

ENTREPRISE GAGNERAUD

7-9, rue Auguste Maquet - 75016 PARIS

CONFIDENTIEL

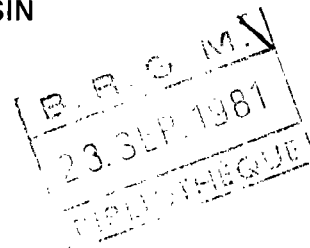
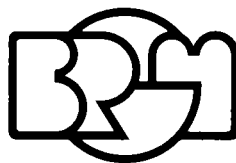
**TRAITEMENT DU MINÉRAI
DE SCHEELITE DE LA FAVIÈRE
(Var)**

ÉLIMINATION DU PHOSPHORE DU CONCENTRÉ GRAVIMÉTRIQUE

Essais de laboratoire

par

P. OLLIVIER - J.F. THOMASSIN



BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES

SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL

Département minéralurgie

B.P. 6009 - 45060 Orléans Cedex - Tél.: (38) 63.80.01

81 SGN 143 MIN

Février 1981

R É S U M É

A la demande de l'Entreprise GAGNERAUD, le département "Minéralurgie" a étudié l'épuration d'un concentré gravimétrique de scheelite préparé à partir du minerai de la Favière (Var).

Ce concentré, de dimension granulométrique comprise entre 0,08 mm et 1 mm, avec une teneur moyenne voisine de 0,5 % P, ne pouvait être commercialisé.

Une attaque ménagée à l'acide chlorhydrique, par percolation, élimine la quasi totalité du phosphore et permet d'atteindre une teneur résiduelle de 157 g/t en phosphore.

Cette épuration ouvre à ce concentré le marché des concentrés de tungstène dans les classes les mieux payées.

TABLE DES MATIERES

	<u>pages</u>
RESUME	
INTRODUCTION	
1. <u>ECHANTILLONS TRAITES</u>	2
2. <u>ELIMINATION DU PHOSPHORE CONTENU DANS LE CONCENTRE DE TABLAGE PAR L'ACIDE .. CHLORHYDRIQUE</u>	4
2.1. <u>Lixiviation en réacteur agité</u>	4
2.1.1. <u>Mode opératoire</u>	4
2.1.2. <u>Influence de la concentration d'acide</u>	4
2.1.3. <u>Influence de la concentration en solide</u>	5
2.1.4. <u>Influence de la température</u>	9
2.1.5. <u>Essai de filtration et lavage du gâteau</u>	10
2.1.6. <u>Utilisation de l'acide nitrique</u>	16
2.1.7. <u>Conclusion</u>	16
2.2. <u>Essai de lixiviation en colonne</u>	18
2.2.1. <u>Etude de la dissolution</u>	18
2.2.2. <u>Elimination des chlorures par lavage à l'eau</u>	18
3. <u>EPURATION D'UN CONCENTRE DE FLOTTATION</u>	22
4. <u>ASPECT ECONOMIQUE</u>	24
4.1. <u>Pénalisation du concentré</u>	24
4.2. <u>Méthode d'analyse du phosphore</u>	25
4.3. <u>Analyse du concentré final</u>	25
4.4. <u>Coût du traitement</u>	26
5. <u>CONCLUSION</u>	27
<u>ANNEXE</u> - <i>Analyse du phosphore dans les minerais de tungstène</i>	28

INTRODUCTION

L'entreprise GAGNERAUD a confié au département "Minéralurgie" du B.R.G.M. l'étude du schéma de traitement du minerai de scheelite de la Favière (Var) et les résultats ont été consignés dans le rapport 80 SGN 618 MIN de septembre 1980.

Un schéma de traitement gravimétrique a été mis au point et comprend un traitement sur table de deux ou trois classes granulométriques comprises entre 0,080 m et 1 mm.

Les concentrés gravimétriques obtenus au cours de cette opération sont réunis, filtrés, séchés et commercialisés.

Toutefois, la teneur en phosphore certainement supérieure à 0,4 % en P, en moyenne, n'autorise pas une commercialisation avantageuse. Une évaluation quantitative des phases minérales contenues dans ce concentré a permis de préciser qu'environ 5 % du poids était constitué d'apatite entièrement libérée. Il n'a pas été fait mention d'autres porteurs de phosphore (monazite par exemple).

Un procédé de dissolution par l'acide chlorhydrique a donc été envisagé pour épurer ce concentré gravimétrique avec pour objectif essentiel d'atteindre des teneurs supérieures à 60 % en WO_3 et inférieures à 0,02 % P. Ces teneurs correspondent à celles d'un concentré de la classe la plus élevée.

1. ECHANTILLONS TRAITES

L'étude du traitement chimique d'épuration a porté sur un lot composite de concentré, référencés 77, 80, 89, 92 série B, dimension + 0,080 mm - 1 mm obtenus au cours des essais de mise au point du procédé de traitement gravimétrique. Les résultats de cette étude sont consignés par ailleurs dans le rapport B.R.G.M. 80 SGN 618 MIN de M. BROUSSAUD.

Les analyses chimiques et granulométriques de ce lot composite sont réunies dans le tableau n° 1.

Par ailleurs, un échantillon de 45 g environ de concentré de flottation a été également traité. Il a été remis le 04 novembre 1980 par la Société GAGNERAUD. Ses teneurs approximatives en WO_3 sont de 30 % et en phosphore de 6 %.

WO ₃	% : 59,9	As	: 140 ppm
Fe	% : 3,80	Sb	: 40 ppm
S	% : 0,30	Bi	: 60 ppm
P	% : 0,40	Pb	: 580 ppm
CaO	% : 17,10	Zn	: 850 ppm
MgO	% : 0,35	Cu	: 280 ppm
Al ₂ O ₃	% : 2,00	MnO	: 380 ppm
H ₂ O	% : 0,86		
Na ₂ O	% : 0,32		
K ₂ O	% : 0,27		

*Analyse chimique
du concentré non épuré > 0,08 mm série B*

\emptyset Grains	Poids	Poids %	Poids % cumulés
+ 500 μ m	28,87 g	6,66	6,66
+ 250 μ m	140,43 g	32,40	39,06
+ 125 μ m	145,70 g	33,62	72,68
+ 63 μ m	93,16 g	21,50	94,18
< 63 μ m	25,24 g	5,82	100,00
TOTAL	433,40 g	100,00	

*Analyse granulométrique
du concentré non épuré*

TABLEAU N°1

2. ELIMINATION DU PHOSPHORE CONTENU DANS LE CONCENTRE
DE TABLAGE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

2.1. Lixiviation en réacteur agité.

2.1.1. Mode opératoire

L'échantillon de minerai a été partagé au diviseur à rifles en sous échantillons homogènes d'un poids voisin de 100 g.

La solution acide est préparée par pesée à partir d'une solution concentrée d'HCl à 32 % et d'eau déminéralisée.

La pulpe de minerai est alors mise en agitation, pour la dilution 4/1 à l'aide d'un agitateur magnétique et pour les dilutions plus faibles à l'aide d'un agitateur à pales.

Après attaque, le minerai est filtré, lavé à l'eau acide puis à l'eau déminéralisée et séché à l'étuve à 100°C.

Après pesée, un échantillon pour analyse est prélevé.

2.1.2. Influence de la concentration d'acide

Une série de 7 essais a été réalisée pour étudier l'influence de la concentration d'acide, entre 5 kg et 300 kg d'acide (concentration 100 %) par tonne de concentré entrant sec.

Les autres paramètres expérimentaux sont les suivants :

- . température : 20° C
- . concentration
de la pulpe en : 4/1
poids
- . durée : 2 heures

Les résultats sont présentés sous la forme de tableaux et de courbes. Le tableau n° 2 présente le bilan matière pour chaque essai. La teneur P_2O_5 % du concentré est alors recalculée à partir du contenu en P_2O_5 du résidu et de la solution. Un rendement de dissolution

ρ % peut alors être calculé.

La figure n° 1 présente l'évolution de ce rendement en fonction de l'acidité.

Sur ce graphique, on peut alors choisir la concentration d'acide que l'on jugera optimum et qui sera un compromis entre l'extraction et le coût.

La concentration de 100 kg/t a été retenue. Il lui correspond une teneur résiduelle en P_2O_5 dans le concentré de 0,04 % soit en P de 0,017 %.

La teneur moyenne reconstituée du concentré non épuré est calculée à 1,41 avec un écart type de 0,08.

Au cours des essais, et en particulier pour l'essai "300 kg/t HCl" il a été détecté de l'hydrogène sulfuré en faible quantité. Aucune mesure quantitative n'a été toutefois réalisée. Cette remarque est présentée ici afin que le constructeur soit averti d'un tel dégagement gazeux, et en tienne compte dans son installation. Il est en effet prévisible, en cours de l'exploitation, que l'attaque par HCl de quantités de sulfures plus ou moins abondantes soit une gêne voire un risque dont il faudra tenir compte lors de l'installation.

2.1.3. Influence de la concentration en solide

Cette série d'essais permet au laboratoire une approche des problèmes de lixiviation liés à l'agitation, à la concentration de la solution en éléments dissous et en acide.

3 essais ont été réalisés à 2/1 ; 3/1 ; 4/1.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- . température : 20°C
- . durée : 2 heures
- . concentration d'acide : 100 kg/t

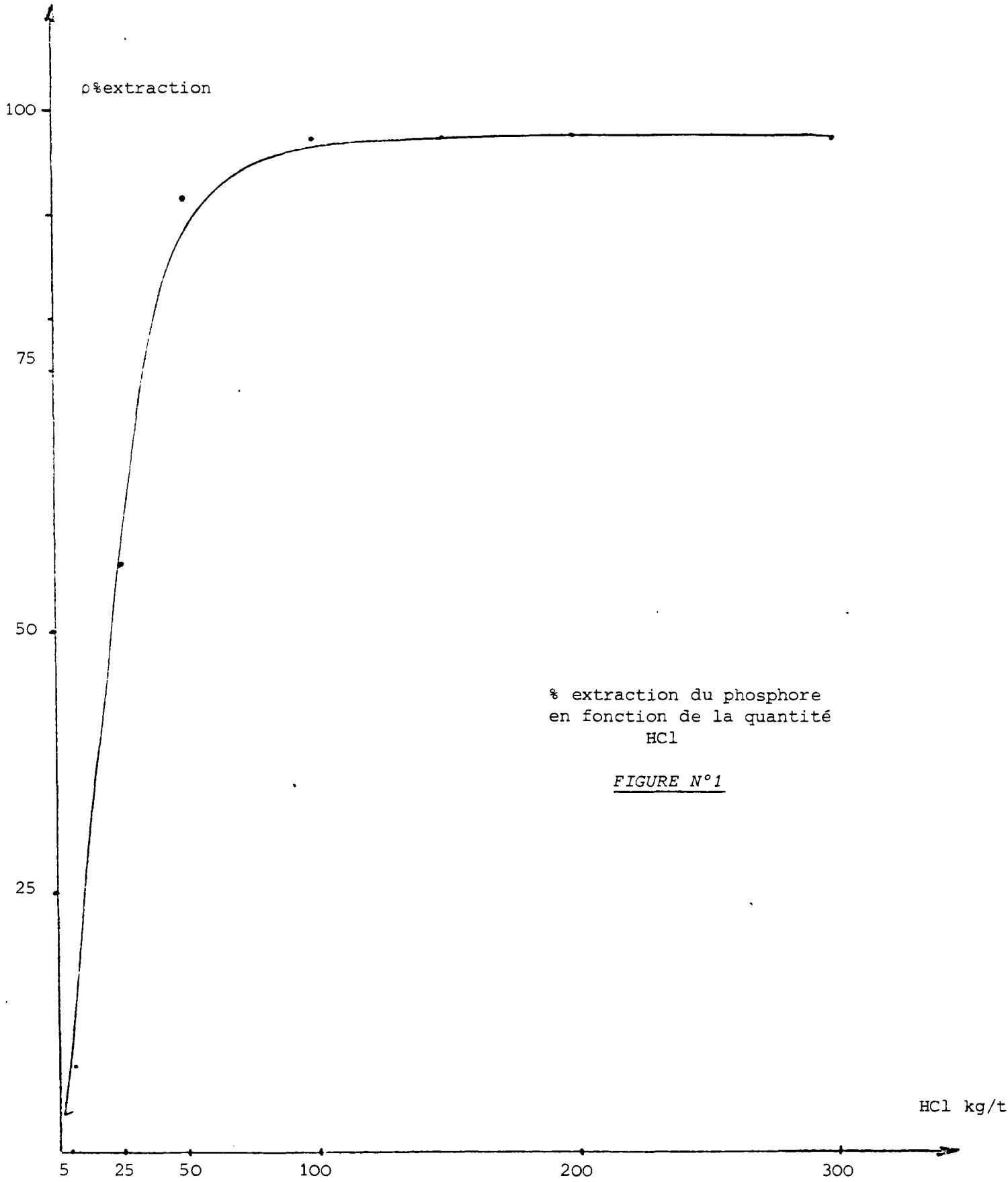
Le tableau n° 3 présente ces résultats.

On notera qu'il n'existe pas d'influence sensible liée à la concentration de la solution, ni à l'agitation et l'on retrouve la "teneur de fond" à 0,017 % en P. On retiendra une concentration de pulpe de 3/1 pour la suite du programme d'essai.

HCl Kg/t	Solide			Liquide			Tout-venant reconstitué P ₂ O ₅ %	Rendement de dissolution %
	Poids Résidu g	Teneur P ₂ O ₅ %	Poids P ₂ O ₅ g	Volume liquide ml	Teneur P ₂ O ₅ g/l	Poids P ₂ O ₅ g		
5	99,24	1,24	1,2306	399,8	0,28	0,1119	1,3425	8,34
25	97,29	0,65	0,6324	399,0	2,06	0,8219	1,4543	56,52
50	95,76	0,079	0,0757	398	3,32	1,3214	1,3971	94,56
100	95,68	0,040	0,0383	396	3,39	1,3424	1,3807	97,25
150	94,95	0,040	0,0380	393,5	3,81	1,4992	1,5372	97,53
200	94,98	0,034	0,0324	391,4	3,73	1,4599	1,4923	97,86
300	94,68	0,040	0,0379	387,1	3,24	1,2542	1,2921	97,06

Influence de la concentration
d'acide
Bilan matière

TABLEAU N°2



Référence de l'essai	Dilution en poids eau/ minerai	ΔP %	P_2O_5 %	P %	Rendement %	Concentré reconstitué P_2O_5 %
S 207	2/1	5,33	0,040	0,0175	97,17	1,334
S 208	3/1	5,06	0,042	0,0183	97,02	1,456
S 201	4/1	4,32	0,040	0,175	97,14	1,381

*Influence de la concentration
de la pulpe*

TABLEAU N°3

Paramètres { θ : 20°C
fixes { t : 2 heures
[HCl] : 100 kg/t

L'agitation d'un minerai aussi dense ne manquera pas de poser des problèmes compliqués au stade industriel.

On pense, en particulier, à la puissance installée, ainsi qu'à l'énergie consommée par le moteur pour maintenir en suspension des grains aussi denses ($d = 6$) en vue de l'obtention d'une pulpe homogène et, à la création de fines par abrasion.

2.1.4. Influence de la température

Le rôle essentiel que l'on peut attendre d'une augmentation de la température est un accroissement de la vitesse de la réaction considérée. Mais elle peut, pour la même raison, faire apparaître des réactions parallèles qui pourraient devenir nuisibles (attaque de la scheelite, reprécipitation, ...).

Trois températures ont été considérées pour ces essais d'orientations 20,40, et 60°C.

Les autres conditions opératoires étaient les suivantes :

- . dilution : 3/1
- . concentration : 100 kg/t
d'acide

Le tableau n° 4 regroupe les teneurs des solutions prélevées au cours de l'essai, d'une durée de 4 heures et la figure n° 2 présente l'évolution de ces teneurs au cours du temps.

C'est l'essai à 20°C qui donne les teneurs en solution les plus élevées. On notera à 60° C, une dissolution instantanée (ou presque) du porteur de phosphore.

On met également en évidence une diminution de la teneur P de la solution, probablement liée à une reprécipitation du phosphate avec une augmentation de la température. Une réaction annexe d'attaque des minéraux silicatés ou ferrifères peut en effet assurer dans ce milieu une reprécipitation de phosphate de fer ou de sels plus complexes.

Une étude plus complète de ces phénomènes ne faisait pas l'objet de cette étude d'orientation.

Pour la suite du programme, on confirme donc, sans rechercher plus de précision, qu'une température ambiante est jugée suffisante (sinon nécessaire) pour extraire le phosphore dans de bonnes conditions de rendement et de coût opératoire !

2.1.5. Essai de filtration et lavage du gâteau

L'épuration d'un concentré gravimétrique en cuve agitée comporte nécessairement une étape de séparation liquide-solide ; décantation et filtration, suivi d'un lavage à l'eau du gâteau pour éliminer les chlorures résiduels.

Après avoir lixivier 333 g de minerai pendant 2 heures en pulpe 3/1 avec une solution acide à la concentration de 100 kg/t, on a procédé à la décantation et à la filtration de façon enchainée.

2.1.5.1. La décantation

Cette phase préliminaire a été conduite, en entonnoir, pour obtenir un épaissi ayant une concentration en solide voisine de 1/1.

L'étendue granulométrique est telle, + 0,08 mm - 1 mm, que la décantation est immédiate, environ 5 mm. Les ultrafines en suspension, représentent un faible poids (moins de 1%). Après 1 heure, l'effluent est parfaitement limpide et peut être extrait par siphonnage. On a prélevé 666 ml de solution pour obtenir une pulpe à la concentration voisine de 50 % solide.

2.1.5.2. La filtration

La filtration a été conduite ensuite sous vide sur un filtre plan de type Büchner \varnothing 65 mm $S = 33,2 \text{ cm}^2$. La toile est un tissu polypropylène, référence 2450 AC Fyiltiss poids au $\text{m}^2 = 240 \text{ g}$.

Les tableaux n° 5 et 6 regroupent les mesures effectuées au cours de l'essai.

A partir de ces résultats, on peut calculer :

a) les conditions du lavage :

a1) Le volume d'eau restant sur le filtre que l'on devra déplacer au cours du lavage soit $(1000 - 666) - 261 = 73 \text{ ml}$.

Réf. essai	Température °C	Durée min	teneur P_2O_5 g/l
209	20°C	5	2,37
		15	3,73
		30	5,02
		60	5,50
		120	5,50
		240	5,40
210	40°C	5	3,64
		15	5,35
		30	5,25
		60	4,94
		120	5,05
		240	4,98
211	60°C	5	4,84
		15	4,98
		30	4,84
		60	4,84
		120	4,94
		240	4,80

*Etude cinétique de la dissolution
du phosphate*

TABLEAU N° 4

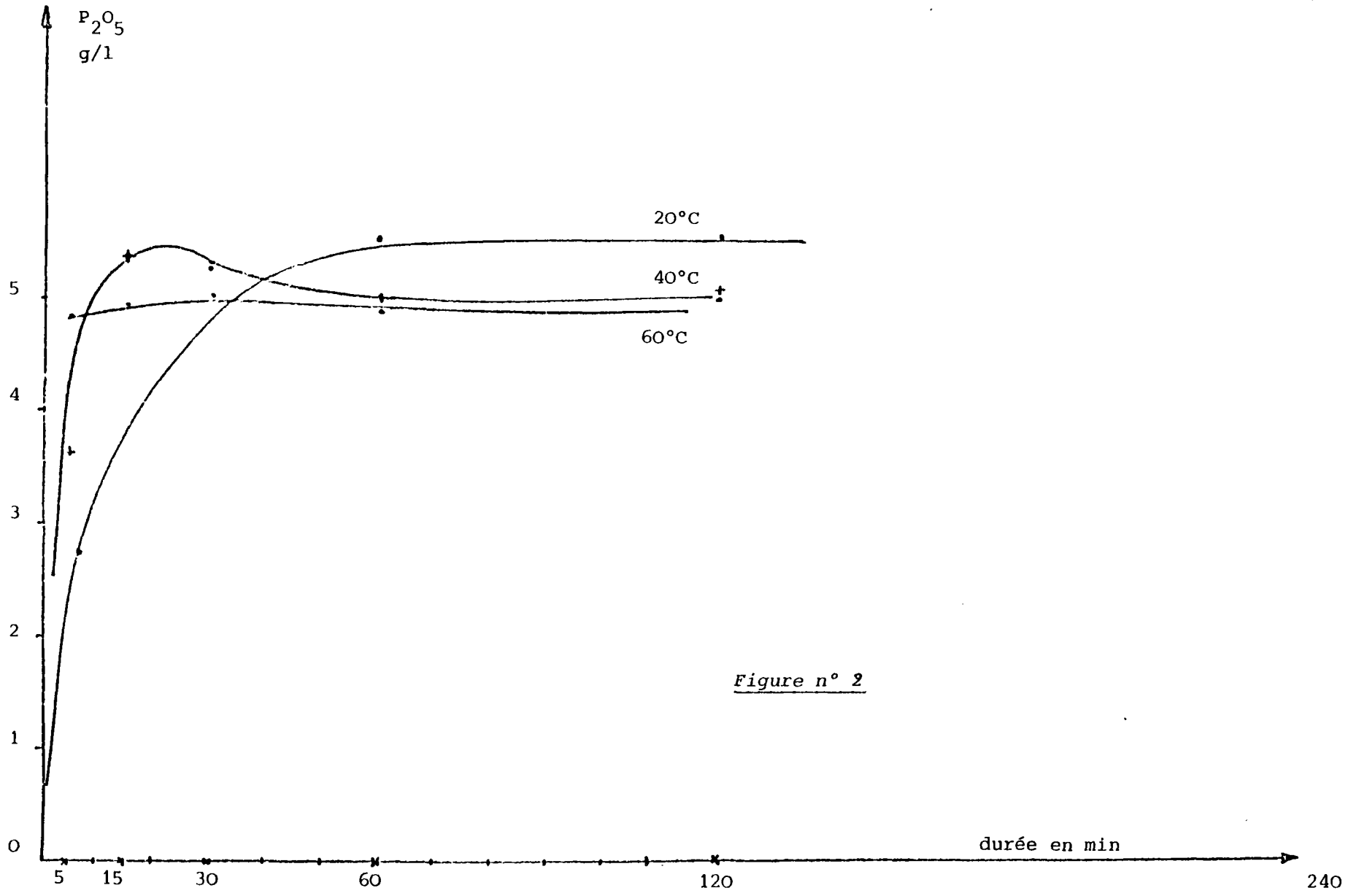


Figure n° 2

a2) Le volume des eaux de lavage sera alors ajoutée par fraction de 50 ml ce qui représente 0,43 bed-volume.

Le volume du gâteau mesuré a posteriori étant de $33,1 \times 3,5 = 115,8 \text{ cm}^3$.

a3) Une consommation de $0,158 \text{ m}^3/\text{tonne}$ à chaque lavage.

b) le dimensionnement du filtre :

Le poids sec de produit recueilli au cours de l'essai est de 315,94 g.

b1) Aire de filtration en $\text{m}^2/\text{t}/\text{jour}$

$$A_f = 315,9410^{-6} \times \frac{1}{33,1 \cdot 10^{-2}} \times \frac{240}{6}$$

$$A_f = 3,81 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{t}/\text{jour}$$

b2) Aire de lavage

$$A_l = 315,9010^{-6} \times \frac{1}{33,10 \cdot 10^{-2}} \times \frac{240}{12}$$

$$A_l = 8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{t}/\text{jour}$$

b3) Aire d'essorage

$$A_e = 315,910^{-6} \times \frac{1}{33,110^{-2}} \times \frac{240}{5}$$

$$A_e = 4,610^{-2} \text{ m}^2/\text{t}/\text{jour}$$

L'aire totale théorique du filtre, addition de ces 3 aires successives est de $0,16 \text{ m}^2/\text{t}/\text{jour}$ et il lui correspond une consommation de 1 m^3 d'eau environ ($0,948 \text{ m}^3$).

2.1.5.3. Remarques

La lixiviation en réacteur agité a inévitablement généré des fines par abrasion des grains entre eux. Si le poids de celles-ci est faible, moins de 1 % dans le cas de notre expérience, il a toutefois été noté que la toile se trouvait très rapidement bouchée par ces ultrafines. Le gâteau à grains grossiers ne permet pas de les retenir.

Cette circulation que l'on ne peut éviter, obligera de surdimensionner ce filtre d'un facteur que l'on ne peut apprécier ici. Les essais de lixiviation ne sont pas extrapolables pour ces phénomènes d'abrasion.

Ø filtre	:	65 mm
Aire filtration	:	33,1 cm ²
Dépression	:	500 mm Hg
Tissus filtiss	:	n° 2450 AC
Mineral sec		
Poids recueilli	:	315,94 g
Humidité finale	:	5,22 %
Epaisseur du gâteau humide	:	3,5 cm
Volume des eaux recueillies :		
Eau mère	:	261 ml
Eau lavage	:	303 ml
Essorage	:	23 ml
Humidité	:	18 ml
Durée de filtration	:	voir tableau n° 6

*Mesures effectuées au cours
de la filtration*

TABLEAU N°5

	Volume extrait ml	Durée sec	Chlorure (Cl^-)			Rendement de lavage % (cumulé)	Volume d'eau cumulé m^3/t sec
			teneur g/l	poids g	poids cumulé g		
Eau mère	261	360	35,5	-	-	-	-
Eau lavage 1	50	75	28,22	14,39	1,439	79,15	0,158
2	51	51	4,79	0,234	1,673	92,02	0,316
3	49	122	1,40	0,066	1,739	95,65	0,474
4	50	202	1,40	0,068	1,807	99,39	0,632
5	50	150	0,14	0,006	1,813	99,72	0,790
6	} 53	160	0,06	0,005	1,818	100,00	0,948
Essorage		23	300	-	-	-	-
Durée totale		1420					

Lavage des chlorures sur filtre

TABLEAU N° 6

2.1.6. Utilisation de l'acide nitrique

L'utilisation de l'acide nitrique pourrait tout aussi bien que l'acide chlorhydrique remplir le rôle de réactif pour dissoudre l'apatite. Mais il a un avantage supplémentaire car il est un oxydant puissant et pourrait plus aisément mettre en solution les sulfures que l'acide chlorhydrique.

3 essais ont été consacrés à cette étude.

Les conditions générales des expérimentations restent inchangées pour permettre la comparaison entre les essais :

- . température : 20° C
- . durée : 2 heures
- . pulpe : 4/1

La concentration d'acide est de 100 kg/t.

Le tableau n° 7 présente les teneurs résiduelles en phosphore et en fer obtenues soit avec l'acide nitrique, soit avec l'acide chlorhydrique. On remarque que les résultats des essais sont quasi identiques quel que soit l'acide ; le mélange chloronitrique semble donner un meilleur résultat.

Au cours de l'exploitation, on pourra tirer avantage d'un mélange d'acide si la quantité de sulfure est importante. Le coût respectif des acides sur le site reste le seul critère de choix dans le cas de l'épuration du phosphate.

2.1.7. Conclusion

Les essais d'épuration du concentré gravimétrique par lixiviation acide ont mis en évidence que la dissolution de l'apatite, porteur de phosphore était aisée en milieu chlorhydrique ou nitrique. A température ambiante, en présence de 100 kg/t d'acide, il était possible en 1 heure d'atteindre le seuil des 0,015 %, limite en deçà de laquelle le concentré n'est plus pénalisé.

Par contre, la mise en suspension de grains aussi dense sera source de difficultés. En particulier, on a noté un phénomène d'abrasion des grains entre eux qui génère des ultrafines, conséquence du niveau d'agitation élevé nécessaire à la mise en suspension.

Acide 100 kg/t	Perte poids %	Teneur P_2O_5 Résidu %	Phosphore P		Fer (Fe)	
			Teneur %	Taux d'extraction %	Teneur %	Taux d'extraction %
HCl	4,32	0,040	0,0175	97,14	n.d	-
HNO ₃	4,32	0,040	0,0175	97,14	3,86	2,81
HCl 50% HNO ₃ 50%	4,40	0,023	0,0100	98,36	3,83	3,65

Influence de l'acide nitrique

teneur Fer : tv= 3,80% Fe

TABLEAU N° 7

La filtration d'un concentré aussi grossier + 80 μm - 1 mm qui ne devrait poser aucun problème reste difficile à extrapoler à partir des seuls essais de laboratoire en raison de la présence de ces fines.

Ces observations nous ont conduits à rechercher une autre méthode de lixiviation, statique cette fois : la percolation en colonne.

2.2. Essai de lixiviation en colonne.

2.2.1. Etude de la dissolution

Un seul essai a été réalisé sur le concentré composite. La conduite de l'expérience a été effectuée en tenant compte des résultats obtenus au cours des essais en réacteur agité.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- percolation ascendante
- . colonne \varnothing 20,4 mm h : 400 mm
- . volume du lit ou bed volume (B.V.) : 104,5 cm^3
- . débit de solution : 1,87 l ou 17,9 BV/h
- . débit spécifique : 5,7 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$.
- . HG1 100 kg/t
- . dilution : 4/1
- . température 20°C
- . durée : 4 heures

Le bilan matière de cet essai est présenté au tableau n° 8. La teneur de la solution est déterminée à la sortie de la colonne et non dans le réservoir et tend par valeur décroissante à une teneur d'équilibre en fin de réaction.

Après 4 heures de lixiviation, on a extrait 99,07 % du "phosphore" ; la teneur résiduelle est ici très faible, 0,015 % P_2O_5 . On peut considérer qu'après deux heures de contact le niveau d'épuration maximum est atteint.

2.2.2. Elimination des chlorures par lavage à l'eau

Après 4 heures de percolation, la colonne est égouttée et les tubes purgés. L'eau de lavage à 20° C est alimentée au débit de 15,6

Durée en min	Solution			Solide			
	P ₂ O ₅			Poids initial g	P ₂ O ₅		Rende- ment disso- lution %
	Prélève- ment ml	*Teneur g/l	Poids mg		Teneur %	Poids mg	
Initial	0			275,65	1,54	424,5	99,07
10	23,4	6,10	142,7				
20	23,4	5,22	122,1				
30	23,4	4,68	109,5				
60	23,4	3,96	92,7				
120	23,4	3,68	86,1				
240	988,7	3,76	3706,1				
Bilan final	1102,7		4259,3	262,57	0,015	3,94	0,93

* teneur recalculée $\frac{4259,3 + 3,94}{275,65} = 1,545 \% P_2O_5$

Bilan matière-colonne

TABLEAU N° 8

ml/min soit un débit moitié moindre que lors de la phase de lixiviation.

Le tableau n° 9 regroupe les mesures effectuées ainsi que l'évolution de la teneur en chlorure de l'effluent au cours du lavage.

Après 30 min de lavage, ce qui correspond au déplacement de 5,2 "bed-volume", on n'extrait plus que des traces de chlorures. Il correspond une consommation de 1,7 m³ d'eau à la tonne entrante. On notera toutefois que le déplacement de 98,26 % de la masse de chlorure est réalisée avec 0,75 bed-volume. Pratiquement, 3 bed-volumes soit 1,1 m³ d'eau seront suffisants pour laver le minerai.

<i>Durée min</i>	<i>Volume l/t sèche entrante</i>	<i>Bed-volume m³ cumulé</i>	<i>Teneur Cl⁻ mg/l</i>	<i>Poids mg</i>	<i>extract %</i>	<i>extraction cumulée %</i>
5	282	0,75	12,07 g/l	941	98,26	98,26
10	282	1,49	74,6	6	0,63	98,89
15	282	2,24	39	3	0,31	99,20
20	282	2,99	36	3	0,31	99,51
25	282	3,73	21	1,6	0,17	99,68
30	282	4,48	24,8	1,9	0,20	99,88
35	282	5,22	24,8	1,2	0,12	100,00

*Lixiviation en colonne
lavage des chlorures à l'eau*

TABLEAU N°9

3. EPURATION D'UN CONCENTRE DE FLOTTATION

A la demande de M. LEQUERTIER, un essai de lixiviation à l'acide chlorhydrique a été réalisé sur un échantillon de concentré flotté.

Vu le faible poids (44 g), il n'a pu être effectué d'analyse chimique préliminaire, toutefois, des teneurs approximatives de 6 % P et 30 % WO_3 nous ont été données à titre indicatif.

Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

- . dilution : 4/1
- . température : 20°C
- . durée : 2 heures
- . concentration d'acide HCl : 350 kg/t

Le bilan matière de l'essai est présenté au tableau n° 10. On peut lire que la teneur résiduelle est encore élevée 0,14 % P, soit dix fois supérieure à la limite de pénalisation, bien que la concentration d'acide ait été multipliée par 3,5.

Quelques essais seraient nécessaires pour rechercher les conditions opératoires optimales.

La perte de poids à la lixiviation est assez importante (39,6 %) ce qui conduit à une augmentation non négligeable de la teneur en WO_3 .

De 30 %, celle-ci a en effet atteint 44,8 %.

Référence		Volume (ml) ou Poids g	ΔP %	P_2O_5 % ou g/l	P		Rendement %
					% ou g/l	Poids mg	
TV3 L	liquide	175,7	-	32,55	14,20	24,96	98,54
TV3 S	résidu	26,53	-	0,32	0,14	0,037	1,46
TV3	concentré reconstit	43,93	39,6	13,21	5,77	2,533	100,00

*Lixiviation d'un concentré
de flottation*

TABLEAU N°10

4. ASPECT ECONOMIQUE

Ce compte-rendu d'essais exploiratoires ne serait pas complet si l'on ne donnait pas quelques explications sur "le contexte économique".

4.1. Pénalisation du concentré.

Le marché de référence pour un concentré gravimétrique est établi pour une teneur de concentré à 65 % WO_3 .

Si le concentré commercialisé à une teneur supérieure ou égale à 60 % WO_3 , il est payé à 90 % de la valeur de référence. Le tableau ci-après présente l'évolution de la quotation en fonction de la teneur en WO_3 .

quotation par rapport à la référence	teneur WO_3
90 %	≥ 60 %
85 %	≥ 55 %
80 %	≥ 40 %

Pour le phosphore, la situation est assez draconienne : il faut, pour qu'un concentré de scheelite soit accepté sur le marché, que la teneur en phosphore soit inférieure à 0,4 % P. A cette teneur, il n'existe que fort peu d'acheteurs.

Une teneur comprise entre 0,15 % - 0,20 % P entraine une pénalité de 4 à 6 % du cours actuel de l'unité de 10 kg de WO_3 , soit 35 FF ou environ 2200 F/t de concentré titrant 65 % WO_3 .

Le seuil en dessous duquel aucune pénalité n'est appliquée pour le phosphore est compris entre 0,02 % et 0,04 % selon les acheteurs.

4.2. Méthode d'analyse du phosphore.

Une première remarque d'importance peut être faite sur le mode de détermination de la teneur en phosphore d'un concentré gravimétrique de scheelite. En effet, on doit doser le phosphore à l'état de traces.

La méthode utilisée par la Société Hermann STARCK est donnée en annexe. Elle fait autorité, sans doute, pour les concentrés achetés par cette société !

Nous n'avons pu l'utiliser, pour l'étude exploiratoire décrite ici, car la procédure est trop longue.

La méthode appliquée au B.R.G.M. pour les besoins de l'étude a été la suivante :

- . dissolution de la scheelite par un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique concentré,
- . filtration,
- . reprise perchlorique à sec de la solution,
- . colorimétrie du complexe phosphomolybdique, réduit au bleu de molybdate, par l'acide ascorbique avant passage au colorimètre.

Dans le cas de la scheelite, elle donne des résultats sûrs et reproductibles.

4.3. Analyse du concentré final.

Environ 500 g de concentré épuré ont été préparés par la méthode chlorhydrique, et sont à la disposition de la Société GAGNERAUD.

L'analyse chimique complète est la suivante ; elle boucle avec les éléments ci-dessous, à 96,94 %.

SiO ₂ %	11,20	WO ₃ %	61,00
Al ₂ O ₃ %	1,60	P ₂ O ₅ %	0,036
		P %	0,0157
Fe ₂ O ₃ %	5,50	Cl ⁻ %	0,1
CaO %	14,70		
MgO %	0,0035		
H ₂ O %	2,10		
constitution			
SO ₃ %	0,80		

Analyse chimique du concentré épuré

4.4. Coût du traitement.

Un examen préliminaire hors investissement peut être fait, en tenant compte essentiellement des frais liés à la consommation d'acide.

En effet, les autres consommations sont négligeables :

- . 1,1 m³ eau/t soit environ 1,1 F/t
- . l'énergie électrique des pompes, difficile à chiffrer aujourd'hui mais de toute façon inférieure à 10 F/t
- . le fuel nécessaire à l'évaporation des 7 % d'eau.

On retient pour 43 thermies et un rendement de 0,5, un poids de 9 kg de fuel soit un coût inférieur à 9 F la tonne.

L'acide chlorhydrique, qualité 20/21° B (HCl : 31 %) coût départ usine 390 F/t** soit, ramené à de l'acide pur, 1260 F/tonne. Si l'on ne tient pas compte d'un recyclage de la solution, la consommation d'acide s'établit à 100 kg/t, soit 126 F/tonne. Ce montant est un maximum puisque l'on ne tient pas compte d'un recyclage toujours possible. On arrive pour ces 4 postes, les plus importants, à un coût réactif-énergie de 146 F/tonne.

Ce montant doit être raisonnablement récupéré avec les investissements au cours de la commercialisation du concentré épuré et, en tenant compte également du gain de teneur du concentré, de 2 à 3 points WO₃, lié à la perte de poids au cours de la lixiviation.

On notera que la qualité d'acide nitrique industriel 40°B contient 58,6 % en poids d'acide pur et cote **331 F la tonne. Son potentiel acide est donc par tonne 1,9 fois supérieur à celui de la solution chlorhydrique 20/21°B.

Pour un prix à peu près égal, on aura 1,9 fois plus de raison de choisir cet acide ! Et le prix de revient réactif sera alors de 87,5 F/tonne au lieu de 146 F/tonne.

** Cotations usine nouvelle n° 48, 27 novembre 1980.

5. CONCLUSION

Cette étude exploratoire a permis de délimiter le cadre dans lequel il était possible d'éliminer le phosphore contenu dans un concentré gravimétrique de scheelite du gisement de la Favière.

Une attaque par l'acide chlorhydrique (ou nitrique) permet d'atteindre le seuil de pénalisation de 150 g/t de P. On a préparé un concentré épuré témoin de 500 g qui titre 157 g/t.

La consommation d'acide doit être inférieure à 100 kg/t avec un recyclage des effluents.

Si l'on retient cette valeur, le coût réactif ne s'élève qu'à 146 F (HCl) la tonne de concentré ou 87,5 F/t (HNO_3) et à ce prix, le marché des concentrés de bonne qualité teneur $\text{WO}_3 \geq 60 \%$ et $\text{P} \leq 0,02 \%$ est ouvert.

A N N E X E

ANALYSE DU PHOSPHORE
DANS LES MINERAIS DE TUNGSTENE

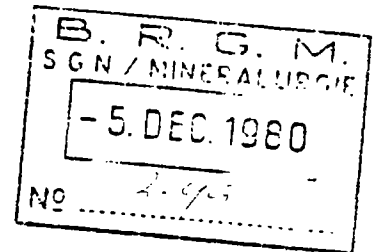
HERMANN C. STARCK BERLIN

WERK GOSLAR

Korrespondenz: POSTFACH 2540, 3380 GOSLAR 1
Telegramm: AMPERE GOSLAR
Telefon: (05321) 751-1
Telex: 09 53 826

DATUM: 1st Dezember, 1980
 PB/Leg

Bureau de Recherches
 Géologiques et Minières
 B.P. 6009
 45018 Orléans Cédex
 France



Attention Mr. P. Ollivier

Dear Mr. Ollivier,

as agreed upon with you we are sending you enclosed
 the

Determination of Phosphorus in Tungsten
 Ores and Tungsten-containing Products.

Yours faithfully,

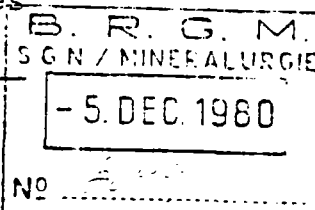
Hermann C. Starck Berlin
 Werk Goslar

Enclosure





Determination of Phosphorus in Tungsten Ores
and Tungsten-containing Products



Introduction

Phosphate is precipitated as magnesium ammonium salt together with arsenate added in excess. The arsenic is distilled off as AsCl_3 after reduction. P is then determined gravimetrically as ammonium-molybdate-phosphate or photometrically as vanadato-molybdate-phosphate.

Reagents

hydrochloric acid (conc.), hydrochloric acid (2+1), hydrochloric acid (1+1)

nitric acid (1+1)

perchloric acid (70%)

hydrobromic acid (47%)

tartaric acid

sodium carbonate

potassium nitrate

hydrazine sulphate

ammonia solution (conc.)

arsenate solution: 10 mg As/ml. Dissolve 4.17 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O (sufficient for 20 determinations)

magnesia-mixture (acid): dissolve 50 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ and 100 g NH_4Cl in water. After adding 1 drop methyl orange acidify weakly with hydrochloric acid, fill with water up to 1000 ml.

potassium permanganate solution (0.1 N)

sodium nitrite solution (5% aqueous solution)

ammonium molybdate solution (1): dissolve 50 g $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in a plastic beaker with 200 ml silica-free ammonia solution (conc.). Pour the ammonium molybdate solution under cooling by portions in 750 ml nitric acid (1+1). Leave it for at least one week and filter the quantity required.

ammonium molybdate solution (2): (15% aqueous solution of $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)

ammonium vanadate solution: (0.25% aqueous solution of NH_4VO_3)

citric acid solution: (50% aqueous solution of $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

ammonium nitrate solution (200 g NH_4NO_3 in 1 ltr. solution)

methyl-iso-butylketon

Speed up the precipitation by stirring and deposit the precipitate for 1 - 2 hours at 40-50°C. Thereafter filter off by using a filter crucible. If necessary, dissolve the precipitation with 20 ml warm ammonia solution. Thereafter rinse with 10 ml warm water and 20 ml nitric acid (1+50). After adding 20 ml water and 8 ml nitric acid (1+1) repeat the precipitation with 20 ml ammonium molybdate solution (1). Then wash the precipitation with diluted NH_4NO_3 -solution (20 g/l) and dry at 105°C or ignite at 450°C.

b) photometric method

Add 15 ml KMnO_4 -solution to the filtrate and boil for 5 minutes. Pipet 10 ml sodium nitrite solution into the boiling solution and heat it for 5 minutes. The precipitate dissolves, the nitric oxides are expelled. Complete the cooled solution with water to 50 ml, transfer it into a 250 ml separatory funnel (conic form) and do the following subsequent treatment:

addition of	10 ml	0.25% ammonium vanadate solution
	15 ml	15% ammonium molybdate solution (2).

Mix it after each addition for a short time. Waiting time: 7 minutes.

Then add 10 ml citric acid solution. Mix the solution quickly and add i m m e d i a t e l y 20 ml methyl-isobutylketon.

Extract the formed yellow vanadato-molybdato-phosphate complex into the upper organic phase while shaking it strongly for 30 seconds. After separating the two phases drain the lower aqueous phase and discard it, provide the drain tube of the separating funnel with a plug of quartz wool which must not be too tight. Drain the organic phase into a 50 ml calibrated flask, rinse the separatory funnel with about 10 ml MIBK and combine the washings with the organic phase in the calibrated flask.

Dilute to the mark with MIBK, mix and determine the absorbance at a wave-length of 405 nm, using 1-cm cells, with MIBK in the reference cell.

Determine a blank on the reagents from the beginning (dissolving process included). When fulfilling all conditions stated in this analysis method, a blank absorbance of 0.02 will not be exceeded. The use of older ammonium vanadate solution and ammonium molybdate solution (2) may cause increased blanks and are to be avoided.

Procedure

Fuse 2 g of the sample with 20 g Na_2CO_3 in a platinum dish, or in pure nickel crucible, in case of W-metal and W-carbide add 0.5 - 1.0 g KNO_3 by portions until melting is clear.

After cooling, leach the melt with H_2O and transfer into a 400 ml beaker. Transfer solution and residue into a 500 ml calibrated flask, dilute up to the mark and filter. Add 10 g tartaric acid to 250 ml of the filtrate in a 800 ml beaker, then acidify weakly with HCl (1+1) adding methyl orange as indicator and heat until boiling. After boiling, check with indicator paper, if necessary, add still one or two drops HCl (1+1) and heat again.

Add 5 ml arsenate solution, neutralize with NH_3 solution and add in excess still 20 ml NH_3 -solution.

After cooling down to 10°C add 10 ml magnesia mixture. In order to speed up crystallization, stir for 10 minutes and leave the precipitation over night.

Filter off the precipitation via membrane filter and wash with NH_3 -containing water. Withdraw the filter into the beaker, rinse the funnel wall with HCl and H_2O . Dissolve the precipitation with hydrochloric acid (1+1) and repeat the precipitation as mentioned above, but without adding tartaric acid. Complete the volume to about 100 ml with hydrochloric acid (2+1). Add 0.5 g hydrazine sulphate and 2 ml hydrobromic acid and evaporate the solution up to about 10 ml, continuing carefully on the water bath up to about 1 ml.

Add 50 ml H_2O , 10 ml NH_4OH (1+1), 10 ml HClO_4 and boil for 2 minutes (don't evaporate until fuming!). After cooling down dilute with H_2O to 200 ml, boil and filter. Rinse the filter with hot water.

a) gravimetric method

Add as much KMnO_4 -solution to the filtrate until a red tinge remains, heat until boiling, add hydrochloric acid (1+1) dropwise until the permanganate colour has disappeared and the Mn(IV) -oxide hydrate has dissolved. After cooling add ammonia solution carefully until there appears a cloudiness which remains after stirring. Dissolve this suspension with some drops of nitric acid (1+1).

Then add an excess of 5 ml nitric acid (1+1) and 30 ml ammonium nitrate solution, heat to 60°C and precipitate the phosphoric acid with 50-60 ml ammonium molybdate solution (1) of 60°C .