

**REVUE DES DÉVELOPPEMENTS DANS LA
FLOTTATION DE LA CASSITÉRITE : PROGRÈS ET
CONSIDÉRATIONS PHYSICO-CHIMIQUES**

P.R.A. ANDREWS

Laboratoire de traitement des minéraux

LABORATOIRE DES SCIENCES MINÉRALES

RAPPORT DE CANMET 89-3F

Février 1989

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1990

En vente au Canada par l'entremise des
Librairies associées
et autres libraires

ou par la poste auprès du

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnement et Services Canada
Ottawa (Canada) K1A 0S9

N° de catalogue M38-13/89-3F
ISBN 0-660-93092-7

REVUE DES DÉVELOPPEMENTS DANS LA FLOTTATION DE LA CASSITÉRITE : PROGRÈS ET CONSIDÉRATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

par

P.R.A. Andrews*

Résumé

Le progrès dans le domaine de la flottation de la cassitérite a suivi un cours varié et diversifié. Les premières expériences portaient principalement sur l'utilisation de collecteurs, comme les carboxylates ou les sulfates d'alkyle, la sélectivité étant obtenue par un mélange approprié d'activateur, de déprimant et de régulateur de pH. Actuellement, les études sont concentrées davantage sur la synthèse de collecteurs spécifiques dérivés des acides arsonique, phosphonique, sulfosuccinamique et humique, ainsi que sur les possibilités de nouvelles techniques, comme l'électroflottation ou la flottation par air dissous.

Nous présentons une revue complète des progrès dans le domaine de la flottation de la cassitérite pour chacun des grands systèmes de collecteurs. Il s'agit notamment de l'acide oléique et de l'oléate de sodium, des sulfates et des sulfonates d'alkyle, des dérivés des acides sulfosuccinamique, alkylhydroxamique, arylarsonique et alkylphosphonique et des collecteurs cationiques. Nous incluons aussi la flottation au moyen de divers autres collecteurs.

Pour chaque système de flottation, nous discutons de la charge superficielle, du point isoélectrique, des limites des pH auxquels la flottation est possible; des concentrations maximales et minimales de collecteur, de la dépression, de l'activation (y compris la pseudodépression et la pseudoactivation) et des mécanismes d'adsorption des collecteurs. Lorsque c'est possible, nous mentionnons le genre de technique et l'échelle de l'essai, ce qui peut comprendre l'angle de contact, la fixation des bulles d'air ou une étude à l'échelle réelle.

La cassitérite est souvent associée à des silicates et des oxydes de fer dont les caractéristiques de flottation sont semblables. Les différences de comportement entre la cassitérite et les deux minéraux associés les plus communs, la topaze et la tourmaline, sont étudiés pour chacun des systèmes de collecteurs, lorsqu'ils sont présents dans chaque système collecteur.

La plupart des collecteurs anioniques importants ont été utilisés quelque part à un moment donné; l'acide styrène-phosphonique, utilisé à Altenberg, en Allemagne de l'Est, semble le plus sélectif.

*Ingénieur des minéraux, Section des minéraux industriels, Laboratoire de traitement des minéraux, Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa, K1A 0G1.

D'autres techniques comme la sulfuration, la réduction électrolytique, l'aggrégation sélective, la flottation à deux liquides, la flottation avec porteur et la flottation par air dissous sont mentionnées. L'aggrégation sélective et la flottation par air dissous sont considérées comme des techniques possibles pour la récupération des particules de cassitérite de moins de 5 μm .

Mots-clés : cassitérite, topaze, tourmaline, sélectivité des collecteurs, déprimants, activants, chélateurs, agents séquestrants

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
INTRODUCTION	1
STRUCTURE CRISTALLINE	1
PROPRIÉTÉS DE SURFACE	2
Charge superficielle et point isoélectrique	2
Importance du point isoélectrique pour l'adsorption	3
ÉTUDES DE FLOTTABILITÉ ANTÉRIEURES	4
Paramètres	4
Échelle des techniques	6
Classification des collecteurs	6
Acide oléique et oléate de sodium	7
Carboxylates divers	8
Sulfates de sodium et d'alkyle	9
Sulfonates d'alkyle	11
Acides arylarsoniques	13
Acides alkylé et arylphosphonique	14
Alkylhydroxamates	17
Alkylamines	18
Autres collecteurs	19
SÉLECTIVITÉ DES COLLECTEURS	21
Sélectivité de l'oléate de sodium	22
Sélectivité de carboxylates divers	24
Sélectivité des sulfates d'alkyle	25
Sélectivité des sulfonates d'alkyle	26
Sélectivité des acides arsoniques	27
Sélectivité des acides phosphoniques	27
Sélectivité des alkylhydroxamates	28
Sélectivité des alkylamines	28
AUTRES TECHNIQUES	29
Sulfuration	29
Réduction électrolytique	30
Agrégation sélective	30
Flottation à deux liquides	31
Flottation avec porteur	31
Flottation par air dissous	32
CONCLUSION	33
BIBLIOGRAPHIE	34

TABLEAUX

1. Flottation de la cassitérite au moyen de carboxylates divers comme collecteurs.	9
2. Flottation de la cassitérite en utilisant des sulfates, sulfonates ou sulfosuccinamates d'alkyle comme collecteurs	15
3. Flottation de la cassitérite en utilisant divers dérivés d'acides phosphoniques	15
4. Flottation de la cassitérite au moyen de collecteurs divers	21

INTRODUCTION

Les minerais de cassitérite qui sont finement dispersés ne peuvent pas être concentrés efficacement par gravimétrie, en raison de l'inefficacité de ces techniques de concentration lorsque les particules ont moins de 75 μm . Cela est dû, en partie, à la friabilité de la cassitérite et entraîne une perte de minerai importante, et donc coûteuse, dans les boues fines rejetées. La séparation par flottation était gênée par le manque de sélectivité de certains des premiers collecteurs utilisés pour séparer la cassitérite des silicates qui lui sont fréquemment associés, tel la topaze et la tourmaline. Les premiers collecteurs envisagés comprenaient des carboxylates et des sulfates d'alkyles. Plus récemment, on s'est intéressé aux alkylamines, aux sulfonates, sulfosuccinamates et hydroxamates d'alkyles, ainsi qu'aux acides phosphonique, arsonique et hydroxamique. Il existe, en effet, des installations commerciales qui procèdent à l'enrichissement de la cassitérite par flottation. Ainsi, Kirchberg et Wottgen (1964), ont décrit l'utilisation de l'acide ptolyarsonique tandis que, plus récemment, Mosch et Becker (1985), décrivaient celle de l'acide styrène-phosphonique à Altenberg, en Allemagne de l'Est. L'acide styrène-phosphonique a également été utilisé pour concentrer la cassitérite de moins de 6 μm à la mine d'étain Rooiberg en Afrique du Sud (Owen, 1988). Au Royaume-Uni, Moncrieff et coll. (1973), ont décrit l'utilisation du sulfosuccinamate d'octadécyle à la mine Wheal Jane et, en U.R.S.S., Pol'kin et coll., (1973), décrivaient l'utilisation en usine de l'acide p-nitrobenzène-azosalicylique comme collecteur de la cassitérite.

Simultanément avec la mise au point de nouveaux collecteurs plus sélectifs, on améliorait les techniques de flottation. Deux de ces techniques utilisées pour la cassitérite sont l'électroflottation, qui fait appel à l'électrolyse (Mamakov, Sorokina et Avvakumov, 1969; Hogan, Kuhn et Turner, 1979) et la flottation par air dissous. Cette dernière, qui utilise le fait que l'air se dissout dans l'eau sous pression, a d'abord été utilisée pour le traitement des eaux usées. L'eau saturée d'air est injectée dans une cellule de flottation par une buse et la chute de pression entraîne la formation d'un nuage de bulles très fines. Cette méthode a été utilisée avec succès pour séparer des particules de cassitérite dont 50 % avaient moins de 5 μm (Gochin et Solari, 1983; Solari, 1983).

Les méthodes de flottation de la cassitérite devenant très nombreuses et le nombre des seuls dérivés de l'acide phosphonique augmentant rapidement sur le marché, il nous a paru nécessaire de procéder à un examen des méthodes utilisées antérieurement et des nouvelles façons de procéder, pour aider ceux qui s'intéressent à la flottation de la cassitérite.

STRUCTURE CRISTALLINE

La cassitérite à la structure de coordination 6,3 du rutile et l'étude par diffraction des rayons X (Bragg et Claringbull, 1965) a montré que chaque atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène situés approximativement aux sommets d'un octaèdre régulier, et que chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain situés aux coins d'un triangle équilatéral.

La cassitérite présente un clivage imparfait dans le plan 100, de sorte que la fracture a tendance à suivre une direction verticale. Par suite, la fracture se fera par rupture des liaisons entre les atomes d'étain plutôt que de celles entre les atomes d'étain et d'oxygène, ce qui fait que les atomes d'étain seront exposés à la surface. Des atomes d'oxygène peuvent également être exposés, vu que la fracture ne se limite pas nécessairement aux plans de clivage.

La cassitérite est représentée par la formule chimique SnO_2 et, lorsqu'elle est pure, contient 78,8 % de Sn. En pratique, elle contient toujours des impuretés. La principale impureté du réseau est Fe^{3+} , généralement présent en faible quantité (moins de 1 %), qui peut atteindre 7,8 % dans le réseau (Pryor et Wrobel, 1951).

PROPRIÉTÉS DE SURFACE

La couche double qui enveloppe les oxydes hydratés dépendrait selon Johnson (1984) de la densité des sites en surface et des énergies libres normales d'absorption des ions hydrogène et des ions dans l'électrolyte.

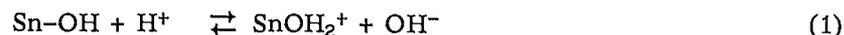
On peut comprendre la surface des oxydes minéraux non métalliques, en étudiant la structure de la double couche électrique, constituée par les ions qui déterminent la charge superficielle (ions déterminant le potentiel) et les autres ions requis pour assurer la neutralité électrique. Lorsque l'on détermine les ions exposés, on ne considère qu'un côté de la surface de fracture; on suppose, vu l'arrangement des atomes, que les ions exposés seront les mêmes de l'autre côté.

Lorsque l'on parle des propriétés de surface de la cassitérite, il faut faire une distinction entre le produit naturel et le produit artificiel (oxyde stannique), vu que cette forme est plus active que la cassitérite naturelle. Sauf avis contraire, les données sur le point isoélectrique renvoient aux déterminations faites en présence d'électrolytes indifférents, par exemple l'ion perchlorate ou l'ion chlore.

Charge superficielle et point isoélectrique

Les propriétés de surface de la cassitérite naturelle ont été étudiées par Gaudin et Sun (1946), O'Connor et Buchanan (1953), Ahmed et Maksimov (1969) et celles de l'oxyde stannique par Edwards et Ewers (1951), Johansen et Buchanan (1957b), Jaycock, Ottewill et Tar (1964) et Pol'kin et coll. (1973). Les résultats de ces recherches démontrent que la cassitérite a une surface d'oxyde amphotère du type proposé pour les oxydes de fer (Parks et de Bruyn, 1962; Joy et Watson, 1964) où la couche OH^- hydratée acquiert une charge électrique par ionisation (Edwards et Ewers, 1951; O'Connor et Buchanan, 1953). Selon Cibulka et Dobias (1963), la surface du cristal serait composée de O^{2-} et de Sn^{2+} , et de SnOH lorsqu'elle est hydratée. Cette hypothèse est appuyée par la présence d'une bande OH dans les spectres infrarouges.

Edwards et Ewers (1951), ajoutent, de plus, que l'idée des OH^- amphotères est compatible avec la capacité de la surface à se comporter comme un acide lorsque l'on titre avec des alcalis. Le mécanisme par lequel la cassitérite acquiert une charge superficielle peut être représenté comme suit :



(d'après Jaycock, Ottewill et Tar, 1964)

Le signe de la charge superficielle est déterminé par le pH du milieu, c'est-à-dire que H^+ et OH^- sont les ions qui déterminent le potentiel, puisque le pH du milieu gouverne l'ionisation superficielle. Ceci est conforme aux études d'Aplan et Fuerstenau (1962) sur d'autres oxydes minéraux, le rutile et le corindon.

Le point isoélectrique de la cassitérite se situerait entre la neutralité et un pH légèrement acide (Abeidu, 1975 au pH 6,9; Ahmed et Maksimov, 1969 au pH 5,6; Degoul, 1969 au pH 4,5; Zambrana, Romero et Gutierrez, 1970 au pH 4,0; Blazy, Degoul et Houot, 1969 au pH 3,4 et Taha et coll., 1986 au pH 2,0). Il semblerait que le point isoélectrique se situe dans cette région si la cassitérite est exempte d'impuretés. On a signalé un point isoélectrique au pH 7,4 (O'Connor et Buchanan, 1953; Johansen et Buchanan, 1957b), dû à la présence d'ions métalliques étrangers dans le réseau cristallin. En particulier, il se rapprochera de la zone légèrement alcaline en présence de Fe^{3+} dans le réseau (Cibulka et Dobias, 1963). Il n'y a pas de données liant le point isoélectrique de la cassitérite à la concentration de Fe^{3+} dans le réseau, bien que les données suivantes semblent montrer une relation.

<u>Point isoélectrique</u>	<u>% Fe^{3+}</u>	<u>Référence</u>
4,2	0,5	Gochin et Solari (1983)
4,5	0,6	Doren, Van Lierde et de Cuyper (1979)
5,5	1,0	Ball, Cox et Yap (1979)

Il serait intéressant de connaître le point isoélectrique des échantillons de cassitérite à haute teneur en fer mentionnés par Pryor et Wrobel (1951). Néanmoins, même en l'absence d'impuretés, le point isoélectrique varie entre 4,0 et 5,6 et la raison de cet écart semble être la technique utilisée par les divers enquêteurs pour l'obtenir. Ainsi, Degoul (1969), a utilisé l'électrophorèse, tandis que Ahmed et Maksimov (1969), ont utilisé le titrage potentiométrique.

Importance du point isoélectrique pour l'adsorption

Blazy, Degoul et Houot (1969) ont démontré l'importance de la détermination du signe de la charge superficielle pour savoir si la séparation de la cassitérite exigera des collecteurs anioniques ou cationiques. Lors d'une étude sur la flottation de l'hématite et de la goethite, Iwaski, Cooke et Choi

(1960) ont constaté que le point isoélectrique n'avait une importance dans la détermination de la flottabilité que pour les collecteurs à chaîne courte, comme les amines ou les sulfates d'alkyle. Lorsque la chaîne atteignait 18 atomes de carbone, la flottabilité était indépendante du point isoélectrique; ainsi, l'oléate de sodium donnait une excellente flottation à des pH correspondant à une charge superficielle négative.

La présence d'ions modificateurs peut également amener l'adsorption de collecteurs, par inversion de la charge superficielle, en raison de la formation de complexes contenant Sn^{4+} . On a démontré l'adsorption sur l'oxyde stannique du sulfate et du phosphate (Ghosh, 1928), ainsi que du tartrate et de l'oxalate (Aditya et Ghosh, 1952) et, sur la cassitérite, du phosphate et du sulfate (Johansen et Buchanan, 1957a), de l'oxalate et du citrate (Andrews, 1971) et de l'arséniate et du bisulfite (Ball, Cox et Yap, 1979).

Par conséquent, les ions modificateurs, qui déterminent le potentiel, modifient notablement le point isoélectrique, tandis que les ions collecteurs qui jouent le rôle d'ions compensateurs dans la double couche électrique, ne devraient pas le modifier beaucoup. Ainsi, Gaudin et Sun (1946) ont obtenu une valeur de 5,0 pour la cassitérite dans le chlorhydrate de dodécylamine.

ÉTUDES DE FLOTTABILITÉ ANTÉRIEURES

Lors de l'examen des renseignements publiés, seules les études sur la flottation comportant l'adsorption d'un collecteur sur des surfaces de cassitérite non altérées ont été considérées en détail. Les techniques d'altération chimique de la cassitérite, comme la sulfuration et l'électroflottation, ainsi que diverses techniques nouvelles, telles que l'aggrégation sélective, la flottation à deux liquides, la flottation avec porteur et la flottation par air dissous, ne sont étudiées que brièvement. Ne sont pas incluses la flottation pelliculaire ni la flottation sélective des sulfures contenus dans les minerais de cassitérite.

Les données mentionnées témoignent du succès de la flottation. Les qualités et les pourcentages de récupération obtenus ne sont pas signalées, étant donné que les études s'étendent de la flottation d'échantillons de cassitérite pure à la flottation de minerais de cassitérite en lots, dans des installations pilotes ou dans des installations grandeur réelle. Dans le cas des échantillons de cassitérite pure, les essais portent souvent sur moins de 5 g de matériau. Les études les plus importantes sont discutées dans le texte, tandis que les études importantes pour lesquelles nous ne disposons que de peu de renseignements, sont répertoriées en fonction de leur envergure -- p. ex. le tube Hallimond, etc. -- dans les tableaux 1 à 4.

Paramètres

Les principaux paramètres, comme le pH et la concentration du collecteur sont passés en revue, parce qu'ils peuvent être reliés à toutes les études. Les techniques telles que la fixation des bulles, la

flottation sous vide et le tube Hallimond peuvent permettre d'établir les limites de contact, c'est-à-dire la flottation ou la non-flottation à une concentration fixe de collecteur et un pH variable, ainsi qu'un pH fixe à une concentration variable de collecteur. Les techniques par lot ou à grande échelle exigent que l'on parvienne à une récupération notable avant que la flottation ne soit apparente.

Dans certains cas, le passage de l'absence de contact à la récupération totale est rapide, tandis que dans d'autres on observe une augmentation graduelle sur une large plage de pH. Ces différences ne sont pas toujours indiquées dans les diverses publications. Lorsque la flottation est signalée entre deux valeurs de pH, nous supposons qu'elle est complète, mais la zone de contact peut s'étendre sur une gamme de pH beaucoup plus large. Pour essayer de normaliser, les limites de flottation sont données, ainsi que la technique utilisée dans une recherche particulière, ce qui a au moins l'avantage de replacer le degré de flottation dans un contexte. Lorsqu'il y a des différences notables entre les limites de contact et les limites de flottation, nous le signalons si nous en avons connaissance.

Lorsqu'on fait varier la concentration de collecteur à pH constant, la récupération par flottation augmente graduellement jusqu'à un maximum. Ce maximum se maintient dans une plage considérable de concentrations du collecteur avant de diminuer. La baisse de récupération aux concentrations élevées de collecteur est due à l'adsorption d'une deuxième couche de molécules de collecteur, ce qui a pour effet d'inverser l'orientation responsable de l'hydrophilie. Lorsqu'elles sont connues, les limites de contact pour les concentrations maximum et minimum de collecteur dans les diverses études sont exposées. Ce phénomène n'est pas apparent dans les études sur des installations à grande échelle, où la grande surface des gangues entraîne l'adsorption du collecteur en excès. En fait, dans les conditions d'une usine, c'est l'une des principales causes du manque de sélectivité. Les concentrations de collecteur sont données en mg/L pour les études à petite échelle et en g/t pour les études à plus grande échelle; ces études peuvent être comparées lorsque les mg/L sont égalisés aux g/t.

Une des variables importantes omise est la granulométrie, étant donné que la flottation n'était pas similaire dans toutes les techniques utilisées. La granulométrie de la cassitérite allait de 200 μm à 5 μm ; en deux gammes distinctes de 200 à 50 μm et de 50 à 5 μm , selon l'échelle de l'expérience. La flottation de la cassitérite en cellule de flottation par lot, en cellule d'usine pilote et en cellule grandeur réelle convenait dans la gamme de 200 à 50 μm , mais la sélectivité diminuait rapidement en dessous de 50 μm . Par contre, avec les techniques à plus petite échelle il ne semblait pas exister de relation directe entre la granulométrie et la performance. D'ailleurs, Gochin et Solari (1983), qui utilisaient la flottation par air dissous, ont fait leurs études sur de la cassitérite qui était à 50 % inférieure à 5 μm .

Les données secondaires telles que les temps de flottation, la vitesse de brassage, etc. sont omises, car elles ne s'appliquent qu'aux études sur des lots ou à l'échelle pilote.

Échelle des techniques

Les différentes techniques utilisées possèdent toutes des caractéristiques inhérentes qui les distinguent; qu'aucune n'approche un état idéal est évident. La méthode "statique" de l'angle de contact de Taggart et Arbiter (1943) n'est plus utilisée, en raison de la difficulté de préparation de surfaces plates et propres, c'est-à-dire exemptes de particules abrasives laissées par le linge de polissage. Le cylindre de flottation (décrit par Wark, 1938) n'est plus utilisé en raison de la difficulté de régulation de la taille des bulles et du moussage des collecteurs qui possèdent cette caractéristique. Les techniques à petite échelle qui continuent à être utilisées sont le tube Hallimond (Hallimond, 1944), la flottation sous vide (Schuhmann et Prakash, 1950) et la fixation des bulles (Cooke et Digre, 1949). Chaque méthode a été décrite convenablement ailleurs et a été modifiée à plusieurs reprises. Le tube Hallimond est caractérisé par des facteurs cinétiques de flottation et la flottation sous vide est caractérisée par la naissance de bulles sur les surfaces minérales en raison du vide. La fixation des bulles est plus sensible à des concentrations hautes et basses du collecteur, dans toute la gamme de pH, lorsqu'on la compare au tube Hallimond (Buckenham et Rogers, 1954; Fleming et Robinson, 1960). Les techniques à grande échelle, notamment les cellules de flottation par lot, les usines pilotes et les usines grandeur réelle, sont utilisées pour l'enrichissement des minerais de cassitérite et sont donc plus proches des conditions réelles d'exploitation.

Classification des collecteurs

Les collecteurs utilisés pour la flottation de la cassitérite sont principalement du type anionique, c'est-à-dire que ce sont des acides gras et leurs produits de saponification (principalement l'acide oléique et l'oléate de sodium) et des sulfates d'alkyle de sodium. Plus récemment, on s'est intéressé aux acides phosphoniques, aux acides hydroxamiques, à l'acide p-tolylarsonique et aux sulfosuccinamates. La flottation par collecteurs cationiques s'est limitée principalement au chlorhydrate de dodécylamine. Les propriétés de flottation sont donc discutées sous les titres suivants :

- Acide oléique et oléate de sodium
- Carboxylates divers
- Sulfates de sodium et d'alkyle
- Sulfonates d'alkyle
- Acides arylarsoniques
- Acides alkyl- et arylphosphoniques
- Collecteurs cationiques alkyles

Il existe une nomenclature de la flottation; la formule chimique de certains des collecteurs les plus importants est décrite dans des publications bien connues portant sur la flottation (Sutherland et Wark, 1955; Gaudin, 1957a; Klassen et Mokrousov, 1963a; Lovell, 1982).

Acide oléique et oléate de sodium

Les premiers travaux sur la flottation des minerais de cassitérite ont été effectués par Gaudin et coll. (1928) qui ont trouvé que les acides gras (en particulier l'acide oléique) étaient des collecteurs efficaces, mais non sélectifs. Pour augmenter la sélectivité on a, par la suite, étudié le rôle de déprimants pour séparer la cassitérite de la gangue. On a constaté que des déprimants comme le silicate de sodium et l'hexamétaphosphate de sodium avaient un effet dépressif semblable sur la cassitérite.

Des études sur l'adsorption de l'acide oléique ont démontré que celle-ci était peu influencée par le signe de la charge superficielle (Trahar, 1965). Par suite, la flottation était possible dans toute une gamme de pH, de 2,0 à 13,0, comme l'ont démontré Taggart et Arbiter (1943), utilisant l'angle de contact; Hergt, Rogers et Sutherland (1946), utilisant un cylindre de flottation; Schuhmann et Prakash (1950), utilisant la flottation sous vide; Yaksic (1969), utilisant un tube Hallimond et Andrews (1971), utilisant la fixation de bulles d'air. Dans cette gamme de pH, la charge superficielle passe d'une valeur très positive à une valeur très négative. Le passage de la charge superficielle de -23 mV à -47 mV (Klassen et Mokrousov, 1963b), indiquait de façon indirecte que les ions d'oléate étaient adsorbés dans la portion diffuse de la double couche électrique. Toutefois, la large gamme de pH où peut se faire la flottation semblerait indiquer qu'il y a un mécanisme d'adsorption plus fort que l'électrostatique qui régit l'interaction entre les groupes superficiels et les ions du collecteur. D'ailleurs, Pol'kin (1960), a prouvé la nature irréversible de l'adsorption des ions oléate en confirmant la présence d'oléate d'étain ou d'une phase oxyoléate à la surface, ce qui laisserait croire que le mécanisme d'adsorption, dans ce cas, est de nature chimique.

Avec les diverses techniques, la flottation maximale (Oberbillig et Frink, 1941; Gaudin, Schuhmann et Brown, 1946; Mitrofanov et Rozin, 1955; et Abeidu, 1975), était à proximité du pH 7,0. Yaksic (1969), a déterminé que l'adsorption maximale se produisait aux pH 4 à pH 7, tandis que Taggart et Arbiter (1943), fixaient l'angle de contact maximum au pH 7. La diminution de la flottabilité, du côté acide du maximum, est très probablement due à l'hydrolyse du collecteur et, du côté alcalin, à l'adsorption compétitive des ions du collecteur et des ions hydroxyle à la surface du minéral; un pKa de 5,5 pour l'acide oléique a été déterminé par Ralston (1948). En dehors du fait que la gamme de pH permettant la flottabilité dépend de la concentration du collecteur, la position des limites inférieures et supérieures du pH critique varie selon que l'on approche du côté acide ou du côté alcalin. Ainsi, Taggart et Arbiter (1943), ont démontré que la flottation peut persister au-dessous de la limite inférieure normale si la cassitérite est conditionnée avec le collecteur avant de réduire le pH. Schuhmann et Prakash (1950) et Burt (1966), ont déterminé la limite critique supérieure en utilisant la flottation sous vide, en l'approchant par le côté acide. Lorsque l'approche était faite du côté alcalin, l'absence de flottation persistait jusqu'à un pH inférieur. Ces effets sur les limites de flottation montrent que nous n'avons pas les conditions d'un équilibre. À un pH constant (7,0) et une concentration variable dans le collecteur, la cassitérite flotte dans une très large gamme de concentrations du collecteur allant de 0,02 mg/L (Andrews, 1971) à 300 mg/L (Schuhmann et

Prakash, 1950). Burt (1966) a même signalé des concentrations de collecteur supérieures (500 mg/L).

L'activation par divers ions métalliques dans la plage de pH 8 à pH 12 lorsque l'ion oléate est l'espèce prédominante a été répertoriée. Ainsi, Gaudin et Sun (1946), ont constaté une activation avec Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} en utilisant des techniques de cataphorèse; Schuhmann et Prakash (1950) avec Ca^{2+} et Ba^{2+} en utilisant la flottation sous vide; Vainshenker et Khainmann (1964), avec Ba^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} . Gaudin et coll. (1928), ont constaté une activation par un composé chélateur appelé Cupferron dans la cellule de flottation.

Lorsque l'on ajoute de grandes quantités de sels d'ions métalliques (plus de 500 g/t) on obtient une pseudodépression du fait de la précipitation du collecteur sous forme d'oléates métalliques. La pseudodépression s'est produite aux pH 7 à pH 10, et a été signalée par Collins (1967), avec Ca^{2+} et Fe^{3+} en utilisant la flottation sous vide; par Oberbillig et Frink (1941), avec Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Ca^{2+} et Abdel Rehim (1977), avec Sn^{2+} en utilisant une cellule de flottation.

La dépression de la cassitérite a été signalée aux pH voisins de la neutralité par divers chercheurs utilisant une cellule de flottation. Ainsi, Oberbillig et Frink (1941), ont obtenu la dépression par les silicates, les hexamétaphosphates et les tannins; Plaksin et Shroder (1965), par les silicates, les silicofluorures et les sulfures; MacDonald (1937), par les hexamétaphosphates. Gaudin et Sun (1946), ont obtenu une dépression avec les hexamétaphosphates en utilisant la cataphorèse. Schuhmann et Prakash (1950), signalaient la dépression par des teintures de quinalizarine de pH 2 à pH 12, en utilisant la flottation sous vide.

Les études sur l'acide oléique pour lesquelles nous n'avons que des renseignements limités sont répertoriées au Tableau 1.

Carboxylates divers

Les dérivés de l'acide carboxylique et des carboxylates ont été évalués avec plus ou moins de succès pour remplacer l'acide oléique et l'oléate de sodium. Ainsi, selon Oberbillig et Frink (1941), Orelli (1937) utilisant une cellule de flottation et Hergt, Rogers et Sutherland (1946), utilisant l'angle de contact, il a été déterminé que les limites de flottation pour l'acide palmitique et le palmitate de sodium se situaient aux pH 2 et pH 11. Les essais en cellule de flottation de Korzhov et Pol'kin (1970), ont fixé les limites de flottation du tallöl, à raison de 25 à 50 g/t, entre pH 3 et pH 10. Duke (1965), a utilisé l'acide laurique et Gaudin et Sun (1946), seront servis de laurate de sodium pour flotter la cassitérite. Une étude détaillée des propriétés collectrices de l'acide laurique, effectuée par Zambrana et coll. (1974a), a fixé les limites de flottation entre pH 1,7 et pH 9,5 en utilisant un tube Hallimond et la flottation optimale au pH 3,3 avec une concentration minimale de collecteur de 2 mg/L.

Plusieurs carboxylates ont été synthétisés et mis à l'essai pour évaluer leur habileté de collecteur. Ainsi, Trahar (1970), a obtenu une flottation sélective avec 150 g/t d'acide t-sulfocarboxylique aux

pH 3 à pH 6 en cellule de flottation. Baldauf, Schoenherr et Schubert (1985), ont étudié en détail un dérivé alcane, l'acide undécane-1, 1-dicarboxylique. En utilisant un tube Hallimond, ils ont fixé les limites de flottation aux pH 2 et pH 7 avec un collecteur de 29 mg/L et ont constaté que la flottation maximale était obtenue entre pH 2 et pH 4. La concentration minimale de collecteur a été établie à 6 mg/L.

Un résumé des études de flottation utilisant des carboxylates comme collecteurs est présenté au Tableau 1.

Tableau 1 - Flottation de la cassitérite au moyen de carboxylates divers comme collecteurs

Type de collecteur	Méthode d'étude	Référence
Acide oléique	Flottation sous vide	152
	Cellule de flottation	106, 136, 187
	Électroflottation	109
Nitrobenzène-azosalicylate	Non indiquée	115
Acide p-nitrobenzène-azosalicylrique concentration 300 g/t	Cellule d'usine	141
α - Acide t-bromohexadécanoïque pH 4,6 et pH 5,7 concentration 50 g/t	Cellule de flottation	159
Acide tridécane-1,3-dicarboxylique concentration 200 g/t	Cellule de flottation	159
Acide n-3-carboxyacyloyl-n-octadécylaspartique	Non indiquée	75
Acide n-octadécyl-n-(sulfo-succinoyl)-aspartique	Non indiquée	104
Acide coco-alkylaminopropionique pH 5,7 concentration 150 g/t	Cellule de flottation	39

Sulfates de sodium et d'alkyle

Hergt, Rogers et Sutherland (1946), dans une étude détaillée de la flottation de la cassitérite, ont été les premiers à montrer que les collecteurs contenant le groupe polaire SO_4 étaient sélectifs et que la flottation était supérieure aux températures légèrement élevées, 35°C. À la suite de cela, l'interaction entre les sulfates d'alkyle et la cassitérite ou l'oxyde stannique a fait l'objet d'une attention considérable.

L'influence de la charge superficielle est plus évidente pour les sulfates d'alkyle que pour les acides gras, ce qui semble indiquer que l'adsorption est de nature physique et que les ions du collecteur sont

fortement adsorbés. D'ailleurs, O'Connor et Buchanan (1953), ont constaté que l'adsorption du sulfate d'hexadécyle était facilement réversible par lavage. Il est possible que les ions de sulfate d'hexadécyle ne réagissent pas directement avec les groupes d'étain superficiels.

Vu l'importance des forces électrostatiques pour la détermination de l'étendue de l'adsorption, il n'est pas surprenant que cette adsorption se manifeste surtout aux pH inférieurs au point isoélectrique. Ainsi, Edwards et Ewers (1951), avec le sulfate d'hexadécyle; Jaycock, Ottewill et Tar (1964); Gutierrez et Pommier (1969); Zambrana, Romero et Gutierrez (1970); et Abeidu (1975), avec le sulfate de dodécyle, ont montré que l'adsorption de collecteur augmente au-dessous du pH 5,0. Ces observations sont aussi en accord avec les essais de flottation en cellule où la récupération diminue rapidement au-dessus du pH 5,0 (Hergt, Rogers et Sutherland, 1946). La baisse de récupération peut également être attribuée au pKa du sulfate acide d'alkyle que l'on a évalué à 1,99 (Hogfeldt, 1982).

Comme l'adsorption de sulfate d'hexadécyle augmente au-dessous du point isoélectrique, Edwards et Ewers (1951) ont postulé un échange entre le collecteur et l'ion hydroxyle, car ils ont constaté que lorsque le pH atteignait 2,5, l'adsorption s'accompagnait d'une augmentation stoechiométrique de la concentration d'ions hydroxyle en solution. Trahar (1965), faisait remarquer que puisque l'adsorption de sulfate d'hexadécyle sur de la cassitérite chargée positivement inversait le signe de la charge superficielle, les résultats du titrage d'Edwards et Ewers (1951), pouvaient être expliqués par l'adsorption d'ions hydrogène dans la couche double diffuse.

Un deuxième mécanisme d'échange fut proposé en vertu duquel les ions de sulfate d'hexadécyle sont adsorbés par échange avec des ions chlore plutôt que des ions hydroxyle (O'Connor et Buchanan, 1953; Jaycock, Ottewill et Tar, 1964). Selon O'Connor et Buchanan, 1973, il y a, au départ, un remplacement de l'ion hydroxyle par l'ion chlore et ensuite qu'une dissociation de la liaison entre le chlore et l'étain se produit. Les ions du collecteur peuvent alors remplacer le chlore et se fixer beaucoup plus fermement, la charge superficielle devenant ainsi négative. Jaycock et coll., 1964, basaient leurs conclusions sur le fait qu'il n'y avait pas de différence entre les isothermes d'adsorption aux pH 2,9 et pH 4,2. Ces conclusions ont été mises en doute par Kitchener (1964), qui a constaté que l'adsorption de collecteur était indépendante du pH, en dépit du fait que le collecteur est anionique et que le potentiel superficiel ne serait pas le même aux deux valeurs.

Dans des essais utilisant un tube Hallimond et une cellule de flottation, avec du sulfate d'hexadécyle comme collecteur, on a constaté que la flottabilité se situait dans la gamme de pH 1,0 et pH 5,0 (Hergt, Rogers et Sutherland, 1946; Edwards et Ewers, 1951; Mitrofanov et Rozin, 1955; Evans, Ewers et Meadows, 1962). La flottabilité maximale était obtenue entre pH 1,5 et pH 3,5. D'autres études pour lesquelles il n'y a que des renseignements limités sont répertoriées au Tableau 2. De chaque côté des pH limites de flottation, la flottabilité tombe rapidement à zéro, bien que Hergt, Rogers et Sutherland (1946), utilisant des essais d'angle de contact, aient obtenu un contact jusqu'à un pH de 10,5.

À un pH constant de 7,0 et une concentration de collecteur variable, la cassitérite flotte à des concentrations de collecteur allant de 2,0 mg/L et 120 mg/L (Edwards et Ewers, 1951); au-dessus du maximum, la flottation baisse rapidement et à 200 mg/L elle est pratiquement nulle (Edwards et Ewers, 1951).

Lorsque l'on utilise comme collecteur du sulfate de dodécyle, la plage de pH dans laquelle se produit la flottation atteint la valeur de pH 9 (Gutierrez et Pommier, 1969, avec un système de microflottation, et Abeidu, 1975, avec un tube Hallimond). Une flottation au delà du point isoélectrique s'explique par l'allongement de la chaîne du sulfate des dodécyle sur le sulfate d'hexadécyle. La région de flottation maximum entre pH 2 et pH 6, demeure dessous du point isoélectrique. La limite supérieure de concentration du collecteur est de 200 mg/L (Gutierrez et Pommier, 1969) et la limite inférieure de 14 mg/L (Gochin et Solari, 1983).

Avec les sulfates d'alkyle comme collecteurs, l'activation par des ions métalliques était possible dans les régions de pH alcalin. Ainsi, Vainshenker et Khainmann (1964), avec Fe^{3+} et Zambrana, Romero et Gutierrez (1970), avec Pb^{2+} ont obtenu une activation dans la plage de pH 6,8–10,2. On suppose que l'activation résultait d'une inversion du signe de la charge superficielle, étant donné que cette plage de pH correspondait à une charge superficielle négative. Jaycock, Ottewill et Tar (1964), ont constaté l'adsorption de La^{3+} (au pH 2,9) et de Th^{4+} (au pH 4,2) sur l'oxyde stannique. Il est difficile d'interpréter ces résultats comme de l'activation, étant donné que cette plage de pH (2,9–4,2) correspond à la flottabilité maximum lorsqu'on utilise le sulfate de dodécyle sans activateurs. Il est possible que ces ions aient été adsorbés sous forme de complexes hydroxyles, puisque l'on sait que La^{3+} et Th^{4+} forment très facilement des complexes.

La pseudodépression par précipitation du collecteur se produisait aux pH 2 et pH 4,5. Ainsi, Collins (1967), faisait état d'une pseudodépression par Ca^{2+} et Fe^{3+} en utilisant la flottation sous vide; Evans, Ewers et Meadows (1962) par Fe^{2+} ; en utilisant une cellule de flottation et Hergt, Rogers et Sutherland (1946) par Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} et Th^{4+} en utilisant un cylindre de flottation.

Hergt, Rogers et Sutherland (1946), utilisant un cylindre de flottation, ont rapporté la dépression de la cassitérite pour toute une gamme de modificateurs : carbonates, arséniate, hexamétaphosphates, borates, cyanures, ferrocyanures et ferricyanures. Les études d'Evans, Ewers et Meadows (1962), dans un tube Hallimond ont élargi encore la gamme de modificateurs en y ajoutant la gomme arabique, la gomme adragante, le mimosa, le tannin, la pectine, la dextrine, l'agar-agar, le sulfate de cobalt, l'alginate de sodium, le polyphosphate de sodium, le ferricyanure et le ferrocyanure de potassium.

Sulfonates d'alkyle

Les sulfonates d'alkyle sont caractérisés par le groupe $-\text{SO}_3$, mais ce terme est principalement d'usage commercial, par exemple la série 800 des *Aeropromoter* de Cyanamid sont décrits comme des sulfonates naturels et modifiés de produits pétroliers. Ces collecteurs ont été utilisés pour la flottation de la cassitérite, mais leur emploi était beaucoup moins répandu que celui des sulfates d'alkyle. La

découverte des dérivés de sulfosuccinamates d'alkyle, en particulier de l'*Aerosol 22*, renommé *Aeropromoter 845* (qu'on estime être une solution à 35 % d'un dérivé actif de sulfosuccinamate d'alkyle), utilisés comme collecteurs pour la cassitérite a de nouveau éveillé l'intérêt. Ces réactifs sont habituellement représentés par la formule $\text{SO}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}(\text{CH}_2)_m(\text{COO})_2$. Arbiter et Hinn (1968), ont été les premiers à breveter l'utilisation de l'*Aerosol 22* (sulfosuccinamate de n-1,2-dicarboxyéthyl-n-octadécyle) comme collecteur pour la flottation de la cassitérite à partir des résidus de la mine de Catavi, en Bolivie, dans une usine ayant une capacité de 1000 tonnes par jour.

La constante de dissociation de l'acide succinamique est de $2,89 \times 10^{-5}$ (Körtum, Vogel et Andrussow, 1961), ce qui indique que, comme l'acide oléique ($K = 1,5 \times 10^{-5}$), il ne peut pas être très efficace aux faibles pH. Par contre, le dérivé sulfoné est plus efficace quand les valeurs du pH sont faibles. Les agents tensio-actifs de ce type possèdent deux groupes fonctionnels, tandis que l'*Aerosol 22* en possède quatre, le réactif utilisé commercialement étant le dérivé tétrasodique.

Les données sur l'adsorption des sulfosuccinamates d'alkyle sont limitées. Le mécanisme de flottation de ce type de collecteurs aux valeurs de pH inférieures au point isoélectrique est peut-être lié à une attraction électrostatique initiale suivie par une adsorption chimique. Berger, Hoberg et Schneider (1980), ont également constaté que l'adsorption augmentait avec la température.

La plage de flottabilité, pH 1 et pH 12, a été déterminée par divers chercheurs utilisant toute une gamme de techniques (Collins, Hollick et Joy (1969); Gutierrez et Pommier (1969) en utilisant la flottation sous vide; Zambrana et coll. (1974a), utilisant un tube Hallimond; Moncrieff et coll. (1973), utilisant une cellule de flottation; Bunnau (1984), utilisant la microflottation; et Hogan, Kuhn et Turner (1979), utilisant des techniques d'électroflottation). La limite supérieure de flottation a été établie à 400 g/t (Moncrieff et coll., 1973) et la limite inférieure à 1,5 mg/L (Collins, Hollick et Joy, 1969; Gutierrez et Pommier, 1969; Gochin et Solari, 1983).

L'activation était possible avec les ions Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} (Arbiter et Hinn, 1968). La plage des pH d'activation n'avait pas été signalée pour ces espèces, mais Zambrana, Romero et Gutierrez (1970) et Arbiter et Hinn (1968), donnaient pour Pb^{2+} une plage de pH de 8,2-10,2. Dans cette plage, l'espèce PbOH^+ est présente en solution (Latimer, 1952). Des forces électrostatiques peuvent entraîner l'adsorption du PbOH^+ hydrolysé, puisque la charge superficielle est négative aux pH 8,2 et pH 10,2. Étant donné que les sulfosuccinamates d'alkyle peuvent se comporter dans une certaine mesure comme des agents chélateurs, il n'est pas surprenant de trouver une pseudo-activation par l'EDTA (Roettig et Breuer, 1980). La capacité chélatrice de l'acide citrique et du silicofluorure de sodium (Collins, Hollick et Joy, 1969, Gutierrez et Pommier, 1969), a également été prouvée par la présence de complexes avec Fe^{3+} et Ca^{2+} . On sait que l'acide citrique et le silicofluorure de sodium forment des complexes stables avec Fe^{3+} et Ca^{2+} (Sillén et Martell, 1964). En l'absence de Fe^{3+} et Ca^{2+} dans la solution, chaque produit peut jouer le rôle de déprimant pour la cassitérite.

D'autres dérivés de la même série ont été utilisés avec succès pour la flottation de la cassitérite, notamment l'*Aeropromoter 801* qui a été utilisé par Renison Ltd., en Tasmanie, pour faire flotter de

la cassitérite aux pH 2 et pH 3 (Renison Jin Ltd., 1968). Guzman (1980), a utilisé l'*Aeropromoter 860* au pH 2,5 dans une cellule de flottation.

Blazy, Degoul et Houot (1969), Ball, Cox et Yap (1979), utilisant du sulfonate de dodécyle et un tube Hallimond, ont fixé les limites de flottation entre pH 1 et pH 12 avec une récupération maximale au pH 3. Comme avec les sulfates d'alkyle, la flottation était meilleure au-dessous du point isoélectrique et l'adsorption semblerait régie principalement par des forces électrostatiques. Au pH 4,0 constant, et une concentration de collecteur variable, la cassitérite ne flotte que dans une plage très étroite de concentrations du collecteur (0,3–29 mg/L) (Blazy, Degoul et Houot, 1969). Ball, Cox et Yap (1979), ont obtenu une flottation jusqu'à 33 mg/L.

D'autres études importantes pour lesquelles nous n'avons que des renseignements limités sont répertoriées au Tableau 2.

Tableau 2 – Flottation de la cassitérite en utilisant des sulfates, sulfonates ou sulfosuccinamates d'alkyle comme collecteurs

Type de collecteur	Méthode d'étude	Référence
Sulfate d'alkyle	Cellule de flottation	135, 152, 177
	Microbulles	166
Aminosulfonate de stéaryle	Non indiquée	206
Sulfosuccinamate	Tube Hallimond	42
	Cellule de flottation	84
	Non indiquée	17
	Non indiquée	154
Monosulfosuccinamate		
pH 5 et pH 6	Non indiquée	140
Dicarboxyméthylaminosuccinate	Non indiquée	176

Acides arylarsoniques

Les acides arylarsoniques ont pour formule générale $R.AsO_3H_2$ et le dérivé le plus souvent utilisé est l'acide p-tolyarsonique. Parmi les autres dérivés qui ont été évalués, citons le benzyl (Zhu et Zhu, 1980); le p-méthylbenzyl (Zhu, Zhu et Jiang, 1981) et un dérivé alcane, l'acide heptane-arsonique (Wottgen et Rosenbaum, 1972).

L'acide p-tolyarsonique, préparé pour la première fois par Neunhöffer (1943), est essentiellement un composé contenant un radical phénol avec un groupe nitro en position ortho et un groupe méthyl en position para. L'acidité $K_1 = 2 \times 10^{-4}$, (Körtum, Vogel et Andrussow, 1961), indique que l'acide p-tolyarsonique peut être utilisé à de faibles valeurs du pH. Les données expérimentales confirment cette hypothèse puisque l'on a pu flotter la cassitérite entre les pH 2,0 et pH 6,0, en utilisant diverses

techniques (Topfer, 1960; Joy et Kirkup, 1967; Moncrieff et coll., 1973, en utilisant une cellule de flottation; Topfer, 1967, en utilisant la fixation des bulles; Collins, 1967, en utilisant la flottation sous vide; Baldauf, Schoenherr et Schubert, 1985, en utilisant une installation grandeur réelle). À l'extérieur de cette étroite bande de pH, la flottabilité diminue rapidement jusqu'à zéro, bien qu'elle diminue moins vite du côté alcalin, puisqu'on a signalé le contact jusqu'à un pH de 8,5. Selon Collins (1967), la flottation maximale serait obtenue aux pH 4,0 et pH 5,0.

Le fait que la flottation se produise à des valeurs du pH inférieures au point isoélectrique semble indiquer que l'adsorption est due à des forces électrostatiques. Il y a très peu de données spectroscopiques infrarouges sur l'adsorption, mais Dietze (1974), qui a étudié la fixation de l'acide heptylarsonique sur la cassitérite, concluait que la chimioadsorption était le mécanisme principal et que seule une petite partie du collecteur était adsorbée physiquement.

Les concentrations limites supérieure et inférieure du collecteur diffèrent de celles obtenues pour les sulfates et les carboxylates d'alkyle. Ainsi, Collins (1967), signalait qu'il n'y avait pas de flottation avant une concentration de collecteur de 150 mg/L et, selon Moncrieff et coll. (1967), qui ont effectué des essais de flottation par lots en laboratoire, il n'y avait pas de flottation avant l'addition de 350 g/t de collecteur.

L'activation de la cassitérite par Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} , à des faibles concentrations d'acide benzylarsonique, a été signalée par Zhu et Zhu (1980). À des concentrations plus élevées de ces ions, on constate une pseudodépression par précipitation du collecteur. Notons que Wottgen et Rosenbaum (1972) ont signalé une tolérance pour Ca^{2+} et Mg^{2+} . Le mécanisme d'activation n'est pas évident puisque l'on ne mentionne pas à quel pH se produit la dépression.

Wottgen et Rosenbaum (1972), utilisant l'acide heptane-arsonique dans une cellule de flottation et un tube Hallimond, ont mentionné la dépression de la cassitérite par toute une gamme de produits, notamment les ions phosphate, oxalate, fluorure et silicofluorure.

Acides alkylés et arylphosphoniques

La première mention de l'utilisation des acides phosphoniques ($\text{R.PO}_3\text{H}_2$), comme collecteurs de la cassitérite, se trouve dans Wottgen et Lippmann (1963). Des études très poussées ont ensuite été effectuées par Kirchberg et Wottgen (1965) et Collins (1967) pour établir quels étaient les dérivés les plus sélectifs. Les travaux de Collins (1967), indiquaient que le plus sélectif était l'acide n-heptylphosphonique.

Depuis 1967, on a synthétisé et évalué de nombreux dérivés alcanes, alkyles et alkylaryles. Les phosphates, acides synthétisés à partir d'alcool en C_6-8 , ont également été étudiés. Trois de ces dérivés, les acides n-heptyl, p-éthylbenzène- et 2-phényléthylène-phosphonique ont fait l'objet d'études exhaustives. Un résumé des autres dérivés utilisés dans la flottation de la cassitérite figure au Tableau 3.

Tableau 3 – Flottation de la cassitérite en utilisant divers dérivés d'acide phosphonique

Type de collecteur	Méthode d'étude	Référence
1. <i>Acides phosphoniques</i>		
n-butane	Flottation sous vide	89
n-hexane	Cellule d'usine	13
n-heptane	Cellule d'usine	13
	Non indiquée	203
n-octane	Flottation sous vide	89
n-décane	Non indiquée	203
n-heptane-benzène	Tube Hallimond	201
n-dodécane-benzène	Tube Hallimond	201
n-octyl		
(pH 6,0 et pH 7,3)	Cellule de flottation	31
	Cellule d'installation pilote	32
concentration 220 g/t	Cellule d'installation pilote	32
Mono-hexyl		
(pH 6,2 et pH 6,4)	Cellule de flottation	196
Mono-octyl		
(pH 6,2 et pH 6,4)	Cellule de flottation	196
2-éthylhexyl	Flottation sous vide	34
Isohexyl	Cellule de flottation	122
3-indène	Non indiquée	156
Méthylphényl	Non indiquée	91
Éthylphényl	Cellule de flottation	122
(pH 4,5 et pH 5,0)		122
concentration 330 g/t		
2-phénylvinyl	Non indiquée	198
t-amino-alkylidène	Non indiquée	142
1-hydroxy-alkylidène	Non indiquée	100
α -hydroxybenzyl		
(pH 4,5)	Cellule de flottation	54
concentration 342 g/t		54
1-hydroxy-1,3-diméthylbutyl	Non indiquée	209
2. <i>Phosphates acides</i>		
Mono-alkyle hydrogène	Non indiquée	103
2-éthoxylauryle	Cellule de flottation	164
2-éthylhexyle	Cellule de flottation	47
Décylphosphite	Non indiquée	29

Les études d'adsorption effectuées avec l'acide n-heptylphosphonique et p-éthylbenzène-phosphonique (Wottgen, 1969), démontrent que l'adsorption maximale se produit au pH 2,0 ce qui correspond approximativement à la première constante de dissociation $pK = 2,9$. Au-dessous du pH 2,0 l'adsorption diminue rapidement jusqu'à zéro au pH 10,0, tandis que la diminution au-dessus du pH 2,0 est plus graduelle et n'atteint zéro qu'au pH 10,0. En étudiant le mode d'adsorption de l'acide 2-phényléthylène-phosphonique (acide styrène-phosphonique), Kuys et Roberts (1987), ont constaté que l'adsorption maximale se produisait dans les plages de pH 4,5 et pH 5,5. Le contact était possible dans une plage beaucoup plus étendue (pH 2,3 et pH 7,5) et les espèces monoanioniques étaient dominantes dans la plage de pH 3,0 et pH 5,0. Les limites de contact pour l'acide styrène-phosphonique correspondent aux première et deuxième constantes de dissociation du diacide ($pK_{a1} = 2,92$ et $pK_{a2} = 7,42$). L'acide styrène-phosphonique est très légèrement soluble dans l'eau, mais sa solubilité s'accroît quand le pH augmente en raison de la formation d'ions phosphonates.

Des études par spectrographie infrarouge, effectuées par différents chercheurs, démontrent que l'adsorption de l'acide phosphonique est principalement due à des forces chimiques. Wottgen (1969), a constaté que le composé superficiel qui se forme lorsqu'on utilise l'acide n-heptylphosphonique, a une structure similaire au phosphonate stannique. Des preuves existent de la chimisorption d'autres dérivés; par Zhong et Zhu (1985), avec l'acide méthylphosphonique et par Kuys et Roberts (1987), avec l'acide styrène-phosphonique. L'adsorption est régie par des forces chimiques, mais il semble bien qu'il y ait un certain lien avec le point isoélectrique, puisque l'adsorption augmente au-dessous de celui-ci. Dietze (1974), utilisant l'acide heptylphosphonique, constatait que si la chimisorption était la force principale, il y avait toutefois une quantité faible mais certaine de collecteur adsorbée par des forces physiques. Kuys et Roberts (1987), affirmaient également que la présence de Fe^{3+} , soit en solution, ou soit dans le réseau, sous forme d'impureté à la surface de la cassitérite, n'influçait pas l'adsorption de l'acide styrène-phosphonique. On a obtenu des caractéristiques d'adsorption identiques avec la cassitérite naturelle et l'oxyde stannique pur.

Des essais en cellule de flottation avec de l'acide n-heptylphosphonique ont démontré une corrélation satisfaisante avec les études d'adsorption, les limites de flottabilité se situant dans la plage de pH 2,5 et pH 8,0 (Wottgen, 1965) et la flottation maximum se situant dans la plage de pH 5,6 et pH 7,4 (Collins, 1967). Des études de flottation sous vide avec l'acide isoheptylphosphonique révélaient une plage de flottation similaire (Collins, Hollick et Joy, 1969). Selon Collins (1967), les limites de flottabilité sont définies par les première et deuxième constantes de dissociation du diacide ($pK_1 = 2,9$, $pK_2 = 8,4$). À un pH constant de 6,0, la cassitérite flotte à des concentrations de collecteur comprises entre 30 mg/L (Collins, 1967) et 400 g/t (Joy et Kirkup, 1967), bien que cette dernière valeur ne soit pas nécessairement la limite supérieure. Collins, Hollick et Joy (1969), ont constaté qu'avec l'acide isoéthylphosphonique, la limite inférieure de concentration du collecteur, était de 2 mg/L.

Avec l'acide p-éthylbenzène-phosphonique, la plage de flottation était beaucoup plus étroite qu'avec l'acide n-éthylphosphonique. Collins (1967), utilisant la flottation sous vide ainsi que Wottgen et

Gruner (1966), utilisant un tube Hallimond, ont fixé cette plage entre les pH 3,5 et pH 5,5. Collins (1967) a, d'autre part, établi que la flottation n'était pas possible avec des concentrations de collecteur inférieures à 500 mg/L; Joy et Kirkup (1967), ont constaté que la flottation en cellule exigeait 600 g/t. Collins et Collins (1987), prétendent qu'un dérivé de substitution de l'acide aminodiphosphonique, utilisé à un pH compris entre 4,0 et 7,5, était plus sélectif que l'acide styrène-phosphonique.

De nombreux chercheurs (Wottgen, 1975; Wottgen et Topfer, 1976; Warren, 1984; Baldauf, Schoenherr et Schubert, 1985), ont mentionné l'utilisation de l'acide styrène-phosphonique, mais il n'existe que peu de données sur la flottation qu'il produit. Des essais de flottation en cellule faits par Warren (1984), indiquent que la flottabilité maximale est obtenue au pH 5; il est intéressant de remarquer que ces recherches étaient liées à la granulométrie. La récupération maximale était obtenue à 20 μm et la teneur maximale à 60 μm .

Il y a peu de données sur l'activation et la dépression de collecteurs d'acide phosphonique. Le rapport de Collins, Hollick et Joy (1969), signale que Fe^{2+} , Fe^{3+} et Ca^{2+} feront précipiter l'acide isoheptylphosphonique. Toutefois, Wottgen (1970), utilisant l'acide 2-phénylvinyldiphosphonique, signalait une tolérance pour Ca^{2+} et Mg^{2+} atteignant 2 g/L et 1,2 g/L respectivement. Wottgen (1980), soulignait qu'avec l'acide styrène-phosphonique, qu'un prétraitement par le silicofluorure de sodium était bénéfique.

Quelques études ont été effectuées avec des phosphates acides comme collecteurs. Dans l'une, en particulier, le phosphate acide de 2-éthoxylauryle est étudié en détail. Des essais de flottation en cellule, effectués à un pH 4 par Smith (1976), n'exigeaient que 5 mg/L de collecteur; on fait également état d'une concentration minimale de 1 mg/L.

Alkylhydroxamates

Comme collecteurs de la cassitérite, l'acide hydroxamique et ses sels solubles ont été signalés pour la première fois par Gorlovsky (1968), bien que le *cupferron* (nitrosophénylhydroxylamine d'ammonium) ait été utilisé comme collecteur de la cassitérite dès 1927 (Vivian, 1927). Les principaux dérivés hydroxamiques sont l'octylhydroxamate de sodium et le sulfate d'hydroxylamine.

Les données sur l'adsorption de l'hydroxamate de potassium sur la cassitérite, obtenues par des mesures radiométriques et de spectroscopie infrarouge, indiquent qu'elle est de nature chimique (Bogdanov et coll., 1973). L'adsorption en milieu acide étant facilement réversible, on en conclut qu'elle est principalement due à des forces physiques. Les propriétés de chélation des acides hydroxamiques ont été démontrées par Golikov et coll. (1975), en utilisant l'acide pelargon-hydroxamique.

Lorsque la cassitérite contient du Fe^{3+} dans le réseau, la lixiviation pour éliminer cet ion conduit à une cassitérite qui flotte beaucoup plus facilement que celle qui ne contient pas de Fe^{3+} dans le réseau. Le mécanisme d'adsorption n'est pas clair, puisque la flottation de la cassitérite contenant du

Fe^{3+} dans le réseau, n'est possible que par activation par du Fe^{3+} introduit dans la solution. Il se peut que la cassitérite qui contient du Fe^{3+} dans le réseau soit plus active que celle qui n'en contient pas. Des études analogues sur l'adsorption d'hydroxamate sur l'hématite ont été faites par Fuerstenau et coll. (1970) et Raghavan et Fuerstenau (1975a, 1975b). Il se forme de l'hydroxamate ferrique, que l'on retrouve en solution, à partir du Fe^{3+} libéré par dissolution de la surface du minéral. Une chimiosorption se produit alors sur la surface de l'hématite.

Des études en cellule de flottation ont permis de fixer les limites de flottation aux pH 2,6 et pH 10,0 (Gorlovsky, 1968; Rosenbaum, 1969; Strel'tysn, 1968a et Golikov et coll., 1975). La vaste plage des pH auxquels la flottation est possible confirme que l'adsorption est principalement de nature chimique et donc indépendante du point isoélectrique.

Alkylamines

Les collecteurs cationiques ont été moins étudiés que les autres types de collecteurs, en raison de leur manque de sélectivité à l'égard des oxydes et des silicates. On peut obtenir une certaine sélectivité en utilisant des ions modificateurs, tels que des activateurs ou des déprimants. Le principal groupe de collecteurs cationiques utilisé est le groupe des amines, RNH_3 et, parmi les quatre groupes, ce sont les amines primaires, plus spécialement la dodécylamine ou la laurylamine, qui sont les plus intéressantes. Commercialement, ce type de collecteur est utilisé sous forme de chlorhydrate ou d'acétate.

L'adsorption du chlorhydrate de dodécylamine a été étudiée par Gaudin et Sun (1946) ainsi que Mukai et Kano (1958) et les résultats montrent que l'adsorption se produit au-dessus du point isoélectrique lorsque la surface est chargée négativement. Cette influence du point isoélectrique semble indiquer que l'adsorption est de nature électrostatique. La limite inférieure du pH dépend du point isoélectrique et la limite supérieure, de l'hydrolyse du collecteur. Il est possible qu'il y ait deux régions où la flottation se produise, correspondant à l'existence en solution de deux espèces distinctes, comme l'indiquent les études d'adsorption des amines sur le platine de Zisman et Shafrin (1949). La première région, pH 7 et pH 9, correspond à la prédominance de l'espèce RNH_3^+ , tandis que la deuxième région, pH 9 et pH 11,5, correspond à la prédominance de l'espèce RNH_2 .

La flottation de la cassitérite est possible dans la plage de pH 4,5 et pH 12,5, Bruce et Yaksic, 1966, dans une cellule de flottation; Blazy, Degoul et Houot, 1969, en utilisant un tube Hallimond; Andrews, 1971, en utilisant la fixation de bulles) ce qui est en accord avec les études d'adsorption. Il est intéressant de remarquer que Blazy, Degoul et Houot (1969), ont obtenu un contact jusqu'au pH 3 avec de la cassitérite du Zimbabwe dont le point isoélectrique est de 3,4. La flottation maximale se situait entre les pH 8 et pH 12 (Blazy, Degoul et Houot, 1969; Andrews, 1971) et on a déterminé que la concentration minimale de collecteur était de 0,02 mg/L (Andrews, 1971). On a obtenu une gamme similaire de pH pour la flottabilité avec l'acétate de dodécylamine par la méthode du tube Hallimond (de Cuyper et Gutierrez, 1968); de la cellule de flottation (Duke, 1965), et la flottation sous vide (Rich et Mitsmager, 1966).

Il y a eu de nombreuses études d'activation utilisant le chlorhydrate de dodécylamine et toute une gamme de techniques. Des études en cellule de flottation ont porté sur le sulfite (Gaudin et

Schuhmann, 1946); le bisulfate (Trahar, 1968); le sulfate (Gaudin et Schuhmann, 1946; Trahar, 1968; Verkholtantsev, 1961) et l'oxalate (Trahar, 1968). On a signalé l'activation par le sulfate en utilisant la cataphorèse (Gaudin et Sun, 1946) et la fixation de bulles (Andrews, 1971). Dans la majorité des cas, l'activation par le sulfate se produisait dans la gamme de pH 1,7-5,0 et le mécanisme d'activation le plus probable était la formation du complexe SnSO_4^{2+} , que l'on sait exister lorsque la cassitérite est en contact avec l'acide sulfurique (Brubaker, 1955). Un autre mécanisme est l'attraction électrostatique des ions sulfate sur la cassitérite chargée positivement. On a obtenu une faible activation avec les ions fluor (Andrews, 1971) ce qui est normal puisque le fluorure stannique est instable; Trahar (1968), signalait toutefois une dépression par l'ion fluor.

L'activation par des agents séquestrants et chélatants était extrêmement prononcée. Ainsi, Trahar (1968), a obtenu une activation par le tripolyphosphate, l'oxalate et le citrate; Andrews (1971), par le phosphate monobasique, l'oxalate et le citrate; Gaudin et Schuhmann (1946), par le tartrate. Dans tous ces cas, l'activation vient peut-être de la formation d'un complexe avec Sn^{4+} , ou de l'élimination de Fe^{3+} et Cu^{2+} qui sont couramment présents dans les pulpes soumises à la flottation. Certains de ces anions peuvent agir comme des pseudodéprimants, par exemple l'héxamétaphosphate (Gaudin, 1945; Abeidu, 1973) et les polyphosphates cycliques (Trahar, 1968). Ball, Cox et Yap (1979), ont émis l'hypothèse d'un mécanisme de dépression pour le phosphate qui ferait que l'ion d'oxygène négatif de l'anion phosphate réagit avec l'ion hydrogène des OH^- superficiels. Cette interaction affaiblit ou rompt les liaisons O-H.

On a signalé la dépression par Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} (Gaudin et Sun, 1946) et par Cr^{3+} et Fe^{3+} (Gaudin et Schuhmann, 1946). La dépression par les cations métalliques est principalement régie par la valence des ions minéraux, les ions bivalents ayant un effet déprimant bien moindre que les ions trivalents. La dépression cationique est principalement due à l'occupation de sites à la surface du minéral par des cations métalliques qui empêchent l'adsorption des ions amines. Bruce et Yaksic (1966), ont signalé la dépression par des composés organiques comme la gomme de guar, le sulfonate de lignine et la farine de sorgho. Le mécanisme de dépression pour les amidons est mal connu, mais la raison de leur action déprimante est la présence de groupes polaires fortement hydratés. Ces réactifs peuvent être adsorbés et réagir chimiquement avec la surface minérale, et peuvent aussi se combiner avec une partie d'un collecteur cationique et produire des composés indissociés entraînant la dépression du minéral.

Autres collecteurs

La salicyaldéhyde a une affinité spécifique pour Sn^{4+} . La portion aryle de ce composé a deux groupes fonctionnels en position ortho, un groupe hydroxyde et un groupe aldéhyde. On sait que les ions stanniques ont une forte affinité pour ces groupes et qu'une liaison ionique et covalente peut produire un sel complexe intérieur. Des études en solution chimique par Marabini (1975), ont permis de démontrer l'existence d'un complexe de haute stabilité et on en a déduit que la chimiosorption de la salicyaldéhyde sur la cassitérite résultait de la formation d'un complexe salin $\text{Sn}(\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_4$. Les pH limites de flottation, déterminés dans un tube Hallimond, sont de pH 1,5 et pH 7,5 à une

concentration en collecteur de 2 500 mg/L (Marabini, 1975; Rinelli, Marabini et Alesse, 1976). Le principal inconvénient de ce réactif est que la flottation est impossible avec moins de 500 mg/L de collecteur (Marabini, 1975) et le prix de production commerciale élevé.

L'oxyde de polyéthylène est un agent non ionique qui permet de flocculer les boues phosphatées (Smelley et Scheiner, 1980). Doren, Van Lierde et de Cuyper (1979), ont établi que l'on pouvait obtenir la flottation de la cassitérite avec ces agents tensio-actifs; en particulier avec l'alkylpolyoxyéthylène et l'oxyde d'alkyléthylène, bien qu'une bonne séparation semble dépendre de l'utilisation conjointe de sulfonates d'alkyle. Des études en tube Hallimond par Doren, Van Lierde et de Cuyper (1979), indiquent une plage de flottabilité de pH 1,5 et pH 5,5 pour l'oxyde d'éthylène avec une flottation maximale à pH 4. On signalait une concentration minimale de collecteur de 20 mg/L et que la présence de 0,5 mg/L d'*Aeropromoter 840* améliorait la récupération au pH 5,5. Le fait que la flottation se limitait à la zone de pH inférieur au point isoélectrique semblait indiquer que l'adsorption était de nature électrostatique, bien que la flottation ait été possible à pH 8,5 avec de l'alkylpolyoxyéthylène.

Ces réactifs sont bon marché, mais le fait qu'il faille se limiter à la région du point isoélectrique et ajouter d'autres types de collecteurs pour améliorer la flottabilité signifie que ce sont des collecteurs faibles et non sélectifs.

Les sels d'ammonium quaternaire et de pyridium sont les seules espèces cationiques qui aient été examinées en détail (Hergt, Rogers et Sutherland, 1946; Schubert, 1957). Le contact se faisait dans la plage de pH 4,0 et pH 12,5, mais avec l'air il était faible, même dans les régions de pH alcalin, au-dessus du point isoélectrique, où la flottation par des collecteurs cationiques aurait dû être plus forte.

Une récente étude (Zhao, 1985), mentionne que les humates de sodium et d'ammonium préparés à partir de charbon sont des collecteurs de la cassitérite et des minerais de fer, mais leur degré de sélectivité est mal connu.

Un résumé des données pour les collecteurs divers est présenté au Tableau 4.

Tableau 4 – Flottation de la cassitérite au moyen de collecteurs divers

Type de collecteur	Méthode d'étude	Référence
<i>Anionique</i>		
Pétronate de calcium (pH 8,2 et pH 8,6)	Cellule de flottation	117
Pétrolatum oxydé	Cellule d'usine	141
Cupferron* (pH 7,0 et pH 8,8)	Cellule de flottation	64, 189
Cupferron-alizarine	Cellule de flottation	81
Phosphotène (pH 4,0 et pH 10,5)	Cellule de flottation	137, 173
Lécithine Troykyd (pH 4,5 et pH 10,0) concentration 375 g/t	Cellule de flottation	123
Cataflot KST (pH 2,4) concentration 900 g/t	Cellule de flottation	22
Humate de sodium	Non indiquée	216
Humate d'ammonium	Non indiquée	216
Alkyle glucoside/ Époxyde α -dodécane Stannate de butyle	Cellule de flottation	190
<i>Cationique</i>		
Diéthanolamine	Cellule de flottation	118
Octadécylamine	Cellule de flottation	135
Oxazoline	Cellule de flottation	28
Amidoamine	Non indiquée	101

* Nitrosophénylhydroxylamine d'ammonium

SÉLECTIVITÉ DES COLLECTEURS

La cassitérite est un minerai facile à faire flotter, mais la sélectivité de la flottation est gênée par le type de venue, la nature généralement friable du minerai et la gangue qui lui est associée dont les propriétés de flottation sont généralement similaires.

Habituellement, les minerais d'étain contiennent moins de 1 %, et parfois moins de 0,5 %, de SnO₂, ce qui exige des rapports d'enrichissement d'au moins 150 pour répondre aux exigences des

fonderies. La cassitérite se trouve souvent dans des minerais siliceux très durs, ce qui fait qu'il est extrêmement difficile d'empêcher la production de boues de cassitérite. Il n'était pas rare de voir de grandes usines de concentration par gravité dotées de séparateurs de boues inefficaces, avant l'introduction des concentrateurs coniques qui permettent de récupérer la cassitérite grossière. Dans une usine, la perte de cassitérite vers le cyclone primaire pouvait atteindre 40 % dont on récupérait 25 % par une combinaison de vanneurs, de tables à boue et de tables de Buckman (Andrews, 1968). L'introduction de concentrateurs coniques a amélioré la récupération, sans toutefois éviter la formation de boues de cassitérite, et c'est pour cette raison que la flottation a été étudiée pour remplacer les méthodes inefficaces de séparation par gravité.

Les minéraux qui peuvent être associés à la cassitérite sont très nombreux. Gaudin (1957b), disait qu'un minerai courant pouvait contenir jusqu'à 15 minéraux. Les plus probables sont la pyrite, la chalcopyrite, la pyrrhotite, les oxydes de fer, le grenat, le rutile, la tantalite, la wolframite, la scheelite, l'apatite, la monazite, la baryte, la fluorite, le spodumène, la zirconite, la topaze et la tourmaline. Ces minéraux sont des sulfures de métaux de base, des silicates et des sels semi-solubles. Les sulfures de métaux de base sont faciles à séparer en utilisant des xanthates à longue chaîne, après activation au moyen de Pb^{2+} , Zn^{2+} ou Cu^{2+} (Michell, 1958; Michell, 1960). Les oxydes de fer et de titane, le grenat, la wolframite, la zirconite et la pyrrhotite peuvent être séparés par des dispositifs magnétiques de haute intensité utilisant des noyaux magnétiques supraconducteurs. Les méthodes efficaces de séparation des autres minéraux sont rares, bien que l'on ait signalé la séparation de la scheelite (Nedogovorov, 1947; Schranz et van Gathen, 1960) et de la fluorite (Schuhmann et Prakash, 1950), en utilisant l'acide oléique. La séparation de la wolframite à un pH de 2,5 et pH 3,5 avec un sulfate d'alkyle (Tham et Pol'kin, 1966) et la séparation de la baryte aux pH 9 et pH 11 avec l'aminosulfonate de stéaryle (Wrobel, 1970), ont également été signalées. Les minéraux les plus gênants sont la topaze et la tourmaline, car non seulement possèdent-ils les mêmes caractéristiques de flottabilité que la cassitérite, mais ils sont également présents en quantités importantes. La seule installation de production de cassitérite au Canada, à East Kemptville en Nouvelle-Écosse, traite un produit qui contient des quantités importantes de topaze dans le minerai.

On comprendra mieux l'importance de ce problème lorsque l'on parlera de la sélectivité de chacun des principaux systèmes collecteurs, et des différences ou des similarités entre les caractéristiques de flottation de la cassitérite, de la topaze et de la tourmaline.

Sélectivité de l'oléate de sodium

Gerth (1932), a été le premier à reconnaître que la topaze pouvait être flottée en utilisant l'acide oléique, mais il n'a donné ni le pH, ni la concentration de collecteur. Patek (1934), en utilisant un minerai broyé à sec, établissait la formation d'un angle de contact spécifique en utilisant l'acide oléique.

Le mécanisme d'adsorption est probablement une combinaison de processus chimiques et physiques. Ainsi, Berger et Bulatova (1969), utilisant l'analyse spectrographique infrarouge, ont obtenu des

données qui indiquent l'existence d'espèces chimiosorbées sous forme ionique ou adsorbées physiquement sous forme moléculaire. Des études spectrographiques dans l'infrarouge de Vainshenker et Krivekva (1966), montraient que l'oléate était adsorbé par contact direct avec les cations du réseau du cristal de topaze, et non pas comme un acide libre ou sous forme de micelles de sel de sodium. Eigelles et Sakharova (1967) suggéraient que, en milieu fortement acide, l'adsorption physique de la forme moléculaire se produisait par déplacement des molécules d'eau superficielles.

Les études de flottation en laboratoire confirment l'existence probable de mécanismes d'adsorption chimique et physique, vu que la topaze flotte des deux côtés du point isoélectrique qui est établi à 5,6 (Andrews, 1971). Wyman (1965), utilisant la fixation de bulles et Fergus, Sullivan et Workentine (1968), utilisant un tube Hallimond, ont établi que la topaze flottait entre les pH 3 et pH 10 avec l'oléate de sodium. Toutefois, ces études ont été faites à des pH bien précis et ne couvraient pas la plage entière. Donc, Andrews (1971), utilisant la fixation de bulles et 6 mg/L d'oléate de sodium, trouvait comme limite de contact entre les pH 2,9 et pH 13,8, avec une flottation maximale aux pH 5-8. Le contact au pH 7 a été obtenu avec une concentration de collecteur de 5×10^{-3} mg/L. Des études de flottation sous vide de Manser (1973) confirmaient les limites de flottation aux pH 3 et pH 12, mais à une concentration plus élevée de collecteur de 12 mg/L.

Les études sur les modificateurs ont porté principalement sur la dépression par des anions spécifiques. C'est ainsi qu'on a mentionné la dépression par le silicofluorure de sodium (Berger et Bulatova, 1969), dans des cellules de flottation; par l'ion fluor et l'acide citrique au pH 7 (Wyman, 1965), en utilisant la fixation de bulles; par le silicate de sodium et le sulfonate de lignine et de calcium au pH 8,5 en utilisant le tube Hallimond (Fergus, Sullivan et Workentine, 1968).

Patek (1934), en utilisant un minéral broyé à sec, a été le premier à déterminer que la tourmaline pouvait donner un angle de contact précis lorsque l'on utilisait de l'acide oléique. En URSS, Bayula (1935), décrivait la concentration de tourmaline dans des terrils.

Le mécanisme d'adsorption est semblable à celui de la topaze et Pol'kin et Najfanow (1964), lors d'études de désorption du collecteur, ont obtenu des preuves de l'existence d'espèces ioniques chimioadsorbées et d'espèces moléculaires adsorbées par des forces physiques.

Des études de flottation au laboratoire confirmaient les études d'adsorption puisque la tourmaline flotte de part et d'autre du point isoélectrique fixé à 6,6 - 7 (Andrews, 1971, Rice 1968). Kennedy et O'Meara (1948) et Pol'kin et Najfanow (1964) utilisant une cellule de flottation et Andrews (1971) utilisant la fixation de bulles, ont déterminé que les limites de flottation se situaient aux pH 2,5 et pH 11,5 avec 6 mg/L d'oléate de sodium. La flottation maximale se produisait au pH 7 (Pol'kin et Najfanow, 1964; Andrews, 1971) et à ce pH le contact était possible à 10^{-2} mg/L (Andrews, 1971). Des études de flottation sous vide par Manser (1973), confirmaient que les limites de flottation étaient bien les pH 4 et pH 12 en utilisant 12 mg/L d'oléate de sodium et les études avec un tube Hallimond de Tice (1968) ont indiqué des limites de flottation pH2 et pH12, en utilisant 32 mg/L d'oléate de potassium.

Pol'kin et Najfanow (1964), ont déterminé que la tourmaline était déprimée par le silicofluorure de sodium et le silicate de sodium. Strel'tsyn et Vishnerski (1965) ont comparé les capacités de dépression de l'acide oxalique et du silicofluorure de sodium et déterminé que le premier était le déprimant le plus efficace. En fait, Strel'tsyn (1968b) a décrit une usine où la tourmaline était déprimée par l'acide oxalique. Manser (1973) a déterminé que le fluor déprimait la tourmaline aux pH inférieurs à 6.

La topaze et la tourmaline flottent aux pH 3 à pH 12, mais la flottabilité est maximale au pH 7. Les différences de flottabilité en présence d'activateurs cationiques, ou de déprimants anioniques, doivent être envisagées avec précaution. On rapporte que le fait que l'un ou l'autre des minéraux ne soit pas activé ou déprimé par une espèce particulière ne signifie pas qu'il y a sélectivité. Cela signifie seulement que le minéral n'a pas été évalué avec cette espèce.

Les ions métalliques, par exemple Fe^{3+} , Al^{3+} et Cu^{2+} , dérivés du minerai, précipitent le collecteur et activent les minéraux de la gangue ayant des caractéristiques de flottation similaires à la cassitérite. L'utilisation d'agents chélateurs (acides citrique et oxalique) et d'agents séquestrants (hexamétaphosphate de sodium, silicate de sodium et silicofluorure de sodium), peut permettre de résoudre ce problème dans une certaine mesure si la concentration des cations parasites est faible. L'élimination de concentrations plus élevées d'ions métalliques ne peut être faite que par débouillage.

En dépit des similarités de flottabilité entre la cassitérite, la topaze et la tourmaline, la cassitérite a pu être concentrée par l'acide oléique dans certaines installations grandeur réelle, notamment à Altenberg, en Allemagne de l'Est (Finn, 1952; Glembotsky, Klassen et Plaksin, 1961).

Bruce et Yaksic (1966) prétendaient que la flottation avec une combinaison de collecteurs anioniques et cationiques permettait d'être sélectif et de concentrer la cassitérite. On obtenait un premier concentrat de cassitérite en traitant par l'acide oléique au pH neutre. L'acide oléique était éliminé des surfaces minérales par désorption thermique à 300°C et les minéraux de la gangue étaient éliminés par une amine primaire au pH 11,0; la cassitérite était déprimée par de la farine de sorgho.

On a dit que la sélectivité de l'acide oléique pouvait être améliorée par l'addition de composés dérivés du phénol (Matsiev, 1963). Plus récemment, Sun et Xin (1986), signalaient une amélioration de la flottation de cassitérite après exposition de l'acide oléique aux rayons gamma. Les rayons gamma entraînent la formation de dimères, de trimères et de peroxyde qui augmentent la taille des molécules d'acide oléique adsorbées.

Sélectivité de carboxylates divers

On a prétendu que le tallol était plus sélectif que l'acide oléique comme collecteur de la cassitérite. C'est ainsi que Sukhovskaya et coll. (1965) ont pu remplacer l'acide oléique par le tallol pour flotter la cassitérite fine provenant de résidus d'une usine de séparation par gravité. Korzhov et Pol'kin (1970), ont pu obtenir une séparation sélective de la cassitérite et de la tourmaline par flottation en utilisant une fraction légère du tallol dans une plage de pH de 3 à pH 10. Le tallol est beaucoup moins cher que l'acide oléique.

Récemment, on a réussi à séparer de la cassitérite et de la topaze en utilisant de l'acide aminonaphtène-sulfonique comme déprimant avec de l'acide undécane-1,1-dicarboxylique comme collecteur. Des études de Baldauf, Schoenherr et Schubert (1985), avec un tube Hallimond, ont démontré que même si l'acide undécane-1,1-dicarboxylique fait flotter la cassitérite, la topaze et la tourmaline, on pouvait obtenir une certaine sélectivité à l'égard de ces derniers silicates. Ainsi, 29 mg/L de collecteur suffisaient à faire flotter la cassitérite entre les pH 2 et pH 7, mais la tourmaline ne flottait pas à des concentrations de collecteur inférieures à 288 mg/L à un pH de 3,5. La topaze, que ce collecteur faisait flotter à la même concentration et dans la même plage de pH que la cassitérite, était déprimée par l'acide aminonaphtalène-sulfonique (Baldauf, Singh et Schubert, 1980; Baldauf, Schoenherr et Schubert, 1985).

Sélectivité des sulfates d'alkyle

Hergt, Rogers et Sutherland (1946), ont été les premiers à utiliser du sulfate d'alkyle comme collecteur pour la flottation de la topaze. Des essais de flottation en cylindre, avec du sulfate d'hexadécyle, ont permis de fixer les limites de flottation aux pH 1,0 et pH 5,5, bien que le contact ait été possible jusqu'au pH 9. Evans (1953) a constaté un comportement anormal de la topaze fraîchement broyée qui ne répondait pratiquement pas au sulfate d'hexadécyle; on ne pouvait obtenir sa flottation qu'après l'avoir conditionnée, ce qui indique une activation par hydratation superficielle. Des études en tube Hallimond de Fergus, Sullivan et Workentine (1968), avec le sulfate d'heptyle, donnaient des limites de flottation similaires entre pH 2,8 et pH 6,0. La flottation maximale pour chacun des collecteurs était obtenue aux pH 2,0 à pH 4,5; Hergt, Rogers et Sutherland (1946) ont établi la concentration minimale de collecteur à 1 mg/L. Des études de fixation des bulles de Wyman (1965), avec le sulfate d'octyle, et Wyman (1969) avec le sulfate de lauryle, donnent des limites similaires : entre pH 3 et pH 6.

L'adsorption du sulfate d'alkyle sur la topaze est probablement le résultat de forces électrostatiques, puisque la flottation n'est possible qu'en dessous du point isoélectrique. Des études d'activation et de dépression effectuées par Evans (1953), démontraient que Fe^{3+} , au pH 3 et pH 4, activait la topaze, mais que Ca^{2+} en déprimait la flottation par précipitation du collecteur aux pH 2,5 et pH 5,0. La topaze était également déprimée par des agents séquestrants comme le polyphosphate.

Bien qu'ils ne donnent pas les limites de flottation de la tourmaline, Evans, Ewers et Meadow (1962) ont effectué des essais au pH 3,5 avec le sulfate d'hexadécyle et constaté que la tourmaline avait des propriétés de flottation similaires à la cassitérite. Étant donné que la tourmaline semble se conduire comme la cassitérite et la topaze, on pourrait en conclure que l'adsorption du sulfate d'hexadécyle dépendrait de la charge.

Une étude détaillée des agents modificateurs de la flottation, par les mêmes auteurs, avec le sulfate d'hexadécyle et un tube Hallimond, démontrait que la tourmaline était activée par la gélatine, la méthylcellulose et la caséine. De nombreux réactifs entraînaient la dépression, notamment la gomme arabique, la gomme atragante, le mimosa, le tannin, la pectine, la dextrine, l'agar-agar, le sulfate de

cobalt, l'alginate de sodium, le silicate de sodium et le polyphosphate de sodium. Les déprimants de la tourmaline qui ne déprimaient pas la cassitérite comprennent l'alun de potassium, le fluorure de sodium et le silicofluorure de sodium. Chaque agent a été évalué aux concentrations de 5 et 50 mg/L. Les essais en cellule de flottation de Pol'kin et Najfanow (1964) montrent également que le silicofluorure de sodium est un déprimant sélectif de la tourmaline au pH 3,5.

Le principal inconvénient du sulfate d'alkyle comme collecteur est que la cassitérite est associée à la topaze et à la tourmaline; la topaze (Hergt, Rogers et Sutherland, 1946) et la tourmaline (Evans, Ewers et Meadows, 1962) réduisent considérablement la sélectivité. La diminution de la sélectivité qu'entraînent ces minéraux lors de la flottation de la cassitérite a été démontrée par Trahar (1965), qui a comparé de la cassitérite venant de deux sources différentes. Le premier échantillon contenait du quartz et un peu de mica, tandis que le deuxième était un mélange de quartz, de topaze, de tourmaline et d'oxydes de fer. Le coefficient d'enrichissement de la cassitérite par flottation du premier échantillon était beaucoup plus élevé que celui du second.

La présence de boues lors de la flottation par le sulfate d'alkyle nuit à la sélectivité, de même que la présence d'ions métalliques notamment Ca^{2+} qui entraîne la précipitation du collecteur. Le meilleur déprimant de la tourmaline demeurait le silicofluorure de sodium, ce que confirmait des essais en cellule de flottation; mais la question n'a pas été étudiée davantage.

Des informations disponibles en ce qui concerne le comportement de la topaze et de la tourmaline, en utilisant du sulfate d'alkyle comme collecteur, indiquent qu'il n'y a guère de possibilité de parvenir à une flottation très sélective.

Sélectivité des sulfonates d'alkyle

Il y a peu d'information disponible concernant la flottation de la topaze et de la tourmaline avec ce groupe de collecteurs. Des études de fixation des bulles de Wyman (1969) indiquent une excellente flottation aux pH 3 et pH 6 avec du sulfonate de pétrole et des sulfates d'acides gras comme collecteurs. De plus, la flottation avec ces collecteurs était à peine affectée par la présence de Fe^{3+} , Al^{3+} , F^- , amidon, dextrine et acide citrique. La nature non sélective des sulfonates de pétrole a été démontrée à la Renison Tin, en Tasmanie, où l'on n'a pu obtenir que des concentrés de cassitérite à faible teneur (Renison Tin Ltd., 1968).

Les sulfosuccinamates d'alkyle ont l'avantage d'être chélateurs, de sorte qu'ils ont une certaine tolérance à l'égard de Fe^{3+} et Ca^{2+} lorsqu'on utilise des agents séquestrants. Ainsi, Pol'kin, Korzhova et Pis'mennyi (1970) ont déterminé que même si la cassitérite et la tourmaline possédaient des caractéristiques de flottation similaires lorsque l'on utilisait du sulfosuccinate de disodium et de monoalkyle, les produits à bases de tannin (Sintan-5 et Tanner-3) déprimaient très bien la tourmaline entre les pH 2 et pH 10. La cassitérite n'était pas affectée par ces déprimants au pH 5-6. Des expériences en tube Hallimond de Fergus, Sullivan et Workentine (1968) montraient que la topaze était flottée par le sulfosuccinate de sodium au pH 4.

L'*Aerosol 22* est un excellent collecteur pour la cassitérite et la tourmaline. On peut être sélectif en utilisant, soit du silicate de sodium, soit du silicofluorure de sodium au pH 2 et pH 2,5, car on déprime ainsi efficacement la tourmaline mais non la cassitérite (Collins, Hollick et Joy, 1969). Des études de flottation en cellule de Arbiter et Hinn (1968), ont démontré la dépression de la topaze et de la tourmaline par le ferri et le ferrocyanure de potassium, le silicate de sodium et le silicofluorure de sodium. L'acide citrique déprime également la topaze et la tourmaline.

Sélectivité des acides arsoniques

Certains désavantages limitent l'efficacité de l'acide arsonique comme collecteur. La cassitérite ne flotte pas avant que la concentration du collecteur atteigne 150 mg/L (Collins, 1967); selon Moncrieff et coll. (1973), il fallait une addition de collecteur de 350 g/t pour obtenir la flottation. Ce fait, en plus du coût de fabrication du produit rend ce procédé non économique, bien que l'acide benzylarsonique soit meilleur marché que l'acide p-tolylarsonique (Zhu et Zhu, 1980). Les acides arsoniques sont également très toxiques et ne sont pas utilisés uniquement dans le cas de la cassitérite, d'autres minéraux étant également flottés, notamment le grenat (Grunder, 1955); le mica (Bourgeois, 1962); la chlorite et la tourmaline (Moncrieff et coll., 1973); la fluorite et la topaze (Wottgen et Rosenbaum, 1972) et les oxydes de fer (Glembotsky, Klassen et Plaksin, 1961).

Compte tenu de tous ces inconvénients, il n'est pas surprenant qu'il n'y ait pas eu d'études systématiques de la flottation de la topaze et de la tourmaline avec des dérivés arylés.

Sélectivité des acides phosphoniques

Les acides phosphoniques sont peut-être les collecteurs les plus utilisés si l'on en juge par la variété des dérivés mentionnés au Tableau 3. Leur percée sur le marché a été difficile en raison des difficultés de purification qui se posent pour la préparation de quantités commerciales de collecteur. Mosch et Becker (1985) signalaient l'emploi réussi de l'acide styrène-phosphonique à Altenburg, en Allemagne de l'Est, pour remplacer l'acide p-tolylarsonique.

Avec les acides phosphoniques, la flottation de la topaze et de la tourmaline est semblable à celle de la cassitérite, mais on peut atteindre une certaine sélectivité en utilisant des déprimants. Collins (1967) signale que l'acide n-heptylphosphonique a une très forte affinité pour les minéraux à forte teneur en fer, mais qu'en présence de silicofluorure de sodium et d'acide citrique, la tourmaline est déprimée.

Des études à l'échelle pilote de Collins et coll. (1968) démontraient que l'acide n-octylphosphonique flotte la topaze et la tourmaline, mais qu'on ne peut les déprimer qu'avec du silicofluorure de sodium.

Des études en cellule de flottation de Pol'kin et Najfanow (1964), ont permis de fixer les limites de flottation de la tourmaline avec le phosphate de sodium et d'iso-octyle aux pH 1 et pH 9 avec une flottation maximale aux pH 3 et pH 4; la tourmaline était efficacement déprimée par le silicofluorure de sodium. De même, Fergus, Sullivan et Workentine (1968), utilisant un tube Hallimond, ont

déterminé que la topaze pouvait être flottée entre pH 3 et pH 5, avec le phosphate de sodium et d'iso-octyle. Wottgen et Luft (1971), utilisant de l'acide heptane-phosphonique, signalaient que la cassitérite était séparée sélectivement de la topaze.

Des études récentes par Ryaboi et coll. (1981), faisaient état de l'utilisation d'acide acryloyl-hydroxamique (polymères ayant des groupes hydroxamates chélateurs) comme déprimants de la tourmaline lorsque l'on utilise des acides phosphoniques comme collecteurs. Apparemment la cassitérite ne serait pas affectée par ces déprimants.

Sélectivité des alkyhydroxamates

L'utilisation des alkyhydroxamates n'a pas été très étudiée en dehors de l'Union Soviétique, probablement en raison du coût élevé de leur production commerciale. L'absence de recherche sur ces collecteurs est surprenante, étant donné que leur capacité de chélation indique que l'on pourrait tolérer de fortes concentrations de Fe^{3+} en solution.

Lors d'études en cellule de flottation, Gorlovsky (1968), a été le premier à envisager la dépression de la tourmaline par l'acide oxalique aux pH inférieurs à 3 en utilisant du sulfate d'hydroxylamine. Le sulfate d'hydroxylamine est le sel soluble utilisé pour la synthèse des acides hydroxamiques à partir d'acides carboxyliques en C_7 à C_9 . Strel'tsyn (1968a) a encore amélioré la technique en employant un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide oxalique pour déprimer la tourmaline.

Il y a eu des essais à grande échelle de la dépression de la topaze et de la tourmaline par l'acide oxalique. C'est ainsi que Strel'tsyn, Popovich et Yakovlev (1970), dans une usine pilote, obtenaient la dépression de la topaze et de la tourmaline avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique, en utilisant l'acide hydroxamique comme collecteur. Bogdanov et coll. (1973), après des études à l'échelle réelle, signalaient la dépression de la tourmaline par l'acide oxalique aux pH 2,5 et pH 5,0.

Sélectivité des alkylamines

La topaze démontre les mêmes caractéristiques de flottation que la cassitérite lorsque l'on utilise de la dodécylamine. Fergus, Sullivan et Workentine (1968), utilisant un tube Hallimond; Wyman (1965) et Andrews (1971), utilisant la fixation de bulles, ont déterminé que les limites de flottation se situaient aux pH 5,5 et pH 13,0, avec une flottation maximale entre les pH 7,5 et pH 10,0 (Andrews, 1971). Le fait que la flottation se produise aux valeurs du pH supérieures au point isoélectrique semble indiquer que l'adsorption est de nature électrostatique et porte sur l'ion amine ainsi que sur l'espèce non dissociée.

L'effet des modificateurs sur la flottation de la topaze au-dessus du point isoélectrique est limité. C'est ainsi que Wyman (1965) signalait une dépression par Fe^{3+} au pH 10,0 et Fergus, Sullivan et Workentine (1968) par le silicate de sodium au pH 11,0. Au-dessous du point isoélectrique, les amines deviennent des collecteurs faibles et l'adsorption est négligeable (Gaudin et Morrow, 1954), ce qui fait que l'effet des modificateurs est plus grand. Aux pH 1,7 et pH 5,0, le sulfate avait pour

effet d'activer la cassitérite (Trahar, 1968; Verkholtantsev, 1961; Andrews, 1971), tandis que son influence sur la topaze était négligeable (Andrews, 1971). Le meilleur exemple d'activation a été obtenu avec l'ion fluor au pH 3. Andrews a déterminé que le fluor était un excellent activateur pour la topaze, mais que son effet sur la cassitérite était négligeable (Andrews, 1971; Trahar, 1968).

Dans l'étude des feldspaths, l'accent a été mis sur le fluorure comme ion modificateur. Buckenham et Rogers (1954) estimaient que le mécanisme d'activation comportait d'abord le déplacement des ions hydroxyles par le fluor, établissant une liaison aluminium-fluorure, puis une adsorption de RNH_3^+ .

Smith (1965) estimait toutefois que l'activation du feldspath par le fluorure tenait à la formation d'ions silicofluorures à cause de l'action chimique de l'acide hydrofluorique et de l'acide silicique superficiel hydrolysé. Il y a alors activation lorsque des ions silicofluorures sont adsorbés sur des ions aluminium exposés.

Dans une étude sur l'action des fluorures sur certains minéraux silicatés. Read et Manser (1975) laissaient entendre que le SiF_6^{2-} et AlF_4^- étaient les espèces activantes aux faibles pH en présence de dodécylamine comme collecteur.

Ces mécanismes d'activation sont applicables au topaze, car il est vraisemblable que les ions exposés renfermeront de l'aluminium et du silicium. Il est aussi possible que l'activation soit le résultat de l'adsorption d'ions fluosilicate, qui pourraient bien être mis en solution à partir de la surface du topaze qui est chimiquement du fluosilicate d'aluminium.

La forte adsorption des ions fluorures sur le topaze découle de la forte liaison covalente entre les ions aluminium et fluorures. La constante de stabilité de l' AlF_4^- à 17,6 (Matijevic et coll. 1969) dénote une liaison covalente très stable qui ne s'hydrolyse pas dans l'eau. L'ion fluorure a peu d'effet sur la tourmaline parce que, qualitativement, les complexes de fluorure ferrique sont moins stables que le fluorure d'aluminium.

La tourmaline a les mêmes caractéristiques de flottabilité que la cassitérite et la topaze en présence de dodécylamine. Pol'kin et Najfanow (1964); Kennedy et O'Meara (1948), utilisant une cellule de flottation, et Andrews (1971), utilisant la fixation des bulles, ont établi les limites de flottation aux pH 6,5 et pH 12,5; bien que Pol'kin et Najfanow (1964) aient obtenu le contact jusqu'au pH 2. La flottation maximale se situait entre pH 8 et pH 11 (Andrews, 1971; Rice, 1968).

Le fait que la flottation se produise aux valeurs du pH supérieures au point isoélectrique semble indiquer que l'adsorption est de nature électrostatique et porte sur l'ion amine ainsi que sur l'espèce amine non dissociée.

L'effet des modificateurs dans la région de pH située en-dessus du point isoélectrique est similaire à celui de la topaze en ce qui concerne l'ion sulfate. Comparé à la cassitérite (Trahar, 1968; Verkholtantsev, 1961; Andrews, 1971), l'effet du sulfate sur la tourmaline (Kennedy et O'Meara, 1948; Andrews, 1971) était négligeable. De même l'ion fluor était un activateur négligeable de la

tourmaline (Andrews, 1971); en fait, Kennedy et O'Meara (1948) signalaient que l'ion fluor avait un effet déprimant.

Les collecteurs cationiques ont été moins étudiés que les autres collecteurs en raison de leur manque de sélectivité vis-à-vis des oxydes et des silicates au-dessus du point isoélectrique de chaque minéral. La sélectivité était obtenue par l'utilisation d'ions modificateurs, activateurs et déprimants. En dépit du potentiel de sélectivité aux pH inférieurs au point isoélectrique, on ne connaît pas d'étude à une échelle supérieure à celle du laboratoire. Une étude à l'échelle réelle sur la séparation par flottation de la cassitérite et de la tourmaline, à un pH indéterminé (Eigelles et Ershov, 1967), sur les résidus d'une usine de concentration par gravité, n'a connu qu'un succès limité.

AUTRES TECHNIQUES

Les techniques de remplacement pour concentrer la cassitérite ont été développées en aussi grand nombre que les systèmes de collecteurs sélectifs. Elles incluent la sulfuration et la réduction électrolytique, l'agrégation sélective, la flottation à deux liquides, la flottation avec porteur et la flottation par air dissous.

Sulfuration

La sulfuration est basée sur la réduction de l'état stannique à l'état stanneux; de préférence le sulfure stanneux de façon à pouvoir utiliser les collecteurs sulfhydriques pour flotter la cassitérite. Deux tentatives précoces ont été signalées, l'une par Reed (1944) et l'autre par Shorsher (1946), mais l'étude principale était celle de Pryor et Wrobel (1951).

La sulfuration a été tentée en utilisant des techniques gazeuses par voie sèche ou humide. La voie sèche comporte le mélange de H_2S et H_2 à des températures supérieures à 300 °C (Shorsher, 1946). Pryor et Wrobel (1951) ont utilisé la voie humide qui consiste à faire barbotter le H_2S seul ou du H_2S et du H_2 , dans une suspension de cassitérite dans l'eau chaude, ce qui entraîne le dépôt de couches de sulfure sur les surfaces de cassitérite. La technique a donné des résultats encourageants, mais présente plusieurs inconvénients, le moindre étant le danger d'utilisation de H_2S et de H_2 à des températures élevées. Les résultats n'étaient pas indépendants des impuretés du réseau Fe et il était nécessaire d'activer avec Pb^{2+} avant de procéder à la flottation avec des xanthates. De plus, on risque de sulfurer des minéraux de la gangue et, en particulier, des oxydes de fer.

Les essais ultérieurs pour résoudre ces difficultés sont rares. Balberyszski, Cooke et Dorenfeld (1968) ont établi qu'il suffisait d'obtenir une conversion de 8 % en sulfure stanneux et que le pH optimal de flottation était de 3 à 4. Les diverses études sont basées sur l'hypothèse que le sulfure stanneux est la seule espèce active. Il est concevable que le soufre libre résultant de l'oxydation de H_2S influence les résultats.

Réduction électrolytique

La réduction à l'état métallique a été tentée par voie chimique (Ralston, 1938) et, plus tard, par voie électrolytique (Klassen, 1947; Plaksin, 1960), mais les résultats n'ont pas été concluants. Une flottation réussie après réduction électrostatique a été signalée pour la première fois par Mamakov, Sorokina et Avvakumov (1969). De la cassitérite fine a été électrolysée dans une cellule à deux compartiments. La cassitérite située dans le compartiment cathodique flottait plus sélectivement avec de l'acide oléique que lors des flottations classiques. La raison de l'amélioration était en partie due à l'action de l'hydrogène naissant qui réduisait la surface de cassitérite en SnO_2H . Récemment, Hoberg, Breuer et Schneider (1979) ont été en mesure de réduire sélectivement la cassitérite, sans réduire les minerais de fer oxydés, en utilisant du CO ou du H_2 à des températures inférieures à 300°C . La flottation fut complétée subséquemment avec le xanthate d'hexyle.

Hogan, Kuhn et Turner (1979) ont procédé à une comparaison détaillée de l'électroflottation et de la flottation classique. Les effets de la densité de courant, de la hauteur de la cellule, du pH, de la densité de la pulpe et de la température sur la qualité de la flottation et le pourcentage de récupération, avec du sulfosuccinamate comme collecteur, indiquaient que l'électroflottation était plus sélective que la flottation classique. Le principal inconvénient était la quantité d'énergie nécessaire, qui a été estimée à 50 fois la valeur de 1–3 kWh/t de concentré, obtenue par Arbiter et Harris (1962), pour la flottation classique.

Agrégation sélective

Les premières tentatives pour produire une cohérence mutuelle étaient basées sur le broyage des minerais de cassitérite dans un milieu aqueux contenant du pétrole brut et un collecteur (Farnand et coll., 1964). Toutefois, les résultats n'ont pas été concluants, étant donné que chacun des collecteurs donnait des résultats similaires. De nouvelles études ont porté sur l'agglomération de cassitérite "étamée" qui est auto-floculante. Un mélange de cassitérite et de quartz de moins de $20\ \mu\text{m}$ a été étamé sur un bloc de zinc et on a tenté de séparer les floccs par élutriation. Les floccs étaient faciles à disperser et même si l'on a obtenu un produit de haute qualité, le pourcentage de récupération a été médiocre (Trimlett et Manser, 1972).

Les conditions d'agrégation sélective de particules ultrafines ont été étudiées en détail par Warren (1984). Il signale les conditions de formation de floccs suffisamment résistants pour supporter les forces turbulentes que l'on trouve normalement dans le traitement des minéraux. L'hydrophobie résulte du choix de réactifs habituellement utilisés dans les processus classiques de séparation par flottation. C'est ainsi que Warren (1982) a étudié la floculation sélective de la cassitérite et de la tourmaline.

L'agrégation sélective est un secteur de recherche prometteur pour la séparation de la cassitérite, de la topaze et de la tourmaline dans les minerais de cassitérite complexes.

Flottation à deux liquides

La flottation à deux liquides est semblable à la flottation classique, sauf que des gouttelettes d'huile sont utilisées en remplacement des bulles d'air pour concentrer la cassitérite. C'est ainsi que Yap (1975), utilisant de la cassitérite pure, a obtenu la flottation à l'interface huile/eau dans une région inférieure au point isoélectrique, en utilisant du sulfate de dodécyle comme collecteur. Des études sur les minerais de cassitérite ont été effectuées par Zambrana et coll. (1974b) et Zambrana et Arguedas (1977), en utilisant l'*Aerosol 22* comme collecteur, à des valeurs du pH inférieures à 3 où les récupérations les plus élevées ont pu être obtenues. Toutefois, Marinakis et Shergold (1988), utilisant de l'acide styrène-phosphonique au pH 6, n'ont pu obtenir une flottation marquée des particules de cassitérite inférieures à 6 μm provenant des boues de Rooiberg, en Afrique du Sud.

Comme il faut moins d'énergie pour disperser de l'huile dans l'eau que de l'air, c'est un avantage pour la flottation à deux liquides par rapport à la flottation classique. L'interface huile/eau disponible pour le contact des particules est beaucoup plus grande que l'interface air/eau. Les gouttes d'huile ont un moment plus grand que les bulles d'air, ce qui leur permet de vaincre la barrière énergétique de répulsion lors des collisions avec les particules.

Les concentrations excessives de réactifs signalées par Marinakis et Shergold (1988) et le résultat médiocre obtenu avec des boues de cassitérite réelles limitent les applications de ce procédé tant que l'on n'aura pas amélioré la sélectivité de la flottation.

Flottation avec porteur

La flottation avec porteur, également appelée ultraflottation ou flottation adossée, porte sur les particules ultrafines. Le principe est de former des enrobages de boue. La méthode a été mise au point à l'origine pour éliminer l'anatase très fine du kaolin en introduisant de la calcite plus grossière, comme porteur, sur laquelle l'anatase se fixait (Greene et Duke, 1962). Selon Warren (1975), le mécanisme de dépôt de l'anatase hydrophobe sur la calcite était la floculation par cisaillement.

Mercade (1967) décrit une tentative pour appliquer ce principe à la récupération de cassitérite ultrafine. La méthode exige l'élimination des sulfures, puis le traitement du résidu par Na_2CO_3 et Na_2SiO_3 au pH 9 et, enfin, l'addition de calcite de 5 μm comme porteur. On obtient un concentré de cassitérite sur la calcite en utilisant comme collecteur un mélange d'acide gras et de sulfonate de pétrole au pH 8,2. L'élimination de la calcite du concentré de cassitérite est obtenue par reconditionnement au moyen de Na_2SiO_3 à 90°C au pH 9,1 et pH 9,9.

La récupération de cassitérite ultrafine par cette méthode est possible mais il y a quelques inconvénients. La consommation élevée de réactifs, en raison de la finesse des particules, entraîne des coûts élevés et l'élimination des particules de calcite de 5 μm dans une usine à l'échelle réelle présente des problèmes de filtrage et de manutention.

Flottation par air dissous

La flottation par air dissous a d'abord été mise au point pour le traitement des eaux usées, mais elle est maintenant appliquée au traitement des minéraux. La méthode est basée sur l'air dissout dans l'eau sous pression. L'eau saturée d'air est injectée dans une cellule de flottation et la réduction de pression à la sortie de la buse entraîne la formation d'un nuage de bulles d'air très fines de 50 µm. Ces bulles sont beaucoup plus petites que celles produites par les systèmes d'insufflation d'air classiques.

C'est ainsi que Gochin et Solari (1983), dans une étude détaillée, ont réussi à concentrer de la cassitérite à partir d'un mélange de cassitérite et de quartz, dont 50 % des particules avaient moins de 5 µm, en utilisant du sulfate de sodium et de dodécyle et l'*Aeropromoter 845* comme collecteurs. La coagulation induite par les collecteurs était considérée comme un facteur important de la qualité et de la sélectivité de la flottation, mais la présence d'une surface de bulles suffisante était considérée tout aussi importante.

Les avantages de ce système font que les particules fines sont flottées par des bulles fines et que la production d'un grand nombre de bulles d'air peut facilement être contrôlée par le biais du contrôle de la saturation de l'eau et de la forme du venturi. Ce degré de contrôle n'est pas aussi apparent dans les systèmes de flottation classiques par aération. Le coût de l'approvisionnement en air constitue le principal inconvénient, étant donné que la compression de grands volumes d'eau pour obtenir le niveau de saturation désiré peut être coûteux. On a néanmoins constaté que la flottation par air dissous pouvait concurrencer les autres systèmes de traitement (Hyde et coll., 1977; Upton et Hale, 1978).

CONCLUSION

La cassitérite, comme les autres oxydes, peut être flottée dans une large gamme de pH en utilisant comme collecteurs des sulfonates ou des acides carboxyliques. La réaction aux collecteurs alkylphosphoniques et arylarsoniques, se produit sur une gamme de pH plus restreinte. Le comportement de la flottation avec les collecteurs qui sont contrôlés par des forces électrostatiques, par exemple, les sulfates d'alkyle et les alkylamines, dépend du point isoélectrique.

Le problème principal de la flottation de la cassitérite est l'obtention d'une sélectivité suffisante, celle-ci ne dépendant pas tellement du collecteur, mais plutôt de l'association de la cassitérite avec des minéraux possédant des caractéristiques de flottabilité semblables. La sélectivité peut être améliorée par l'utilisation d'ions modificateurs, notamment d'agents chélateurs et séquestrants. C'est ainsi que l'acide oxalique et l'acide citrique, le silicate de sodium, l'hexamétophosphate de sodium et le silicofluorure de sodium ont été utilisés dans divers essais pour déprimer les minéraux les plus gênants; la topaze et la tourmaline. La plupart des principaux collecteurs anioniques ont été utilisés dans certaines usines à différentes époques; l'acide styrène-phosphonique utilisé à Altenberg, en Allemagne de l'Est, semble le plus sélectif.

Les techniques de modification de la surface, de sulfuration et de réduction électrolytique n'ont pas donné de résultats concluants et n'ont jamais été utilisées à l'extérieur du laboratoire. La floculation sélective et la flottation par air dissous constituent des domaines où la recherche pourrait avoir des répercussions bénéfiques sur le procédé de récupération des particules de cassitérite de moins de 5 μm .

BIBLIOGRAPHIE

1. Abdel Rehim, A.M. Flotation characteristics of Igla cassiterite, *J. Mines. Met. Fuels*, 25(7), 1977, 214–218.
2. Concentration of tin ores by flotation, *J. Inst. Eng. (India)*, Part MM 53 (Pt.2), 1973, 66–70.
3. Abeidu, A.M. Flotation studies on wolframite, *Trans, Inst. Min. Metall. (Sect C: Mineral Process. Extr. Metall.)* 84, 1975, C5–C10.
4. Aditya, S. et Ghosh, B.N. Stannic oxide I – adsorption of monobasic organic acids and the effects of salts on it, *J. Indian Chem. Soc.* 29, 1952, 92–96.
5. Ahmed, S.M. et Maksimov, D. Studies of the double layer on cassiterite and rutile, *J. Colloid Interface Sci.* 29(1), 1969, 97–104.
6. Andrews, P.R.A. The efficiency of the slime gravity circuit at Ardlethan Tin, N.S.W. Australia, *Unpublished Rep.* 1968.
7. Andrews, P.R.A. Flotation characteristics of cassiterite, topaz and tourmaline, *M.Sc. thesis*, Université de Melbourne, Victoria, Australie, 1971.
8. Aplan, F.F. et Fuerstenau, D.W. Principles of non-metallic flotation, *Froth Flotation*, 50th Anniversary Volume, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* Ch. 7, 1962.
9. Arbiter, N. et Harris, C.C. Flotation machines, in *Froth Flotation*, 50th Anniversary Volume, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* Ch 14, 1962.
10. Arbiter, N. et Hinn, H.H. Beneficiation of cassiterite ores by froth flotation, *U.S. Pat.* 1,110,643, 1968.
11. Balberyszski, T., Cooke, S.R.B. et Dorenfeld A.C. Flotation of artificial sulphide minerals, *Trans. Soc. Min. Eng.* 241(4), 1968, 458–465.
12. Baldauf, H., Singh, D.V. et Schubert, H. Flotation of tin ores with dicarboxylic acids, *Neue Bergbautech.* 10(12), 1980, 692–698 (Chem. Abstr. 95: 46733f: 1981).
13. Baldauf, H., Schoenherr, J. et Schubert, H. Alkane dicarboxylic acids and aminonaphthol-sulphonic acids – a new reagent regime for cassiterite flotation, *Int. J. Miner. Process.* 15(1–2), 1985, 117–133.
14. Ball, B., Cox, C.H. et Yap, S.N. Effect of inorganic anions on the sulphonate flotation of cassiterite, *Trans. Soc. Min. Eng.* 266, 1979, 2022–2026.
15. Bayula, A.G. Concentration of tourmaline from the tailings of Kluchevskii ores, *Novosti Tekh. Ser. Gonn. Prom.* (22), 1935, 11–12 (Chem. Abstr. 30 : 7917 : 1936).

16. Berger, G.S. et Bulatova, E.V. Mechanism of the activating and depressing effects of sodium silicofluoride in the flotation of minerals by oleate soap, *Sov. Min. Sci.* (4), 1969, 452-456.
17. Berger, F., Hoberg, H. et Schneider, F.U. New studies and development trends in the flotation of oxide ores, *Erzmetall.* 33(6), 1980, 314-319 (Chem. Abstr. 93 : 208,012h : 1980).
18. Blazy, P., Degoul, P. et Houot, R. Evaluation of cassiterite ores by flotation. Correlation tests with physico-chemical parameters, *A 2nd Tech. Conf. on Tin*, Bangkok, (Londres : Int. Tin Council), 1969, 939-960.
19. Bogdanov, et al. Hydroxamic acids as collectors in the flotation of wolframite, cassiterite and pyrochlore, *Proc. 10th. Int. Miner. Process. Congr.* Londres, 1973, 553-564.
20. Bourgeois, M.W. Flotation of cassiterite, *Bull. Acad. Roy. Sci. d'Outre-Mer. New Series VIII*, 1962, 329-341.
21. Bragg, L. et Claringbull, G.E. Crystal structure of cassiterite, topaz and tourmaline, in *Crystal structures of minerals, The Crystalline State*; Vol. 4, (G. Bell and Sons Ltd., Londres), 1965, Cassiterite (107-108), Topaz (199-200), Tourmaline (220-222).
22. Broekaert, E., de Cuyper, J. et Van't Hoff, J. New process for cassiterite ore flotation, *Miner. Process. Extr. Metall. Int. Conf.*, 1984, 453-463.
23. Brubaker, C.H. Jr. The hydrolysis of tin (IV) in sulphuric acid, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1955, 5265-5268.
24. Bruce, R.W. et Yaksic, B. Beneficiation of low grade tin ores by flotation, *Trans. Can. Inst. Min. Metall.* 70, 1966, 49-53.
25. Buckenham, M.H. et Rogers, J. Flotation of quartz and feldspar by dodecylamine, *Trans. Inst. Min. Metall.* 63, 1954, 11-30.
26. Bunnaul, P. Investigation on cassiterite flotation, *Warasan Songkhla Nakkharin* 6(2), 1984, 181-184 (Chem. Abstr. 102 : 206,031u : 1985).
27. Burt, R.O. The selective flotation of cassiterite with sodium oleate, *Int. Symp. on the Concn. of Tin*, Bolivie, 1966.
28. Bushell, C.H.G. et Johnston, D.L. Flotation of cassiterite, *Can. Pat.* 854,258, 1970, 14 pp. (Chem. Abstr. 74 : 24,587a : 1971).
29. Cheng, J. et Zhio, J. Collecting performances and adsorption mechanism of alkylphosphorous esters on cassiterite, *Youse. Jinshu.* 38(4), 1986, 37-43 (Chem. Abstr. 106 : 70,717v : 1987).
30. Cibulka, J. et Dobias, B. Some surface phenomena in the intermediate phase cassiterite solution during flotation, *Rudy (Prague)*, 11, 1963, 15-20 (Chem. Abstr. 60 : 3,761b : 1964).

31. Collins, D.N. Investigation of collector systems for the flotation of cassiterite, *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.)* 76, 1967, C77-93.
32. Collins, D.N., Kirkup, J.L., Davey, M.N. et Arthur, C. Flotation of cassiterite : development of a flotation process, *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.)* 77, 1968, C1-C13.
33. Collins, D.N., Hollick, C.T. et Joy, A.S. The recovery of fine tin by flotation, Recent developments, *A 2nd second Tech. Conf. on Tin, Bangkok*, (Londres : Int. Tin Council), 1969, 981-1005.
34. Collins, D.N., Wright, R. et Watson, D. Use of alkyl imino-bismethylene phosphonic acids as collectors for oxide and salt-type minerals, *Reagents in the Mineral Industry*, 1984, 1-12.
35. Collins, D.N. et Collins, J.D. Tin ore flotation with phosphonic acid, *Aust. Pat.* 568,078, 1987, 15 pp. (Chem. Abstr. 108 : 208208e : 1988).
36. Cooke, S.R.B. et Digre, M. Studies on the activation of quartz with calcium, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 184, 1949, 299-305.
37. Cusinberche, G. Using fatty materials in flotation concentration of ores, *J. Inf. Corps. Gros. Ind. Chim. Huites. Ind. Acides. Gros. Lipo chim.* Paris, 1965, 70-74 (Chem. Abstr. 64 : 10,813g : 1966).
38. de Cuyper, J. et Gutierrez, C. Electrokinetic properties of cassiterite and siderite in relation with their floatability, *Proc. 8th. Int. Miner. Process. Congr.* Leningrad, Paper S.6., 1968.
39. de Cuyper, J., Broekaert, E. et Van't Hoff, J. Treatment of cassiterite ore, *French Pat.* 2,515,986, 1983, 11 pp.
40. Degoul, P. Determination of the zero point of charge of cassiterite. Application in flotation. *C.R. Acad. Sci.* Paris, Series D, 268 (14), 1969, 1,837-1,840. (Chem. Abstr. 71 : 23,842f : 1969).
41. Dietze, U. Infrared spectroscopic study of collector adsorption in the flotation of cassiterite from deposits of Knusne Hory, *Rudy.* 22(6), 1974, 172-176 (Chem. Abstr. 82 : 62,321g : 1975).
42. Doren, A., Van Lierde, A. et de Cuyper, J.A. Influence of nonionic surfactants on the flotation of cassiterite, *Proc. 13th. Int. Miner. Process. Congr.* Warsaw, 2 (Miner. Process. Part A), 1979, 86-109.
43. Duke, J.B. Laurylamine for recovery of cassiterite from ores, *U.S. Pat.* 3,167,502, 1965, (Chem. Abstr. 62 : 8,735c : 1965).
44. Edwards, G.R. et Ewers, W.E. The adsorption of sodium cetyl sulphate on cassiterite, *Aust. J. Sci. Res.* 4(4), 1951, 627-643.

45. Eigelles, M.A. et Ershov, V.I. Flotation of cassiterite from a cassiterite-tourmaline-limonite complex, *Obogashch Rud.* 12(3), 1967, 7-8 (Chem. Abstr. 68 : 71,367g : 1968).
46. Eigelles, M.A. et Sakharova, E.P. Flotation properties of some silicates in an acid medium and after sulphuric acid treatment, *Tr. Vses. Nauch-Issled. Inst. Miner. Syr'ya.* (18), 1967, 82-101 (Chem. Abstr. 70 : 13,575m : 1969).
47. Ershov, V. et al. Mechanism of the action of bis (2-ethylhexyl) phosphate as a collector in cassiterite flotation, *Issled. Mineral'n. Syr'ya. Dól'n. Vost.* 1977, 57-63 (Chem. Abstr. 90 : 125,001r : 1979).
48. Evans, L.F. The flotation of topaz using sodium hexadecyl sulphate as collector, *Aust. J. Appl. Sci.* 4(1), 1953, 165-173.
49. Evans, L.F., Ewers, W.E. et Meadows, F. The flotation of cassiterite, *Aust. J. Appl. Sci.* 13(2), 1962, 113-146.
50. Farnand, J.R., Meadus, F.W. Tymchuk, P. et Puddington, I.E. The application of spherical agglomeration to the fractionation of a tin-containing ore, *Can. Metall.Q.* 3(2), 1964, 123-135.
51. Fergus, A.J., Sullivan, G.V. et Workentine, G.F. Flotation characteristics of some beryllium minerals and associated gangue minerals, *Rep. Invest.* 7188, U.S. Bur. Mines. 1968.
52. Finn, W. Tin-tungsten ore flotation at the Schwartzwasser - Altenberg mines, *Z. Erzb. Metall.* 5, 1952, 266-270 (Chem. Abstr. 47 : 6,320c : 1953).
53. Fleming, M.G. et Robinson, A.J. The development of a process for the concentration of Sukulu apatite, *Proc. 5th. Int. Miner. Process. Congr.* Londres, 1960, 953-972.
54. Ford, D.N. et Braun, A.R.A. Use of benzylphosphonic acids as collectors in the froth flotation of cassiterite, *S. Afr. Pat.* 807,745, 1982, 17 pp.
55. Fuerstenau, M.C., Harper, R.W. et Miller, J.D. Hydroxamate vs. fatty acid flotation of iron oxide, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 247, 1970, 69.
56. Gaudin, A.M. Concentration of tin-bearing minerals containing siderite and cassiterite, *U.S. Pat.* 2,381,682, 1945, (Chem. Abstr. 39 : 4,578g : 1945).
57. Gaudin, A.M. "Collectors", in *Flotation*, 2nd ed. Ch. 8, 1957a, (McGraw - Hill, New York).
58. Gaudin, A.M. Ores of oxygen minerals, in *Flotation*, 2nd ed. Ch. 16, 1957b (McGraw - Hill, New York).
59. Gaudin, A.M. et Morrow, J.G. Adsorption of dodecylamine acetate on hematite and its flotation effect, *Min. Eng. (NY)* 6(12), 1954, 1,196-1,202.

60. Gaudin, A.M. et Schuhmann, R. Jr. Making tin flotation work III, Colquiri ore (Part 1), *Eng. Min. J.* 147(2), 1946, 68–72.
61. Gaudin, A.M., Schuhmann, R. Jr. et Brown, E.G. Making tin flotation work I, Cannutillos ore, *Eng. Min. J.* 147(10), 1946, 54–59.
62. Gaudin, A.M. et Sun, S.C. Correlation between mineral behaviour in cataphoresis and in flotation, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 169, 1946, 347–367.
63. Gaudin, A.M. et al. Flotation fundamentals 1 – Flotation of some oxide and silicate minerals, Dept. of Min. Metall. Res. University of Utah. *Tech. Publ.* 1, 1928, 78–101.
64. Gerth, G. Flotation of cassiterite, *Arch. Erzber. Erzauf. Metall.* 2, 1932, 1–20 (Chem. Abstr. 27 : 1,847₃ : 1933).
65. Ghosh, B.N. The interaction of acids and neutral salts with stannic oxide and its relation to electrical charge, *J. Chem. Soc.* 397, 1928, 3,027–3,038.
66. Glembotsky, V.A., Klassen, V.I. et Plaksin, I.N. *Flotation* (Moscow 1961), English Translation, Primary Sources, New York, 1963, 599–603.
67. Gochin, R.J. et Solari, J.A. Dissolved air flotation for recovery of fine cassiterite, *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C. Mineral Process. Extr. Metall.)* 92, 1983, C52–C58.
68. Golikov, V.V. et al. Study of the mechanism of action of pelargonhydroxamic acid during flotation of cassiterite and tourmaline, *Obogashch. Rud.* 20(2), 1975, 15–20 (Chem. Abstr. 84 : 138,771t : 1976).
69. Gorlovsky, S.I. Improvement in concentration technology of some rare metal ores, based on taking advantage of complexing alkyl hydroxamic acid, peculiarities of action, *Proc. 8th. Int. Miner. Process. Congr.* Leningrad, 1968.
70. Greene, E.W. et Duke, J.B. Selective froth flotation of ultrafine minerals or slimes, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs.* 223, 1962, 389–395.
71. Gründer, W. Tin stone ore dressing, *Z. Erzber. Metall.* 8, 1955, 152–157 (Chem. Abstr. 49 : 9,459f : 1955).
72. Gutierrez, G. et Pommier, L.W. Studies on cassiterite flotation from Bolivian ores, *A 2nd Tech. Conf. on Tin*, Bangkok (Londres : Int. Tin Council), 1969, 917–935.
73. Guzman, A. Process design for a Bolivian complex sulphide ore containing cassiterite, *Complex Sulphide Ores Conf.* 1980, 171–177.
74. Hallimond, A.F. Laboratory apparatus for flotation tests, *Min. Mag.* 70, 1944, 87–90.
75. Hartjens, H. et Day, A. Flotation process for ores *West Ger. Pat.* 2,624,999, 1976, 17 pp.

76. Hergt, H.F.A., Rogers, J. et Sutherland, K.L. Flotation of cassiterite and associated minerals, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 169, 1946, 448-465.
77. Hoberg, H., Breuer, H. et Schneider, F.U. Studies on improvement of cassiterite flotation after surface reduction, Prepr. Pap. - *Proc. 13th. Int. Miner. Process. Congr.* Warsaw, 2, 1979, 31-57.
78. Hogan, P., Kuhn, A.T. et Turner, J.F. Electroflotation studies based on cassiterite ores, *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect C. Mineral Process. Extr. Metall.)* 88, 1979, C83-C87.
79. Hogfeldt E. Stability constants of metal-ion complexes, Part A - Inorganic ligands (Oxford: Pergamon Press) IUPAC Chem. Data Series No. 21, 1982.
80. Hyde, R.A. et al. Water clarification by flotation, *J. Am. Water Works Ass.* 69, 1977, 369-374.
81. Ivanovskii, B.V. Flotation of synthetic quartz-cassiterite by using cupferron and alizarin, *Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zave. Tsvet. Met.* 3(5), 1960, 25-29 (Chem. Abstr. 55 : 13,217f : 1961).
82. Iwaski, I., Cooke, S.R.B. et Choi H.S. Flotation characteristics of hematite, goethite and activated quartz with 18-carbon aliphatic acids and related compounds, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 217, 1960, 237-244.
83. Jaycock, M.J., Ottewill, R.H. et Tar, I. Adsorption of sodium dodecyl sulphate on activated and non-activated stannic oxide, *Trans. Inst. Min. Metall.* 73, 1964, 255-266.
84. Jameson, M.P. Froth flotation, *U.S. Pat.* 4,213,853, 1980 4 pp.
85. Johansen, P.G. et Buchanan, A.S. An electrokinetic study of the streaming potential method of ion exchange of oxide mineral surfaces, *Aust. J. Chem.* 10(4), 1957a, 392-397.
86. Johansen, P.G. et Buchanan, A.S. An application of the microelectrophoresis method to the study of the surface properties of insoluble oxides, *Aust. J. Chem.* 10(4), 1957b, 398-403.
87. Johnson, R.E., Jr., 1984. A thermodynamic description of the double layer surrounding hydrous oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 100(2): 540-554.
88. Joy, A.S. et Watson, D. Adsorption of collector and potential-determining ions in flotation of hematite with dodecylamine, *Trans. Inst. Min. Metall.* 73, 1964, 323-334.
89. Joy, A.S. et Kirkup, J. The recovery of fine tin by flotation, *A Tech. Conf. on Tin*, Londres (Londres : Int. Tin Council), 1967, 99-119.
90. Kennedy, J.S. et O'Meara, R.G. Flotation of beryllium ores, *Rep. Invest.* 4166, U.S. Bur. Mines. 1948.

91. Kirchberg, H. Flotation of cassiterite, *Rudy (Prague)* 12(7-8), 1964, 309-311 (Chem. Abstr. 62 : 10,115d : 1965.)
92. Kirchberg, H. et Wottgen, E. Investigations into the flotation of cassiterite with phosphonic, arsonic and antimononic acids. In *Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substances* Vol. 3 (New York : Gordon and Breach, 1967), 693-703. (Proc. 4th Int. Congr. Surf. Active Substances, Brussels, 1964).
93. Kirchberg, H. and Wottgen, E. Phosphonic acids as collectors in cassiterite flotation, *Aufber. Tech.* 6, 1965, 677-683 (Chem. Abstr. 67 : 46,106a : 1967).
94. Kitchener, J.A. Discussion on "Adsorption of sodium dodecyl sulphate on activated and non-activated stannic oxide", *Trans. Inst. Min. Metall.* 73, 1964, 535.
95. Klassen, V.I. Cassiterite flotation, *U.S.S.R. Pat.* 69,978, 1947 (Chem Abstr. 44: 105c 1950).
96. Klassen, V.I. et Mokrousov, V.A. Collectors, in *An introduction to the theory of flotation*, Sect. 4, 1963a, (Butterworths, Londres).
97. Oleic acid and sodium oleate in flotation, in *An introduction to the theory of flotation*, Ch. 12, 1963b, 253, (Butterworths, Londres).
98. Körtum, G., Vogel, W. et Andrussow, K. Dissociation constants of organic acids in aqueous solution, in *Pure & Applied Chemistry*, (Butterworths, Londres), Vol 1, 1960-61, 496.
99. Korzhov, R.V. et Pol'kin, S.I. Floatability of cassiterite and tourmaline by a light fraction of tall oil, *Izv. Vyssh. Vcheb. Zaved. Tsvet. Met.* 13(5), 1970, 149-151 (Chem. Abstr. 74 : 114,608n : 1971).
100. Krasnukhina, A.V. et al. Flotation of cassiterite, *U.S.S.R. Pat.* 497,788, in *Otkrytiya. Izobret. Prom. Obraztsy. Tovarnye Znaki.* 54(9), 1977, 214 (Chem. Abstr. 86 : 174,799h : 1977).
101. Kurkov, A.V., Molodkina, I.A. et Uskov, S.M. New collector for ore flotation, *Tsvetn. Met.* 5, 1987, 101-102 (Chem. Abstr. 108 : 41,625z : 1988).
102. Kuys, K.J. et Roberts, N.K. in situ investigation of the adsorption of styrene phosphonic acid on cassiterite by FTIR-ATR spectroscopy, *Colloids Surf.* 24(1), 1987, 1-17.
103. Laptev, S.F., Mishchenko, L.V. et Kashkarov, I. Ya. Use of alkyl hydrogen phosphates for flotation of cassiterite from complex ores, *Tsvet. Met.* (10), 1973, 69-70 (Chem. Abstr. 80 : 72,961p : 1974).
104. Laptev, S.F. et Mordolchovich, G.A. Flotation of cassiterite from ores, *U.S.S.R. Pat.* 686,770, in *Otkrytiya. Izobret. Prom. Obraztsy. Tovarnye Znaki.* (35), 1979, 34 (Chem. Abstr. 92 : 79,996k : 1980).
105. Latimer, W.M. *Oxidation potentials*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.

106. Linoli, A. The beneficiation of some fractions of tin ores from Monte Valerio by flotation, *Ind. Min. Ital. Oltremare*, 14, 1940, 167-176. (Chem. Abstr. 38 : 3,227₅ : 1944).
107. Lovell, V.M. Industrial flotation reagents in *Principles of Flotation*, Ch 5, 1982, *S. Afr. Inst. Min. Metall.*
108. MacDonald, W.T. A useful new selectivity modifier in non-sulphide flotation, *Min. Metall. (NY)* 18, 1937, 285-286, (Chem. Abstr. 31 : 5,624₄ : 1937).
109. Mamakov, A.A., Sorokina, V.N. et Avvakumov, M.I. Electrofloatability of cassiterite, *Elektron. Obrab. Mater.* (4), 1969, 46-49, (Chem. Abstr. 72 : 46,315w : 1970).
110. Manser, R.M. The Orthosilicates, in *Handbook of Silicate Flotation*, Ch. 3, 1973, (Warren Spring Laboratory, Herts, Angleterre).
111. Marabini, A.M. New collector for cassiterite, *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.)* 84, 1975, C177-178.
112. Marinakis, K.I. et Shergold, H.L. The treatment of tin-bearing slimes by two-liquid flotation, *Proc. 16th Int. Miner. Process. Congr.* Stockholm, 1988, 487-498.
113. Matijevic, E., Krathoril, S. et Stickels, J. Counterion complexing and sol stability. I. Coagulation effects of aluminum salts in the presence of fluoride ions. *J. Phys. Chem.* 73, 1969, 564-570.
114. Matsiev, L.P. Flotation of cassiterite and wolframite, *U.S.S.R. Pat.* 153, 047, 1963 (Chem. Abstr. 60 : 223g : 1964).
115. Matsiev, L.P. New reagents for the flotation of cassiterite and tungstenite, *Kolyma* 1 : 1966, 12-16, (Chem. Abstr. 66 : 78,505a : 1967).
116. Mercade, V. Removing fatty-acid reagents from flotation concentrates with calcite, *U.S. Pat.* 3,331,505, 1967, (Chem. Abstr. 67 : 75,517r : 1967).
117. Mercade, V. Preventing contamination of oxide concentrates by quartz in froth flotation of heavy minerals, *U.S. Pat.* 3,382,976, 1968, (Chem. Abstr., 69 : 21,282h : 1968).
118. Mercade, V. et Duke, J.B. Recovering cassiterite concentrates from lean tin ores by flotation, *U.S. Pat.* 3,286,837, 1966, (Chem. Abstr. 66 : 21,267v : 1967).
119. Michell, F.B. Frothing and collecting agents in tin ore dressing, *Min. J., Londres*, 1958, 196-197.
120. Michell, F.B. Application of flotation in the clean-up of gravity tin concentrates, *Proc. 5th. Int. Miner. Process. Congr.* Londres, 1960, 937-950.
121. Mitrofanov, S.I. et Rozin, E.E. Testing of alkyl sulphate for flotation of cassiterite, *Sborn. Norch. Trud. Gos. Nauch-Issled. Inst. Tsvet. Met.* 10, 1955, 120-123 (Chem. Abstr. 52 : 197d : 1958).

122. Moncrieff, A.G. et al. Development and operation of cassiterite flotation at mines of the Consolidated Gold Fields Group, *Proc. 10th. Int. Miner. Process. Congr.* Londres, 1973, 565-592.
123. Moody, G.L. Cassiterite flotation with lecithin (Cominco Ltd.), *Can. Pat.* 895,594, 1972, 18 pp.
124. Mosch, E. et Becker, M. Largest cassiterite flotation plant in the world under test operation at Altenberg, Allemagne de l'Ouest, *Min. Mag.* 153(6), 1985, 531-537.
125. Mukai, S. et Kano, G. Electrokinetic behaviour of non-sulphide minerals in the presence of surface active agents, *Suiyokaishi.* 13, 1958, 649-652. (Chem. Abstr. 53 : 18,691f : 1959).
126. Nedogovorov, D.I. Method for separation of scheelite and cassiterite by flotation, *Tsvetn. Met.* 20(6), 1947, 40-43 (Chem. Abstr. 43 : 2,139i : 1949).
127. Neunhöffer, O. Synthesis of a flotation agent for cassiterite - verification of chemical principles of flotation, *Metall. U. Erz.* 40, 1943, 174-176. (Chem. Abstr. 38 : 3,225g : 1944).
128. Oberbillig, E. et Frink, E.P. Recovering slime cassiterite by soap flotation, *Eng. Min. J.* 142(12), 1941, 54-57.
129. O'Connor, D.J. et Buchanan, A.S. Electrokinetic properties of cassiterite, *Aust. J. Chem.* 6(2), 1953, 278-293.
130. Orelli, E. Flotation concentration, *Brit. Pat.* 460,072, 1937, (Chem. Abstr. 31 : 4,637₇ : 1937).
131. Owen, T.V. On-line analysis at Rooiberg Tin Limited, *J.S. Afr. Inst. Min. Metall.* 88 (10), 1988, 345-347.
132. Parks, G.A. et de Bruyn, P.L. The zero point of charge of oxides, *J. Phys. Chem.* 66, 1962, 967-973.
133. Patek, J.M. Relative floatability of silicate minerals, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 112, 1934, 486-508.
134. Plaksin, I.N. Study of superficial layers of flotation reagents on minerals and the influence of the structure of minerals on their interaction with reagents, *Proc. 5th. Int. Miner. Process. Congr.* Londres, 1960, 253-271.
135. Plaksin, I.N. et Shroder, E.A. Flotation properties of strueverite, tantalite and microlite, *Flotation Svoi. Min. Redk. Met. Akad. Nauk. U.S.S.R.* 1965, (Chem. Abstr. 63 : 5,281a : 1965).
136. Pol'kin, S.I. et Boldgrev, A.A. The flotation of cassiterite, *Gorro-Obog. Zhur.* 6, 1936, 38-39 (Chem. Abstr. 31 : 2,133₅ : 1937).

137. Pol'kin, S.I. et Lakhova, O.A. Use of phosphotene for study of flotation properties of zircon, cassiterite, quartz and feldspar, *Sbor. Nauch. Trud. Mos. Inst. Tsvetn. Met. Izol.* 25, 1955, 25-32 (Chem. Abstr. 51 : 4,898h : 1957).
138. Pol'kin, S.I. General Discussion, *Proc. 5th. Int. Miner. Process Congr.* Londres, 1960, 361-370.
139. Pol'kin, S.I. et Najfanow, T.V. Concerning the mechanism of collector and regulator interaction in the flotation of silicate and oxide minerals, *Proc. 7th. Int. Miner. Process. Congr.* New York, 1964, 307-318.
140. Pol'kin, S.I., Korzhova, R. et Pis'mennyi, V.I. Selective flotation of cassiterite and tourmaline using the disodium salt of monoalkyl sulphosuccinic acid and high-molecular-weight tanning agents, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Tsvet. Met.* 13(3), 1970, 10-13 (Chem. Abstr. 73 : 79,624v : 1970).
141. Pol'kin et al. Theory and practice in the flotation of cassiterite fines, *Proc. 10th. Int. Miner. Process. Congr.* Londres, 1973, 593-614.
142. Pol'kin et al. Collector for flotation of cassiterite, *U.S.S.R. Pat.* 523,714, in *Otkrytiya. Izobret. Prom. Obratzy. Tovarnye Znaki.* 53(29), 1976, 19-20 (Chem Abstr. 85 : 180,626v : 1976).
143. Pryor, E.J. et Wrobel, S.A. Studies in cassiterite flotation, *Trans. Inst. Min. Metall.* 60, 1951, 201-237.
144. Raghavan, S. et Fuerstenau, D.W. On the wettability and flotation concentration of submicron hematite particles with octylhydroxamate as collector, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 71, 1975a, 59.
145. Raghavan, S. et Fuerstenau, D.W. The adsorption of aqueous octylhydroxamate on ferric oxide, *J. Colloid Interface Sci.* 50, 1975b, 319-330.
146. Ralston, O.C. Flotation and agglomerate concentration of non-metallic minerals, *Rep. Invest.* 3397, U.S. Bur. Mines 1938.
147. Ralston, A.W. *Fatty acids and their derivatives*, John Wiley and Sons, New York, 1948.
148. Read A.D. et Manser R.M. The action of fluoride as a modifying agent in silicate flotation. *Miner. Process. Inf. Note No. 8* (Warren Spring Laboratory, Stevenage, Angleterre), 1975.
149. Reed, H.L. Ore flotation *U.S. Pat.* 2,348,360, 1944, (Chem. Abstr. 39 : 4,858 : 1945).
150. Renison Tin Ltd., Recovering very fine cassiterite particles from deslimed lean ore tailings by flotation with a petroleum sulphonate collector, *Brit. Pat.* 1,108,075, 1968, 7 pp.
151. Rice D.A. Some mechanisms of collector adsorption on tourmaline as related to other silicates. Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, 1968.

152. Rich, J. et Mitsmager, A. Vacuum flotation tests on cassiterite, Consolidated Tin Smelters Ltd. *Report No. 128/C1*, 1966.
153. Rinelli, G., Marabini, A.M. et Alesse, V. Flotation of cassiterite with salicylaldehyde as a collector, *Flotation 1, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 1976, 549–560.
154. Roettig, G. et Breuer, H. Surface reactions of complexing agents with solids and their significance in chemical technology, *Tenside Deterg.* 17(4), 1980, 191–193 (Chem. Abstr. 94 : 87,712w : 1981).
155. Rosenbaum, A. Hydroxamic acids as cassiterite collectors, Freiberg, *Forschungsh. A 455*, 1969, 35–45 (Chem. Abstr. 71 : 52,409a : 1969).
156. Ryaboi, V.I. et al. Effective reagents for the flotation of tin ores, *Intensif. Protsessov Obogashch. Miner. Syrie.* 1981, 128–133 (Chem. Abstr. 96 : 184,832j : 1982)
157. Schranz, H. et van Gathen, R. Recovery of scheelite and cassiterite by flotation with sodium cocinic acid sarcoside, *Bergbauwissenschaften* 7, 1960, 360 (Chem. Abstr. 56 : 5,693g : 1962).
158. Schubert, H. Floatability and structure relations in cation active flotation, Freiberg *Forschungsh. A77*, 1957, 74 (Chem. Abstr. 52 : 7,050i : 1958).
159. Schubert et al. Flotation of cassiterite, East Ger. Pat. 108,217, 1974, 12 pp. (Chem. Abstr. 82 : 143,335s : 1975).
160. Schuhmann, R. Jr. et Prakash, B. Effects of activators and alizarin dyes on soap flotation of cassiterite and fluorite, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 187(5), *Min. Eng. (NY)* 2, 1950, 601–608.
161. Shorsher, I.N. Flotation of cassiterite, *Tsvetnye Met.* 19(6), 1946, 13–19 (Chem. Abstr. 41 : 3,410b : 1947).
162. Sillén, L.G. et Martell, A.E. *Stability Constants*, The Chemical Society, Special Publication 17, Londres, 1964.
163. Smelley, A.G. et Scheiner, B.J. Synergism in polyethylene oxide dewatering of phosphatic clay waste, *Rep. Invest.* 8436 U.S. Bur. of Mines, 1980.
164. Smith, D.R. Beneficiation of ores, *Brit. Pat.* 1,451,194, 1976, 4 pp.
165. Solari, J.A. Concentration of fine ores by dissolved air flotation, *3rd Annu. Congr. Nac. Metal.* Porto Alegre, Brésil (2), 1983, B88–B94 (Chem. Abstr. 100 : 159,983c : 1984).
166. Smith, R.W. Activation of beryl and feldspars by fluorides in cationic collector systems, *Trans. Soc. Min. Eng.* 232, 1965, 160–168.

167. Strel'tsyn, V.G. Flotation of cassiterite in the presence of iron-containing minerals, *Obogashch. Rud.* 13(1), 1968a, 3-6 (Chem. Abstr. 71 : 15,223q : 1969).
168. Strel'tsyn, V.G. Development of the selective flotation technique for cassiterite, *Tr. Nauch. Tekh. Konf. Inst. Mekh. Posvyashch 50-Letiya. Velikoi. Okt. Sots. Revolyutsii.* 1, 1968b, 59-69 (Chem. Abstr. 72 : 81,716z : 1970).
169. Strel'tsyn, V.G., Popovich, M.V. et Yakovlev, K.M. Results of pilot plant testing of the selective flotation of cassiterite, *Obogashch. Rud.* 15(5), 1970, 6-11 (Chem. Abstr. 75 : 8,698c : 1971).
170. Strel'tsyn, V.G. et Vishnerski, E.N. Industrial tests on the flotation of cassiterite from pulps, *Tr. Nauch-Tekh. Sess. Inst. Mekhanobr.* 1, 1965, 658-665 (Chem. Abstr. 70 : 5,952s : 1969).
171. Sukhovol'skaya et al. The flotation of cassiterite of gravity enrichment, *Obogashch. Rud.* 10(3), 1965, 6-8 (Chem. Abstr. 64 : 342d : 1966)
172. Sun, T. et Xin, W. Gamma irradiation effect on flotation reagents, *Youse Jinshu*, 38(2), 1986, 46-56 (Chem. Abstr. 105 : 156,515u : 1986)
173. Sutherland, K.L. et Wark, I.W. Classification of flotation reagents, in *Principles of Flotation*, Ch. 6, 1955, Aust. Inst. Min. Metall.
174. Taggart, A.F. et Arbiter, N. Collector coatings in soap flotation, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 153, 1943, 500-507.
175. Taha, F., El-Roudi, A.M. et Saleh, M.B. The zero point of charge of cassiterite, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 95(3), 1986, 157-62 (Chem. Abstr. 104 : 210,487f : 1986).
176. Tanneberger, C. et Seibt, H. Hydrophobization of solid surfaces, *East Ger. Pat.* 204,627, 1983, 8 pp. (Chem. Abstr. 100 : 213,647m : 1984).
177. Tham, T.S. et Pol'kin, S.I. Behaviour of cassiterite, wolframite, ilmenite and hematite from DRV deposits during flotation, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zrv. Tsvet. Met.* 9(5), 1966, 7-10 (Chem. Abstr. 66 : 58,010g : 1967).
178. Töpfer, E. Cassiterite flotation tests using oleic acid, p-tolyl arsonic acid and phosphotén, *Frelberg. Forschungsh.* A163, 1960, 63-75 (Chem. Abstr. 55 : 13,220h : 1961).
179. Töpfer, E. Studies on the flotation of cassiterite, *Trans. Inst. Min. Metall.* (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.) 76, 1967, C192-195.
180. Trahar, W.J. The present status of cassiterite flotation, *8th. Comm. Min. Metall. Congr.* Melbourne, Vol. 6, 1965, 1,125-1,132.
181. Trahar, W.J. Discussion on "New region of floatability in the hematite-dodecylamine system", *Trans. Inst. Min. Metall.* (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.) 77, 1968, C242.

182. Trahar, W.J. Cassiterite flotation *Trans. Inst. Min. Metall.* (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.) 79, 1970, C64–C65.
183. Trimlett, A.R. et Manser, R.M. Agglomeration of fine tinned cassiterite, *Unpublished report*, Warren Spring Laboratory, Herts, Angleterre, 1972.
184. Upton, J. et Hale, P.E. Dissolved air flotation, *Water Services*, 82, No. 990, 1978, 515–519.
185. Vainshenker, I.A. et Khainmann, V. Ya. Interaction of cassiterite with sodium oleate and alkyl sulphate, *Obogoshch. Rud.* 9(1), 1964, 13–18 (Chem. Abstr. 62 : 10,114a : 1965).
186. Vainshenker, I.A. et Krivekva, E.D. Interaction of topaz with sodium oleate and oleic acid, *Obogoshch. Rud.* 11(6), 1966, 53–56 (Chem. Abstr. 67 : 85,300d : 1967).
187. Verkholtantsev, P.G. Mineralogical analysis in cassiterite flotation, *Trudy. Inst. Gorn. Dela. Akad. Nauk. U.S.S.R.* 2, 1959, 261–277 (Chem. Abstr. 55 : 8,219f : 1961).
188. Verkholtantsev, P.G. Selective flotation of cassiterite with cationic collectors, *Izv. Sibirsk. Otdel. Akad. Nauk. U.S.S.R.* 6, 1961, 23–30 (Chem. Abstr. 56 : 2,202g : 1962).
189. Vivian, A.C. Flotation of tin ores, *Min. Mag.* 36, 1927, 348–357.
190. von Rybinski, W. et Koester, R. Collector mixtures in flotation of non-sulphide ores (especially cassiterite), *West Ger. Pat.* 3,636,530 1988, 7 pp. (Chem. Abstr. 109 : 58,820c : 1988).
191. Wark, I.W. Experimental methods, in *Principles of Flotation*, *Aust. Inst. Min. Metall.* 1938, 72.
192. Warren, L.J. Slime coating and shear flocculation in the scheelite-sodium oleate system, *Trans. Inst. Min. Metall.* (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.) 84, 1975, C99–C104.
193. Flocculation of stirred suspensions of cassiterite and tourmaline, *Colloid Surf.* 5, 1982, 301–319.
194. Warren, L.J. Ultrafine particles in flotation, Symp. Ser. 40 (Principles of Mineral Flotation), *Aust. Inst. Min. Metall.* 1984, 185–213.
195. Wottgen, E. Physicochemical properties of phosphonic acids in connection with flotation, *Tenside* 2(12), 1965, 405–408 (Chem. Abstr. 64 : 6,163f : 1966).
196. Wottgen, E. Flotation of cassiterite, *East Ger. Pat.* 63,345, 1968, (Chem. Abstr. 70 : 70,395b : 1969).
197. Wottgen, E. Adsorption of phosphonic acids on cassiterite, *Trans. Inst. Min. Metall.* (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.) 78, 1969, C91–97.

198. Wottgen, E. Collector activity of 2-phenylvinylphosphonic acid on tin ore, *Freiberg. Forschungsh.* A 476, 1970, 23-31 (Chem. Abstr. 73 : 101151n : 1970).
199. Wottgen, E. Study of the reagents regimes for cassiterite flotation, *Freiberg. Forschungsh.* A 544, 1975, 99-109 (Chem Abstr. 84 : 138,778a : 1976).
200. Increasing the effectiveness of cassiterite flotation by improving the reagent control and ore pretreatment, *Freiberg. Forschungsh.* A 621, 1980, 80 pp. (Chem. Abstr. 93 : 189,761h : 1980).
201. Wottgen, E. et Gruner, H. Relations between collector efficiency and particle size of minerals; cassiterite and galena, *Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin Kl. Chem. Geol. Biol.* 6, 1966, 409-422 (Chem. Abstr. 67 : 119,309f : 1967).
202. Wottgen, E. et Lippmann C. Phosphonic acids as collectors for cassiterite, *Bergak.* 15, 1963, 868-870, (Chem. Abstr. 60 : 12,913a : 1964).
203. Wottgen, E. et Luft, D. Flotation behaviour of Altenberg cassiterite and various fluoride-containing ore minerals, *Freiberg. Forschungsh.* A 499, 1971, 25-39 (Chem. Abstr. 76 : 74,924v : 1972).
204. Wottgen, E. et Rosenbaum, C. Alkane arsonic acids as cassiterite collectors, *Freiberg. Forschungsh.* A 510, 1972, 43-52 (Chem. Abstr. 78 : 60,739t : 1973).
205. Wottgen, E. et Töpfer, E. Use of organophosphorus collectors for cassiterite flotation, *Tsvetn. Met.* (3), 1976, 65-68 (Chem. Abstr. 85 : 81,418x : 1976)
206. Wrobel, S.A. Amphoteric collectors in the concentration of some minerals by froth flotation. Alkyl amino-sulphonic acids and their salts, *Min. Miner. Eng.* 6(1) 42, 1970, 44-45.
207. Wyman, R.A. The floatability of eleven common non-metallic minerals, *Tech. Bull.* 70, CANMET, Énergie, Mines et Ressources, Ottawa, Canada, 1965.
208. The floatability of twenty-one non-metallic minerals, *Tech. Bull.* 108, CANMET, Énergie, Mines et Ressources, Ottawa, Canada, 1969.
209. Xu, Y. et Que, X. Cassiterite flotation test with a new type of collector : 1-hydroxy-1,3-dimethylbutylphosphonic acid, *Kuangye. Gongcheng.* 3(1), 1983, 24-27 (Chem. Abstr. 99 : 91,572w : 1983).
210. Yaksic, B. Tin recovery from fines and slimes from the Catavi mine, Bolivia, *A 2nd Tech. Conf. on Tin.* Bangkok (Londres : Int. Tin Council), 1969, 881-913.
211. Yap, S.N. Adsorption and electrokinetic measurements in cassiterite-aqueous surfactant systems and oil-phase extraction studies, *Ph.D. Thesis*, Colorado School of Mines, 1975.
212. Zambrana, G. et Arguedas, F. The recovery of ultrafine particles from Catavi deposit, *Int. Tin Conf.* La Paz, Bolivie, 1977.

