

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Band: 21 (1939)

Artikel: Essais de flottation sélective des minéraux constituant les "Sables Noirs"
Autor: Gutzeit, G. / Kovaliv, P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-742209>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 18.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

ESSAIS DE FLOTTATION SÉLECTIVE DES MINÉRAUX CONSTITUANT LES " SABLES NOIRS "

par

G. GUTZEIT et P. KOVALIV

A côté du quartz, les sables provenant de la destruction des roches éruptives par l'érosion contiennent toujours d'autres minéraux durs, denses et insolubles. Les prospecteurs qui cherchent dans les alluvions les indices d'une minéralisation filonienne des terrains traversés par le cours d'eau, trouvent au fond de leur batée l'ilménite, la magnétite, le zircon (et parfois l'apatite), le rutile et la monazite. La stabilité chimique et les propriétés physiques, — surtout la dureté et l'absence de clivage — préservent ces minéraux de la destruction. Quand la proportion d'ilménite est assez élevée, le sable prend une couleur foncée, d'où le nom de « sables noirs » — « black sands » des Anglais — ou, encore, de « sable lourd », car la densité des minéraux constitutifs oscille autour de 5, soit presque le double de celle du quartz (2,65).

Des bancs de sable noir s'étendent le long des côtes sur des kilomètres et représentent des millions de tonnes d'ilménite. C'est le cas notamment au Brésil, aux Indes, en Amérique du Nord et dans plusieurs endroits de la côte d'Afrique, comme au Maroc, à Madagascar, sur la Côte d'Ivoire, en Egypte. Le plus grand producteur d'ilménite est actuellement encore le gisement de Travancore dans l'Etat de Mysore (Indes britanniques) qui a fourni l'année passée les deux tiers de la produc-

tion mondiale. Depuis 1922 on a exporté plus d'un million de tonnes d'ilménite de Travancore, et il en reste encore trente fois autant, car elle constitue le 50 à 70% de ces « traîtres de sables », comme les a nommé Marco Polo lors de son voyage.

C'est seulement au début de ce siècle que l'on a commencé à mettre en valeur les sables noirs en isolant tantôt l'un, tantôt l'autre des constituants. Tout d'abord, c'est la monazite que l'on récupérait pour en extraire le thorium. Mais, comme l'usage des manchons Auer se réduit de plus en plus, c'est depuis longtemps la teneur en cérium qui détermine la valeur de la monazite. Toutefois, la consommation du cérium est très minime, et depuis une vingtaine d'années, c'est l'ilménite qui devient le produit principal recherché dans le sable noir. Le titane, qui représente un tiers environ de l'ilménite, sert dans la métallurgie. On en fait aussi le tétrachlorure utilisé pour former des nuages artificiels; mais c'est surtout la fabrication de l'oxyde de titane qui absorbe presque la totalité de la production mondiale, laquelle dépasse 200 mille tonnes par an; en effet le plus noir des minéraux fournit la couleur la plus blanche. Pour quelques usages du titane, il est préférable de partir d'une matière première ne contenant pas de fer; on a alors recours au rutile, lequel représente, par exemple, le 10% du revêtement des « welding rods » (électrodes) pour la soudure électrique, et l'on estime qu'en 1935 plus de 1.200 tonnes de rutile ont été employées pour cette fabrication. On récupère également le zircon qui est utilisé dans les produits réfractaires, dans les porcelaines spéciales pour isolateurs électriques et dans la céramique. On a grand intérêt à obtenir le zircon aussi pur que possible, car la présence du fer est néfaste, et l'on est obligé de le laver aux acides, la séparation mécanique étant insuffisante.

En effet, on commence le traitement des sables noirs sur des tables à secousses — sous une nappe d'eau d'abord et sèches ensuite —, ce qui permet d'éliminer le quartz, d'un poids spécifique de 2,65. On traite alors par un électro-aimant qui attire l'ilménite, fortement électro-magnétique, et aussi la monazite qui l'est moins. Toutefois le rutile et le zircon restent indifférents à ces traitements, leurs densités étant très voisines

— 4,75 pour l'un et 4,7 pour le second —, et ils ne sont pas attirables par l'aimant.

Nous avons essayé de séparer les constituantes des sables noirs par la flottation, problème d'un grand intérêt théorique, lequel, à vrai dire, plus encore que les considérations économiques, a guidé notre choix. La flottation est un procédé relativement récent: un manuel de traitement des minerais, paru il y a trente ans, en parle en ces termes: « On a préconisé aussi de faire monter à la surface les métaux natifs et les sulfures après avoir mélangé le minerai avec de l'huile. C'est un procédé plutôt original que recommandable. » Depuis, la flottation a permis d'exploiter avec profit les gisements que l'on ne pouvait pas traiter autrefois, et aussi de reprendre les rejets des anciens travaux. Actuellement plus des deux tiers des métaux non-ferreux sont extraits par flottation; on flotte également le calcaire, les phosphates, le charbon et jusqu'aux sels alcalins solubles.

Il est vrai qu'aujourd'hui l'on n'utilise plus des huiles seulement pour faire flotter les minerais !

Si, depuis quelques années, on flotte sélectivement les minerais sulfurés en profitant des affinités chimiques de leurs cations, on sait que la flottation des minerais oxydés est infiniment plus délicate, étant donné que les différences chimiques et cristallographiques entre la gangue et le minéral à récupérer sont très petites. Ceci provient des liaisons atomiques dans le cristal, qui ont un caractère métallique pour les sulfures, tandis qu'elles sont ioniques pour les oxydes. Il est évident qu'une flottation différentielle ou sélective tendant à la séparation d'un mélange d'oxydes voisins présentera des problèmes encore plus compliqués. Lorsqu'il est possible de faire intervenir des réactions chimiques, c'est-à-dire lorsque le minéral oxydé est relativement soluble dans l'eau, la question peut être résolue grâce à la liaison directe ou indirecte du collecteur avec les ions de la surface du minéral, dont toutes les valences ne sont pas satisfaites. Par contre, quand il s'agit de minéraux pratiquement insolubles, et, par conséquent, chimiquement indifférents, la seule voie se trouve être l'adsorption différentielle de collecteurs particulièrement adaptés, et parallèlement

la suppression de l'action gênante des cations activants, qui doivent être masqués sous forme de complexes. On sait en effet que toute une série de cations, en particulier le ferrique et le cuivrique, activent le quartz (ainsi que ses analogues) par suite d'une liaison chimio-adsorptive, grâce aux électrovalences de la surface; ces ions adsorbés servant ensuite d'intermédiaires pour la fixation du collecteur¹. Comme les oxydes que nous avons tenté de séparer par flottation sélective appartiennent tous au quatrième groupe du tableau périodique, on se rend compte à quel point une telle parenté rendait ardue la solution du problème. En effet, les propriétés chimiques du silicium, du titane et du zirconium sont très voisines, leurs combinaisons avec l'oxygène sont extrêmement stables et la solubilité dans l'eau de ces derniers est pratiquement nulle. Aussi, est-ce d'une part en faisant varier le pH et la nature des collecteurs, d'autre part en liant les ions ferriques (dûs à la présence de la magnétite et de l'ilménite) par le cyanure ou le ferrocyanure, que nous avons réussi à obtenir une séparation, basée avant tout sur l'adsorption sélective des réactifs de flottation, et plus particulièrement des dérivés sulfonés d'alcools et d'acides aliphatiques supérieurs.

Pour établir les meilleures conditions d'adsorption de ces réactifs, nous avons donc dû procéder à un grand nombre d'essais préliminaires, en mettant à profit bien entendu l'expérience acquise précédemment dans le traitement de divers minerais oxydés, tels que la chromite, la wolframite, l'oligiste, les oxydes de cuivre, les phosphorites, etc., dont les méthodes de flottation sont l'objet de brevets de l'un de nous². Nous avons finalement réussi à combiner les collecteurs convenables, et établi les conditions dans lesquelles un des constituants des sables noirs flotte de préférence aux autres.

Nos premiers essais ont été exécutés sur des mélanges artificiels composés de 6% d'un minéral pur — ilménite, rutile

¹ Cf. L. KRAEBER u. A. BÖPPEL, *Metall und Erz*, XXXI, Heft 19 (1934).

² G. GUTZEIT, U.S.A. Pat. 2 125 631; D.R.P. 641 808, etc.; Dem. de br. S. 36 859 et Br. Eston. 3346 et 3449; Brit. Pat. appl. G.B. 522. (Droits de licence: Dorr Oliver N.V., La Haye.)

ou zircon —, le reste étant du quartz. Chaque constituant a été broyé et tamisé séparément; la poussière, qui traversait le tamis de 200 mesh (= 200 mailles au pouce linéaire), a été rejetée, ainsi que la portion retenue par le tamis de 65 mesh. Ensuite, nous avons travaillé avec un sable de quartz contenant 12% des minéraux mentionnés, soit 4% de chacun d'eux. Nous avons enfin pu vérifier nos observations sur un sable d'Égypte, que nous devons à l'obligeance de M. Grosjean. Ce sable ne contenait pas de fines, et, comme le tamis de 65 mesh n'en retenait que environ 10%, nous avons flotté directement la portion tamisée, sans broyage. Chaque essai, vu le peu de matière dont nous disposions, a été fait avec 25 g, correspondant à 1,5 g du minéral utile dans les trois premiers mélanges et à 1 gr de chacun dans le quatrième. Nous avons utilisé comme appareil de flottation une petite cellule transparente M.S. Standard de 200 cc en pollopas. Nous nous sommes servis de l'eau de robinet (pH environ 7,8). Une élévation de température de celle-ci à 30-45° favorisait la flottation. Tous les réactifs, à l'exception de l'acide oléique, ont été utilisés sous forme d'une solution à 10%. Les chiffres en cc donnés ci-dessous représentent par conséquent les volumes d'une telle liqueur ajoutés à environ 150 cc de pulpe.

Nous résumons dans la suite les résultats de plus de 60 essais:

Zircon. L'enrichissement est possible en milieu alcalin (0,5 cc Na_2CO_3), la présence du silicate de soude comme déprimant du quartz étant alors indispensable pour obtenir des concentrés purs. La flottation, dans ces conditions, exige des mélanges de réactifs assez complexes, comme des émulsions d'une huile minérale ou de l'acide oléique avec des sulforicinate alcalins. Le palmitate de potassium seul, que l'on a préconisé comme meilleur agent de flottation pour le zircon, n'a pas donné de bons résultats; toutefois, en présence d'une émulsion, il favorise la flottation sélective.

En milieu acide, la flottation est plus rapide et plus parfaite. 0,3 cc H_2SO_4 sont suffisants pour empêcher le quartz de passer dans le concentré; toutefois une acidité plus élevée ne gêne pas, et même la présence de l'acide hydro-fluo-silicique

(déprimant des silicates) jusqu'à 0,2 cc, à côté de 0,5 cc H_2SO_4 n'a pas d'effet déprimant sur le zircon. Le fait présente une certaine importance pour le « cleaning » (purification des concentrés ou finissage). Les mêmes réactifs que pour le milieu alcalin rendent de bons services. En outre, le réactif n° 239 de l'American-Cyanamid, avec le terpinéol comme moussif, fournit des concentrés très purs, mais n'extrait que 80% du zircon. Le sulforicinate de potassium provoque une coagulation parfaite et la flottation est très rapide; toutefois l'extraction n'est pas meilleure.

Rutile. En milieu alcalin le rutile ne flotte ni avec l'acide oléique, ni avec le palmitate de potassium. En milieu acide (avec 0,3 cc H_2SO_4) — ce qui donne au moins un $pH = 4$ — et même en présence d'acide hydro-fluo-silicique, ce minéral flotte bien avec le sulfonate de l'alcool laurylique seul, ou mieux additionné d'acide oléique. Les sulforicinate de sodium et de potassium, ainsi que le sulfonate de l'alcool duo-décyl-lique, permettent également une bonne extraction, toutefois la séparation, dans les conditions de nos expériences, ne fut pas parfaite. Le produit le plus pur fut obtenu en milieu fortement acide — 0,5 cc H_2SO_4 + 0,2 cc H_2SiF_6 — l'extraction atteignant 85%. La coagulation ne fut observée qu'avec le sulforicinate de potassium.

L'ilménite flotte bien avec le sulfonate de l'alcool laurylique, même en milieu neutre. Toutefois, pour diminuer l'entraînement du quartz, on a avantage à travailler en milieu acide ou alcalin. Dans ce dernier cas — (0,3 à 0,5 cc Na_2CO_3) — 0,3 cc de la solution de sulforicinate de Na à 10% additionnés d'une goutte d'acide oléique fournissent rapidement — déjà au bout de 2 ou 3 minutes — des rejets parfaitement propres, mais les concentrés contiennent 30 à 60% de quartz. L'entraînement de ce dernier est dû à l'adsorption d'ions ferriques. La dépression est possible par l'utilisation de silicate (0,1 à 0,3 cc Na_2SiO_3), mais dans ce cas l'ilménite flotte également moins bien. Une séparation absolument parfaite fut obtenue avec les réactifs ci-dessus, mais en remplaçant le silicate par le cyanure — 0,2 et même jusqu'à 0,8 cc.

En milieu fortement acide (0,5 cc H_2SO_4 plus 0,2 H_2SiF_6), 0,5 cc de sulforicinate de sodium ont donné des concentrés impurs et une piètre récupération. Par contre, avec moins d'acide (0,3 cc H_2SO_4 et 0,1 cc H_2SiF_6), la même quantité de sulforicinate additionnée d'une goutte d'acide oléique nous a permis de sortir presque la totalité de l'ilménite à l'état très pur; en ajoutant alors une goutte de la solution de sulfonate d'alcool laurylique ou de sulforicinate de potassium, nous avons obtenu des rejets parfaitement propres, tandis que le deuxième concentré contenait du sable. Un résultat comparable a été obtenu en utilisant d'abord le sulforicinate de potassium et, pour l'extraction du second concentré, celui de sodium; toutefois la récupération de la première flottation était plus faible: elle représentait les deux tiers seulement de l'ilménite présente.

Comme le zircon flotte également avec ces mêmes réactifs, nous avons cherché un déprimant pour l'ilménite, de façon à séparer par une opération de cleaning les deux minéraux flottés d'abord ensemble. Le ferrocyanure de potassium déprime effectivement l'ilménite en milieu acide, par formation du complexe hydrophile $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, mais malgré les fortes doses utilisées — jusqu'à 0,8 cc de la solution à 10% — presque un quart de l'ilménite passe dans les concentrés. D'ailleurs la flottabilité du zircon est également diminuée par le ferrocyanure.

Mélange de zircon, d'ilménite et de rutile à 4% de chaque minéral. La séparation d'avec le quartz est parfaite aussitôt que l'on s'éloigne du point neutre ($\text{pH} = 7$). En milieu alcalin, nous avons travaillé avec 0,3 cc Na_3CO_3 et 0,2 cc Na_2SiO_3 en utilisant comme collecteurs 0,3 cc de sulforicinate de Na et une goutte d'acide oléique. En milieu acide (0,3 cc H_2SO_4 à 10%) un résultat identique est obtenu par le sulfonate d'alcool laurylique.

C'est par un traitement sélectif des concentrés primaires contenant les trois minéraux flottés d'abord ensemble, que nous avons essayé de les séparer. En milieu alcalin la flottation exige de nouveaux réactifs, et les concentrés secondaires repré-

sentent les deux tiers du zircon, souillé d'ilménite. En milieu acide et en présence du ferrocyanure, les concentrés obtenus sans addition de collecteurs ou moussifs contenaient tout le rutile et un peu des deux autres minéraux (10 à 15%). La séparation n'était donc point parfaite. Néanmoins, nous avons appliqué directement les renseignements obtenus par ces essais préliminaires à un sable noir naturel, de provenance égyptienne.

Le sable d'Egypte était composé de zircon — représentant plus d'un tiers de celui-ci —, d'ilménite et de magnétite — qui en formaient à eux deux le 30% environ —, de 10% de monazite et de 25% de quartz et de grenats, ces derniers étant de beaucoup moins abondants.

De ces six minéraux, c'est le *zircon* qui flotte le plus facilement; il forme à la surface une pellicule, persistant même quand la mousse a disparu. Le zircon peut être extrait sous forme d'un premier concentré, en milieu fortement acide, à l'aide soit de sulforicinate de potassium et d'un moussif comme le terpinéol, soit encore par le sulfonate de l'alcool laurylique servant d'émulgateur à une huile minérale. On peut également le flotter, ensemble avec l'ilménite et la magnétite, par le sulforicinate de sodium et l'acide oléique en milieu alcalin, et procéder ensuite à la séparation sur le concentré primaire en milieu acide, ce qui exige l'addition d'un moussif. Une seule opération ne suffit pas. L'extraction finale est de l'ordre de 90%, mais le produit est un peu coloré par la présence de quelque 2-5% d'ilménite et de magnétite, lesquels, il est vrai, peuvent être éliminés par l'électro-aimant.

Le reste de l'*ilménite* peut être extrait facilement jusqu'à 80%, en diminuant l'acidité par addition de Na_2CO_3 ; comme pour le mélange artificiel, les huiles minérales ou l'acide oléique avec le sulfonate de l'alcool laurylique ou le sulforicinate, sont de puissants collecteurs; toutefois les doses de ces réactifs jouent un très grand rôle, car le quartz et surtout la monazite peuvent aussi passer en partie dans les concentrés. Il est vrai que le « cleaning » en milieu acide de l'ilménite impure ne présente pas de difficultés et fournit immédiatement des

concentrés finaux contenant le reste du zircon et toute l'ilménite et la magnétite contenus dans le concentré primaire. Dans tous les cas, environ dix pour cent de ces deux minéraux restent dans les rejets; l'examen microscopique de ceux-ci montre qu'il s'agit de grains arrondis à surface lisse ayant sans doute moins de tendance à adsorber les réactifs qu'un minéral broyé. Vu le peu de matière dont nous disposions, nous n'avons pas broyé les rejets pour essayer de flotter ensuite le reste de l'ilménite — méthode qui a toutes les chances de réussir. Le pourcentage de cette perte dépend évidemment du gisement des sables noirs; dans la pratique, les considérations économiques seules décideront s'il y a intérêt à procéder au coûteux broyage pour récupérer la totalité de l'ilménite.

La *magnétite* accompagne partout l'ilménite. Comme il est très facile de l'extraire par un faible champ magnétique à l'électro-aimant, nous n'avons pas cherché à la séparer par flottation.

La *monazite* reste dans les rejets, d'où on peut la récupérer par gravité (tables à secousses). Toutefois, en milieu modérément acide, ce minéral est collecté partiellement par les émulsions utilisées; les concentrés d'ilménite par exemple en contenaient dans ce cas toujours quelques pour cent.

En milieu alcalin, et malgré la présence du silicate, lequel déprime fort bien le quartz, les *grenats* manifestent un peu plus la tendance de flotter qu'en milieu acide, où ils restent avec les rejets, à part quelques cristaux entraînés mécaniquement dans les concentrés.

Le *quartz* du sable d'Égypte, surtout les grains laiteux, montraient un peu plus de facilité à passer dans les concentrés que le quartz pur et broyé utilisé dans nos mélanges synthétiques. Toutefois, nous n'avons pas eu de difficultés à le déprimer, soit en nous écartant de la région de neutralité (pulpe plus acide que pH 4-5 ou plus alcaline que pH 8), soit par l'usage de l'acide hydro-fluo-silicique, selon la méthode Gutzeit, ou du silicate de sodium. D'ailleurs, la nature du minerai exclut la présence de cations activants, à l'exception du fer ferrique.

* * *

Nos essais confirment l'efficacité, dans la flottation des minerais oxydés, des émulsions ayant pour base des produits aliphatiques sulfonés, dont l'usage a été développé par l'un de nous ¹.

Cette étude permet donc de conclure qu'en faisant varier le pH de la pulpe, et en appliquant judicieusement le phénomène de l'adsorption sélective, on arrive à séparer d'une façon assez complète les minéraux constitutifs des sables noirs, une opération ultérieure (cleaning) permettant de purifier les minéraux récupérés — zircon, ilménite et rutile.

Octobre 1939.

Genève. Laboratoire d'Etudes minérales.

¹ G. GUTZEIT, demandes de brevet Eston. 3346 et 3449.
