY et V. FORMANEK — « Die Flotation von ultrafeinen Bleisulfiden ». *IV internationale Kolloquium*. Freiberg (mai 1966).
- [5] M. REY — « Contribution à l'étude de la sélectivité du broyage ». *Deuxième Symposium Européen sur la fragmentation*. Amsterdam (1966). Verlag Chemie - Weinheim/Bergstrasse (1967), pp. 777-790.
- [6] R.J. TESTUT — « Les circuits de broyage des industries minérales ». *Quatrième colloque européen sur la fragmentation Nuremberg*. (Sept. 1975).
- [7] J.M. CASES, P. DEGOUL, G. GOUJON, J.F. DELON — « Influence du broyage sur les propriétés superficielles des solides et sur la collection ». *Journées d'études de la Section Minéralurgie de la Société de l'Industrie Minérale*. Toulouse (oct. 1975).
- [8] J.W. WESTAWAY et O.A. WILSON — « Mount Morgan ore concentration ». *Proc. Australasian Institute of Mining and Metallurgy*. (Sept. déc. 1952) N° 166-167.
- [9] H. MARCHANDISE — « Adsorption kinetics applied to flotation ». *Bull. Inst. Min. Met.* Londres (déc. 1958, fév. 1959).
- [10] D. WESTON — Brevet U.S. 3.725.931. *Eng. and Min. Journal* (sept. 1973) vol. 174. p. 199.