



UNIVERSITÉ DE LORRAINE
UMR 7359 GÉORESSOURCES CNRS-UL
Ecole Doctorale RP2E

Thèse de doctorat présentée en vue d'obtenir le titre de
Docteur de l'Université de Lorraine (Spécialité: *Géosciences*)

par **Quentin DEHAINE**

Récupération des Terres Rares (La, Ce, Nd) et métaux rares (Sn, Nb, W) à partir de résidus micacés issus de la production de kaolin

*Rare Earths (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) recovery from
micaceous waste of china clay production*

Soutenance publique le 31 Mars 2016

Membres du Jury:

Hylke J. GLASS, *Professor, University of Exeter, CSM* Rapporteur
Claude BAZIN, *Professeur, Université Laval* Rapporteur
François MARTIN, *Professeur, Université Paul Sabatier* Examineur
Stéphane BROCHOT, *Docteur, CASPEO* Examineur
Michel CATHELINÉAU, *Directeur de recherches CNRS, Laboratoire GéoRessources* .. Examineur
Pierre DANIELLOU, *Industrial Manager Kaolin Activity, Imerys* Invité
Lev FILIPPOV, *Professeur, Université de Lorraine* Directeur

Vandoeuvre-lès-Nancy, France
March 22, 2016

Résumé

L'approvisionnement en matières premières critiques minérales (CRMs), est un sujet préoccupant pour l'industrie européenne. Les granites à métaux rares, en raison de leurs faibles teneurs en métaux, ont toujours été considérés comme ayant une faible valeur économique mais, lorsqu'ils sont altérés, ils sont souvent exploités pour les minéraux industriels. L'objectif du présent travail est d'évaluer la potentialité des résidus micacés issus de la production de kaolin pour la récupération des Terres Rares légères (LREE), Nb, W et Sn, au travers du développement d'un procédé de valorisation de ces résidus dans le cas des kaolins de St Austell.

Le granite de St Austell, à l'origine des dépôts de kaolin, est composé de 6 types de granites ayant chacun leur propre cortège de minéraux accessoires. Ces derniers, libérés par le processus de kaolinisation, sont majoritairement pré-concentrés dans le résidu micacé du procédé de traitement de kaolin, notamment pour les zones couvrant le granite à biotite. Les teneurs en CRMs atteignent 170 ppm LREE (Ce, La, Nd), 140 ppm Sn, 94 ppm Nb et 70 ppm W, ceux-ci étant principalement distribués dans les fractions fines ($-100\ \mu\text{m}$). Une approche statistique combinée aux observations minéralogiques a montré que les LREE sont uniquement portés par la monazite et que Sn, Nb et W sont respectivement portés par la cassiterite, le rutile et la wolframite.

La prise en compte de la variabilité des propriétés du flux de résidu considéré, tels que les teneurs, la granularité, etc., est primordiale. Le développement du multivariogramme a permis de résumer la variabilité globale de l'ensemble des propriétés considérées en une fonction unique soulignant les structures communes à ces propriétés.

Un procédé de traitement du résidu micacé combinant concentration gravimétrique (spirale, table à secousses, Falcon) et flottation a été testé sur les fractions $53\text{-}180\ \mu\text{m}$ et $-53\ \mu\text{m}$. Une modélisation par la méthode des plans d'expériences montre que le débit d'eau de lavage de la spirale est le facteur le plus significatif pour la récupération des minéraux denses. De la même manière, la modélisation des courbes de distribution par taille via des modèles de régression permet de mieux comprendre les mécanismes de séparation ayant lieu au sein de la spirale (effet de Bagnold, circulations secondaires). Jusqu'à 70% des minéraux denses peuvent être récupérés après trois passages de spirale tandis que le même niveau de récupération pour les LREE est obtenu en un seul passage. Le traitement du concentré de spirale par table à secousses permet d'obtenir un concentré à 1.6% LREE. La flottation de la monazite dans la fraction $-53\ \mu\text{m}$ est globalement plus performante que la séparation centrifuge (Falcon UF). L'utilisation de dispersant lors du deschlammage élimine l'effet néfaste des argiles et augmente l'efficacité de la flottation, en particulier avec l'oléate de sodium, permettant de récupérer jusqu'à 80% des LREE avec une teneur de 0.54% LREE.

Une méthode d'évaluation des ressources, intégrant les résultats de caractérisation et des tests de valorisation, est proposée afin de prédire les performances du procédé de récupération des CRMs, ce qui permettra d'aller vers l'établissement d'un modèle géométallurgique.

Abstract

During the last few years the supply of some critical raw materials (CRMs) such as the Light Rare Earth Elements (LREE) became a concern for the European industry. Rare metals granites have always been considered of poor economic value due to their low grades but, when altered, they are often exploited for their industrial minerals. This work addresses the recovery of LREE (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) from St Austell (UK) kaolin residues through the development of a dedicated beneficiation process.

The St Austell granite is composed of six major granite types, each one having its own accessory mineral assemblage. As a consequence of the kaolinisation process, these accessory minerals are partially liberated from the gangue which allows their pre-concentration in some residues of the kaolin production route. Results show that when processing material from biotite granite, 40% to 60% of the CRMs goes to the micaceous residue stream with CRM grades around 170 ppm LREE, 140 ppm Sn, 94 ppm Nb and 70 ppm W. The overall CRMs grade increases in the fines fractions of the residue in which the majority of the CRMs are distributed. A combined statistical/mineralogical approach has allowed identifying monazite as the only LREE-bearing mineral as well as cassiterite, wolframite and rutile as the major host for Sn, Nb and W respectively.

Taking into account the variability of the properties of the residue treated such as grade or particle sizes is essential. A multivariate variographic approach has been developed to summarize the overall spatial variability of a set of properties by one structural function and thus highlight their common spatial structures.

A CRMs beneficiation process combining gravity (spiral, shaking table, Falcon) and flotation has been tested on the 53-180 μm and $-53 \mu\text{m}$ fractions of the micaceous residue. Modelling of the influence of the operating parameters on spiral performance using the design of experiments methodology (DOE) shows that wash water flow rate is the most significant effect on heavy minerals recovery. Similarly, modelling size recovery curves through particle size distribution and DOE regression model fitting allow a better understanding of the effect of wash water on separation mechanism (Bagnold effect and secondary flows). Up to 70% heavy minerals recovery is achieved after three spiral passes at low wash water addition whereas the same recoveries are obtained for the LREE in only one pass. Processing of spiral concentrate by shaking table allows to obtain a 1.6% LREE concentrate. Froth flotation of monazite in the $-53 \mu\text{m}$ fraction is generally more efficient than centrifugal separation (Falcon UF). The use of dispersant in the desliming step eliminates the negative effect of clay-coating and increases flotation efficiency, especially with sodium oleate, allowing to recover 80% of the LREE in the floated product with a 0.54% LREE grade.

A resources evaluation method, using results from characterisation and metallurgical testing, is proposed to predict the performance of spiral concentration and goes towards the development of a geometallurgical model.