

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Universite Abbes LAGHROUR Khenchela

Faculte des Sciences et de la Technologie

Departement de Genie Industriel



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

No. Réf. :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)

OPTION: Génie des Procédés et Environnement

Thème

*Etude qualitative de l'effet de l'EDTA sur
l'adsorption de xanthate de type KEX sur la
Galène PbS*

Réalisé par:

ZITOUNI Samir

GHERBI Hafida

Devant le jury:

Président: Dr. MECHERI Nacira

Université Abbes Laghrour khenchela

Rapporteur: Pr. NEDJAR Zohir

Université Abbes Laghrour khenchela

Examineur: Dr. TOUATI Amina

Université Abbes Laghrour khenchela

Année universitaire: 2020–2021

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant, qui

m'a donné

la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Le moment est venu d'exprimer toute ma reconnaissance à

mon

*Encadreur **Pr. NEDJAR ZOHIR** à l'Université de ABBESS*

LEGHROUR, KHENCHELA

de m'avoir fait confiance et son aide durant toute la période

du travail

*Je remercie également **Pr. BOUMAAZA ECHERIF***

DÉDICACE

*Je dédie ce travail à mes très chers
parents pour leur
Encouragement durant toute ma carrière
d'études*

À mes sœurs et mes frères

À toute ma famille

À tous mes amis

A tous les étudiants de Génie Des Procédés

Table des matières

Table des matières

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Remercîment | |
| Dédicace | |
| Sommaire | i |
| Liste des Tableaux et Figures | iv |
| Introduction Générale | 02 |
| <i>Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures</i> | |
| I.1. Introduction | 04 |
| I.2. Définition la flottation | 04 |
| I.3. Historique du procédé | 05 |
| I.4. Principe de la flottation | 06 |
| I.5. Théorie de flottation | 07 |
| I.6. Différents types de flottation | 07 |
| I.6.1. Introduction | 07 |
| I.6.2. Flottation en colonne | 07 |
| I.6.3. Flottation naturelle | 08 |
| I.6.4. Flottation assistée | 09 |
| I.6.5. Flottation provoquée | 09 |
| I.6.5.1. Flottation mécanique | 10 |
| I.6.5.2. Flottation à l'air dissous (FAD) | 10 |
| I.7. Réactifs de flottation | 11 |
| I.7.1. Conditions exigées au réactif de flottation | 11 |
| I.7.2. Classification des réactifs de flottation | 11 |
| I.7.2.1. Moussants | 11 |
| I.7.2.2. Collecteurs ou surfactants | 13 |
| I.7.2.3. Agents modifiant le pH | 15 |
| I.7.2.4. Activants et dépresseurs | 15 |
| I.8. Domaines d'application de flottation | 16 |
| I.9. Flottation des particules fines | 16 |
| I.9.1. Contamination de la surface | 16 |
| I.9.2. Consommation de réactifs | 17 |
| I.9.3. Dimension des bulles d'air | 17 |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| I.9.4. Probabilités de collision | 18 |
| I.9.5. Probabilité d'adhésion | 18 |
| I.9.6. Probabilités de détachement | 19 |
| I.10. Flottation des sulfures | 19 |
| I.10.1. Minéralurgie ou concentration | 19 |
| I.11. Réactifs de flottation des sulfures: | 20 |
| I.11.1. Propriétés des sulfures : | 20 |
| I.12. Phénomène d'altération des sulfures et impact sur la flottation | 21 |
| I.13. Réactifs | 22 |
| I.14. Xanthate | 24 |
| I.14.1. Utilisation de xanthate | 24 |
| I.14.2. Applications du xanthate | 25 |
| I.14.3. Décomposition des xanthates | 26 |
| I.15. Mécanisme général d'adsorption de xanthate sur les sulfures | 27 |
| Chapitre II : Partie Expérimentale | |
| II.1. Introduction | 31 |
| II.2. Techniques et appareillage utilisés | 31 |
| II.2.1. Diffraction de rayons X (DRX) | 31 |
| II.2.2. Spectroscopie infrarouge FTIR | 31 |
| II.3. Définition de la galène PbS | 32 |
| II.4. Propriétés physique de la Galène PbS | 32 |
| II.5. Caractérisation de la Galène PbS par spectroscopie infrarouge | 33 |
| II.6. Caractérisation de xanthate (KEX) | 33 |
| II.7. Caractérisation de xanthate (KEX) par spectroscopie infrarouge : | 34 |
| II.8. Caractérisation de xanthate (KEX) par RX : | 35 |
| II.9. Détermination qualitative de l'adsorption de (KEX) sur la Galène PbS: | 35 |
| II.10. Etude de l'adsorption de xanthate sur la Galène PbS | 35 |
| II.11. Discussion des Résultats | 36 |
| II.12. Etude de l'effet de l'EDTA sur l'adsorption de xanthate sur le PbS | 37 |
| II.12.1. Techniques et appareillages utilisés | 38 |
| II.12.2. Protocole de l'adsorption de KEX sur le PbS traité par l'EDTA | 38 |
| II.12.3. Discussion des Résultats | 38 |

Table des matières

| | |
|----------------------------|-----------|
| Conclusion générale | 43 |
| Bibliographie | 45 |
| Résumé | |

Liste des tableaux et figures

Liste des tableaux

| | |
|--|-----------|
| Tableau I.1 : Données de quelques valeurs physiques de la flottation assistée | 09 |
| Tableau I.2 : Données de quelques valeurs physiques de la flottation mécanique | 10 |
| Tableau I.3 : Principaux collecteurs des minéraux sulfurés (R=radical aliphatique). | 14 |
| Tableau I.4 : Principaux minéraux (Sulfurés) pouvant être séparés par flottation. | 20 |

Liste des figures

| | |
|---|-----------|
| Figure I.1: Principe du procédé de flottation | 06 |
| Figure I.2: Schéma d'une colonne de flottation | 08 |
| Figure I.3: Flottation assistée | 09 |
| Figure I.4: Principe de base de la flottation à l'air dissous | 10 |
| Figure I.5 : Mode d'action d'un moussant | 12 |
| Figure I.6: Mode d'action d'un collecteur | 13 |
| Figure I.7: Classification des collecteurs | 15 |
| Figure I.8: Ligne d'écoulement d'un fluide autour d'une bulle d'air | 18 |
| Figure I.9: Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures | 28 |
| Figure II.1 : structure cubique de la Galène PbS | 32 |
| Figure II.2 : Spectre FTIR de la galène pure. | 33 |
| Figure II.3 Spectre FTIR de KEX | 34 |
| Figure II.4 Spectre RX de Xanthate KEX | 35 |
| Figure II.5 Spectre FTIR de la Galène PbS activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-1} M | 36 |
| Figure II.6 Spectre FTIR de la Galène PbS activée par Na_2SO_4 10^{-3} M et traité par KEX 10^{-2} M | 37 |
| Figure II.7 Spectre FTIR de la Galène activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-1} M et l'EDTA 10^{-1} M. | 38 |
| Figure II.8 Spectre FTIR de la Galène activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-2} M et l'EDTA 10^{-1} M. | 39 |
| Figure II.9 Spectre FTIR de la Galène activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-1} M et l'EDTA 10^{-2} M. | 40 |
| Figure II.10 Spectre FTIR de la Galène activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-2} M et l'EDTA 10^{-2} M. | 40 |

INTRODUCTION
Général e

Introduction Générale

Introduction Générale

La flottation permet de séparer les solides entre eux, en mettant à profit les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et en présence d'air.

Plus tard, ce procédé a été appliqué à la séparation solide-liquide (flottation de précipité) et à l'extraction d'ions en solution (flottation ionique).

La flottation des sulfures métalliques, qui sont les minerais naturels des métaux de base non ferreux, représente historiquement le procédé qui a permis de traiter des minerais complexes à fine minéralisation ou à faible teneur, notamment les minerais de plomb-zinc-cuivre, qui sont concentrés par flottation dans plus de 90 % des cas, dans des usines dont la capacité journalière peut varier de quelques centaines de tonnes à 100 000 tonnes. Les minéraux de type oxydes, silicates et silicoaluminates, bien que de familles minéralogiques différentes, présentent en solution aqueuse des propriétés physico-chimiques semblables et répondent aux mêmes types de réactifs. La flottation, sauf pour le fer hématite, est peu développée industriellement pour l'ensemble de ces trois familles.

Enfin, les minéraux de type sels (carbonates, sulfates, fluorures, tungstates et phosphates) représentent une famille extrêmement importante, de propriétés assez homogènes, puisqu'ils sont constitués de cations et d'anions entre lesquels existent des liaisons ioniques.

Cette mémoire contient deux chapitres. Dans le premier, concernant une recherche bibliographique sur la théorie de flottation.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale, pour étudier la détermination qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate et l'effet de l'EDTA sur la surface minérale de la galène PbS par les méthodes spectroscopiques IR.

Nous terminons cette présente mémoire par une conclusion générale qui résume le principe résultat obtenus.

CHAPITRE I:
GÉNÉRALITÉ BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LA FLOTTATION
DES SULFURES

I.1. Introduction

La flottation est un procédé qui fait appel à des réactifs chimiques pour séparer les matières solides en pulpe. La flottation à la mousse est la plus utilisée dans les applications industrielles et elle est basée sur la formation d'un agrégat entre une bulle d'air et un ou plusieurs solides rendus hydrophobes et aérophiles par l'action de réactifs chimiques spécifiques appelés collecteurs. Les bulles d'air captent les particules hydrophobes, puis les entraînent à la surface de la pulpe. Elles sont stabilisées par des réactifs qui s'adsorbent à l'interface liquide-gaz appelés moussants.

La flottation est un procédé qui met à profit les différences d'hydrophobie de leurs surfaces. Le mécanisme fondamental de séparation dépend de l'adsorption. Elle peut être utilisée pour la récupération, la concentration et la valorisation de composé solide en suspension de nature diverse (flocs, particules, colloïdes) de dispersion liquides (huiles, solvant) ou de substances solubles. Comparativement l'application du procédé au traitement des eaux est relativement récente, et elle devenue même une alternative pour la décantation et le traitement des eaux à potabilité. Son usage a même été étendu au traitement primaire des eaux résiduaires urbaines.

Donc on peut dire que la flottation est en concurrence avec d'autres procédés de séparations tels que la décantation, la filtration, la centrifugation, elle mérite une grande attention celui explique qu'elle constitue le thème d'un grand nombre de travaux de recherche toujours en cours [1].

I.2. Définition la flottation

La flottation est une méthode utilisée en minéralurgie, pour séparer des minéraux entre eux, cette séparation est basé sur les propriétés d'hydrophobie des phases minérales et à lieu dans une cellule de flottation. Différents réactifs chimiques (activant, collecteurs, ...etc.) sont utilisés pour ce procédés, et la flottation est un procédé de séparation solide-liquide ou liquide-liquide qui s'appliquent à des particules dont la masse volumique est inférieure à celle du liquide [2].

I.3. Historique du procédé

A la fin du **XIXe** siècle, la découverte de gisements métalliques à minéralisations fines et dispersées a rendu les méthodes d'enrichissement basées sur l'exploitation des propriétés massiques des minéraux difficilement applicables. C'est ainsi que le procédé de flottation, qui fait appel aux propriétés superficielles des phases minérales en milieu aqueux, est apparu comme un procédé miracle, capable de fournir des concentrés marchands à la métallurgie à partir de tonnages de plus en plus importants de minerais. Trois grandes périodes ont marqué le développement de ce procédé, liées à la mise sur le marché industriel de grandes quantités de réactifs, appelés collecteurs, qui confèrent l'hydrophobicité nécessaire aux surfaces minérales.

Dans les années 1920 – 1930, on synthétisa des collecteurs de type dithiocarbonates et dithiophosphates, ayant une grande affinité pour les sulfures conduisant à de faibles consommations. Enfin, arrivèrent sur le marché, dans un troisième temps, d'autres collecteurs de synthèse tels que les amines, les alkylsulfonates et les alkylsulfates, permettant de flotter des oxydes et des sels. Dans le début, la sélectivité a été un des principaux moteurs de flottation, qui a nécessité bon nombre de travaux scientifiques et techniques, depuis la compréhension des phénomènes de surface jusqu'à la recherche de réactifs modulant l'action des collecteurs, ou la découverte de réactifs nouveaux. C'est ainsi que, plus récemment, sont apparus les collecteurs, qui font l'objet d'études pour le traitement des gisements à minéralisations complexes. La flottation, jusqu'alors réservée au seul domaine de minéralurgie, a rapidement été appliquée à bien d'autres domaines de séparations industrielles. Ceci est lié à la diversification des procédés de génération des bulles et à l'apparition sur le marché de toute une gamme d'agents chimiques. Ces deux tendances ont en effet considérablement élargi les possibilités du procédé.

Actuellement, un grand nombre d'industries utilisent les possibilités de la flottation comme moyen de séparation à grande échelle. La flottation peut ainsi être utilisée pour récupération, la concentration et la valorisation de composés solides en suspension de nature diverses (particules, floques colloïdes), de dispersion liquides (huiles, solvants,...) ou de substances solubles. En dehors de l'industrie minérale, le procédé de flottation, c'est développé dans d'autres applications dont les principales sont l'industrie papetière pour le désencrage des vieux papier, et le traitement des eaux pour la séparation des huiles insolubles et des matières en suspension [1,2].

I.4. Principe de la flottation

Le principe de la flottation peut être décrit de la manière suivante :

Les particules solides que l'on désire séparer, et qui doivent être idéalement constituées d'une seule phase, sont mises en suspension dans l'eau, et le système est appelé pulpe. On traite tout d'abord cette pulpe avec certains réactifs chimiques, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface de certains solides, de manière à ce qu'elle ait une plus grande affinité pour l'air que pour l'eau.

Parmi les réactifs qui sont utilisés, un ou plusieurs sont appelés collecteurs, plus généralement, surfactants et ont pour fonction de modifier l'hydrophobicité à la surface des particules. A la fin de la phase de conditionnement, la surface des particules constituées de la phase solides que l'on désire séparer est seule devenue hydrophobe, ce qui permet de réaliser une flottation différentielle.

La pulpe ainsi conditionnée est alors introduite dans des cellules de flottation, c'est-à-dire des réacteurs munis d'agitateurs, de diaphragme, ou d'électrodes qui dispersent ou engendrent des bulles d'air dans la suspension. Les bulles d'air vont se fixer sur les particules dont la surface est hydrophobe. Sous l'action de la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble particule + bulle flotte à la surface de la cellule dans une écume (mousse) dynamiquement stable, formée un agent moussant [1,2].

La flottation peut être décomposée en un certain nombre d'opération élémentaires :

- adsorption de surfactants à l'interface solide/solide aqueuse, afin de conférer une hydrophobicité suffisante à l'interface.
- modulation de l'adsorption de ces surfactants.
- contact entre les particules solides et les bulles d'air.
- transfert de l'agglomérat élémentaire particule – bulle dans l'écume.

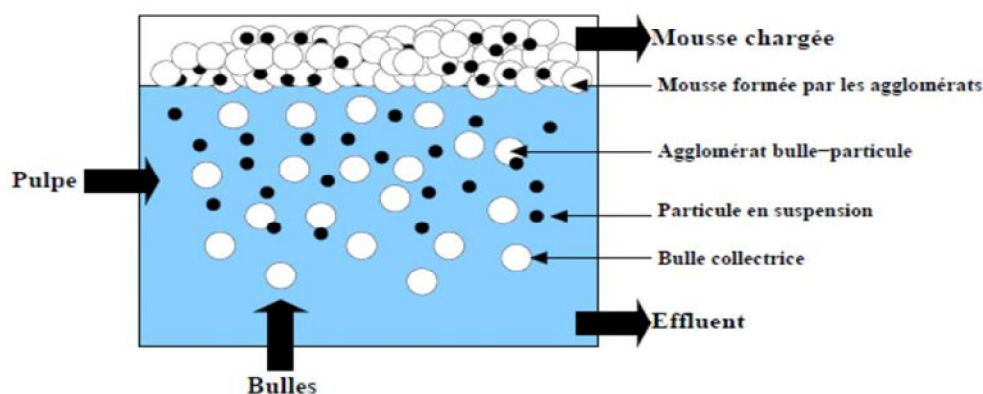


Figure I.1: Principe du procédé de flottation [2].

I.5. Théorie de flottation

Dans l'industries (chimique, minières, ...) ont développé de nombreux processus basés sur l'utilisation de la flottation, ce qui sous-tend en grande partie une bonne maîtrise de la réactivité superficielle des solides, la résolution des problèmes pratiques passe nécessairement par la compréhension des concepts fondamentaux régissant les phénomènes d'interactions à l'interface solide-liquide ou solide-gaz, la connaissance de la thermodynamique l'équilibre des phases est indispensable pour diminuer la part de l'empirisme dans la conduite des processus industriels notamment aux niveaux des impacts environnementaux (protection des eaux, gestion intégrée des rejets solides et liquides) à savoir dans un premier temps une amélioration du processus c.à.d. une augmentation de la réactivité. Les recherches entreprises visent à mieux comprendre les phénomènes d'interaction de molécules inorganiques, de molécules organiques abiotiques sur des solides naturels et anthropiques (sulfures, charbons actifs, oxydes, ...etc.).

En outre, lorsque l'on a à faire à des solides divisés particulièrement réactifs vis-à-vis du milieu extérieur (sulfure par exemple), il est important de pouvoir disposer de modèles rendant compte de la nature et de la distribution chimique des superficielles initialement présentes, c'est tout à fait problématique dès l'état initial [1].

I.6. Différents types de flottation

I.6.1. Introduction

Pour distinguer les différents types de flottation, il est utile de se remémorer le principe d'Archimède. Tout corps plongé dans un fluide subit de la part de celui-ci une force verticale ascendante égale au poids du volume de fluide déplacé par ce même corps. Ainsi, un corps plus lourd que le liquide porteur dans lequel il est en suspension se sédimente, alors qu'un corps plus léger est entraîné vers la surface. Cette alternative renvoie à deux procédés jumeaux : la décantation et la flottation [3].

I.6.2. Flottation en colonne

La colonne de flottation, telle que nous la connaissons, a été inventée au début des années 60 au Canada. Cependant, il a fallu attendre le début des années 80 pour que son utilisation soit plus répandue. Depuis la dernière décennie, la flottation en colonne est devenue une des plus importantes technologies de séparation dans l'industrie du traitement de minerais. Certains s'en servent pour effectuer la séparation de divers métaux métalliques (cuivre, molybdène, fer, plomb, zinc, nickel, or et l'argent). D'autres s'en servent pour la séparation de certains minéraux d'application industrielle (charbon, kadhinite, phosphate,

Chapitre I : Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures

astrakanite, carbonate, ... etc.).

Cet appareil est en principe un simple tuyau avec une hauteur plus grande que l'aire de sa surface transversale. Il n'y a pas de partie mobile à l'intérieur de la colonne. Celle-ci se présente en deux zones différentes : la zone de collection et la zone d'écume. Ces deux zones se trouvent séparées par l'interface pulpe-écume, laquelle détermine la longueur de chacune d'elles. Elles se différencient de plus par leur contenu d'air. Les colonnes industrielles ont généralement une hauteur de 9 à 15m et un diamètre de 0.5 à 3m. La zone de collection est approximativement de 75 à 90% de la longueur totale. Un système de génération de bulles d'air est inclus à la base de la colonne et un débit d'eau de lavage est additionné au sommet pour pouvoir effectuer un nettoyage de la mousse[3,4].

la colonne de flottation présentée dans la figure I.2 suivante:

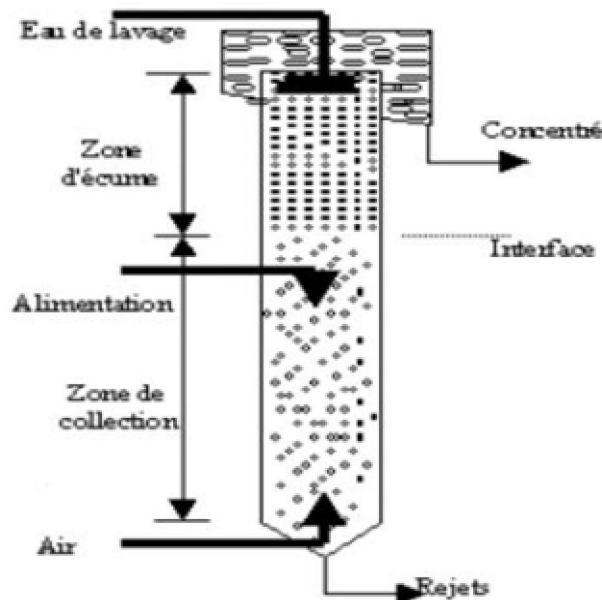


Figure I.2: Schéma d'une colonne de flottation [1].

I.6.3. Flottation naturelle

Généralement utilisée pour les processus primaires de séparation. Cette flottation peut être précédée par une phase où les gouttelettes vont adhérer les unes avec les autres. La flottation naturelle peut être le résultat d'un dégagement gazeux lors d'une fermentation par exemple. C'est le cas avec l'écume dans les digesteurs qui peuvent contenir jusqu'à 20 à 40 % de solide en suspension même si leur densité est seulement de 0.7 ou 0.8 kg.l⁻¹. La flottation naturelle est améliorée si l'on injecte des bulles d'air dans la masse liquide [1].

I.6.4. Flottation assistée

La flottation assistée (figure I.3) s'utilise pour des matériaux légèrement moins denses que le milieu liquide. La flottation pourrait être naturelle, mais la lenteur du processus, due à la faiblesse de la force d'Archimède, est incompatible avec les attentes d'un procédé industriel. Pour accélérer le processus, il est fait recours à des collecteurs, dont la flottation est rapide. Ce type de flottation est utilisé pour le dégraissage des eaux résiduaires. (0.5 à 1 mm de diamètre) produite par un aérateur immergé [5].

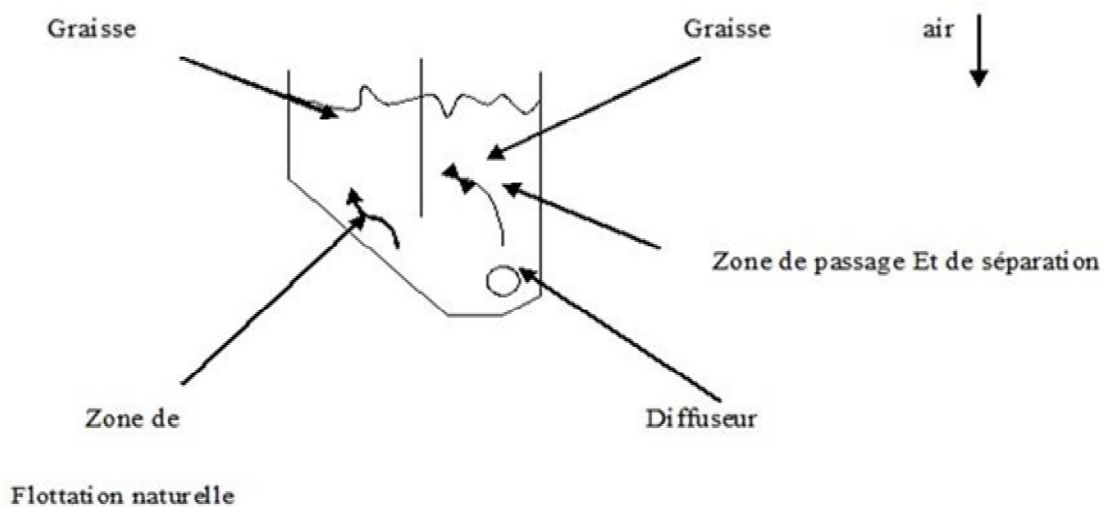


Figure I.3: Flottation assistée [5].

Tableau I.1 : Données de quelques valeurs physiques de la flottation assistée [5].

| Débit d'air ($l \cdot m^{-3}$) | Taille des bulles (mm) | Puissance adsorbée traitée ($Wh \cdot m^{-3}$) | Temps théorique de séjour (min) |
|----------------------------------|------------------------|--|---------------------------------|
| 100 à 400 | 2 à 5 | 5 à 10 | 5 à 15 |

I.6.5. Flottation provoquée

La flottation provoquée est utilisée pour des matériaux suspension plus lourds que le milieu liquide. La présence de collecteurs est alors nécessaire pour provoquer la flottation du matériau en suspension. Toute la réussite du procédé réside alors dans la formation d'agglomérats entre les collecteurs et les matériaux en suspension. La masse volumique apparente de l'agglomérat ainsi composé est alors nettement inférieure à celle de l'eau porteuse, et le composé est alors entraîné à la surface libre. Les propriétés physico-chimiques des deux éléments revêtent alors une importance capitale [5].

Il y a deux types de cette flottation :

I.6.5.1. Flottation mécanique

Elle utilise de l'air dispersée avec production de bulles de 0.2 à 2 mm de diamètre (vitesse ascensionnelle : en virion 2 cm. s^{-1}). Ce procédé s'applique pour la séparation et la concentration des pulpes de minerais. Il s'agit de minerai broyé, de taille souvent inférieure à 0.2 mm, qui est mis en suspension avec des bulles d'air de 0.2 à 2 mm de diamètre. Ce procédé utilise un grand nombre de cellules en série et demande beaucoup d'énergie [5].

a. Données numériques

Tableau I.2 : Données de quelques valeurs physiques de la flottation mécanique [5].

| Débit d'air (l. m^{-3}) | Taille des bulles (mm) | Puissance adsorbée (W h. m^{-3}) | Temps théorique de séjour (min) |
|------------------------------------|------------------------|---|---------------------------------|
| 10000 | 0.2 à 120 | 60 à 120 | 4 à 16 |

I.6.5.2. Flottation à l'air dissous (FAD)

FAD utilise des bulles d'air très fines (microbulles) de 40 à 70 microns de diamètre (vitesse ascensionnelle 100 fois inférieure à celle de la flottation mécanique) et cette figure (I.4) présente leur principe [1].

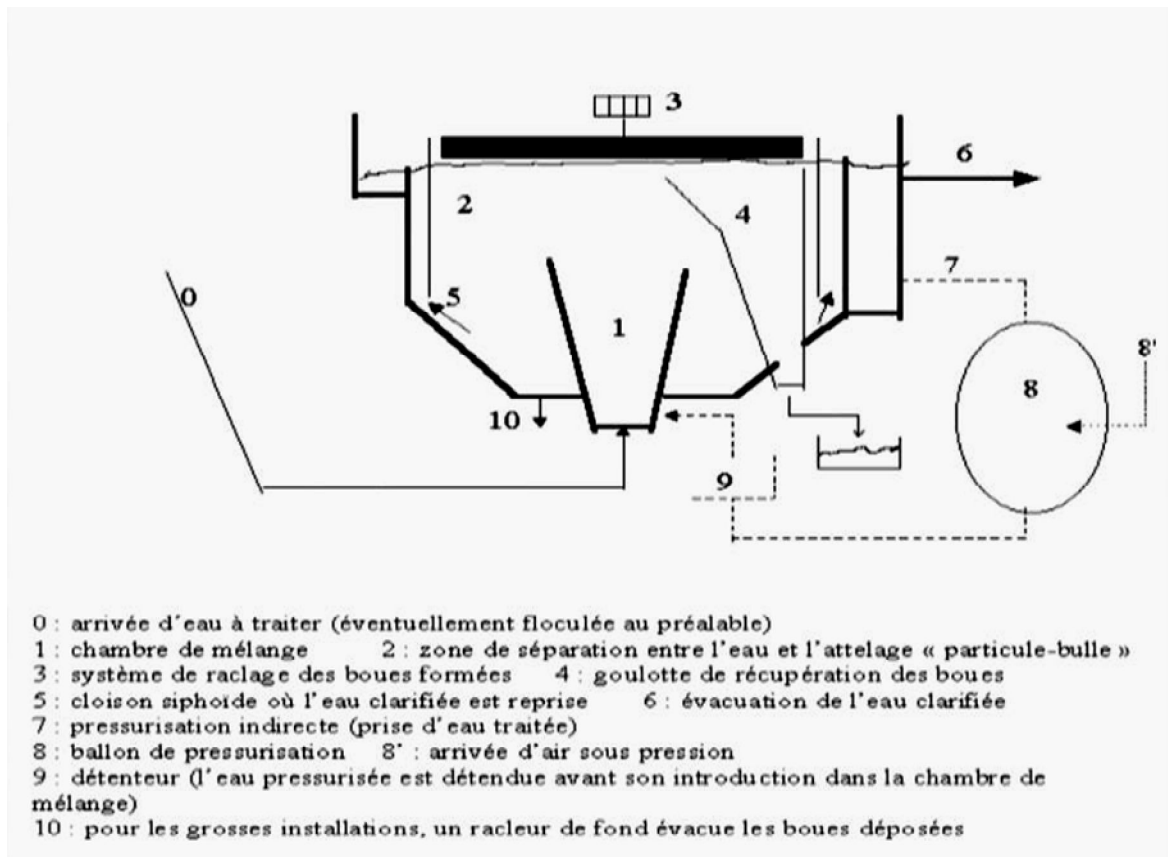


Figure I.4: Principe de base de la flottation à l'air dissous [1].

I.7. Réactifs de flottation

I.7.1. Conditions exigées au réactif de flottation

- Ils doivent être stables pendant le stockage.
- Ils doivent être solubles dans l'eau.
- Ils doivent être non toxiques.
- Ils doivent être respectés à la protection de l'environnement.
- Sélectivité d'action (le réactif doit être sélectif).
- La quantité des réactifs doit être standardisée.
- Le prix doit être économique [6].

I.7.2. Classification des réactifs de flottation

On classe les réactifs de flottation suivant leurs propriétés, en:

I.7.2.1. Moussants

La moussant, par définition, intervient à l'interface liquide/gaz. Il a trois fonctions essentielles (vue figure I.5). La première fonction est de créer des interfaces liquides gaz importantes. Les bulles d'air dispersées dans les pulpes ont des distributions dimensionnelles très étendues, allant généralement du dixième de millimètre à plusieurs millimètres au départ, suivant les dispositifs utilisés.

En présence de moussant, les bulles sont beaucoup plus petites de 0.1 à 1 mm (0.5 mm en moyenne). Elles ont une forme très voisine d'une sphère (en raison de la très grande élasticité de leur surface que leur confère le tensioactifs adsorbés), alors que les bulles, en absence des moussants, ont des formes allongées. La forme intervient sur la vitesse d'ascension des bulles dans les pulpes, qui est d'autant plus faible que la forme se rapproche de celle d'une sphère pour un volume donné. Enfin, l'aire globale de l'interface liquide - gaz augmente avec la finesse des bulles.

La deuxième fonction consiste à faciliter la fixation à l'interface liquide gaz des particules collectées, par co-adsorption avec le collecteur, comme le démontre l'augmentation de l'angle de contact. Le revêtement collecteur se trouverait donc plus solidement adsorbé [1,5].

La troisième fonction est de donner une écume (mousse – particules) stable au-dessus de la cellule de flottation. L'écume sert de milieu de séparation des particules solides que l'on désire récupérer de celles qui ne flottent pas. Son rôle mécanique est essentiel. Elle a également, suivant sa hauteur, un rôle de concentration secondaire. En raison de la grande

Chapitre I : Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures

turbulence existant dans les cellules de flottation et des courants parasites qui existent dans les traînées des particules et des bulles qui pénètrent dans l'écume, une certaine quantité de particules hydrophiles est entraînée mécaniquement. Ces particules retombent dans la pulpe, drainées par le courant d'eau descendant de la partie supérieure de l'écume et provenant de la rupture des films d'eau composant les bulles d'air, dans des conditions de faible turbulence [1,5].

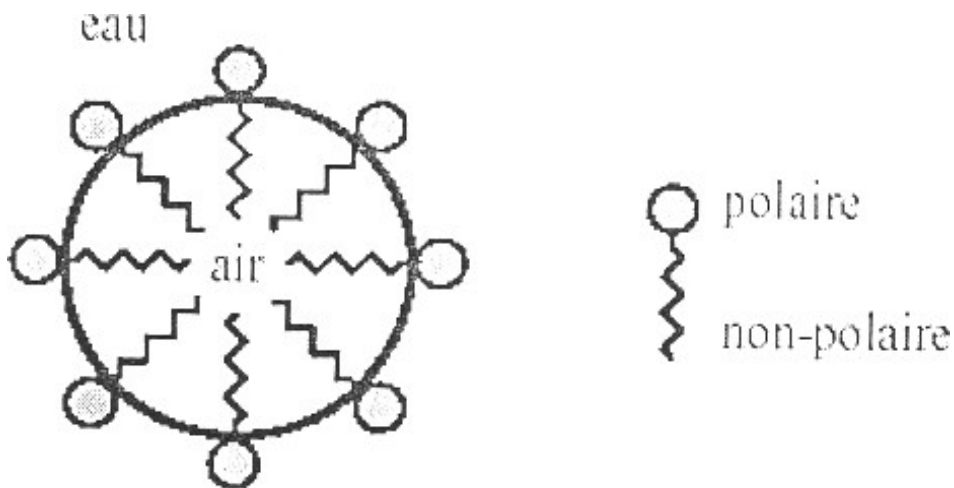


Figure I.5 : Mode d'action d'un moussant [5].

I.7.2.1.1. Caractéristiques physico-chimiques des moussants

Les moussants doivent idéalement répondre aux exigences suivantes :

- de faibles concentrations doivent produire une mousse de volume suffisant et résistant mécaniquement suffisante pour servir de milieu de séparation pour les solides.
- l'écume doit se priser facilement après avoir quitté les conditions de pseudo-stabilité qui permettent son maintien à la partie supérieure de la cellule de flottation
- la texture de l'écume doit permettre l'élimination des particules de solide qui ne flottent pas.
- La diminution des bulles d'air et leur cinétique de coalescence doivent être aussi faibles que possible.
- Ils doivent posséder une grande stabilité chimique par rapport à des changements brusques de pH, de concentration en éléctrolytes.
- Leur coût relatif doit être bas.
- Leur activité chimique vis-à-vis de la surface des solides doit être strictement nulle afin de ne pas pouvoir jouer un rôle décolleteur [7,8].

I.7.2.2. Collecteurs ou surfactants

Ce sont des tensioactifs organiques, comme le dithiophosphate ou le xanthate, onnant l'hydrophobicité aux surfaces de certains minéraux [9].

A. Concept de surfactant

A.1. Propriétés caractéristiques des collecteurs

Les collecteurs ont des propriétés très particulières qui sont liées à leurs caractères (lipophile, hydrophile). Leurs molécules sont constituées d'une longue chaîne hydro- carbonée hydrophobe est un groupe polaire hydrophile. Grâce à cette double nature, les molécules tensioactives forment des agrégats moléculaires en solution aqueuse connus sous le terme de micelles. Dans ces derniers, les groupes polaires sont orientés de manière à avoir un contact maximal avec l'eau, tandis que la partie polaire est éloignée le plus possible des molécules d'eau (figure I.6).

Les propriétés des tensioactifs sont à l'origine de leurs nombreuses applications industrielles telles que les inhibiteurs de corrosion, agents de flottation des métaux précieux et surtout détergents. Les tensioactifs permettent de stabiliser les bulles [7,9].

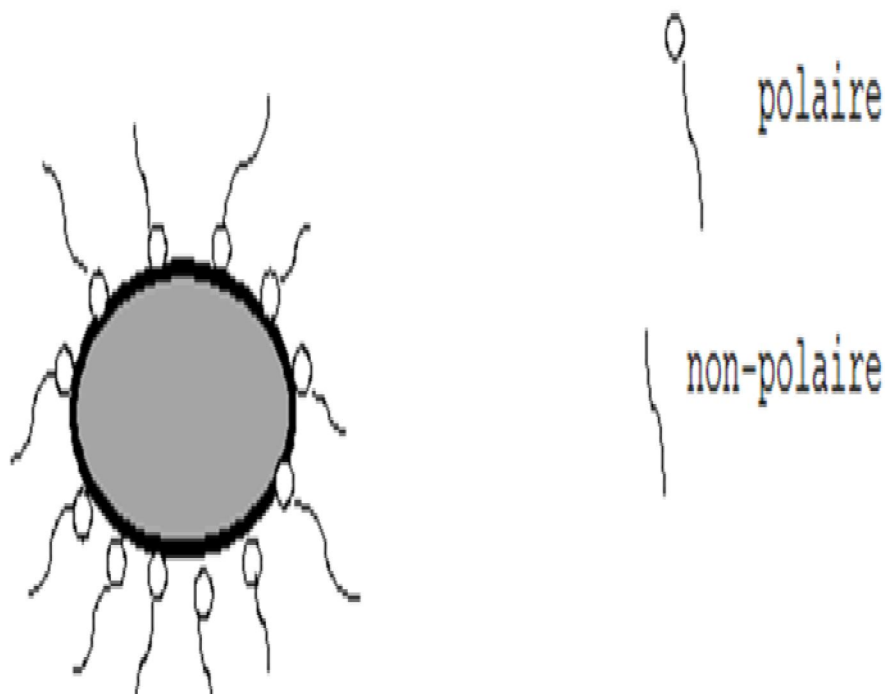


Figure I.6: Mode d'action d'un collecteur [9].

Chapitre I : Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures

Les produits commerciaux sont les sels de sodium ou de potassium, Voir Tableau I.3:

Tableau I.3 : Principaux collecteurs des minéraux sulfurés (R=radical aliphatique) [7].

| Collecteur | Formule | pH de mise en œuvre |
|-----------------------------------|---|---------------------|
| Allkyldithiocarbonates (xanthate) | R-O-CSS ⁻ , K ⁺ | 8-13 |
| Dialkyldisulfures (dixanthogène) | R-O-CSS-SSC-O-R | 1-11 |
| Dialkyldithiophosphates | (R-O) ₂ PSS ⁻ , K ⁺ | 4-12 |
| Dialkyldithiocarbonate | (R) ₂ N-CSS ⁻ , K ⁺ | 5-12 |
| Isopropylthionocarbonate | (CH ₃) ₂ -CH-O-CS-NH-C ₂ H ₅ | 4-9 |
| Mercaptobenzothiazole | C ₆ H ₄ -N=CSS ⁻ , Na ⁺ | 4-9 |

A.2. Classification des collecteurs

La classification des collecteurs est donc basée sur la capacité de s'ioniser dans l'eau et sur la nature chimique de la partie polaire ; il se divisent en deux groupes :

a- Ionogènes se dissociant en ions.

b- Non ionogènes se fixant sous forme moléculaire [7].

c- La classification des collecteurs peut être résumée sur la figure I.7 suivant :

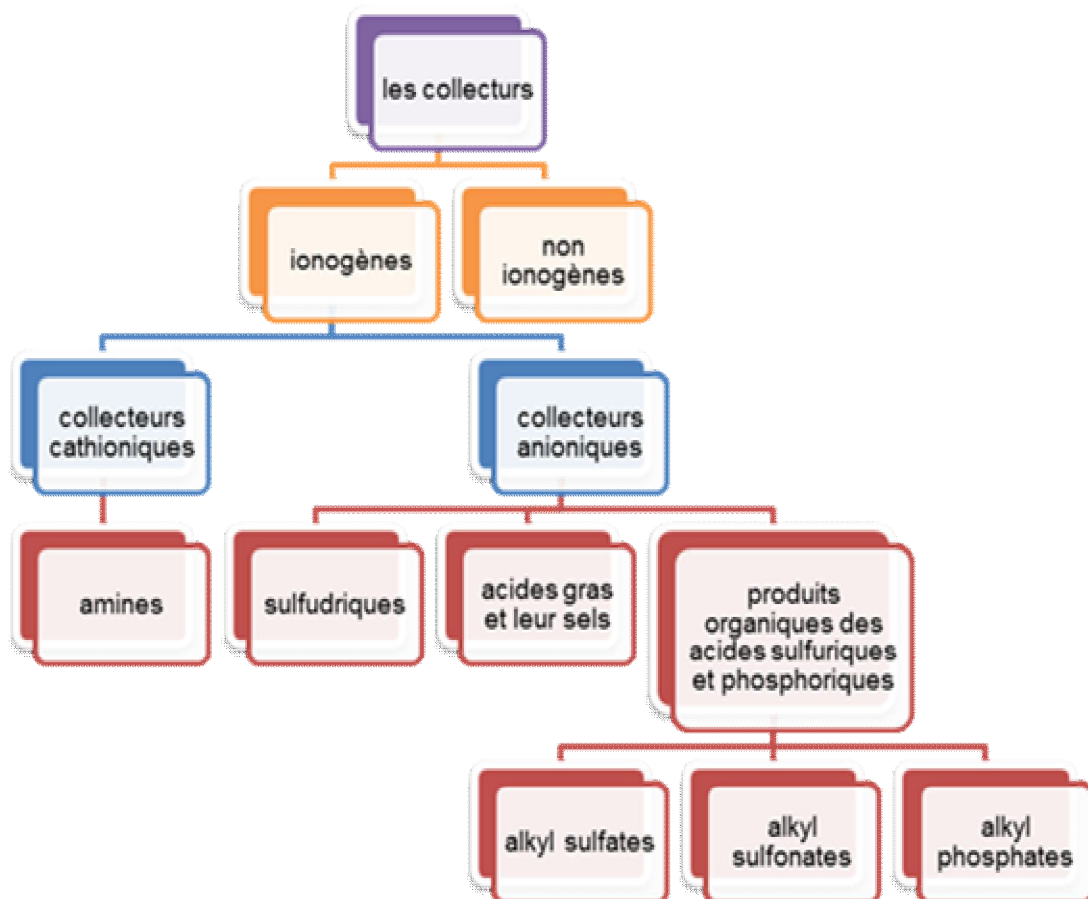


Figure I.7: Classification des collecteurs [7].

I.7.2.3. Agents modifiant le pH

Les phénomènes de surface étant très souvent sensibles au pH de la solution, des agents modifiant celui-ci (acide sulfurique, chaux...) sont couramment ajoutés dans la cellule [10].

I.7.2.4. Activants et dépresseurs

Sont des réactifs chimiques permettant la sélectivité de l'hydrophobisation entre les différentes phases minérales du minerai. Ils sont extrêmement variés, en fonction notamment des minéraux présents et de leurs interactions. On utilise aussi bien des sels métalliques (sulfate de cuivre, de zinc, de fer, bichromate...) que des oxydants et réducteurs (sulfites, permanganate de potassium...) ou des produits organiques (amidon, etc.). Ces réactifs sont généralement utilisés à des doses allant de quelques dizaines de grammes à quelques kilos par tonne de minerai. Certains ne sont pas biodégradables (cyanure de potassium) et se retrouvent en partie dans les rejets de traitement, d'où un impact possible sur l'environnement, ce qui nécessite des précautions particulières [11].

I.8. Domaines d'application de flottation

Comme tout procédé industriel, la flottation met en jeu des processus naturels. En les domestiquant et en les optimisant au profit des besoins humains. En ce qui concerne la flottation, il s'agit de mettre en valeur, d'une part l'agglomération des collecteurs avec les matériaux en suspension, et, d'autre part, la flottabilité des agglomérats, qui ont été formés. L'objectif étant de séparer ces matériaux de leur milieu liquide.

Ces matériaux peuvent aussi bien être de la matière solide en suspension que des gouttes ou gouttelettes de liquides immiscibles avec le fluide porteur, leur taille étant comprise entre 10 et 300 μm [12].

I.9. Flottation des particules fines

La notion de particule fine est une notion relative; à quelle dimension doit-on tracer la ligne où une particule est considérée comme fine. Les discussions et la littérature à ce sujet peuvent parfois porter à confusion. Le terme « fines particules » est arbitraire et dépend très souvent de l'expérience, des situations ou des procédés étudiés. Par exemple en séparation gravimétrique, telle que l'utilisation des spirales pour l'enrichissement de l'hématite, une particule est considérée fine lorsque son diamètre minimal se retrouve sous la classe granulométrique de 75 microns. Une particule est considérée fine lorsque son diamètre minimal est sous la classe granulométrique de 10 microns. La densité spécifique ou la masse volumique des particules et leur degré d'hydrophobicité naturelle sont aussi des facteurs d'importance. Cette définition est par contre inexacte dans le cas du traitement de la potasse et du charbon car ces minéraux possédant une dimension différente de particules fines pour laquelle la flottation est difficile. Il est aujourd'hui reconnu que la récupération du minéral de valeur par le procédé de flottation est optimale pour les tailles intermédiaires de particules. Dans le cas des fines particules et des grosses particules, on observe des baisses significatives de récupération. On cette figure montre une baisse marquée de récupération (15%) pour les particules fines ($d < 10 \mu\text{m}$) .on note également une réduction significative de la récupération au niveau des grosses particules [11].

I.9.1. Contamination de la surface

Dans les années 30, il fut établi que la présence de particules hydrophiles de taille très fine (colloïdales) et en quantité importante pouvait nuire à la flottation des grosses particules par un phénomène de contamination de surface.

Le pH fut identifié à l'époque comme étant un paramètre potentiel de contrôle, étant alors cité comme un des phénomènes les plus importants à contrôler en flottation

.Bien que cette citation fut considérée plus tard comme exagérée, la contamination de surface demeure une problématique importante [13].

I.9.2. Consommation de réactifs

Le terme « consommation excessive » des réactifs par les fines particules a donné lieu à de nombreuses contradictions dans le passé. Une théorie proposait que cette consommation excessive était due au fait que l'activité de surface des fines particules était supérieure. Cette théorie était basée sur le principe qu'une fine particule devait avoir une quantité supérieure d'irrégularités de surface. Cette activité de surface ferait en sorte qu'il y ait une augmentation de la solubilité, de l'hydratation et produirait une adsorption non spécifique de collecteur. Il semble plutôt que cette consommation excessive n'en soit pas une évidence si on exprime la quantité de réactif nécessaire par unité de surface [14].

I.9.3. Dimension des bulles d'air

La surface totale d'une masse de fines particules est nettement supérieure à celle de la même masse de particules plus grossières. Suivant cette observation, il apparaît nécessaire. Qu'en présence de fines particules, la surface totale d'interface air-eau doit être supérieure afin d'assurer un taux de flottation similaire pour la même masse de particules grossières. Cela signifie qu'il est nécessaire d'avoir un système à l'intérieur duquel le pourcentage volumique d'air serait supérieur. Ce résultat ne peut être obtenu qu'en réduisant la dimension des bulles d'air utilisées. Un article paru en 1963, établissait un énoncé selon lequel les particules fines s'attachent préférentiellement aux bulles d'air de fines dimension alors que la flottation des particules grossières est favorisée par les bulles d'air de plus grande dimension.

En rencontre toutefois la plupart des observations supplémentaires en matière de flottation des fines particules relativement à la dimension des bulles d'air, Par contre, celles-ci sont plutôt basées sur le principe qu'une bulle d'air de dimension supérieure serait nécessairement pour soulever des particules grossières [15].

I.9.4. Probabilités de collision

Lorsqu'une bulle est formée dans un fluide, les lignes d'écoulement de fluide autour de la bulle ressemblent à celles indiquées à la figure I.8:

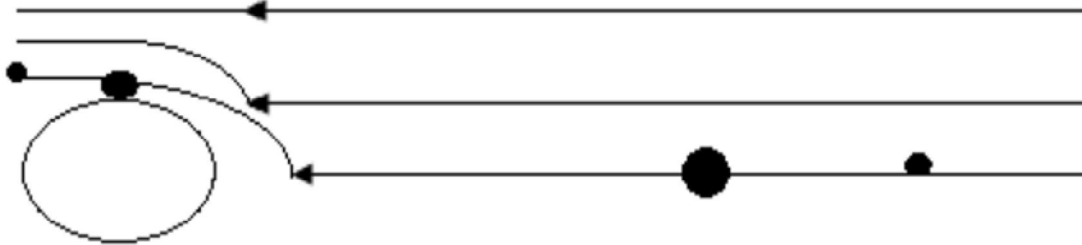


Figure I.8: Ligne d'écoulement d'un fluide autour d'une bulle d'air [16].

La trajectoire exacte des lignes d'écoulement est déterminée par le nombre de Reynolds. Lorsqu'une particule se retrouve à proximité de la bulle sur une ligne d'écoulement et qu'elle se change par la trajectoire de celle-ci, elle ne peut être collectée que si elle est de dimension suffisante. En fait, le rayon de la particule doit être plus grand que la petite distance entre la bulle et la ligne d'écoulement. Une seconde théorie stipulait qu'il y aurait une collision bulle-Particule, lorsque celle-ci possède une inertie suffisante pour quitter les lignes d'écoulement se forment autour de-là bulle d'air ; Etant donné leur masse et par le fait même leur faible inertie les particules fines possèdent alors une probabilité de collision inférieur à celle des particules intermédiaires et grossières. Le principe d'inertie, bien qu'il soit véridique ne constitue cependant pas le mécanisme déterminant et on peut considérer cette notion comme étant marginale [16].

I.9.5. Probabilité d'adhésion

Lorsqu'une particule atteint le point de contact avec une bulle d'air. Un certain temps est requis afin qu'il y ait du mince film séparant la bulle et la particule. Ce temps, appelé le temps d'induction, est fonction des différentes caractéristiques de la particule. Pour qu'il y ait adhésion, le temps d'induction doit être inférieur au temps permettant à la particule de glisser hors de la bulle. Dans le cas de l'adhésion, plus une particule est grossière plus le temps d'induction est grand. Cette augmentation du temps d'induction requis fait en sorte que la probabilité d'adhésion est moindre pour une particule grossière. Par conséquent, cette probabilité n'est pas un facteur Limitatif dans le cas de la flottation des particules fines [17].

I.9.6. Probabilités de détachement

La probabilité de détachement, aussi appelée par certains auteurs la probabilité de stabilité de l'agrégat bulle-particule, exprime la probabilité que l'agrégat formé par les deux mécanismes précédents soit ultérieurement brisé. Cette probabilité est en fonction de plusieurs paramètres tels que la quantité de collecteur, la dimension des bulles d'air et le degré de turbulence existant à l'intérieur de l'équipement de flottation. En ce qui concerne la taille des particules, il est reconnu que la probabilité de détachement augmente avec la taille des particules, étant donné le poids ou l'inertie supérieure que possèdent les particules grossières relativement à celle des particules fines. Les forces agissant pour briser l'agrégat bulle-particule sont par conséquent supérieures. Finalement et contrairement aux particules grossières, la probabilité de détachement des particules fines est indépendante de la taille des bulles auxquelles elles sont attachées [18].

I.10. Flottation des sulfures

I.10.1. Minéralurgie ou concentration

Après extraction du minerai, celui-ci subit un traitement physique consistant à éliminer une grande partie de la gangue. Dans le cas des minerais sulfurés, une flottation est généralement effectuée. La flottation consiste à séparer d'une part les parties valorisables d'un minerai et d'autre part la gangue, en jouant sur leurs propriétés de surface et plus particulièrement sur le caractère hydrophobe ou hydrophile (mouillant) de celles-ci. Effectuée. La flottation consiste à séparer d'une part les parties valorisables d'un minerai et d'autre part la gangue, en jouant sur leurs propriétés de surface et plus particulièrement sur le caractère hydrophobe ou hydrophile (mouillant) de celles-ci [19].

Avant de pouvoir séparer les constituants du minerai, il faut "libérer" les particules valorisables par broyage qui sera d'autant plus poussé que, par exemple les sulfures métalliques à récupérer, seront disséminés dans le minerai sous forme de fines particules. Ainsi, les blocs de quelques m³ extraits de la mine seront broyés jusqu'à atteindre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres.

La flottation est réalisée dans des bacs dans lesquels le minerai broyé est mis en suspension aqueuse. Des ajouts éventuels sont effectués pour ajuster le pH, modifier les propriétés de surface des particules à l'aide de collecteurs, former des mousses stables.

D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents collecteurs : des déprimants augmentent le mouillage, des activateurs annulent les effets des déprimants. Par ailleurs, une arrivée d'air permet de former des bulles qui entraînent en surface les éléments valorisables qui

Chapitre I : Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures

se retrouvent dans les "mousses". Ces dernières, après séchage, donnent des concentrés. Il est également possible de séparer sélectivement divers sulfures métalliques d'une part de la gangue et d'autre part entre eux [19,20].

Les principaux minéraux pouvant être séparés par flottation sont donnés dans le tableau I.4:

Tableau I.4 : Principaux minéraux (Sulfurés) pouvant être séparés par flottation [21].

| | |
|---------------------|--|
| <i>Galène</i> | PbS |
| <i>Sphalérite</i> | ZnS |
| <i>Marmatite</i> | Zn _{1-x} Fe _x S |
| <i>Molybdénite</i> | MoS ₂ |
| <i>Pentlandite</i> | Ni _{1-x} Fe _x S |
| <i>Chalcocite</i> | Cu ₂ S |
| <i>Covellite</i> | CuS |
| <i>Chalcopyrite</i> | CuFeS ₂ |
| <i>Bornite</i> | Cu ₅ FeS ₄ |
| Enargite | CU ₃ ASS ₄ |
| Tennantite | (Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃ |
| Tétrahédrite | (Cu, Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ |
| Pyrite | FeS ₂ |
| Pyrrhotite | Fe _{1-x} S |
| Mispickel | FeAsS |

I.11. Réactifs de flottation des sulfures:

I.11.1. Propriétés des sulfures :

Les propriétés fondamentales des sulfures, qui ont une influence prédominante sur leur comportement en flottation concernent :

- leur très grande insolubilité:



- leur instabilité en présence d'eau et d'air ; les réactions suivantes :



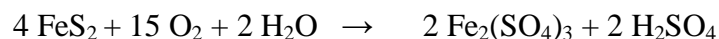
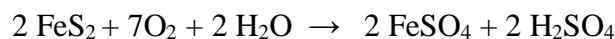


Sont toutes possibles et conduisent à envisager (suivant le pH, le type de sulfure et la solubilité des espèces MeS_2O_3 ou MeSO_4) une composition de surface des sulfures, après oxydation par l'oxygène dissous, comportant des espèces telles que soufre, thiosulfate, sulfate, hydroxyde. En raison de la présence de gaz carbonique dissous et en fonction de la solubilité relative des carbonates par rapport aux sulfates, thiosulfates, hydroxydes, ...etc.[23].

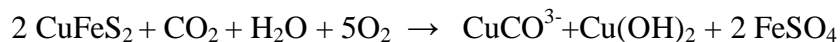
Le composé de surface peut se transformer, par un mécanisme d'échange d'ions en un carbonate de surface, les temps de contact entre les phases (air, solution aqueuse, minéral) sont relativement courts et les cinétiques relativement lentes ce qui conduit à n'envisager que la formation de quantités faibles de composés oxydés (en règle générale, inférieures à la quantité nécessaire pour couvrir la surface des particules du sulfure) [23].

I.12. Phénomène d'altération des sulfures et impact sur la flottation

L'altération des minéraux sulfurés est un processus d'oxydation des sulfures en présence d'oxygène et d'eau. Elle est influencée par la présence des sulfures de fer (pyrite, marcassite, pyrrhotite) qui conduisent à la formation du sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) oxydant qui accélère la dégradation des autres sulfures difficilement oxydables (chalcopryrite par exemple). Les réactions qui interviennent sont les suivantes [23] :



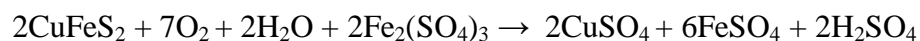
La chalcopryrite (altération difficile) :

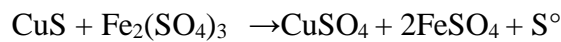


Une altération poussée de la chalcopryrite, la chalcosine et la covelline conduit à la formation de CuSO_4 :



Altération des sulfures avec participation du sulfate ferrique :





Le renouvellement du sulfate ferrique se fait par l'oxydation du sulfate ferreux et cette réaction est catalysée par une bactérie naturelle connue sous le nom de thiobacillus ferrooxidans. L'altération des minerais sulfurés contenant de la pyrite conduit à la formation de sulfate de fer à la surface des minéraux de cuivre, de zinc,... qui les déprime lors de la flottation. Cette altération conduit également à la formation des couches superficielles des minéraux oxydés (azurite, malachite, smithsonite, cérussite,...) qui flottent plus difficilement que les sulfures avec les collecteurs sulfhydriques. La flottation des minerais sulfurés altérés nécessite une activation des grains et l'utilisation des collecteurs puissants, cette activation peut être réalisée par le nettoyage de la surface en faisant une attrition des particules. Certains auteurs préconisent l'activation des sulfures de fer déprimés par la chaux ou le cyanure par l'utilisation de l'acide sulfurique.

La flottation des sulfures superficiellement oxydés peut être rendue possible en utilisant les collecteurs oxhydriques (des minéraux oxydés) ou les collecteurs sulfhydriques après une sulfuration superficielle par le sulfure de sodium Na_2S ou le sulfhydrate de sodium NaHS . Mais, l'ion sulfure apporté par ces sels a un effet déprimant sur les minerais sulfurés et lorsque le minerai est constitué de deux minéraux du même métal, l'un sulfuré, l'autre oxydé, il est recommandé de flotter le sulfure seul avec un collecteur sulfhydrique sans activant puis de flotter ensuite les oxydes après conditionnement de la pulpe rejetée de la première étape avec le NaHS [22].

I.13. Réactifs

I.13.1. Collecteurs

Les collecteurs sont des molécules organiques ou des ions qui sont adsorbés sélectivement sur certaines surfaces afin de les hydrophober. Ce sont donc les agents de flottation les plus importants et les plus critiques. Les collecteurs sont généralement des composés hétéropolaires [11].

a) Principaux collecteurs

Les collecteurs actuellement utilisés appartiennent à la famille des thiols. Les plus répandus sont les dithiocarbonates et les dithiophosphates, plus connus sous leur dénomination de xanthates et d'aérofloats, respectivement. Les groupements alkyles sont en général courts C_2 (éthyle) à C_8 (hcoctyle).

Chapitre I : Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures

Les propriétés les plus importantes des réactifs thiols sont :

- ✓ Leur solubilité relative est élevée pour les concentrations rencontrées en flottation. Les thiols sont des acides relativement faibles, avec des valeurs de pKa de l'ordre de 3.

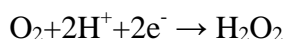
En raison de la faible longueur des chaînes hydrocarbonées des thiols utilisés couramment dans l'industrie (C_2 à C_5), ces réactifs n'ont pas de propriétés de surfactants à l'interface liquide/gaz et ne sont pas des moussants [11].

b) Adsorption des collecteurs sur les sulfures

Indépendamment des théories plus ou moins complémentaires sur les mécanismes de l'adsorption des thiols, l'action de ces derniers répond aux règles pratiques suivantes :

- La plupart des sulfures d'importance industrielle sont naturellement hydrophiles en l'absence d'oxygène (milieu réducteur). Cependant, pour certains d'entre eux, on constate une flottabilité naturelle. C'est le cas, par exemple, de la molybdénite (MoS_2) et de la stibine.
- Les sulfures n'adsorbent pas les thiols en milieu réducteur et la flottation est impossible.
- Tous les sulfures (sauf la blende) adsorbent fortement les thiols à courte chaîne en présence d'oxygène de l'air; la flottation est possible et même facile. L'hydrophobicité de surface conférée ainsi aux sulfures par un film adsorbé, correspondant en général à moins d'une couche moléculaire, est relativement importante et tient aussi bien à l'hydrophobicité des composés adsorbés qu'à la très faible affinité de la surface des sulfures pour l'eau.
- Pour la galène et la plupart des sulfures, à l'exception de la pyrite et de la blende, l'adsorption peut résulter :
 - Soit d'une réaction du thiol avec les composés oxydés du sulfure de type échange d'ions, par exemple entre RS^- et carbonate ou thiosulfate de Pb dans le cas de PbS ;
 - Soit d'une réaction du thiol sur le sulfure en présence d'oxygène dissous, conformément à la théorie électrochimique qui donnerait :

a- une réaction cathodique (réduction de l'oxygène).



b- une réaction anodique (oxydation de sulfure).



Mais la présence de soufre élémentaire n'est pas mise en évidence expérimentalement,

Chapitre I : Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures

celui-ci étant logiquement oxydé ; Pour la pyrite, l'arsénopyrite, la molybdénite et la pyrrhotine, il s'agirait de l'adsorption physique (réversible) du dixanthogène [23].

Activant et déprimants

Les thiols à courte chaîne (jusqu'à C₅ ou C₆) n'ont aucune action sur les minéraux autres que les sulfures et les métaux natifs (or, argent, platine, cuivre). Cependant, quelques autres minéraux naturellement hydrophobes peuvent accompagner les sulfures : éléments natifs tels que le graphite et le soufre ; silicates tels que le talc. La difficulté essentielle est, toutefois, d'atteindre une sélectivité entre différents sulfures de façon à obtenir des concentrés répondant aux exigences industrielles de qualité (teneur en métal de valeur, absence d'éléments pénalisants...etc.). Cette action sélective est assurée par les activateurs ou les déprimeurs [11,21].

Afin de rendre le phénomène de collection sélectif, il faut ajouter, en plus l'ion H⁺ et OH⁻ qui jouent un rôle principal dans la modulation du processus de collection, d'autres anions et cations pour renforcer ou inhiber la collection d'un minéral donné par un collecteur donné. Lorsque la collection est augmentée, il y a activation, dans le cas contraire, il y a dépression. Les principaux agents modificateurs des sulfures.

On peut donner quelques principes généraux sur la dépression des sulfures car les possibilités sont nombreuses et dépendent de cas particuliers.

- Une oxydation poussée et sélective de certains sulfures, dont la surface est transformée en un composé oxydé, est un moyen de les déprimer.
- Étant donné que l'oxygène est nécessaire à la flottation des sulfures par les thiols, une maîtrise du pouvoir oxydant de la pulpe permet de moduler l'adsorption [11].

I.14. Xanthate

I.14.1. Utilisation de xanthate

Des xanthates habituellement, de sodium ou les sels de potassium sont principalement employées dans l'industrie minière comme un agent de flottation.

Cette utilisation a été présentée la première fois en 1927.

L'efficacité des xanthates comme collecteurs augmente avec la longueur de la chaîne de carbone, mais comme conséquence une diminution de la sélectivité.

Les xanthates à une structure moléculaire hétéro polaire, un groupe non polaire d'hydrocarbure et un groupe polaire de sulfure, une réaction chimique se produit entre les minerais de sulfure et le groupe polaire, cette réaction forme un film répulsif de l'eau sur la surface minérale et ce ci permet aux particules minérales d'être portées par des bulles d'air sur

la surface [11].

I.14.2. Applications du xanthate

Les xanthates sont utilisés pour la flottation des minerais d'oxyde de sulfure et sulfuré. Sulfure de sodium (Na_2S) ou hydrogénosulfure (NaHS) L'activité de la hausse des xanthates avec la longueur de la chaîne du groupe alkyle R, la sélectivité diminue en conformité avec la chaîne a augmenté longueur. Xanthates sont souvent utilisé Sulfure en combinaison avec d'autres réactifs tels que les dithiophosphates ou thionocarbamates, souvent ajouté au circuit de trésor pour améliorer le recouvrement total. Ils sont normalement utilisés dans des solutions aqueuses [10].

Type de xanthate

- ✓ Potassium ethyl xanthate (KEX)
- ✓ Potassium amyl xanthate (KAX)
- ✓ Potassium butyl xanthate (KBX)
- ✓ Potassium isobutyl xanthate (KIBX)
- ✓ Potassium propyl xanthate (KPX)
- ✓ Potassium isopropyl xanthate (KIPX)
- ✓ Potassium isoamyl xanthate (KIAX)

Sulfure de carbone

- *Poids moléculaire* : 76.14g/mole
- *Point d'ébullition* : 46.5 °C à 760 mmHg.
- *Point de congélation* : -111.5°C
- *Densité* : 1.263 à 20°C
- *La densité relative à la vapeur* : 2.670 (air =1).
- *Solubilité dans l'eau* : 2.1g/l à 20°C
- *Réactivité / stabilité* : sulfure de carbone réagit vigoureusement avec les agents d'oxydation [34].

Méthodes d'analyses et détection

L'analyse structurale de xanthate peut d'être caractérisée par :

- Spectroscopie infrarouge.
- Spectroscopie ultraviolet.
- DRX cristallographie.

a) Méthodes analytiques

L'analyse quantitative des solutions de xanthate peut être effectuée aux usines de

flottation.

b) Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques disponibles pour analyser les solutions de xanthate sont :

- la méthode Iodométrique ;
- la méthode acido-basique ;
- la méthode d'argénométrie ;
- la méthode mercurométrique ;
- la méthode d'acide perchlorique ;
- la méthode de précipitation.

c) Méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique convertit la solution de xanthate en xanthate de plomb (PbX_2) par l'addition de nitrate de plomb (10%). Le xanthate de plomb est séparé par la dissolution dans un solvant organique du benzène, suivi par évaporation de solvant. La quantité de xanthate actuelle dans la solution peut être calculée à partir du poids de précipité de xanthate de plomb.

d) Méthode électrométrique

Les méthodes électrométriques mesurent le courant, la tension ou la résistance par rapport à la concentration des produits chimiques en solution.

Parmi les méthodes électrométriques on a :

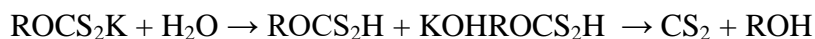
- la méthode potentiométrique.
- la méthode polagraphique.

I.14.3. Décomposition des xanthates

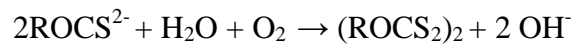
Les xanthates se décomposent rapidement dans l'eau. Le xanthate peut entrer en contact avec de l'eau comme poudre ou granule et employé comme soluté dans les procédés de traitement.

- **Solide** : le xanthate plein est transporté et stockés comme solide; La poudre et les granules de xanthate sont stables si stockés dans des conditions sèches et fraîches.
- **Solution aqueuse** : le xanthate se décompose dans les solutions aqueuses par troisvoies :

- 1- Les xanthates se dissocient pour former les cations et les anions alcalins de xanthate, par contre l'acide xanthique qui se décompose en sulfure de carbone et alcool.



- 2- Le xanthate est oxydé au dixanthogène :



3- Dans un milieu neutre et alcalin, les xanthates se décomposent par décomposition hydrolytique [23].

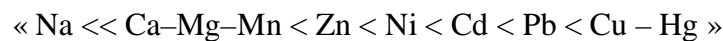


Facteurs de décomposition

Le taux de décomposition de xanthate dépend de plusieurs facteurs, les plus importants sont la concentration, le pH de la solution et la température.

Précipitation des xanthates

✓ les xanthates sont des composés organiques sulfonates agissant en tant que matériel d'échange ionique, où les ions métalliques sont remplacés par le sodium et le magnésium.



✓ le processus de précipitation de xanthate – métal peut être représenté comme suit : $\text{ROCS}_2\text{Na} + \text{M}^+ \rightarrow \text{ROCS}_2\text{M} + \text{Na}^+ (\text{NaOH})$

Ou



M et M^+ sont les ions métalliques et le NaOH indique que la réaction se produit à haut pH (en général $\text{pH} > 9$).

ROCS^- représente l'ion de xanthate [23].

a) Avantages

- La précipitation de xanthate offre un degré élevé d'enlèvement de métal (la concentration de la plus part des métaux est inférieure à 0.1mg/l).
- Moins de sensibilité à la présence des agents complexants.
- Possibilité d'enlever les métaux sélectivement.

b) Inconvénients

- Pour des valeurs de pH inférieur de 3, les xanthates se décomposent rapidement.
- La durée de conservation de réactif est relativement courte (approximativement sept jours).

I.15. Mécanisme général d'adsorption de xanthate sur les sulfures

L'interaction entre le minerai de sulfure avec le xanthate se fait par le mécanisme d'adsorption proposé par K. Neeraj [24] :

1- Adsorption chimique de l'ion xanthique X.

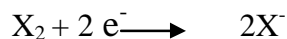


Chapitre I : Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures

2- Réaction de xanthate avec le minerai de sulfure (MS) pour produire le métal xanthate (MX_n).



3- Oxydation de xanthate au dixantogène (X₂) sur la surface minérale.



La figure I.9 représente le mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures:

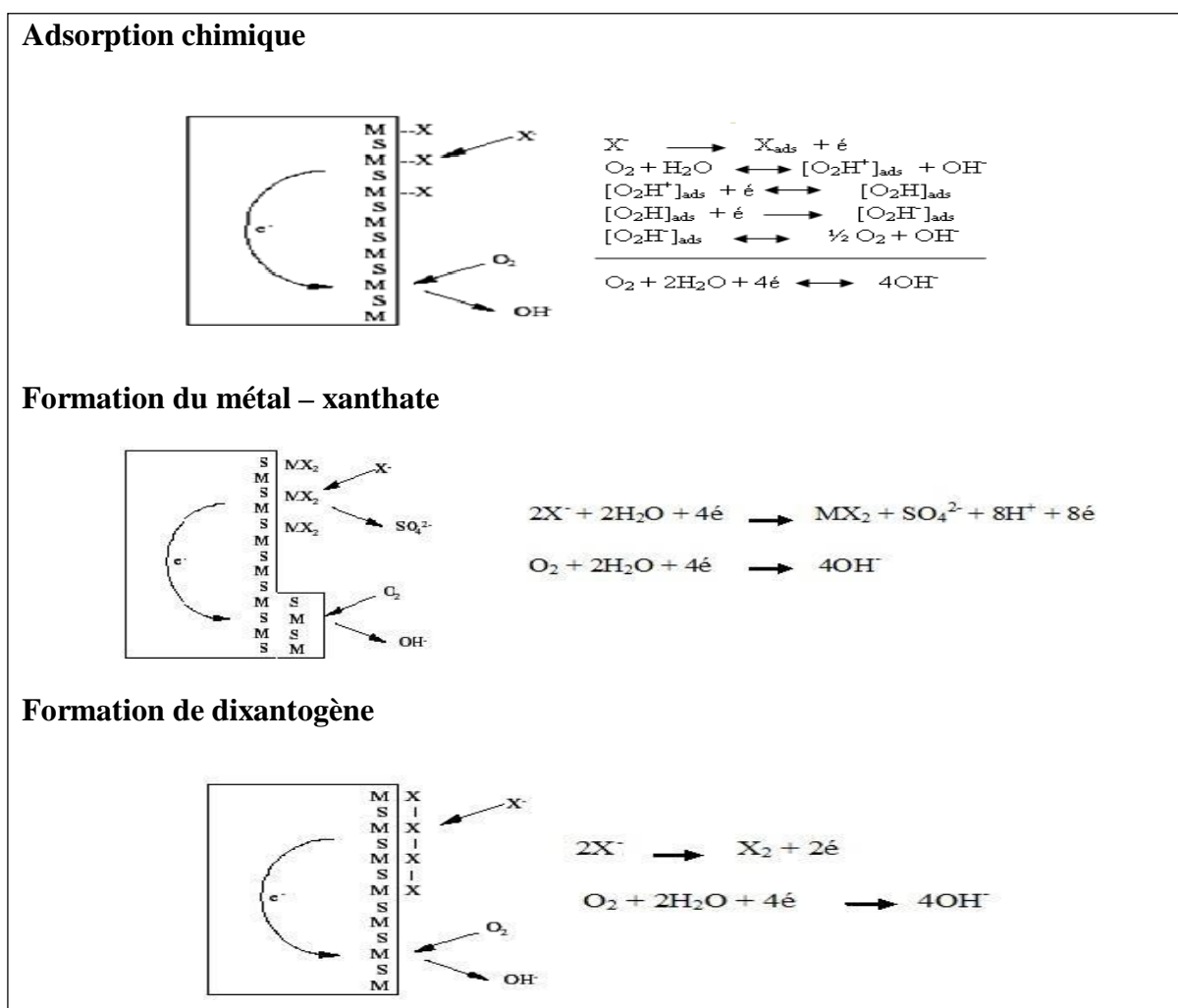


Figure I.9: Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures [2].

chapitre ii:
partie
expérimentale

II.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la l'étude qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate (KEX) sur la surface minérale de la galène PbS dans les conditions de flottation.

Le produit obtenu est caractérisé par des méthodes d'analyses spectroscopiques infrarouge (IR).

II.2. Techniques et appareillage utilisés

II.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses, certains contiennent plus atomes que d'autres selon la formule chimique du minéral. Ces plans sont séparés par des distances réticulaires caractéristiques (d).

Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié du point de vue qualitatif.

Les diagrammes des échantillons ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre. L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre fine formée de cristaux que l'on a obtenus après un broyage dans un mortier en agate. Cette poudre est déposée sur une lame de verre sous forme d'une couche mince d'épaisseur inférieure à 0.1mm.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge FTIR

Cette technique est basée sur le fait que l'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques coïncide avec l'énergie des photons de la région centrale de l'infrarouge, ce qui permet à ces molécules d'absorber ces photons qui peuvent être exploités pour l'identification de leur structure.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude est de marque JASCO 460 plus FTIR avec une résolution 4cm^{-1} et une accumulation automatique des spectres.

Notre produit est examiné sous forme de pastille. Ce dernier est broyé finement dans un mortier d'agate est ensuite conservé dans une étuve à une température de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

pendant 17 heures pour l'élimination de l'humidité.

Un mélange de 5 mg de substance à analyser avec 150 mg de KBr anhydre. La poudre est ensuite placée dans une matrice d'acier inoxydable et soumise à une très forte pression à l'aide d'une presse hydraulique spéciale.

à une pompe à vide, ceci pour éviter l'apparition de fissures dans la pastille obtenue qui doit être soit transparente soit translucide. [1]

II.3. Définition de la galène PbS :

La galène est une espèce composée de sulfure de plomb de formule PbS. Ce composé correspond à une répétition dans l'espace de la maille cristalline cubique. Les ions plomb sont situés aux sommets de cette maille cubique de côté $a = 592$ pm.

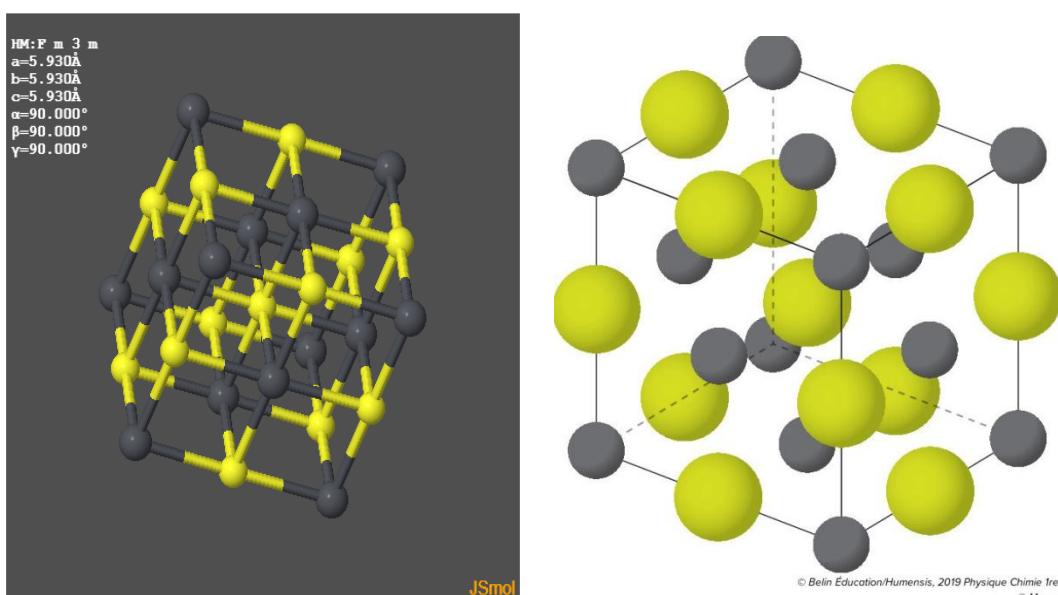


Figure II.1 : structure cubique de la Galène PbS[26]

II.4. Propriétés physique de la Galène PbS

- Système: cubique
- Densité: $d=7,5-7,6$
- Propriétés: Tendre , très lourde.
- Clivage: très parfait
- Couleurs: gris de plomb
- Eclat : métallique vif.
- Utilisation: principale minerais de plomb.

II.5. Caractérisation de la Galène PbS par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la galène (figure II.2) indique l'apparition d'une bande d'absorption à 831cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison Pb avec l'oxygène (PbO_4), une autre bande d'absorption à 1109 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison Pb avec les carbonates CO_3 .

2-. D'autres bandes d'absorption à $1383\text{-}1664\text{ cm}^{-1}$ est attribuées aux vibrations des liaisons Pb-OH, dit eau de structure. Une autre bande d'absorption à 2898 cm^{-1} qui caractérise les groupements OH de l'eau d'hydratation [25].

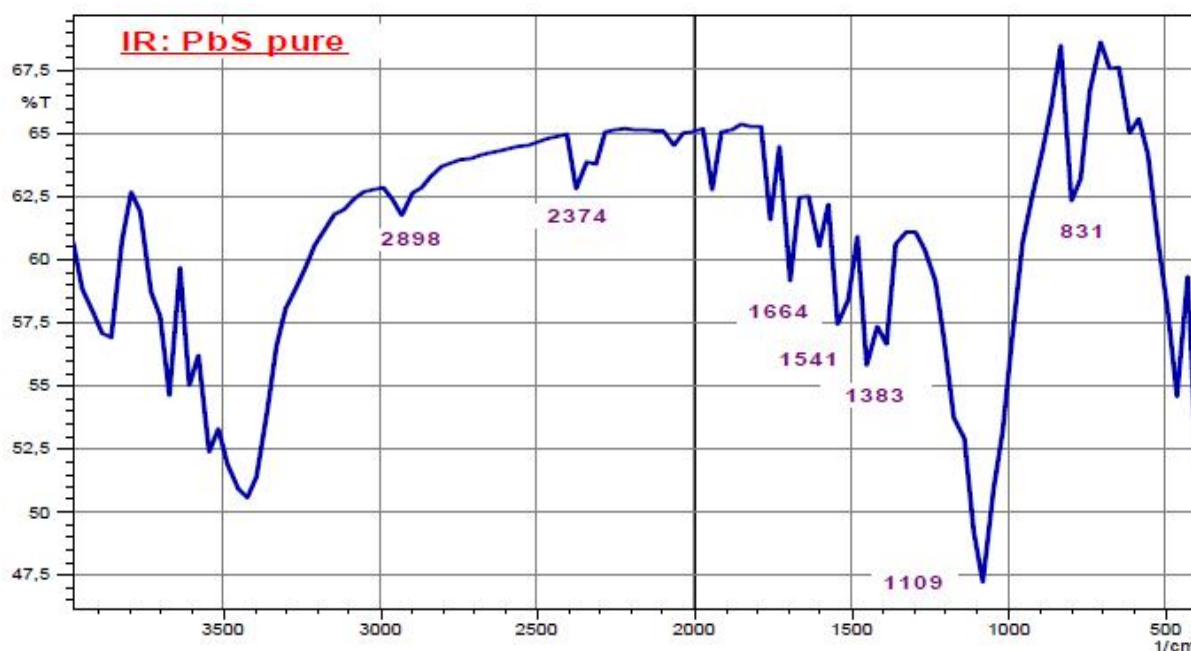


Figure II.2 : Spectre FTIR de la galène pure.

II.6. Caractérisation de xanthate (KEX)

- Formule moléculaire : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{K}$;
- Poids moléculaire : 160.30 g/mole ;
- Couleur : jaune pale ;
- Odeur : désagréable due à la présence de sulfure de carbone ;
- point d'éclair : $225\text{-}226\text{ }^\circ\text{C}$;
- Densité : 1.558 .

II.7 Caractérisation de xanthate (KEX) par spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge de potassium Ethyle xanthate Figure II.3 indique l'apparition des bandes d'adsorption à 1155-1115-1085-1035 cm^{-1} et d'autres bandes à 1451-1406-1325.01 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations des liaisons (C=S) et (O-CS) ; coïncidant avec les résultats de recherche du professeur BOUMAAZA Echerif.[20]

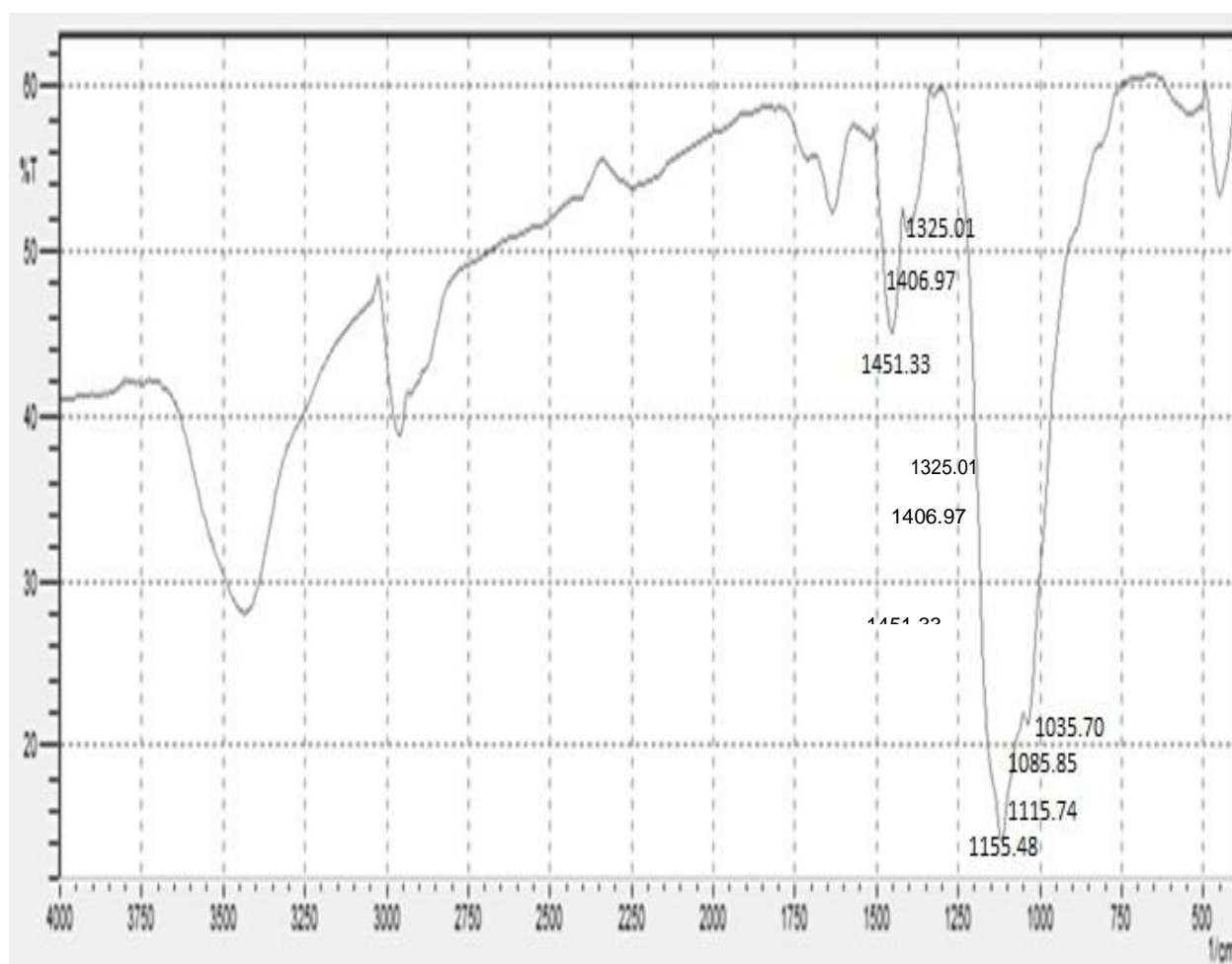


Figure II.3 Spectre FTIR de KEX pure

II.8. Caractérisation de xanthate (KEX) par RX :

D'après la figure II.4 on a le diamètre $d_1=7.4747$; l'angle $2(\theta)_1=11.830$.

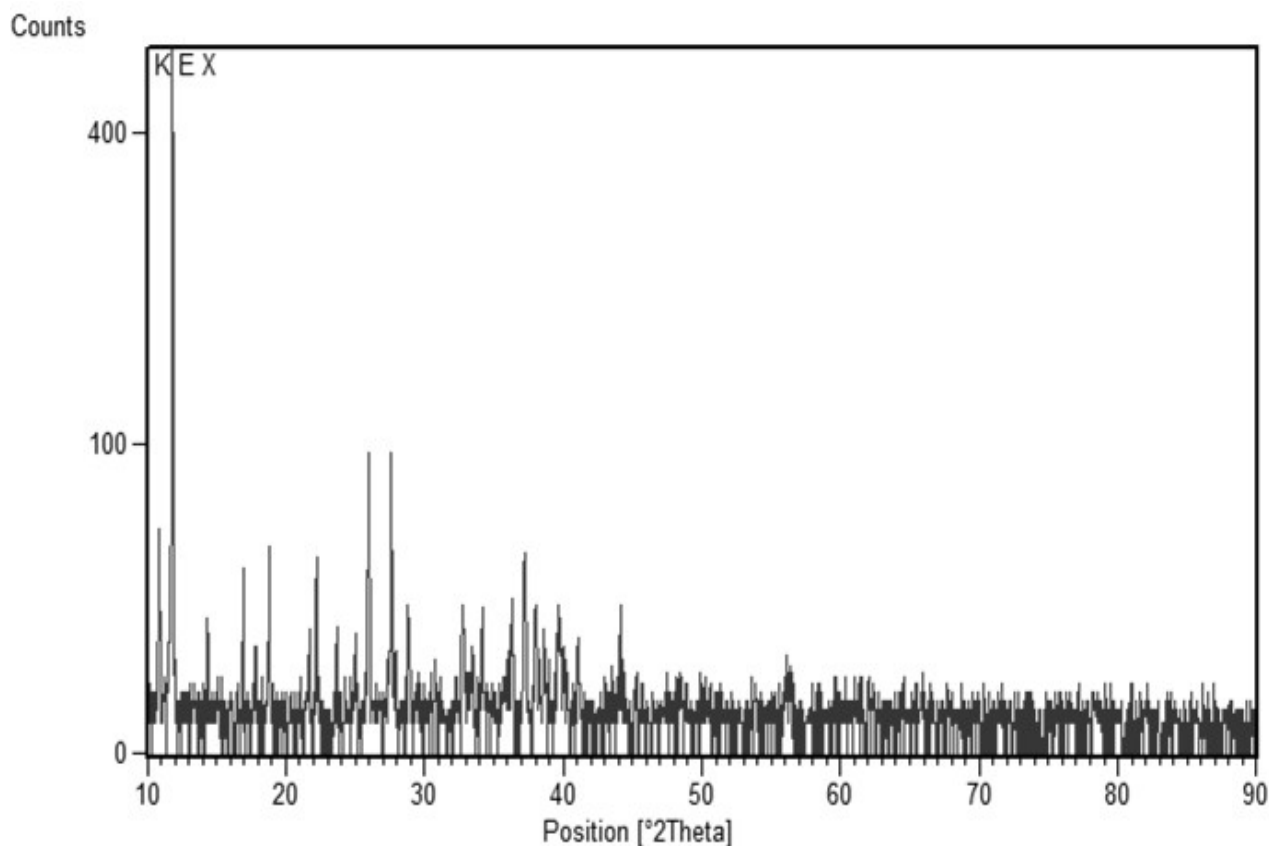


Figure II.4 Spectre RX de Xanthate KEX

II.9. Détermination qualitative de l'adsorption de (KEX) sur la Galène PbS:

La détermination qualitative de l'adsorption de collecteur anionique potassium éthyle xanthate à différents concentrations sur la surface minérale de la PbS a été faite par spectroscopie infrarouge, pouvant donner une information directe sur l'adsorption. Pour cela on a procédé à une étude qualitative comparative des spectres infrarouge de la Galène PbS avant et après traitement par le collecteur approprié dans les conditions opératoires du procédé de flottation.

II.10. Etude de l'adsorption de xanthate sur la Galène PbS

L'étude de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la surface minérale de la PbS.

On réalise plusieurs expériences à différents concentrations de (10^{-1} et 10^{-2} M) en milieu base pH 9.5 et pour ajuster le pH on utilise (HCl et NaOH) 10^{-1} M, [7].

Protocole de l'adsorption de KEX sur la PbS

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 5g de la poudre des particules fine de la Glène avec 50 ml de l'eau distillé ;
- Addition des gouttes de NaOH 10^{-1} M pour ajuster le pH à 9.5;
- On ajoute 50 ml de sulfate de Sodium 10^{-2} M pour activer la surface minérale de la Galène PbS ;
- On ajoute 50 ml de KEX au mélange ;
- Agitation pendant 5 min ;
- Filtration et séchage à l'air libre.

L'étude qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la surface minérale de le PbS a nécessité la préparation des solutions de collecteur KEX à des concentrations différentes (10^{-1} et 10^{-2} M).

II.11. Discussion des Résultats**Etude par le spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KEX sur PBS activée**

Les deux figures (Figure.5 ; Figure.6) représentent successivement les spectres infrarouges de le PbS activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX de concentration. (10^{-1} et 10^{-2} M) à pH 9.5.

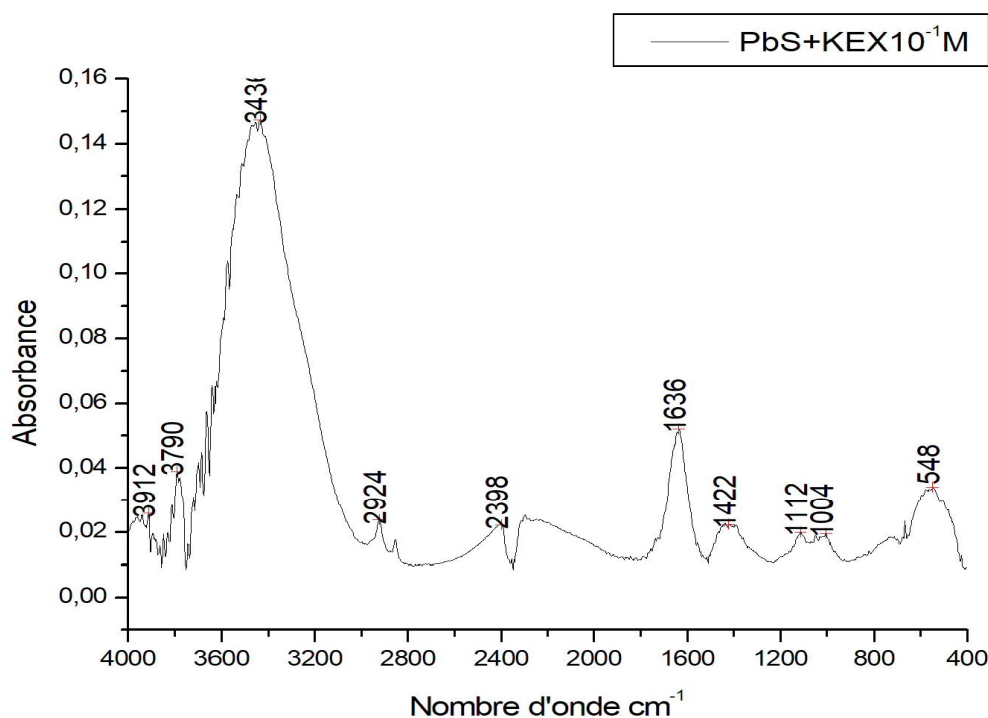


Figure II.5 Spectre FTIR de la Galène PbS activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-1} M

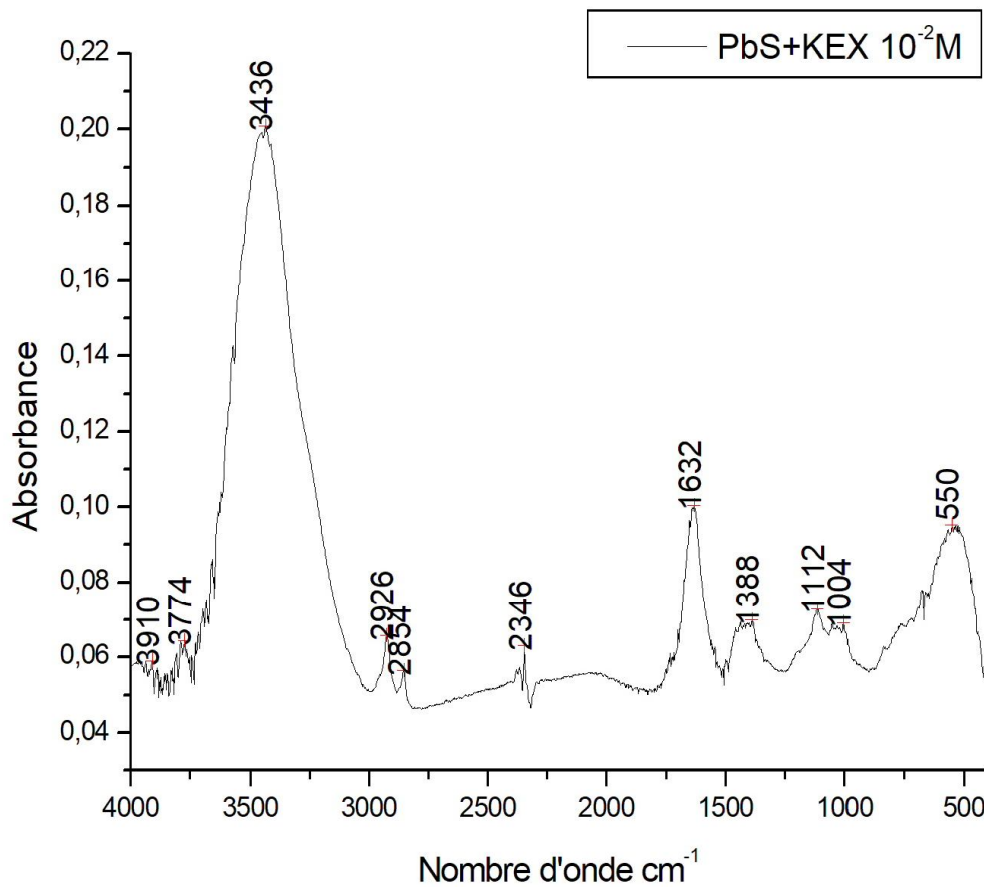


Figure II.6 Spectre FTIR de la Galène PbS activée par Na₂SO₄ 10⁻²M et traité par KEX 10⁻²M

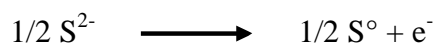
Après 5 minutes d'agitation, on observe sur les deux figures l'apparition des bandes d'absorption (1004) cm⁻¹ et (1112) cm⁻¹ attribuée à la vibration de la liaison (Pb-EX), explique clairement l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale de la Galène PbS.

II.12. Etude de l'effet de l'EDTA sur l'adsorption de xanthate sur le PbS

Le but de l'addition de l'EDTA dans le phénomène de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur le PbS a pour but d'éliminer quelques hydroxydes. Ces espèces peuvent être d'abord physiquement adsorbées ou précipitées, puis chimiquement adsorbées sur la surface minérale de la galène par la réaction de réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺ selon les réactions suivantes [8] :



En conséquence une oxydation des ions (S²⁻) en soufre élémentaire (S⁰)



II.12.1. Techniques et appareillages utilisés

Les mêmes techniques et appareillages que ceux cités précédemment ont été utilisés.

II.12.2. Protocole de l'adsorption de KEX sur le PbS traité par l'EDTA

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 5g de la poudre des particules fine de la PbS avec 50 ml de l'eau distillé ;
- Addition des gouttes de NaOH 10^{-1} M pour ajuster le pH à 9.5 ;
- On ajoute 50 ml de sulfate de sodium pour activer la surface minérale de la PbS ;
- On ajoute 50 ml de l'EDTA (10^{-1} et 10^{-2}), pour éliminer les hydroxydes;
- On ajoute 50 ml de KEX (10^{-1} et 10^{-2}) au mélange ;
- Agitation pendant 5 min ;
- Filtration et séchage à l'air libre.

II.12.3. Discussion des Résultats

- **Etude par le spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KEX sur le PbS activée et traité par l'EDTA**

Les deux figures (Figure.7 et Figure.8) représentent successivement les spectres infrarouges de la PbS activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par EDTA 10^{-1} M et KEX de concentration (10^{-1} et 10^{-2} M) à pH 9.5.

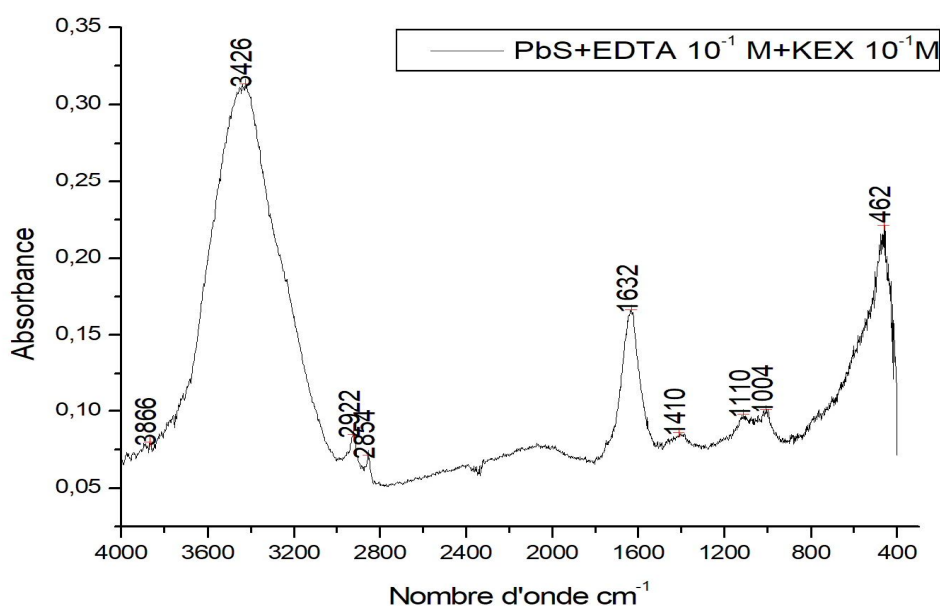


Figure II.7 Spectre FTIR de la Galène activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-1} M et l'EDTA 10^{-1} M.

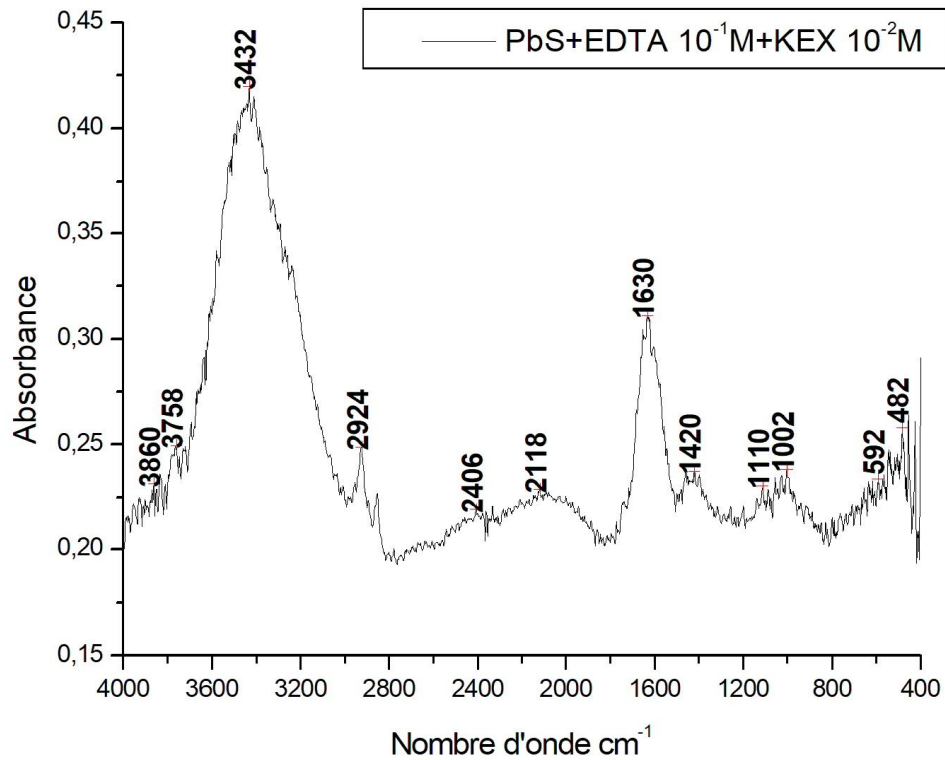


Figure II.8 Spectre FTIR de la Galène activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-2} M et l'EDTA 10^{-1} M.

Après 5 minutes d'agitation, l'apparition d'une bande d'absorption à (1004-1002 cm^{-1}) attribuée à la vibration de la liaison (Pb-EX).

Explique clairement l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale de la Galène.

Les deux figures (Figure.9 et Figure.10) représentent successivement les spectres infrarouges de la PbS activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par EDTA 10^{-2} M et KEX de concentration (10^{-1} et 10^{-2} M) à pH 9.5.

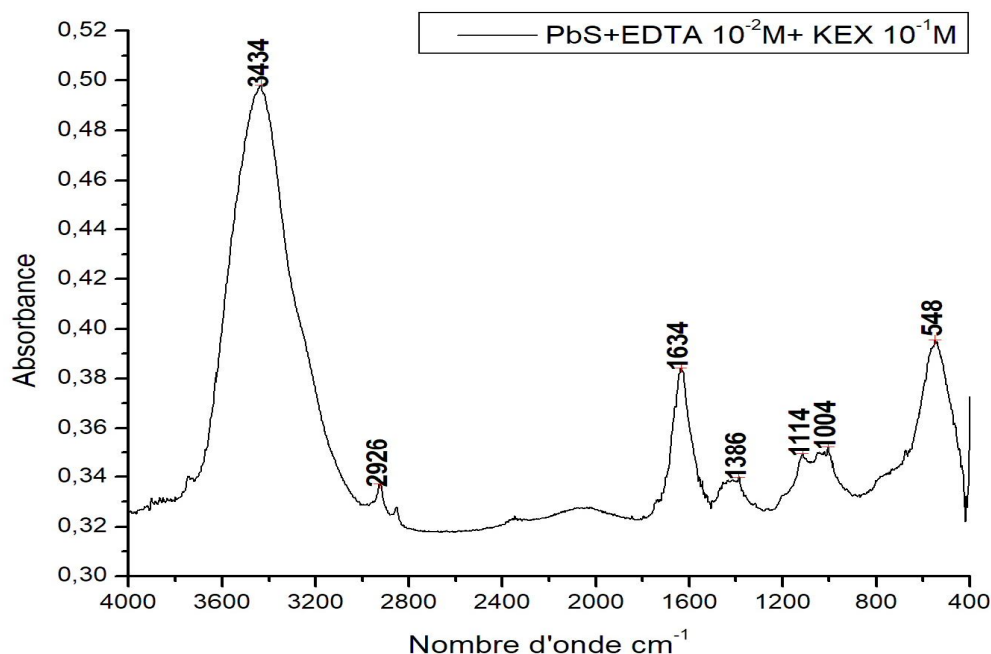


Figure II.9 Spectre FTIR de la Galène activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-1} M et l'EDTA 10^{-2} M.

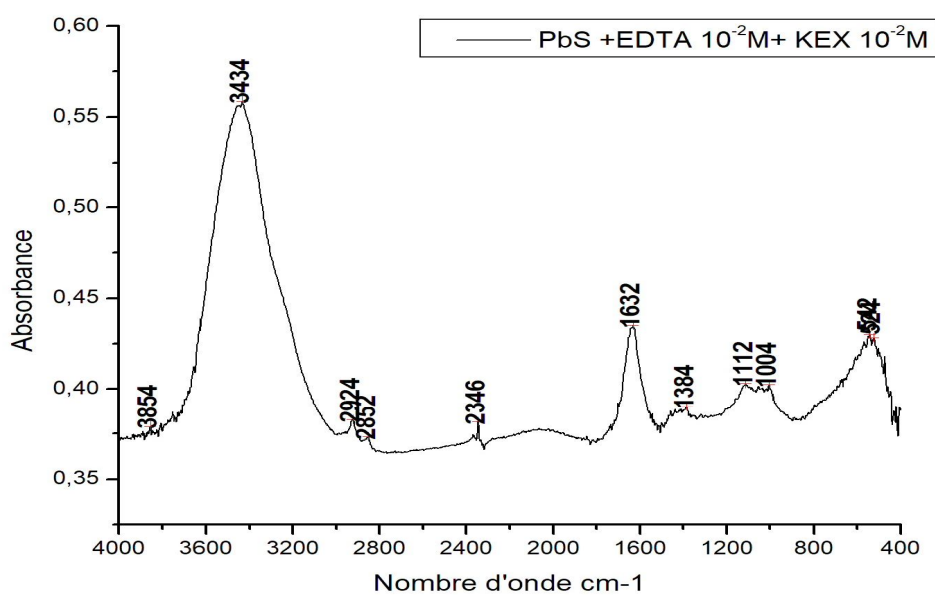


Figure II.10 Spectre FTIR de la Galène activée par Na_2SO_4 10^{-2} M et traité par KEX 10^{-2} M et l'EDTA 10^{-2} M.

Après 5 minutes d'agitation, l'apparition d'une bande d'absorption à ($1004-1004\text{ cm}^{-1}$) attribuée à la vibration de la liaison (Pb-EX). Explique clairement l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale de la Galène.

On peut conclure que l'addition de l'EDTA, augmente l'efficacité de l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale de le PbS et minimise quantitativement la consommation du collecteur de flottation xanthate KEX, avec l'apparition des pics intenses.

CONCLUSION

Général e

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail nous a permis de réaliser la détermination qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la surface minérale de la Galène PbS dans les conditions de flottation.

L'étude comparative des spectres FTIR, a donné les résultats suivants :

- L'activation de la surface minérale de la PbS par le sulfate de Sodium (10^{-2} M) et un facteur essentiel de l'adsorption de xanthate KEX
- Le xanthate KEX s'adsorbe sur la surface minérale de la Galène PbS de concentration optimale de 10^{-2} M.
- Ces résultats sont justifiés par l'apparition de la bande qui caractérise le métal KEX sur le spectre de la Galène (Pb-EX. 1004 cm^{-1})

L'addition de l'EDTA 10^{-2} M favorise qualitativement l'adsorption de KEX sur la PbS.

le PbS et minimise quantitativement la consommation de réactif de flottation xanthate KEX, avec l'apparition des pics intenses (PbX, EDTA , 1004 cm^{-1}).

Liste des bibliographies

Bibliographie

Bibliographie :

- [1] **Z. Nedjar.**, Etude de flottation des sulfures par des Xanthates de types (KAX) et (KIAX), Thèse doctorat en science en chimie industrielle, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2013.
- [2] **P. Blazy** ; El Aid Jdid., Flottation- Mécanismes et Réactifs; Technique d'ingénieur, France, J 22, J3350 ,p.2-9,1966.
- [3] **Jocelyn Bouchard, Renedel Villar**, Veronique Aube, Andre Desbiens, bias and froth depth measurement in flotation columns; a promising tool for automatic control and real-time optimization metallurgical and materials engineering, 1-8, 2002.
- [4] **P. Boutin.**, Colonne de Flottation, Chapitre 1, Francois-Olivier, p.1, 2006.
- [5] **Pierre Blazy**, El Aid Jdid, Flottation Aspects Pratiques, Technique de l'ingenieur, France, J 3360, 1966.
- [6] **S. Ecke, M. Preuss et H.J. Butt**, Microsphère contact angles on individuel particules, J. Adhesion Sci. Technol, 13 ; p 1181-1191, 1999.
- [7] **M.C. Kaplan, A. Jegou, B. Chaufer, M. Rabiller- Baudry et M.C, Michalsky**, Adsorption of lysozyme on membrane material and cleaning with non-anionic surfactant characteried through contact angle measurement, Desalination, 146, pp.149-154, 2002.
- [8] **H.X. Sun, L. Zhang, H. Chai et H.L. Chen**, Surface modification of poly (tetrafluorethlene) films via plasma treatment and graft copolymerization of acrylic acid, Desalination, 192 ; p 271-279, 2006.
- [9] **Jean -Louis Salager**. Surfactifs types et usages, laboratoire de formulation, interfaces rheologie et procédés, los Andes, Faculte des Ingenieurs Merida; Venezuela, 2002.
- [10] **Bounouala, M., Mehri, D. Baccouche, M.**, Comportement du minerai de zinc et de pyrite au traitement par flottation. Mine, Chaabat-el-hamra, Algérie. Premier congre arabe de mécanique, 1 – 3 juin, série, pp 112 – 118, 1997.
- [11] **Glembotski V.I.**, Flottation des sulfures, p.101-110, Moscou, "Nedra",1973.
- [12] **Ralston, J., Dukhin, S.S., Mishchuk, N.A.**, Wetting film stability and flotation kinetics. advances in colloid and interface science 95, 145–236, 2002.
- [13] **L.W. Wark.**, The influence of collioids in flotation, Principales of flottation. australasian

Bibliographie

institute of mining and metallurgy, p.188-302,1938.

[14] **S.K. Nicol.**, Some recent advances in coal flotation research. Symposium Jones N.. Australia. Inst. Min. Met. Symposium series No. 40. P.273-283.1984.

[15] **V.A. Glembotski., V.L Klassen**, The effect of mineral particle size on flotation, p.225-239, 1963.

[16] **B. Shahbazi, S.M. Rezai, J. Koleini**, The effect of hydrodynamic parameters on probability of bubble-particle collision and attachment Minerals Engineering, Volume22, p. 57-63, 2009.

[17] **A. Jowet.**, Formation and disruption of particular bubble segregates in flotation, fine particulates processing. Edition. Somasundaran. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. p.721-751, 1980.

[18] **C.Hubert, R. Schimann**, Force and energy measurement of bubble-particle detachment masters of sciences in mining and minerals engineering, Blacksburg, Virginia, 2004.

[19] Document et rapports d'activité métal Europe, peripole 118, 94126 Fontenay messine, 75008, Paris, 1998.

[20] **D.R. Vucinić.**, Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified galena and sphalerite under flotation conditions, Colloids and surfaces A, Volume 279, p.96-104, 2006.

[21] **Choubov L.Y ; Ivankov S.I**, Réactifs de flottation dans les procédés d'enrichissement des minerais, Tom 1, p.79-91 ; Moscou (Nedra) ,1990.

[22] **Bouchard, S.**, Traitement Du Minerai : Flottation – méthode physique, Edition. Le Griffon d'argile, 2001.

[23] **L.Y. Choubov., S.I. Ivankov.**, Réactifs de flottation dans les procédés d'enrichissement des minerais, Tom 1, p.79-91, Moscou "NEDRA", 1990.

[24] **K. Neeraj. Mendiratta, Kinetic.**, Studies of sulfide mineral oxidation and xanthate adsorption ; Blacksburg, Virginia , p.25-28, May 2000.

[25] **Plousnina I. I.**, Spectres infrarouges des minéraux. Moscou, p. 175, 1977.

[26] **Manuel Numerique Max.** Belin.Education Physique_ Chimie Ch06-P 113

الملخص:

التحديد النوعي لتأثير EDTA على امتزاز البوتاسيوم إيثيل كزناتات ($10^{-1}M, 10^{-2}M$) KEX على السطح المعدني لكبريتيد الرصاص PbS المنشط بواسطة كبريتات الصوديوم ($10^{-2}M$) Na_2SO_4 المعالج في حالة الطفو في درجة (Ph = 9.5) بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء والتي أعطت معلومات مباشرة عن شكل الامتزاز. ($PbX, 1004\text{ cm}^{-1}$) et ($PbX, EDTA, 1004\text{ cm}^{-1}$).
الكلمات المفتاحية: كزناتات KEX؛ الامتزاز؛ PbS؛ EDTA؛ الطفو

Résumé

la détermination qualitative de L'effet de l'EDTA sur l'adsorption de potassium éthyle Xanthate KEX ($10^{-1}M, 10^{-2}M$) sur la surface minérale de plomb de sulfure PbS activé par sulfate de sodium $Na_2SO_4\ 10^{-2}M$ traité dans la condition de flottation (Ph=9.5) par spectroscopie IR a permis de donner une information direct du la forme d'adsorption.
($PbX ; 1004\text{ cm}^{-1}$) et ($PbX, EDTA, 1004\text{ cm}^{-1}$)

Mots clés : Xanthate KEX ;Adsorption ;EDTA ;PbS ;spectroscopie FTIR