

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Ref:.....

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle
Option : Génie Chimique

**Etude de la Flottation des Sulfures Par des
Xanthates de Types (KAX) et (KIAX)**

Présentée par :

NEDJAR Zohir

Soutenue Publiquement le :

Devant le jury composé de :

Dr. OMARI Mahmoud	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. BARKAT Djamel	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. DIBI Ammar	Professeur	Examineur	Université de Batna
Dr. BENFARHI Said	Professeur	Examineur	Université de Batna
Dr. LANEZ Touhami	Professeur	Examineur	Université d'El Oued
Dr. DJEKHABA Salim	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

ملخص

إن البحوث التي أجريت على فهم ظواهر التفاعل (أدمصاص، ترسيب، ...) الجزيئات العضوية من نوع الثيولات (كزنتات KAX-KIAX) على سطح المعادن الصلبة الطبيعية مثل (قالان PbS، سفاليريت ZnS) إن استخدام تراكيز ضعيفة للواصق الطبقة العضوية المعدنية الظاهرة على سطح المعدن تكون مختلطة متكونة من معقد على شكل كزنتات الرصاص (-PbX) عصابة الامتصاص 1105 سم⁻¹ كزنتات الزنك (-ZnX) عصابة الامتصاص تساوي 1276 سم⁻¹، والكبريت الحر (S⁰) وبعض العناصر الأخرى شكل

مؤكسدات سطحية Cu(OH)₂, Zn(OH)₂ و Pb(OH)₂

إن مراقبة كمون اللب (قالان-ماء) و (سفاليريت-ماء) بالطريق الكهروكيميائية يسمح لنا بمعرفة ادمصاص الكزنتات على سطح معدن القالان (+55 ميلي فولط) وعلى سطح معدن السفاليرين (+22 ميلي فولط). إضافة البيريدين بتركيز 10⁻³ مول/ل بعد تنشيط المعدن ومعالجته باللاصق KAX يؤدي بالضرورة إلى نزع الرواسب الهيدروأكسيدية Cu(OH)₂ و Pb(OH)₂ المتواجدة على سطح معدن القالان وإرجاع ايونات النحاس Cu²⁺ إلى Cu⁺ وأكسدة ايونات الكبريت S²⁻ إلى كبريت حر S⁰ يؤدي هذا حتما إلى تكوين طبقة كارهة للماء.

الكلمات المفتاحية : الطفو ; ادمصاص ; كزنتات (KAX، KIAX) ; قالان ; سفاليريت ; FTIR:MEB ; الكهروكيميائية.

Résumé

Les recherches entreprises dans ce travail visent à mieux comprendre les phénomènes d'interaction (adsorption, précipitation,...) des molécules organiques de type Xanthates KAX et KIAX) sur des solides naturels (Galène PbS, Sphalérite ZnS), Dès les faibles concentrations en collecteur, la couche organométallique présentée à la surface du minéral est mixte. Elle est formée des complexes de types amyl xanthate de plomb (-PbX, bande IR à 1109 cm^{-1}) et amyl xanthate de zinc (-ZnX bande IR à 1103 cm^{-1}), de dixanthogène (X_2 forme oxydée de la molécule de xanthate, bande IR à 1276 cm^{-1}), de soufre élémentaire (S°) et d'une certaine proportion des phases oxydées superficielles initiales ($Pb(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ et $Cu(OH)_2$).

Le contrôle du potentiel de la pulpe (PbS-eau) et (ZnS-eau) par potentiométrie permet de donner une information sur l'adsorption de xanthate KAX sur la surface minérale de la galène ($E = +57mV$) et aussi sur la surface minérale de la sphalérite ($E = +22mV$).

L'addition de la pyridine $10^{-3}M$ après activation et le traitement par KAX favorise l'élimination des hydroxydes comme $Cu(OH)_2$ et $Pb(OH)_2$ existant sur la surface de la galène.

La réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ a pour conséquence l'oxydation des ions S^{2-} en soufre élémentaire (S°) et donc la formation d'une phase hydrophobe.

Mots clés : Flottation ; Adsorption ; Xanthates (KAX, KIAX) ; Galène; Sphalérite ; FTIR ; MEB ; Potentiométrie.

Abstract

The research undertaken focuses on understanding the interaction phenomena (adsorption, precipitation,) of organic molecules such thiols (Xanthates KAX, KIAX) on natural solids (Galena PbS, Sphalerite ZnS), From the low concentrations of collector , the organometallic layer presented on the surface of the mineral is mixed. It consists of a complex of the xanthate type of lead (-PbX, *IR band at 1109 cm⁻¹*, - ZnX, *IR band at 1103 cm⁻¹*), dioxanthogen (X₂ oxidized form of the molecule xanthate, *IR band at 1276 cm⁻¹*), elemental sulfur (S⁰) and a certain proportion of initial surface oxide phases (Pb (OH)₂, Zn (OH)₂ and Cu (OH)₂).

Control potential of the pulp (PbS-water) and (ZnS-water) by the electrochemical method can give information on the adsorption of xanthate on the mineral surface of galénite (+57 mV) and the surface mineral sphalerite (+22mV).

The addition of 10⁻³ M pyridine and after activation treatment helps eliminate KAX hydroxides (Cu (OH)₂, Pb (OH)₂) on the surface of existing galena and reduction ions Cu²⁺ to Cu⁺ as a result of oxidation ions S²⁻ elemental sulfur S⁰ and thus formation of a hydrophobic phase.

Keywords: Flotation; Adsorption; Xanthate (KIAX, KAX); Galena; Sphalerite; FTIR; SEM; Electrochemical.

Sommaire

	<i>Liste des figures</i>	
	<i>Liste des tableaux</i>	
	Introduction générale	2
	Chapitre I	
	Généralités et rappels bibliographiques	
I.1	Généralités sur la théorie de flottation	5
I.1.1	Introduction	5
I.1.2	Principe de la flottation	6
I.1.3	Types de flottation	7
I.1.3.1	Flottation en colonne	7
I.1.3.2	Flottation naturelle	8
I.1.4	Réactifs de flottation	9
I.1.4.1	Moussants	9
I.1.4.2	Collecteurs ou surfactants	10
I.1.4.2.1	Le concept de surfactant	10
I.1.4.3	Agents modifiant le pH	13
I.1.4.4	Activants et dépresseurs	13
I.1.5	Thermodynamique de flottation	13
I.1.5.1	Thermodynamique à l'interface liquide-air	13
I.1.5.2	Thermodynamique du mouillage et eau liée	16
I.1.5.3	Bases physiques en flottation	17
I.1.5.3.1	Equation d'équilibre de la particule sur une interface plane de séparation (liquide-gaz)	17
I.1.5.3.2	Equation d'équilibre particule - bulle d'air dans les conditions de flottation	19
I.1.5.3.3	Dimension de la bulle d'air nécessaire à la flottation	20

I.1.5.3.4	Vitesse optimale d'ascension de la bulle d'air minéralisée	20
I.2	Élément bibliographique	21
I.2.1	Rappels bibliographiques sur la théorie de flottation	21
I.2.1.1	Introduction	21
I.2.1.2	Théorie des trois zones	21
I.2.1.3	Collision particule – bulle	23
I.2.1.4	Probabilité et Efficacité de collision particule – bulle	23
I.2.1.5	Attachement particule – bulle	24
I.2.1.6	Cinétique de Flottation en régime Turbulent	26
I.2.2	Rappels bibliographiques sur flottation des particules fines	27
I.2.2.1	Flottation des particules fines	27
I.2.2.2	Contamination de la surface	28
I.2.2.3	Consommation de réactifs	28
I.2.2.4	Dimension de bulles d’air	31
I.2.2.5	Probabilité de flottation	32
I.2.3	Rappels bibliographique sur flottation des sulfures	34
I.2.3.1	Flottation des sulfures	34
I.2.3.2	Réactifs de flottation des sulfures	36
I.2.3.3	Activants et déprimants	39
I.2.4	Rappels bibliographiques sur l’importance de l’utilisation des xanthates	41
I.2.4.1	Historique de l’utilisation	41
I.2.4.2	Identité chimique	41
I.2.4.3	Les facteurs de décomposition des xanthates	42
I.2.4.4	Précipitation des xanthates	43

Chapitre II		
Optimisation des paramètres influençant la flottation des sulfures		
II.1	Influence de l'accélération de l'agitation	45
II.2	Influence de l'angle de contact	47
II.3	Influence de la densité des particules minérales des sulfures sur le diamètre des bulles d'air	48
II.4	Grosseur maximum de différentes particules des sulfures	51
Chapitre III		
Synthèse et Caractérisation des Xanthates de Types KAX et KIAX		
III.1	Partie Expérimentale	56
III.1.1	Méthodes physiques et physico-chimiques utilisées	56
III.1.1.1	Description du montage	56
III.1.1.2	Spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)	56
III.1.1.3	Diffraction des rayons X (DRX)	57
III.1.1.4	La microscopie électronique a balayage (MEB)	57
III.1.2	Mode Opérateur	58
III.1.2.1	Synthèse des xanthates de types KAX et KIAX	58
III.2	Discussion des résultats	59
III.2.1	Caractérisation de potassium amyl xanthate (KAX) par RX	59
III.2.2	Caractérisation du potassium amyl xanthate (KAX) par spectroscopie infrarouge	59
III.2.2	Caractérisation du potassium amyl xanthate (KAX) par la microscopie électronique à balayage (MEB)	60
III.2.4	Caractérisation du potassium isoamyl xanthate (KIAX) par RX	61
III.2.5	Caractérisation du potassium isoamyl xanthate (KIAX) synthétisé par spectroscopie infrarouge	62
III.2.6	Caractérisation de potassium isoamyl xanthate (KIAX) par la microscopie électronique à balayage (MEB)	63
Chapitre IV		
Etude de l'adsorption des xanthates KAX et KIAX sur ZnS et PbS		
IV.1	Caractéristiques de la sphalérite et la galène	65
IV.1.1	Propriétés physiques de la sphalérite	65
IV.1.2	Propriétés physiques de la galène	65

IV.2	Partie Expérimentale	66
IV.2.1	Technique et appareillage utilisés	66
IV.2.2	Protocole de traitement de la roche	66
IV.2.3	Protocole de l'adsorption de KAX sur la sphalérite	66
IV.2.3	Protocole de l'adsorption de KAX sur la galène	67
IV.2.4	Protocole de l'adsorption de KIAX sur la galène	67
IV.3	Discussion des résultats	68
IV.3.1	Étude de l'adsorption de xanthate KAX sur ZnS	68
IV.3.1.1	Caractérisation de la sphalérite par DRX	68
IV.3.1.2	Caractérisation de la sphalérite par MEB	69
IV.3.1.3	Caractérisation de la sphalérite par spectroscopie infrarouge	70
IV.3.1.4	Mécanisme général de l'adsorption de xanthate sur les sulfures	71
IV.3.1.5	Détermination qualitative de l'adsorption de potassium amyle xanthate (KAX) sur la sphalérite	73
IV.3.1.5.1	Etude par la microscopie électronique à balayage de l'adsorption de KAX sur ZnS non activée	73
IV.3.1.5.2	Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KAX sur ZnS non activée	75
IV.3.1.5.3	Etude par potentiométrie de l'adsorption de KAX sur ZnS non activée	76
IV.3.1.5.4	Etude par la microscopie électronique à balayage de l'adsorption de KAX sur ZnS activée	77
IV.3.1.5.5	Etude par la microscopie infrarouge de l'adsorption de KAX sur ZnS activée	79
IV.3.1.5.6	Etude par potentiométrie de l'activation de ZnS	81
IV.3.1.5.7	Etude par potentiométrie de l'adsorption de KAX sur ZnS activée	82
IV.3.2	Étude de l'adsorption de xanthate KAX sur PbS	83
IV.3.2.1	Caractérisation de la galène par rayon X	83
IV.3.2.2	Caractérisation de la galène par MEB	84
IV.3.2.3	Caractérisation de la galène par spectroscopie infrarouge	85
IV.3.2.4	Détermination qualitative de l'adsorption de potassium amyle xanthate	86

	(KAX) sur la galène	
IV.3.2.4.1	Etude par la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KAX sur PbS activée	87
IV.3.2.4.2	Etude par potentiométrie de l'activation de PbS	92
IV.3.2.4.3	Etude par potentiométrie de l'adsorption de KAX sur PbS activée	93
IV.3.3	Etude de l'adsorption de xanthate KIAX sur PbS	96
IV.3.3.1	Etude par la microscopie électronique à balayage de l'adsorption de KIAX sur PbS non activée	96
IV.3.3.2	Etude par la microscopie infrarouge de l'adsorption de KIAX sur PbS non activée	97
IV.3.3.3	Etude par la microscopie électronique à balayage de l'adsorption de KIAX sur PbS activée	98
IV.3.3.4	Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KIAX sur PbS activée	99
IV.3.3.5	Etude par potentiométrie de l'activation de PbS	100
IV.3.3.6	Etude par potentiométrie de l'adsorption de KAX sur ZnS activée	101

Chapitre IV

Etude de l'effet de la pyridine sur l'adsorption de xanthate KAX

V.1	Partie Expérimentale	103
V.1.1	Technique et appareillage utilisés	103
V.1.2	Protocole de traitement de la roche	103
V.1.3	Protocole de l'adsorption de KAX sur la galène	103
V.2	Discussion des résultats	104
V.2.1	Etude de l'adsorption de xanthate KAX sur PbS	104
V.2.1.1	Etude par la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge de l'effet de la Pyridine sur l'adsorption de potassium amyle xanthate (KAX) sur la galène	104
V.2.1.2	Etude par potentiométrie de l'effet de la Pyridine sur l'adsorption de potassium amyle xanthate (KAX) sur la galène	110
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	116
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES TABLEAUX

LES TABLEAUX DU CHAPITRE I

Tableau 1 :	Types de Flottation	9
Tableau 2 :	Principaux minéraux (Sulfurés) pouvant être séparés par flottation	35
Tableau 3 :	Principaux collecteurs des minéraux sulfurés	37
Tableau 4 :	Variation de la température en fonction de taux de décomposition de (KAX)	42

LES TABLEAUX DU CHAPITRE III

Tableau 5 :	Elément de la composition chimique de xanthate (KAX)	61
Tableau 6 :	Elément de la composition chimique de xanthate (KIAX)	63

LES TABLEAUX DU CHAPITRE IV

Tableau 7 :	Eléments de la composition chimique de sphalérite	69
Tableau 8 :	Elément de la composition chimique de la sphalérite non activée et traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ à pH 6,8	74
Tableau 9 :	Elément de la composition chimique de sphalérite activée par CuSO_4 et traitée par KAX	78
Tableau 10 :	Elément de la composition chimique de sphalérite activée par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et traitée par KAX	78
Tableau 11 :	Eléments de la composition chimique de la galène	84
Tableau 12 :	Eléments de la composition chimique de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-2} \text{M}$	87
Tableau 13 :	Eléments de la composition chimique de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$	88
Tableau 14 :	Eléments de la composition chimique de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-5} \text{M}$	89
Tableau 15 :	Eléments de la composition chimique de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-5} \text{M}$	90

LES TABLEAUX DU CHAPITRE V

Tableau 16 :	Eléments de la composition chimique de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-2} \text{M}$ en présence de la pyridine à pH 9,5	105
--------------	--	-----

Tableau 17 :	Eléments de la composition chimique de la galène traitée par KAX 3×10^{-3} M en présence de la pyridine à pH 9,5	106
Tableau 18 :	Eléments de la composition chimique de la galène traitée par KAX 3×10^{-4} M en présence de la pyridine à pH 9,5	107
Tableau 19 :	Eléments de la composition chimique de la galène traitée par KAX 3×10^{-5} M en présence de la pyridine à pH 9,5	108

LISTE DES FIGURES

LES FIGURES DU CHAPITRE I

Figure 1 :	Schéma d'une colonne de flottation	8
Figure 2 :	Formule développée de quelques surfactant courants	12
Figure 3 :	Angle de contact pour un système solide – liquide – gaz	16
Figure 4 :	Zone (1) Hydrodynamique, Zone (2) diffusiphorétique, et Zone (3) Forces de surface. Modèle des trois zones d'interaction particule – bulle autour de la surface de la bulle de rayon RB	22
Figure 5 :	Variation de la récupération en fonction de la taille des particules en flottation	28
Figure 6 :	Ligne d'écoulement d'un fluide autour d'une bulle d'air	33
Figure 7 :	La structure de potassium amyle xanthate	42

LES FIGURES DU CHAPITRE II

Figure 8 :	Variation du diamètre de la particule en fonction de l'accélération pour les différents minéraux	46
Figure 9 :	Variation du diamètre de la particule en fonction de l'angle de contact pour les différents minéraux	47
Figure 10 :	Variation du diamètre critique de la bulle d'air en fonction de la densité	49
Figure 11 :	Variation du diamètre critique de la bulle d'air en fonction de la densité pour les différents coefficients de minéralisation	50
Figure 12 :	Grosseur maximale de différentes particules de la galène	51
Figure 13 :	Grosseur maximale de différentes particules de la blende	52
Figure 14 :	Grosseur maximale de différentes particules de la pyrite	53

LES FIGURES DU CHAPITRE III

Figure 15 :	Spectre RX de xanthate KAX	59
Figure 16 :	Spectre FTIR de xanthate (KAX)	60
Figure 17 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de xanthate (KAX)	60
Figure 18 :	Spectre RX de xanthate KIAX synthétisé	61
Figure 19 :	Spectre FTIR de KIAX synthétisé	62
Figure 20 :	Microphotographie prise par MEB (X3000) de KIAX synthétisé	63

LES FIGURES DU CHAPITRE IV

Figure 21 :	Spectre RX de la sphalérite	68
Figure 22 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de sphalérite	69
Figure 23 :	Spectre FTIR de la sphalérite	70
Figure 24 :	Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures	72
Figure 25 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de sphalérite non activée et traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ à pH 6,8	73
Figure 26 :	Spectre FTIR de sphalérite non activée et traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ à pH 6,8	75

Figure 27 :	Variation du potentiel de la pulpe (ZnS-eau) non activée en présence de KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ en fonction du temps d'agitation à pH 6,8	76
Figure 28 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de sphalérite activée par $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$ et traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ à pH 6,8	77
Figure 29 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de sphalérite activée par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 10^{-4} \text{M}$ et traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ à pH 6,8	78
Figure 30 :	Spectre FTIR de sphalérite activée par $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$ et traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ à pH 6,8	79
Figure 31 :	Spectre FTIR de sphalérite activée par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 10^{-4} \text{M}$ et traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ à pH 6,8	80
Figure 32 :	Variation du potentiel de la pulpe (ZnS-eau) activée avec $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$ en fonction du temps d'agitation à pH 6,8	81
Figure 33 :	Variation du potentiel de la pulpe (ZnS-eau) activée avec $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$ en fonction du temps d'agitation à pH 6,8	81
Figure 34 :	Variation du potentiel de la pulpe (ZnS+eau) activée avec $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$ et traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ en fonction du temps d'agitation à pH 6,8	82
Figure 35 :	Spectre RX de la galène	83
Figure 36 :	Microphotographie prise par MEB (X3000) de la galène	84
Figure 37 :	Spectre FTIR de la galène	85
Figure 38 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de la galène activée par $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$ et traitée par KAX $3 \times 10^{-2} \text{M}$ à pH 9,5	87
Figure 39 :	Spectre FTIR de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-2} \text{M}$ à pH 9,5	87
Figure 40 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de la galène activée par $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$ et traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ à pH 9,5	88
Figure 41 :	Spectre FTIR de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-3} \text{M}$ à pH 9,5	88
Figure 42 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de la galène activée par $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$ et traitée par KAX $3 \times 10^{-4} \text{M}$ à pH 9,5	89
Figure 43 :	Spectre FTIR de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-4} \text{M}$ à pH 9,5	89
Figure 44 :	Microphotographie prises par MEB (X1000) de la galène activée par $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$ et traitée par KAX $3 \times 10^{-5} \text{M}$ à pH 9,5	90
Figure 45 :	Spectre FTIR de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-5} \text{M}$ à pH 9,5	90
Figure 46 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par $\text{CuSO}_4 10^{-4} \text{M}$	92

	en fonction du temps d'agitation	
Figure 47 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par CuSO_4 10^{-4}M et traitée avec KAX $3 \times 10^{-2}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation	93
Figure 48 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par CuSO_4 10^{-4}M et traitée avec KAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation	94
Figure 49 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par CuSO_4 10^{-4}M et traitée avec KAX $3 \times 10^{-4}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation	94
Figure 50 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par CuSO_4 10^{-4}M et traitée avec KAX $3 \times 10^{-5}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation	95
Figure 51 :	Microphotographie prise par MEB (X3000) de la galène non activée et traitée par KIAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ à pH 9,12	96
Figure 52 :	Spectre FTIR de la galène non activée et traitée par KIAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ à pH 9,12	97
Figure 53 :	Microphotographie prise par MEB (X3000) de la galène activée et traitée par KIAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ à pH 9,12	98
Figure 54 :	Spectre FTIR de la galène activée et traité par KIAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ à pH 9,12	99
Figure 55 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M en fonction du temps d'agitation à pH 9,12	100
Figure 56 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS+eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M et traitée avec KIAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation à pH 9,12	101
Figure 57 :	Microphotographie prise par MEB(X1000) de la galène activée avec CuSO_4 10^{-4}M en présence de la pyridine 10^{-3}M et traitée avec KAX $3 \times 10^{-2}\text{M}$ à pH 9,5	105
Figure 58 :	Spectre FTIR de la galène traité par KAX $3 \times 10^{-2}\text{M}$ en présence de la pyridine à pH 9,5	105
Figure 59 :	Microphotographie prise par MEB(X1000) de la galène activée avec CuSO_4 10^{-4}M en présence de la pyridine 10^{-3}M et traitée avec KAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ à pH 9,5	106
Figure 60 :	Spectre FTIR de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ en présence de	106

	la pyridine à pH 9,5	
Figure 61 :	Microphotographie prise par MEB(X1000) de la galène activée avec CuSO_4 10^{-4}M en présence de la pyridine 10^{-3}M et traitée avec KAX $3 \times 10^{-4}\text{M}$ à pH 9,5	107
Figure 62 :	Spectre FTIR de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-4}\text{M}$ en présence de la pyridine à pH 9,5	107
Figure 63 :	Microphotographie prise par MEB(X1000) de la galène activée avec CuSO_4 10^{-4}M en présence de la pyridine 10^{-3}M et traitée avec KAX $3 \times 10^{-5}\text{M}$ à pH 9,5	108
Figure 64 :	Spectre FTIR de la galène traitée par KAX $3 \times 10^{-5}\text{M}$ en présence de la pyridine à pH 9,5	108
Figure 65 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M en présence de la pyridine 10^{-3}M a pH 9,5 et traitée avec KAX $3 \times 10^{-2}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation	110
Figure 66 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M en présence de la pyridine 10^{-3}M a pH 9,5 et traité avec KAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation	111
Figure 67 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M en présence de la pyridine 10^{-3}M a pH 9,5 et traité avec KAX $3 \times 10^{-4}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation	112
Figure 67 :	Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M en présence de la pyridine 10^{-3}M a pH 9,5 et traitée avec le KAX $3 \times 10^{-5}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation	113

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les procédés qui ont fait l'attention des chercheurs, durant la croissance industrielle qui a nécessité des quantités considérables de métaux est le procédé de traitement des minerais par flottation, qui est considérée comme la principale technique de séparation physico-chimique utilisée actuellement dans l'industrie minière. Elle permet de séparer les éléments valorisables d'un minerai de leur gangue, lorsque les méthodes les plus simples et moins onéreuses ne sont pas applicables.

Actuellement son usage a été étendu à plusieurs domaines de séparations industrielles. Elle peut être utilisée pour la récupération, la concentration et la valorisation des composés solides en suspension de nature diverses (flocs, particules, colloïdes,... etc.), de dispersions liquides (huiles, solvant) ou de substances solubles. La flottation est en concurrence avec d'autres procédés de séparation tels que la décantation, la filtration, la centrifugation etc. Elle mérite une grande attention, ce qui explique qu'elle constitue le thème d'un grand nombre de travaux de recherches toujours en cours. Actuellement, il existe des bases expérimentales assez abondantes, mais dont l'interprétation n'est pas toujours aisée. Malgré son importance, la flottation n'est pas totalement maîtrisée sur le plan scientifique car elle dépend toujours des processus empiriques qui peuvent être assez coûteux et long. La flottation est maintenant considérée comme le résultat d'une succession de microprocessus.

Le mécanisme pour lequel l'interaction particule - bulle se produit occupe de considérables attentions. Elle implique les interactions complexes des 3 phases (solide, liquide et gaz) dont seulement l'approche fondamentale basée sur la science de l'hydrodynamique colloïdale peut fournir l'idée sur le mécanisme gouvernant.

La présente thèse est structurée en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, on illustre une vue générale sur le principe et les types du procédé de flottation utilisés dans l'industrie minière, ainsi elle fait appel à différents types de réactifs chimiques utilisés dans ce procédé. Ce chapitre est consacré aussi à l'étude du procédé du point de vue thermodynamique, ainsi nous présentons une recherche bibliographique concernant la flottation des sulfures et l'importance de l'utilisation des xanthates dans les procédés de flottation des sulfures.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une partie du calcul des paramètres influençant la flottation des sulfures tel que l'influence de l'accélération, l'angle de contact et le diamètre critique des bulles d'air dans le régime turbulent.

Le troisième chapitre est réservé à la synthèse organique du potassium amylo xanthate (KAX) et le potassium isoamyl xanthate (KIAX) à partir du bisulfure de carbone (CS_2) et un mélange d'alcool amylique et isoamylique avec une base forte d'hydroxyde de potassium et de l'eau. Ce chapitre est consacré aussi à la présentation des méthodes d'analyses spectroscopiques infrarouge (IR), rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la caractérisation des produits de synthèse obtenus.

Le quatrième chapitre est réservé à l'étude qualitative de l'adsorption des xanthates de types (KAX) et (KIAX) sur la surface minérale de la sphalérite et la galène dans les conditions de flottation. A chaque étape de conditionnement on fait une caractérisation d'échantillon par des méthodes d'analyses telles que la spectroscopie infrarouge, les rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la potentiométrie.

Dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la pyridine sur l'adsorption de xanthate KAX sur la surface minérale de la galène (PbS) activée par le sulfate de cuivre.

Nous terminons enfin cette présente thèse par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS

BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA THÉORIE DE

FLOTTATION

I.1 Généralités sur la théorie de flottation

I.1.1 Introduction

A la fin du *XIX^e* 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 [1].

Dans un premier temps, pour flotter les sulfures on fit appel aux acides gras naturels, dont les consommations étaient élevées.

Dans un deuxième temps, vers les années 1920 – 1930, on synthétisa des collecteurs de types 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.

Dès le début, la sélectivité a été un des principaux moteurs de la recherche sur la flottation, qui a donné lieu à de nombreux 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. Plus récemment, sont apparus les collecteurs chélatants, 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 la flottation comme moyen de séparation à grande échelle. La flottation peut ainsi être utilisée pour la 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, s'est développé dans d'autres applications dont les principales sont l'industrie papetière pour le désencrage des vieux papiers, et le traitement des eaux pour la séparation des huiles insolubles et des matières en suspension [1].

I.1.2 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 ou plus généralement surfactants et ont pour fonction de modifier l'hydrophobicité à la surface des particules.

A la fin de la phase de conditionnement, seul la surface des particules constituée de la phase solide que l'on désire séparer est 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 selon P.Blazy [2].

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

- a) adsorption de surfactants à l'interface solide/solide aqueuse, afin de conférer une hydrophobicité suffisante à l'interface;
- b) modulation de l'adsorption de ces surfactants;

- c) contact entre les particules solides et les bulles d'air;
- d) transfert de l'agglomérat élémentaire particule – bulle dans l'écume.

I.1.3 Types de flottation

I.1.3.1 Flottation en colonne

La colonne de flottation est représentée sur la figure 1, telle que nous la connaissons, a été inventée par P.Boutin [3] et R Tremblay [4] 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 les années 90, 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 argent**).

D'autres s'en servent pour la séparation de certains minéraux d'application industriel (**charbon, kadinite, phosphate, 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 (10 à 25% pour la zone de collection et supérieur à 60% pour la zone d'écume).

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 concentré [5].

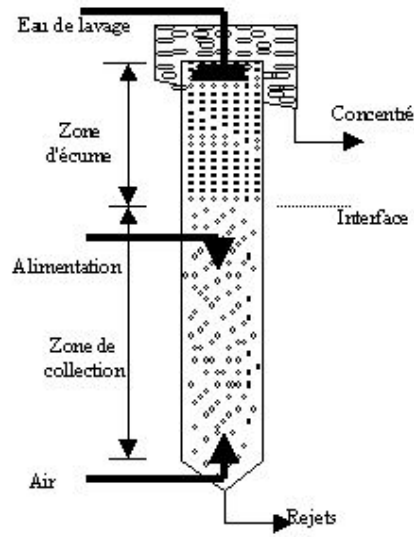


Figure 1 : Schéma d'une colonne de flottation

I.1.3.2 Flottation naturelle

Elle est 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 (SS) 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. La flottation aidée est particulièrement utilisée pour enlever les graisses qui sont contenues dans les liquides ayant une turbidité importante.

Pour une élimination plus poussée d'huiles, on utilise des aérateurs mécaniques pour diffuser de fines bulles d'air. L'effet de transport de l'air dû aux bulles permet de pousser les particules à la surface du liquide dans le but de favoriser leur accumulation. Il y a trois types de flottation : flottation naturelle, aidée et induite.

Tableau 1 : Types de Flottation

Flottation naturelle	Flottation aidée	Flottation induite
Applicable si la différence de densité est naturellement suffisante pour la séparation.	On utilise ce terme lorsque des moyens extérieurs sont utilisés pour faciliter la séparation de particules qui flottent naturellement.	Lors d'une flottation induite on diminue artificiellement la densité des particules pour leur permettre de flotter. Cette opération est basée sur la capacité qu'on a certains liquides ou solides à se lier avec des bulles de gaz pour former des particules gazeuses ayant une densité inférieure au liquide.

I.1.4 Réactifs de flottation

On classe les réactifs de flottation suivant leurs propriétés.

I.1.4.1 Moussants

Le moussant, par définition, intervient à l'interface liquide/gaz. Il a trois fonctions essentielles. La première fonction est de créer des interfaces liquide-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 1mm (0.5mm 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 tensioactif adsorbé), 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 coadsorption avec le collecteur, comme le démontre l'augmentation de l'angle de contact. Le revêtement collecteur se trouverait donc plus solidement adsorbé.

La troisième fonction est de donner une écume (mousse - particules) pseudostable 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 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 [6].

I.1.4.2 Collecteurs ou surfactants

Ce sont des tensioactifs organiques, comme le dithiophosphate ou le xanthate, l'acide abiétique et le chlorure de n-dodécyl pyridine donnant l'hydrophobicité aux surfaces de certains minéraux (Figure 2).

I.1.4.2.1 Le concept de surfactant

a. Propriétés caractéristiques

Les tensioactifs ont des propriétés très particulières qui sont liées à leurs caractères amphiliques (lipophile, hydrophile). Leurs molécules sont constituées d'une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'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 [7].

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.

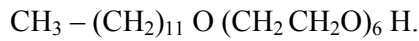
Les tensioactifs permettent de stabiliser les bulles. Si nous soufflons dans un verre d'eau avec une paille, la bulle, lorsqu'elle atteint la surface, crève. Et si nous mettons du sirop dans l'eau, lorsqu'elle atteint la surface, la bulle reste. L'augmentation de surface due à la présence de la bulle ne provoque pas une grande augmentation d'énergie car la tension superficielle est faible donc la bulle est stable.

b. Classification

Les tensioactifs se classent selon les quatre grandes catégories suivantes :

- **Les tensioactifs non ioniques ou neutres**

Ce sont des oxydes de polyxyéthylène ou de polyoxypropylène comportant une fonction alcool ou polyxéthylène-6 dodécanol. Comme exemple on cite le composé de formule brute



- **Les tensioactifs cationiques**

Ce sont généralement des halogénures d'ammonium quaternaire à longue chaîne hydrocarbonée dont le plus courant est le bromure de *n-hexadécyltriméthylammonium* (CTAB ou HTMA). Un exemple est celui dont la formule chimique est $[\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$.

- **Les tensioactifs anioniques**

Les tensioactifs anioniques sont constitués d'une longue chaîne hydrophobe et d'un groupement anionique sulfate, sulfonate ou carboxylate. Par exemple le $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$.

- **Les tensioactifs zwitterioniques**

Ce genre de tensioactifs possèdent à la fois un groupe cationique, le plus souvent un ammonium quaternaire, et un groupe anionique sulfate ou carboxylate, comme par exemple le $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+ (\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{SO}_3^-$.

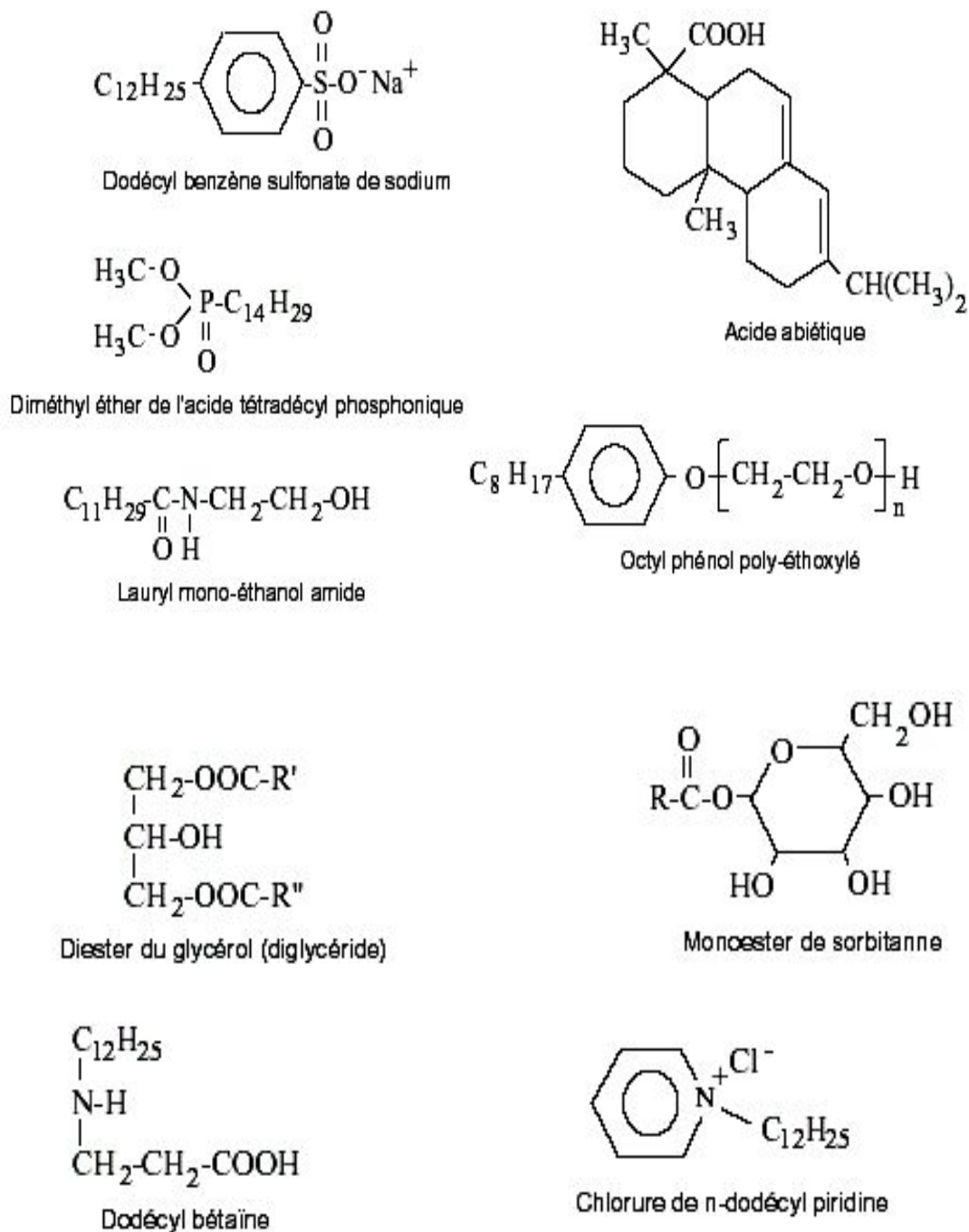


Figure 2 : Formule développée de quelques surfactants courants

I.1.4.3 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;

I.1.4.4 Activants et dépresseurs

Les 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.

I.1.5 Thermodynamique de flottation

L'application des principes de la thermodynamique aux systèmes de flottation permet de comprendre les mécanismes réactionnels et de prévoir si une transformation peut avoir lieu ou non, sans toutefois connaître la cinétique de cette transformation et sans pouvoir indiquer la récupération d'un minerai dans des conditions particulières.

La principale critique de l'application de la thermodynamique vient du fait que, pendant le temps où se déroule l'opération de flottation, le système auquel on applique les lois thermodynamiques n'est en équilibre.

Aussi cette démarche ne doit être considérée que comme une approche simplificatrice pour des phénomènes très complexe [8,9].

I.1.5.1 Thermodynamique à l'interface liquide-air

La tension superficielle γ est encore définie comme le travail nécessaire pour accroître l'interface entre deux fluides d'une unité de surface A . Si l'on considère l'accroissement infinitésimal dA , le travail nécessaire dW_r , s'écrit, pour une transformation réversible :

$$dW_r = \gamma dA \quad (1)$$

L'expression générale de la variation de l'énergie libre G du système s'écrivant :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i + \gamma dA \quad (2)$$

Avec T la température, S l'entropie, et N_i le nombre de moles du constituant i .

On a, à pression, température et composition constantes :

$$dG = \gamma dA \quad (3)$$

On a pour un accroissement infinitésimal, l'expression générale :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,N} \quad (4)$$

Où G étant l'énergie libre de surface.

Comme à pression et composition constantes, on a par unité d'aire :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} = -S_s \quad (5)$$

Ou encore

$$\frac{d\gamma}{dT} = -S_s \quad (6)$$

L'énergie superficielle totale E_s est donnée par la relation :

$$E_s = G + TS_s \quad (7)$$

$$E_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (8)$$

Dans un système à composants multiples, l'accumulation d'un ou plusieurs composants à l'interface constitue le phénomène d'adsorption. Dans le cas de substances dissoutes dans un solvant l'équilibre de *Gibbs* donne la relation entre la tension superficielle γ entre deux phase et l'entropie superficielle S_s , la température T , le potentiel chimique μ_i de l'espèce i en solution et sa concentration molaire par unité d'aire à l'interface liquide – air (Γ_i , en mole/m²).

$$d\gamma = -S_s dT - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (9)$$

Comme le procédé de flottation se déroule à température constante, il vient l'équation de Young :

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (10)$$

En approximant $d\mu_i$ en fonction de l'activité a_i soit :

$$d\mu_i = RT d \ln(a_i) \quad (11)$$

Il vient :

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln(a_i)} \quad (12)$$

On détermine ainsi la densité d'adsorption qui peut être soit négative, soit positive selon le signe du terme $\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(a_i)}$.

Pour un agent tensioactif ionique univalent, l'électroneutralité exigée et à peu près égale au nombre des ions ioniques d'agent tensioactif et les cations présents à l'interface. En conséquence, l'équation 12 est divisée par deux, et pour un agent tensioactif ionique univalent simple, la concentration de surface devient :

$$\Gamma_i = -\frac{1}{2RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln(a_i)} \quad (13)$$

I.1.5.2 Thermodynamique du mouillage et eau liée

Le contact bulle particule est le facteur clé contrôlant le procédé de flottation par écume. L'équation de Young, décrit le système solide liquide air à partir des tensions superficielles γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} et de l'angle de contact θ entre la bulle et le solide (Figure 3) elle s'écrit :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (14)$$

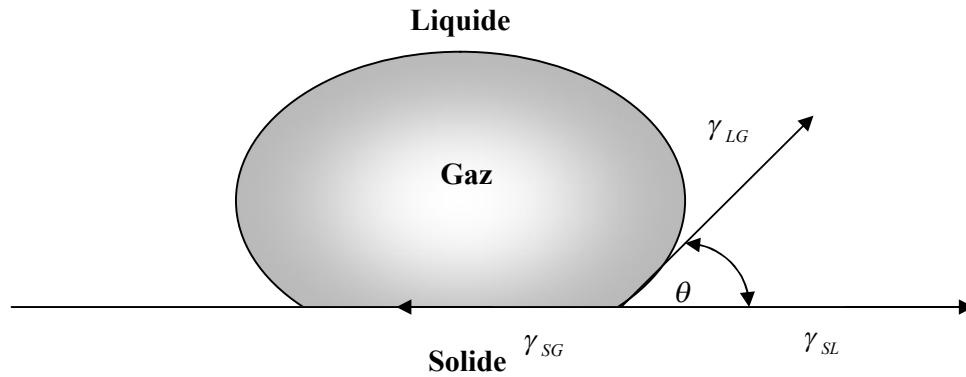


Figure 3 : Angle de contact pour un système solide – liquide – gaz

La variation de l'énergie libre, correspondant au remplacement d'une unité d'aire de l'interface solide – liquide par unité d'aire de l'interface solide – gaz, est donnée par l'équation de Dupré :

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (15)$$

Par combinaison des équations 1.14 et 1.15, il vient :

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1) \quad (16)$$

Toutefois, l'équation de Young ne s'applique qu'à un système idéal en équilibre, où tous les effets gravitaires et d'hystérésis sont absents et l'équation de Dupré implique qu'il n'y ait pas d'effets secondaires consommateurs d'énergie, tels que la déformation de la bulle.

La condition du contact entre bulle et particule est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} < 0 \quad (17)$$

Ce qui prouve que pour tous $\theta > 0$, c-à-d pour toutes les bulles qui s'attachent à la surface, ou pour toutes les surfaces qui ne sont pas parfaitement mouillées, l'énergie libre de *Gibbs* pour le processus de l'adhérence est négative $\Delta G < 0$ le processus est thermodynamiquement favorisé [10].

I.1.5.3 Bases physiques en flottation

I.1.5.3.1 Equation d'équilibre de la particule sur une interface plane de séparation (liquide-gaz)

On examine le cas ayant une importance pratique qui tient compte de l'influence de l'angle de mouillabilité aigue θ sur la force de flottation F_f :

$$F_f = P_m \cdot \delta_{lg} \cdot \sin \theta \quad (18)$$

F_{ext} : Force extérieure.

P_m : Périmètre de mouillabilité.

δ_{lg} : Tension superficielle.

La force hydrostatique est donnée par l'expression :

$$F_h = \rho_l \cdot V \cdot g \quad (19)$$

ρ_l : Masse volumique de liquide.

V : Volume de la particule.

g : L'accélération.

De la même manière la force de pesanteur F_p est donnée par l'expression suivante :

$$F_p = \rho_s \cdot V \cdot g \quad (20)$$

ρ_s : Masse volumique de solide.

Dans le cas où les particules solides flottées sur la surface de séparation (liquide-gaz) on a :

$$F_f + F_h = F_p + F_{rxt} \quad (21)$$

$$P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta + \rho_l \cdot V \cdot g = \rho_s \cdot V \cdot g + F_{ext} \quad (22)$$

La solidité de fixation de la particule est déterminée par la valeur de la pression extérieure P_{ext} ; on peut écrire la force critique :

$$F_c = P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta - V(\rho_s - \rho_l) \cdot g \quad (23)$$

Cette équation est utilisée pour le calcul de la solidité de fixation de la particule sur la surface de séparation (liquide-gaz).

Dans le cas où la solidité de fixation est nulle, on peut calculer le volume maximum de la particule qui peut être retenue sur la surface de séparation (liquide-gaz).

$$P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta - V(\rho_s - \rho_l) \cdot g = 0 \quad (24)$$

$$P_m = 4d_m$$

$$4d_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta - d_m^3(\rho_s - \rho_l) \cdot g = 0 \quad (25)$$

$$d_m = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta}{g \cdot (\rho_s - \rho_l)}} \quad (26)$$

d_m : Diamètre maximale de la particule (cm).

Cette formule (26) est utilisée pour calculer le diamètre maximal des particules solides devant être séparées par flottation (particules décollées seulement sous l'action de leur poids ; mais pas sur l'action d'autres forces d'écoulement) [11].

I.1.5.3.2 Equation d'équilibre particule - bulle d'air dans les conditions de flottation

L'analyse des forces agissant lors de la fixation de la particule sur la bulle d'air, montre que la masse volumique des particules est considérablement différente (l'eau - particules).

Dans la flottation en mousse les forces agissantes sont la force de flottation F_f et la force centrifuge F_c qui est données par les expressions suivantes :

$$F_f = P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta \quad (27)$$

$$F_c = \rho_s \cdot V_m \cdot \gamma_c \quad (28)$$

P_m : Périmètre de mouillabilité (cm) ;

δ_{lg} : Tension superficielle (liquide – gaz) (dyn/cm) ;

V_m : Volume maximale de la particule (volume de liquide déplacer) (cm³);

ρ_s : Masse volumique de particule (g/cm³);

δ_c : L'accélération (cm/s²);

θ : L'angle de contact (en degré).

Lors de la flottation on a : $F_f = F_c$

$$P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta = \rho_s \cdot V_m \cdot \gamma_c \quad (29)$$

Considérons la particule cubique : $V_{\max} = d_{\max}^3$ et $P_m = 4d_m$

Le calcul de diamètre maximal (d_m) introduit la notion de coefficient de proportionnalité K ($K < 1$) est donné par l'expression suivante :

$$d_m = \sqrt[3]{\frac{4k\gamma_{lg} \sin \theta}{\rho_s \gamma_c}} \quad (30)$$

I.1.5.3.3 Dimension de la bulle d'air nécessaire à la flottation

Le diamètre critique de la bulle d'air est donné par l'expression suivante:

$$D_{critique} = \frac{6 \cdot \alpha \cdot d \cdot \rho_s}{\rho_l} \quad (31)$$

α : Coefficient de minéralisation de la bulle d'air caractérisant la relation de la section de la surface de la bulle d'air chargée de particules minérales ($\alpha = 0.03-0.3$).

ρ_s : Masse volumique des particules minérales ($\rho_s = 3.5-17.5 \text{g/cm}^3$);

ρ_l : Densité de la pulpe (g/cm^3);

d : Le diamètre (mm).

I.1.5.3.4 Vitesse optimale d'ascension de la bulle d'air minéralisée

La vitesse d'ascension de la bulle d'air minéralisé peut être déterminée par la formule d'Allen [7].

$$V_{opt} = 26D \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_{bulle}}{\mu}} \quad (32)$$

$$\rho_{bulle} = \frac{6\alpha \cdot d \cdot \rho_s}{\rho_l} \quad (33)$$

μ : Viscosité de la pulpe (égale à celle de l'eau): $\mu = 0.01$ poise;

D : Diamètre de la bulle d'air;

ρ_l : Densité de la pulpe;

ρ_{bulle} : Densité de la bulle d'air.

I.2 Eléments bibliographiques

I.2.1 Rappels bibliographiques sur la théorie de flottation

I.2.1.1 Introduction

Au début de l'histoire de la flottation minérale, deux mécanismes de l'interaction des particules solides avec les bulles d'air ont été proposés.

Dans le premier, on a supposé que les bulles d'air précipitent sur les surfaces des particules dans la zone de gaz supersaturé dans la machine de flottation.

L'autre mécanisme implique la collision de la particule avec la bulle avant leur attachement énoncé en 1927 par A.F.Taggart [12].

Dans son premier test, il a observé des particules solides chutant sur des bulles stationnaires mais elles s'attachent plus, même en présence des collecteurs.

Basé sur ces observations, il a énoncé que la théorie de collision était insatisfaisante.

En 1932 Gaudin et d'autres chercheurs ont proposé la théorie de collision, où les bulles doivent rencontrer des particules avant que leur attachement se produit.

Plus tard, en 1940 O.S.Bogdanov [13] et M.S.Filanowsky [14] ont présenté le mécanisme de collision, en démontrant que les particules hydrophobes tombées sur une bulle stationnaire adhèrent à sa surface.

En 1941 N.F.Ramsey [15] et A.P.Malozemoff [16] ont également confirmé le mécanisme de collision. Ils ont constaté que la capacité de fonctionnement de la machine mécanique de flottation augmente avec la diminution de l'écoulement de gaz.

Au début des années 60, le mécanisme de collision est devenu largement admis, avec l'apparition des travaux présentés par Sutherland ; dans une publication célèbre intitulée "**Cinétique du procédé de Flottation**" et au début des années 2000, D.Zongfu a étudié un modèle de la collision bulle-particule [17].

I.2.1.2 Théorie des trois zones

B.V.Derjaguin [18] et S.S.Dukhin [19] ont essayé d'unir l'aspect hydrodynamique et diffusif des forces de surface dans la flottation des particules de petites et moyennes

tailles , et ils ont élucidé le processus d'interaction en présentant la théorie des trois zones d'interaction particule – bulle autour de la surface de la bulle comme modèle montré dans la figure 4.

Ces zones se superposent, la zone 1 est le secteur le plus loin de la surface de la bulle. Dans cette zone, les forces hydrodynamiques dominent. Les forces de résistance hydrodynamique agissent pour balayer la particule autour de la bulle, les forces de viscosité retardent le mouvement relatif entre la particule et la bulle, tandis que l'inertie de la particule et les forces de pesanteur ou gravitationnelles conduisent la particule vers la surface de la bulle.

L'interaction entre la particule et la bulle dans cette zone est un véritable processus de collision [20].

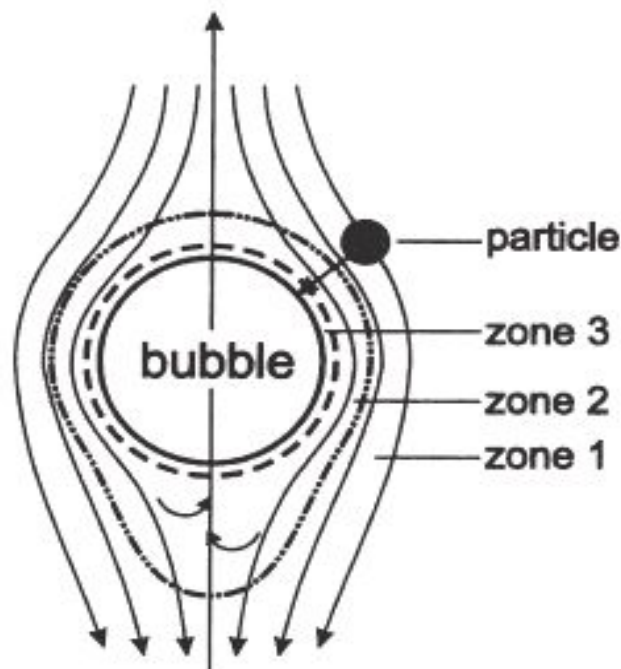


Figure 4 : Zone (1) Hydrodynamique, Zone (2) diffusiophorétique, et Zone (3) Forces de surface. Modèle des trois zones d'interaction particule – bulle autour de la surface de la bulle de rayon R_B selon (Derjaguin et Dukhin, 1960)

I.2.1.3 Collision particule – bulle

Dans la flottation l'événement de collision doit se produire en premier. Selon **Schulze**, la collision ne peut être définie que quand une particule approche une bulle à une distance à laquelle les forces de surface (**Forces de DLVO Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek**, et les forces **non –DLVO**) commencent à agir. Les particules se déplacent à cette distance principalement sous l'action des forces hydrodynamiques, forces de gravité, des forces d'inertie de la particule, et aussi bien les forces de résistance, et la flottabilité statique du liquide.

Selon B.V.Deryaguin [21] et S.S.Dukhin [22], la collision est l'approche d'une particule pour rencontrer une bulle et est régie par la mécanique des liquides de la particule dans le champ des forces hydrodynamiques autour de la bulle. La limite du processus de collision est déterminée par la limite zonale entre les interactions hydrodynamiques de long impact et les forces interfaciales. La distance de séparation interfaciale à la limite zonale est de l'ordre du submicromètre.

Dans l'étape de collision la distance entre la particule et la bulle est petite. Puisque la bulle est habituellement beaucoup plus grande que la particule, l'image physique est d'une particule solide approchant une interface gaz - liquide qui est presque plane. L'interface est déformable et si l'inertie de la particule est assez grande, elle peut causer une dépression formée dans la surface de la bulle, et peut même rebondir plus loin. Si la surface de la bulle est contaminée par un surfactant (collecteurs, moussant. ou même des impuretés) l'image physique peut être attribuée à un solide sphérique approchant un mur solide plat [23].

I.2.1.4 Probabilité et Efficacité de collision particule – bulle

Le point de vue de base dans l'étude du procédé de séparation par flottation est que c'est un processus de plusieurs étapes de probabilité se composant d'une succession de microprocessus avec une mesure de la probabilité ou l'efficacité associée. Cette succession inclut l'approche d'une particule à une bulle d'air.

Parmi les trois sou-processus de l'interaction particule – bulle, le subprocessus de collision est étudié plus intensivement, et de nombreux modèles ont été proposés pour l'évaluation de la probabilité et l'efficacité de la collision.

En raison de la complexité du phénomène de collision, une image simplifiée du système a été fréquemment adoptée, pour élaborer des modèles mathématiques basés sur une analyse hydrodynamique du système particule – bulle.

Ces modèles différents dans leurs études par le choix du régime d'écoulement, des forces agissantes lors de l'approche particule – bulle, et du type de surface de la bulle en interaction (mobile ou immobile)[24].

La collision est généralement mesurée en termes de probabilité de collision ($C P$), ou d'efficacité de collision ($C E$). L'efficacité de collision est définie comme étant le rapport entre le nombre des particules traversant le même chemin de la bulle et le nombre des particules heurtant réellement la bulle d'air.

Par conséquent elle est déterminée par le rapport du nombre des particules dans un courant de section de surface et le nombre des particules approchant à une bulle dans un tube de courant ayant une trajectoire de section égale à l'aire projeté de la bulle d'air et la particule solide [25-28].

I.2.1.5 Attachement particule – bulle

L'attachement des bulles d'air sur la surface (solide) minérale a été l'élément de recherche depuis les années 30, c'est le point clé, pour lequel une meilleure séparation est possible.

Pour son origine historique on commence par le travail de L.Wark [29], B.Kabanov [30] et A.N.Frumkin [31] qui ont développé le premier modèle de l'attachement d'une surface solide plane sur une bulle de gaz. À partir de 1932, A.N.Frumkin [32] a prêté une attention particulière à la cinétique d'amincissement du film liquide mince entre une bulle d'air et une surface minérale. Il a développé une théorie thermodynamique en définissant la région de stabilité, et les conditions de formation d'un angle de contact entre ces deux surfaces. Ainsi le concept de la pression de disjonction a été présenté pour décrire l'action des forces de surface dans les films liquides minces.

En 1972 T.D.Blake [33] et J.A.Kitchener [34], ont fait une mesure très précise de l'épaisseur de ces films liquides sur les surfaces hydrophobes de quartz, en fonction de la

concentration du sel, et ils ont montré qu'elle dépend des forces électriques de double couche [35].

C'est ainsi qu'ils ont constaté que l'instabilité des films sur les surfaces hydrophobes se produit à des épaisseurs de film de moins de 60 nm. Cette valeur, était plus petite que la gamme de la force électrique de double couche, représente ainsi les effets combinés de la force hydrophobe, l'hétérogénéité de surface et les perturbations externes. Ils ont laissé entendre la dépendance de longueur des forces hydrophobes, l'information qui a été plus tard déterminée par des expériences sur les forces de surface en 1982.

En 1986 l'invention de la technique du microscope de force atomique *AFM* a permis à H.K.Christenson [36] et P.M.Claesson [37] de mesurer les forces d'interactions entre une bulle d'air et une surface hydrophobe permettant ainsi de calculer les forces électriques de double couche, les forces de Van der Waals et les forces hydrophobes.

Enfin en 1989 H.J.Schulze [38] et ses collaborateurs ont débuté l'analyse détaillée de l'attachement et de détachement, où ils ont réussi en 1997 d'éclaircir le phénomène d'attachement en démontrant qu'il y a trois étapes élémentaires qui peuvent expliquer le phénomène d'attachement particule – bulle [39,40].

L'attachement particule – bulle est une interaction trop compliquée entre les effets hydrodynamiques et les forces de surface. Il est parfois modélisé en utilisant l'énergie potentielle ou l'énergie d'activation attribuée par J.Laskowski [41] en 1989 et utilisée par R.H.Yoon [42] en 1991 comme modèle de l'équation d'Arrhenius. Cependant il est réalisé que le processus d'attachement est conduit par la combinaison des considérations thermodynamiques et cinétiques.

Une idée proposée par K.L.Sutherland [43], révélera que si le temps de contact particule – bulle est plus long que le temps d'induction alors l'attachement se produira.

Les 3 étapes élémentaires qui gouvernent le processus d'attachement sont :

- 1) Amincissement du film liquide mince jusqu'à une épaisseur critique à laquelle il se rompt;
- 2) Rupture du film liquide mince, et formation d'une ligne de contact triphasé TPC, jusqu'à un rayon critique;
- 3) Expansion de la ligne de TPC pour former un périmètre stable de mouillage [44,45].

I.2.1.6 Cinétique de Flottation en régime Turbulent

Plusieurs chercheurs ont effectué des mesures de la turbulence dans les cellules mécaniques de flottation.

En 1990 C.Jordan [46] et B.Spears [47] ont mesurés les paramètres de la turbulence tels que les vitesses de fluctuation turbulentes, et les énergies spectrales, et ils ont incorporés ces résultats dans les modèles de la microcinétique de flottation dans les systèmes agités.

D'autres chercheurs ont considéré que le micro environnement turbulent dans la cellule de flottation peut avoir un impact significatif sur le contact particule – bulle.

En 1978 F.Schubert [48] et M.L.Bischofberger [49] ont suggéré qu'on peut avoir une augmentation de la récupération en minerais en fonction de la vitesse des agitateurs des cellules de flottation.

Parallèlement, N.Ahmed [50] et G.J. Jameson [51] en 1985 ont trouvé des résultats optimaux de la constante de cinétique de flottation en fonction de la vitesse de ces agitateurs, de la dimension et la densité des particules, et de la taille des bulles d'air. Et au contraire, une forte agitation mène à la diminution de la constante de cinétique de flottation des particules denses et de grandes tailles pour des bulles d'air de petites tailles.

Un modèle général de flottation a été développé dans les conditions de régime turbulent afin d'expliquer l'influence de la turbulence sur le cinétique de flottation.

L'influence de l'hydrophobicité de surface et de la densité des particules, la turbulence, la taille des bulles d'air et leurs vitesses ont été incorporées dans ce modèle [52, 53].

I.2.2 Rappels bibliographiques sur la flottation des particules fines

I.2.2.1 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 de Hurnphrey 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. En flottation, cette définition est utilisée par la plupart des chercheurs : L.J Warren, W.J Trahar, L.E Gristoveau, J.A Meech, L.I Maksimov, L.A Otrozhdenova, A.D Borkin et T.P Meloy [54-61].

La densité spécifique ou la masse volumique des particules et leur degré d'hydrophobicité naturelle sont aussi des facteurs d'importance [62].

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 retrouve habituellement le type de courbe à la figure 5 [63].

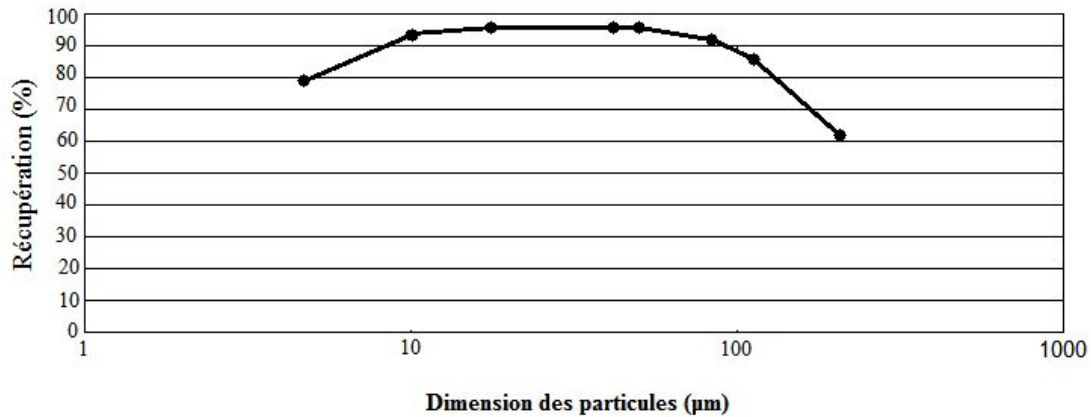


Figure 5 : Variation de la récupération en fonction de la taille des particules en flottation

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.

1.2.2.2 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 [64].

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.

Les particules colloïdales forment une sous-classe des particules fines. Elles ont une taille s'étendant de 0.001 à 0.1 microns et demeurent en suspension grâce au mouvement Brownien. Selon leur nature, ces particules peuvent être naturellement hydrophiles ou hydrophobes. Les particules métalliques sont un exemple de particules hydrophobes étant donné leur faible affinité à l'eau.

Pour assurer leur stabilité, toutes les particules colloïdales doivent posséder une charge électrique à leur surface soit par le passage en solution d'ions, ou même par l'adsorption

d'ions déjà en solution. On a alors un ensemble de particules colloïdales dont la charge est la même et il s'en suit une répulsion électrostatique entre particules colloïdales hydrophobes. Ces particules possèdent alors un champ ionique à travers lequel des ions de même charge peuvent s'échapper ou s'absorber à la surface. Par exemple, l'addition de particules d'aluminium ou de fer permet souvent la floculation de particules colloïdales de charge négative.

D'autre part, certaines particules colloïdales ne peuvent pas être chargées spontanément. Elles ont cependant la capacité d'absorber à leur surface des ions hydroxyles ou d'hydrogène. Elles deviennent alors chargées électriquement et sont maintenues dispersées. En certaines occasions, des particules colloïdales hydrophiles forment un revêtement à la surface d'autres particules colloïdes ; une stabilité du système est alors obtenue. La charge de ce type de particules peut être contrôlée par une régulation du pH à la valeur appropriée favorisant le mécanisme désiré.

En somme, il est clair que les particules colloïdales forment un milieu fortement réactif à l'intérieur duquel l'adsorption en surface est nettement favorisée. Dans ce sens, elles peuvent facilement devenir une contamination indésirable des particules hydrophobes plus grossières. Lorsqu'une particule grossière hydrophobe est recouverte de particules colloïdales hydrophiles, ses chances de récupération peuvent devenir très minces car les particules colloïdales préviennent la formation de l'agrégat bulle-particule [65].

Bien entendu, toutes les particules colloïdales ne produisent pas nécessairement une contamination à la surface des particules grossières tel que vu précédemment, la nature même des particules colloïdales et de la particule grossières ainsi que le pH sont des facteurs intervenant dans ce mécanisme. Celui-ci peut également être contrôlé dans le cas de système relativement simple.

D'un autre côté, l'utilisation d'un type particulier de collecteur pourrait permettre la réduction de la contamination. Des résultats dans ce sens ont été obtenus lors de la flottation de la galène et de la pyrite en présence de fines particules de barite [66].

Toutefois, la solution la plus favorable est parfois l'élimination par classification des particules colloïdales ou très fines. Cette « solution » peut cependant entraîner des pertes

importantes de minérale de valeur lorsqu'une part importante de celui-ci se retrouve également sous forme colloïdale. Mis à part le recouvrement de particules fines par des particules colloïdales hydrophiles, un second mécanisme de dépression a été suggéré. Celui-ci propose une adsorption de particules colloïdes de gangue chargées négativement à la surface d'une bulle d'air. Cette adsorption pourrait alors créer une couche composée d'ions cationiques formant une barrière à la flottation.

Ce mécanisme n'a pas été illustré subséquemment. Même à ce jour, La contamination de surface demeure un problème difficile à identifier principalement au niveau industriel. Toutes les données obtenues jusqu'à présent proviennent d'essais de laboratoire. Dans la flottation des sulfures, l'oxydation des surfaces des particules fines joue également un rôle majeur dans la réduction de la flottabilité des particules fines [67].

I.2.2.3 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.

En fait, le contraire est plutôt observé lorsque l'on regarde le pourcentage de la surface d'une particule fine recouverte par le collecteur par rapport à la surface d'une particule grossière. En effet, alors que les particules grossières ont besoin d'un recouvrement important par le collecteur pour flotter, une particule fine dont la surface recouverte que par 25 % pourrait tout de même être récupérée par flottation.

Malgré cette observation, il demeure difficile d'établir un cas général pour la quantité de réactif effectivement requis à la surface d'une particule en relation avec la dimension de la particule.

On obtient néanmoins une consommation excessive en termes de quantité de réactif par unité de masse.

Pour une même masse la surface totale des particules est nettement plus élevée en présence de particules fines qu'en présence de particules grossières.

La consommation supérieure de réactif par des fines particules peut également produire une insuffisance de réactifs pour assurer la flottation des particules grossière entraînant la perte de celles-ci au rejet. Cette problématique a été observé lors de la flottation du charbon par exemple [68].

Par conséquent, il apparaissait fort probable que la quantité de réactif nécessaire pour rendre hydrophobe cette masse de particules devait être supérieure.

Un autre aspect de la consommation des réactifs par les fines particules est la vitesse d'adsorption des réactifs en fonction de la dimension de particules. Ces réactifs sont d'abord diffusés de la solution vers des particules pour ensuite interagir avec la surface des particules. Les particules fines possédant un taux d'adsorption des réactifs supérieur en raison d'un taux de diffusion supérieur des réactifs à la surface.

Lorsque la quantité de réactif ajouté est accrue, pour augmenter la récupération des particules grossières par exemple, et surpasse la quantité dont les particules fines ont besoins pour leur flottation, on observe habituellement que le gain en récupération obtenue sur les particules grossières est réalisé au détriment des particules fines.

Il semble alors que le surdosage de réactifs pour les particules fines réduise la cinétique de flottation de ces particules [69].

1.2.2.4 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 apparait nécessaire. Qu'en présence de fines particules, la surface totale d'interface air-eau doit être supérieur 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 [70].

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 supérieur serait nécessairement pour soulever des particules grossières.

I.2.2.5 Probabilité de flottation

Indépendamment de la taille des particules, la probabilité de flottation d'une particule est illustré par l'équation suivante :

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_s \quad (34)$$

Où :

P_f : Probabilité de flottation ;

P_c : Probabilité de collision bulle –particule ;

P_a : Probabilité d'attachement bulle-particule ;

P_s : Probabilité de stabilité de l'agrégat bulle –particule.

Cette notion relativement simple de la probabilité de flottation indique qu'il existe trois conditions essentielles à la récupération d'une particule ou concentré. Cette particule doit dans un premier temps entrer en collision avec une bulle d'air.

Les conditions doivent ensuite être favorables afin que ce contact soit suivi de la formation d'un agrégat bulle-particule.

Finalement, la stabilité de l'agrégat ainsi formée doit être suffisante afin de contrer les forces s'exerçant pour la briser. Ces trois conditions ou probabilités fondamentales dépendent de la dimension des particules et des bulles [71].

a- 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 6.

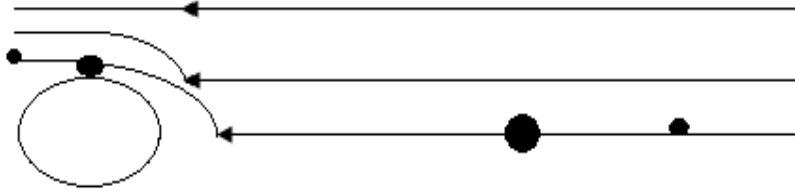


Figure 6 : Ligne d'écoulement d'un fluide autour d'une bulle d'air

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 inférieure 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 [72].

b- 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 [73].

c- 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.

Des résultats obtenus par étude de vibration démontrent qu'une particule grossière est plus facilement détachée lorsque l'agrégat bulle –particule est formé avec une bulle faible dimension [74].

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 agissent pour briser l'agrégat bulle-particule sont par conséquent supérieur. Finalement et contrairement aux particules grossières, la probabilité de détachement des panicules fines est indépendante de la taille des bulles auxquelles elles sont attachées [75].

I.2.3 Rappels bibliographiques sur la flottation des sulfures

I.2.3.1 Flottation des sulfures

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.

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 les quels 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 activant annihilent les effets des déprimants. Par ailleurs, une arrivée d'air permet de former des bulles qui entraînent en surface les éléments valorisables qui 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 [76].

Les principaux minéraux pouvant être séparés par flottation sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Principaux minéraux (Sulfurés) pouvant être séparés par flottation [77].

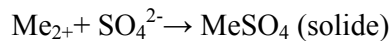
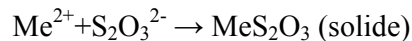
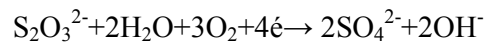
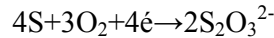
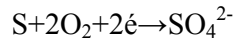
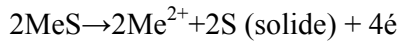
Nom du minerai de Sulfure	Minéral
Galène	PbS
Blende	ZnS
Marmatite	MoS ₂
Molybdénite	MoS ₂
Pentlandite	Ni _{1-x} Fe _x S
Chalcocite	Cu ₂ S
Covellite	CuS
Chalcopyrite	CuFeS ₂
Bornite	Cu ₅ FeS ₄
Enargite	Cu ₃ AsS ₄
Tennantite	(Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃
Tétrahédrite	FeS ₂
Pyrite	FeS ₂
Pyrhotite	Fe _{1-x} S
Mispickel	FeAsS

I.2.3.2 Réactifs de flottation des sulfures

a- Propriétés des sulfures

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

- Leur très grande insolubilité (les pKs des réactions $\text{MeS} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-}$ sont de l'ordre de 20) ;
- 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., 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 (de l'ordre de quelques dizaines de minutes lors des opérations de broyage, par exemple) 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) [78].

b- Principaux collecteurs des sulfures

Les collecteurs actuels appartiennent à la famille des thiols RS est représenté sur le tableau 3, ci les plus répandus sont les «dithiocarbonates et les dithiophosphate» plus connus respectivement sous leur dénomination de xanthates et d'Aeroflot. Les groupements alkyls sont généralement courts [C₂ (éthyl) à C₈ (hexyl)].

Les produits commerciaux sont généralement des sels de sodium ou de potassium.

Tableau 3 : Principaux collecteurs des minéraux sulfurés
(R = radical aliphatique)

Colporteur	Formule	pH de mise en œuvre
<i>Alkyl dithiocarbonates (xanthate)</i>	$R-O-CSS^-, K^+$	8-13
<i>Dialkyl disulfures (dixanthogène)</i>	$R-O-CSS-SSC-O-R$	1-11
<i>Dialkyl dithiophosphates</i>	$(R-O)_2PSS^-, K^+$	4-12
<i>Dialkyl dithiocarbamate</i>	$(R)_2N-CSS^-, K^+$	5-12
<i>Isopropylthionocarbamate</i>	$(CH_3)_2-CH-O-CS-NH-C_2H_5$	4-9
<i>Mercaptobenzothiazole</i>	$C_6H_4-N=CSS^-, Na^+$	4-9

Il existe aussi des collecteurs chélatants, qui présentent peut-être un intérêt dans le futur, bien qu'actuellement ils n'aient guère dépassé le stade du laboratoire et que leurs coûts soient prohibitifs pour un usage industriel.

Ce sont des macromolécules qui forment sélectivement un composé superficiel avec un métal donné, grâce à un ou plusieurs groupes fonctionnels.

Les propriétés les plus importantes des réactifs thiols sont les suivantes :

a) Leur **solubilité relative** est assez élevée pour les concentrations rencontrées en flottation ; Cette solubilité dépend de la longueur des chaînes alkyles.

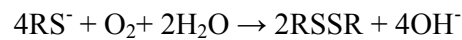
b) Les thiols sont des **réducteurs** pouvant tous donner lieu à des réactions du type :



Les composés du type *RSSR* sont des huiles hydrophobes insolubles dans l'eau [79].

Les potentiels standards de ces réactions dépendent du thiol et, apparemment, de la longueur de sa chaîne. Pour les xanthates et les dithiophosphates, les valeurs sont, respectivement, de l'ordre de -0,08V et +0.2V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), pour des chaînes en C₂ à C₅, habituellement utilisées.

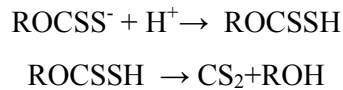
La réaction globale s'écrit :



c) Les thiols sont des **acides** relativement faibles, avec des valeurs de pKa de l'ordre de 3.

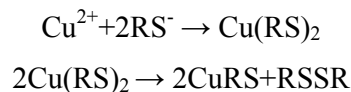
d) Les thiols se décomposent relativement facilement en solution aqueuse. En fait, le produit non ionisé se dégrade en redonnant les produits utilisés dans la synthèse.

Dans le cas des xanthates :



La vitesse de **décomposition** dépend donc très fortement du pH. Pour l'éthylxanthate, le temps nécessaire pour observer la disparition de la moitié de la concentration en collecteur est de 5 minutes à pH 3, de 4 heures à pH 5 et de 20 jours aux pH supérieurs à 7 (à 25°).

e) Les thiols donnent des **sels peu solubles** avec la majeure partie des métaux de transition. Les réactions ne sont pas toujours simples puisque, dans le cas du cuivre par exemple, on peut observer des réactions d'oxydoréduction :



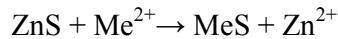
f) En raison de la faible longueur des chaînes hydrocarbonées des thiols utilisés couramment en industrie (C₂ à C₅), ces réactifs n'ont **pas de propriétés de surfactants** à l'interface liquide/gaz et ne sont **pas des moussants**.

Pour la même raison, ils ne forment que peu d'agrégats ioniques ou moléculaires en solution (micelles) [80].

I.2.3.3 Activants et déprimants

a- Activation des sulfures

Les sulfures ne flottent pas ou flottent mal avec les thiols à courte chaîne. Pour le flotter, il est nécessaire de transformer sa surface en un autre sulfure susceptible d'adsorber un thiol selon une réaction du type :



Avec Me métal.

Cette réaction est possible thermodynamiquement pour les ions Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Hg^{2+} , mais les deux seuls cations utilisés industriellement sont Cu^{2+} et Pb^{2+} , car ils sont soit présents dans les minerais de zinc (en particulier Pb^{2+}), soit ajoutés volontairement pour activer la blende.

- **Activation par Cu^{2+}**

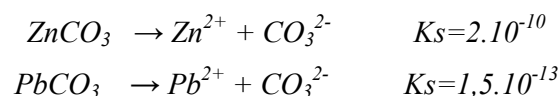
La constante d'équilibre de la réaction à 25 °C est :

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 9 \times 10^{10}$$

La structure formée à la surface correspond à une covellite orientée sur la blende, qui joue le rôle de cristal hôte. Cette réaction hétérogène est relativement rapide au départ (environ 30 min pour les trois premières couches) puis elle est bloquée par les mécanismes de diffusion à l'état solide. En présence des thiols et d'oxygène, il se forme sur la surface activée un film continu de CuS partiellement recouvert de CuRS et de RSSR adsorbés.

- **Activation par Pb^{2+}**

La faible valeur de la constante d'équilibre $K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 10^3$ permet de contrôler la réaction (en déplaçant l'équilibre vers la gauche) avec des quantités relativement faibles de réactifs. En particulier, l'ajout d'ions carbonates contrôle le sens de la réaction par les concentrations d'équilibre des réactions suivantes :



La condition d'équilibre pour la réaction d'activation peut également s'écrire :

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = \frac{[Zn^{2+}][CO_3^{2-}]}{[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]} = \frac{2 \times 10^{-10}}{1.5 \times 10^{-13}} > 10^3$$

La réaction est donc possible vers la droite, ce qui permet de maîtriser l'activation de la blende [81].

b- Dépression des sulfures :

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

- a) Une oxydation poussée et sélective de certains sulfures, dont la surface est transformée en un composé oxydé, est un moyen de les déprimer.
- b) Étant donné que O₂ est nécessaire à la flottation des sulfures par les thiols, une maîtrise du pouvoir oxydant de la pulpe permet de moduler l'adsorption.

La faible conductivité de la blende se prête mal à ce type de contrôle, car les réactions électrochimiques de surface sont difficiles, que ce soit des réactions de réduction de l'oxygène et d'oxydation du sulfure, ou des réactions d'adsorption des thiols (avec oxydation des sulfures ou des thiols).

- c) Les composés de surface métal-thiol ou RSSR peuvent être détruits à pH très acide.
- d) Il est possible, dans le cas de la pyrite, de bloquer la réaction de formation de RSSR, ce qui revient à déprimer la pyrite.
- e) Il est enfin possible d'utiliser le cyanure pour déprimer la blende, en se plaçant à un pH basique. Le cyanure complexe le cuivre, qui est l'activant naturel de la blende comme on vient de le voir précédemment, que ce dernier se trouve en solution dans la pulpe ou adsorbé sur la surface [82].

I.2.4 Rappels bibliographiques sur l'importance de l'utilisation des xanthates

I.2.4.1 Historique de l'utilisation

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 par KELLER en 1927; l'efficacité des xanthates comme collecteurs augmente avec la longueur de la chaîne de carbone mais a comme conséquence une diminution de la sélectivité.

Les xanthates ont 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 qui permet aux particules minérales d'être portées par des bulles d'air sur la surface.

I.2.4.2 Identité chimique

- Formule : $C_5H_{11}OCS_2K$ (Figure : 7)
- Couleur : jaune pâle.
- L'odeur : désagréable due à la présence de sulfure de carbone
- Point de fusion : 270 °C.
- Densité : 1.12
- La solubilité dans l'eau : 410 g/l.à10°C.
- Hydrolyse en fonction de pH : les xanthates sont hydrolysés très rapidement dans les conditions acides.
- Adsorption : le xanthate d'amyl de potassium adsorbe fortement aux minerais des sulfures.
- Produits de combustion: Na_2S , SO_2 , CO_2 , H_2O .
- Température de décomposition: supérieure à 25°C.
- Produits de décomposition : en présence de l'humidité le xanthate d'amyle de potassium se décompose en sulfure de carbone ; alcool amylique, carbonate de potassium et tri thiocarbonate
- Pureté: 84,5% à 90%
- Classification: réactif générale.

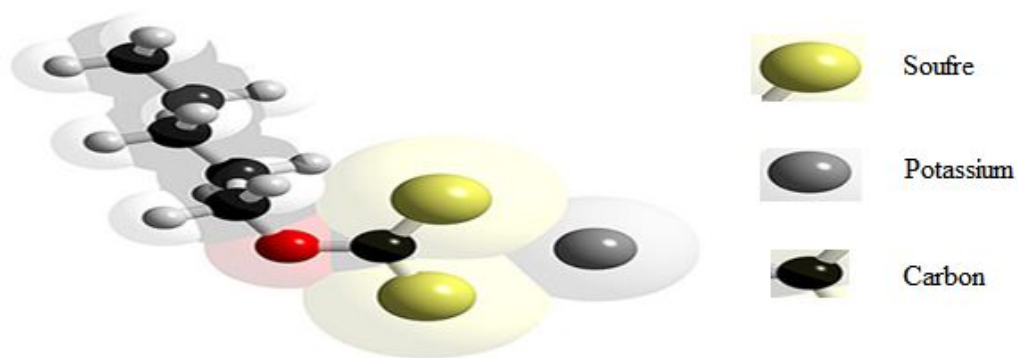


Figure 7: La structure de potassium amyle xanthate

I.2.4.3 Les facteurs de décomposition de xanthate

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

a. La température

Le tableau 4 montre l'effet de la température sur la décomposition de xanthate (10 % à pH =10) et indiquent que le taux de décomposition augmente avec l'augmentation de la température.

Tableau 4 : Variation de la température en fonction de taux de décomposition de (KAX)

Température (° C)	Taux de décomposition (%)
20	1.1
30	2.7
40	4.6

b. Le pH

- La décomposition de xanthate est rapide à pH en dessous de 7.
- Le taux de décomposition à pH = 6 est le double que le taux de décomposition à pH=8.
- Le taux de décomposition à pH = 6.5 égale à 16% par jour.
- A pH =10 à 30 °C le xanthate se décompose lentement (2.7 % par jour).

c. Effet des métaux

La décomposition de xanthate est rapide en présence des sels de métaux, tel que le cuivre, le zinc et le fer. (Les solutions de xanthate sont généralement stockées pour un jour) [83].

I.2.4.4 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.

« Na << Ca – Mg – Mn < Zn < Ni < Cd < Pb < Cu – Hg »

Le processus de précipitation de xanthate – métal peut être représenté comme suit :



Ou



M^+ et M^{2+} sont les ions métalliques et le NaOH indique que la réaction se produit à haut pH (en général $\text{pH} > 9$).

ROCSS^- représente l'ion de xanthate.

La précipitation de xanthate offre plusieurs avantages et inconvénients.

a. Avantage

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

b. Inconvénients

- Pour des valeurs de pH inférieures de 3, les xanthates se décomposent rapidement.
- La durée de conservation de réactif est relativement courte, (approximativement sept jours) [84].

CHAPITRE II

OPTIMISATION DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA FLOTTATION DES SULFURES

D'une façon générale, il est assez difficile, d'enrichir les particules des sulfures dont le diamètre moyen des particules est inférieur à 45 μm . Il s'agit d'une taille de particules indésirables dans les procédés de flottation.

Le traitement des particules de diamètre variant entre 80 et 500 μm peut être facilement effectué à l'aide d'une gamme variée d'équipements minéralurgiques.

Pour cela, nous avons tenté dans ce chapitre d'étudier les paramètres qui influent sur la flottation des sulfures tel que, l'accélération de l'agitation, l'angle de contact, la densité et le diamètre des particules minérales flottables [85].

II.1 Influence de l'accélération de l'agitation

Pour calculer le diamètre maximal des particules solides des sulfures pouvant être séparé par flottation, nous avons utilisé la formule suivante déjà citée dans le premier chapitre.

$$d_m = \sqrt[3]{\frac{4k\gamma_l g \sin \theta}{\rho_s \gamma_c}}$$

La figure 8 montre la variation du diamètre maximal de la particule flottable en fonction de l'accélération de l'agitation pour les différents minéraux à savoir la galène, la blende et la pyrite.

On remarque que l'augmentation de l'accélération de l'agitation favorise la diminution du diamètre maximal flottable de la galène, la blende et la pyrite.

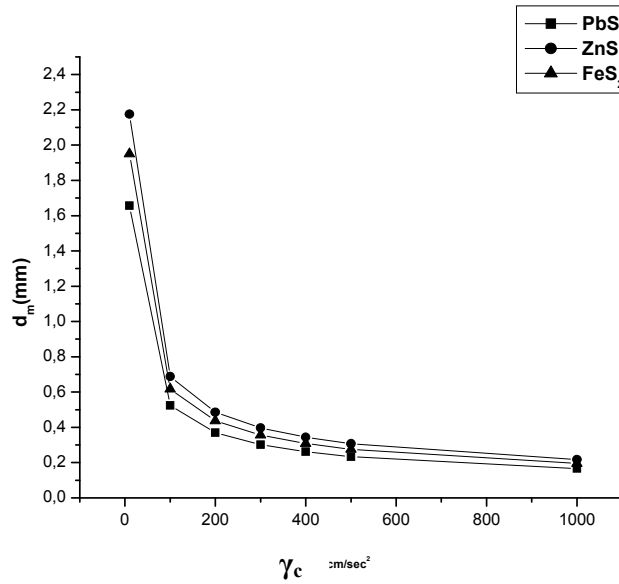


Figure 8: Variation du diamètre de la particule flottable en fonction de l'accélération pour les différents minéraux

La limite de grosseur des particules flottables diminue, donc avec l'augmentation de l'accélération de l'agitation.

A titre d'exemple pour une valeur de $\gamma_c = 400 \text{ cm/sec}^2$, la valeur de diamètre maximal flottable des différentes particules pour la galène, la blende et la pyrite sont respectivement :

- pour la galène (PbS): $\gamma_c = 400 \text{ cm/sec}^2$; $D_m = 0.4103 \text{ mm}$.
- pour la blende (ZnS): $\gamma_c = 400 \text{ cm/sec}^2$; $D_m = 0.4909 \text{ mm}$.
- pour la pyrite (FeS₂): $\gamma_c = 400 \text{ cm/sec}^2$; $D_m = 0.4564 \text{ mm}$.

L'ordre croissant de diamètre des particules flottable est le suivant :

$$D_m_{(ZnS)} > D_m_{(FeS_2)} > D_m_{(PbS)}$$

II.2 Influence de l'angle de contact

Le diamètre de la bulle d'air joue un rôle très important dans la limitation de l'angle de contact. L'angle de contact diminue considérablement avec la diminution du diamètre de la surface de contact de la bulle d'air.

La figure 9 montre la variation du diamètre de la particule en fonction de l'angle de contact θ pour les différents minéraux à savoir la galène, la blende et la pyrite.

D'après la figure 9, on remarque que l'augmentation de l'angle de contact θ favorise l'augmentation du diamètre maximal flottable pour les trois minéraux : galène, blende et la pyrite à $\delta_c = 400 \text{ cm/sec}^2$.

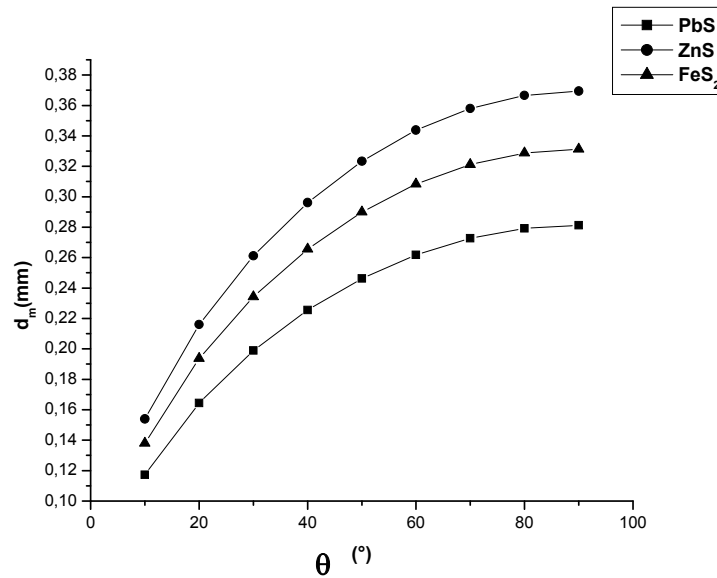


Figure 9 : Variation du diamètre de la particule flottable en fonction de l'angle de contact pour les différents minéraux

A titre d'exemple pour une valeur de $\theta = 40^\circ$, la valeur de diamètre maximal flottable des différentes particules pour la galène, la blende et la pyrite sont respectivement :

- pour la galène (PbS): $\theta=40^\circ$; $D_m = 0.3705\text{mm}$.
- pour la blende (ZnS): $\theta=40^\circ$; $D_m = 0.4443\text{mm}$.
- pour la pyrite (FeS₂): $\theta =40^\circ$; $D_m = 0.4132\text{mm}$.

Notons que, pour rester proche des conditions industrielles, nous avons choisie les valeurs suivantes en régime turbulent : un temps de contact égal à 10^{-3} seconde, une accélération de l'agitation égale à 400 cm/sec^2 et enfin un angle de contact θ varie entre 30° et 40°

II.3 Influence de la densité des particules minérales des sulfures sur le diamètre des bulles d'air

Pour calculer le diamètre critique de la bulle d'air (mm), nous avons utilisé la formule suivante déjà citée dans le premier chapitre.

$$D_{critique} = \frac{6 \cdot \alpha \cdot d \cdot \rho_s}{\rho_l}$$

La figure 10 montre la variation du diamètre critique de la bulle d'air en fonction de la densité de différents minéraux.

Pour une valeur de $\alpha= 0.15$; on peut constater que le diamètre critique de la bulle d'air augmente linéairement en fonction de la densité.

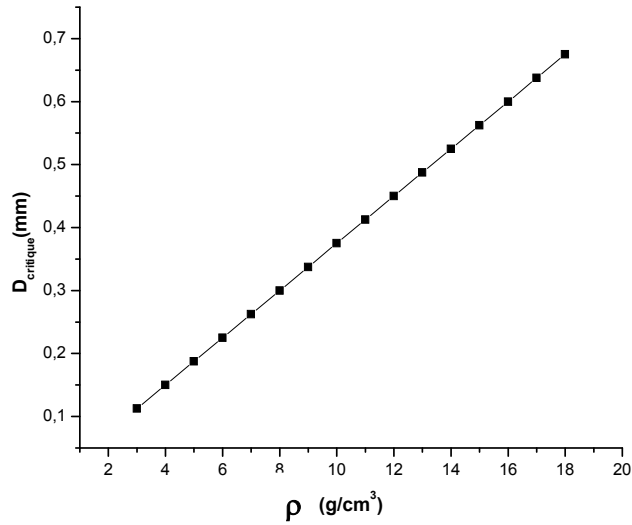


Figure 10 : Variation du diamètre critique de la bulle d'air en fonction de la masse volumique

L'influence de la densité sur le diamètre des bulles d'air à différents coefficients de minéralisation α à été étudiée.

La figure 11 montre la variation du diamètre critique de la bulle d'air en fonction de la masse volumique pour les différents coefficients de minéralisation. On remarque que l'augmentation des coefficients de minéralisations favorise l'augmentation du diamètre de la bulle d'air et de la masse volumique.

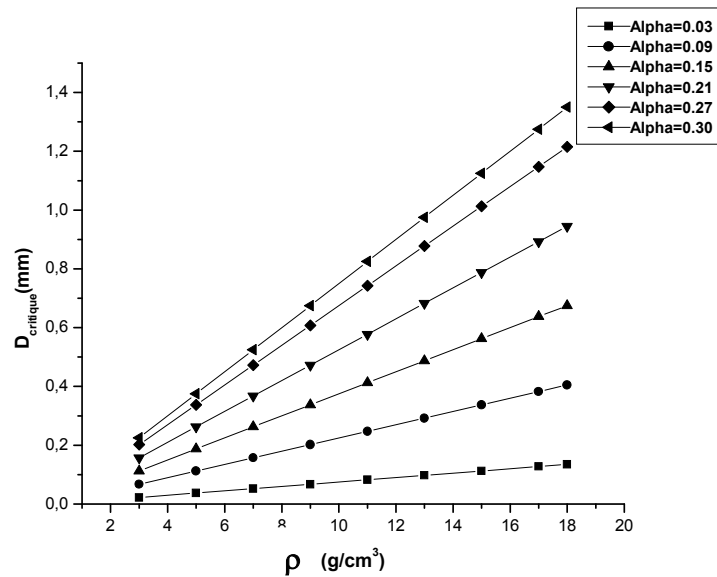


Figure 11 : Variation du diamètre critique de la bulle d'air en fonction de la masse volumique pour les différents coefficients de minéralisation

Les résultats de calcul à partir de l'expression précédente montrent que le diamètre critique minimale de la bulle d'air pour $\alpha= 0.15$ ne doit pas d'être inférieur a:

- 0.2000 mm pour la flottation de PbS à un diamètre maximale de 0.3705 mm.
- 0.1530 mm pour la flottation de ZnS à un diamètre maximale de 0.4443 mm.
- 0.1910 mm pour la flottation de FeS₂ à un diamètre maximale de 0.4132 mm.

II.4 Grosseur maximum de différentes particules des sulfures

Une étude sur l'évolution de la grosseur maximum des différentes particules des sulfures tel que la galène, la blende et la pyrite est réalisée sur une bulle d'air de diamètre identique de 1mm.

En tenant compte des valeurs de l'accélération de l'agitation déterminées précédemment, nous représentons sur les figures (12-14) les schémas de l'évolution de la grosseur maximum flottable pour les différentes particules de la galène, la blende et la pyrite.

On constate que l'augmentation de l'accélération de l'agitation provoque la diminution du diamètre maximal pour les différentes particules minérales flottables sur des bulles d'air identiques de 1mm de diamètre.

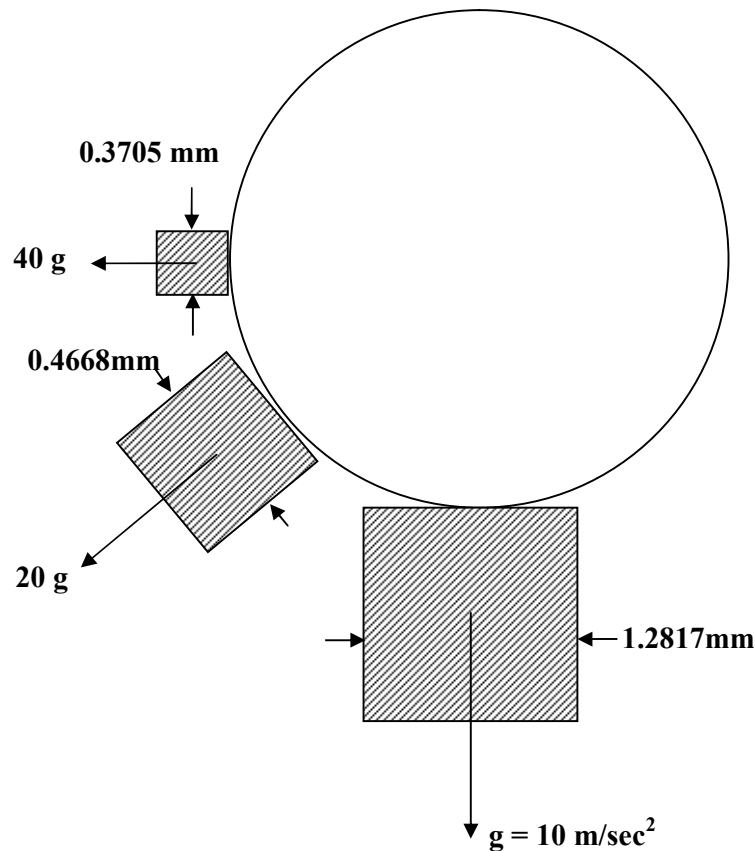


Figure 12 : Grosseur maximale de différentes particules de la galène

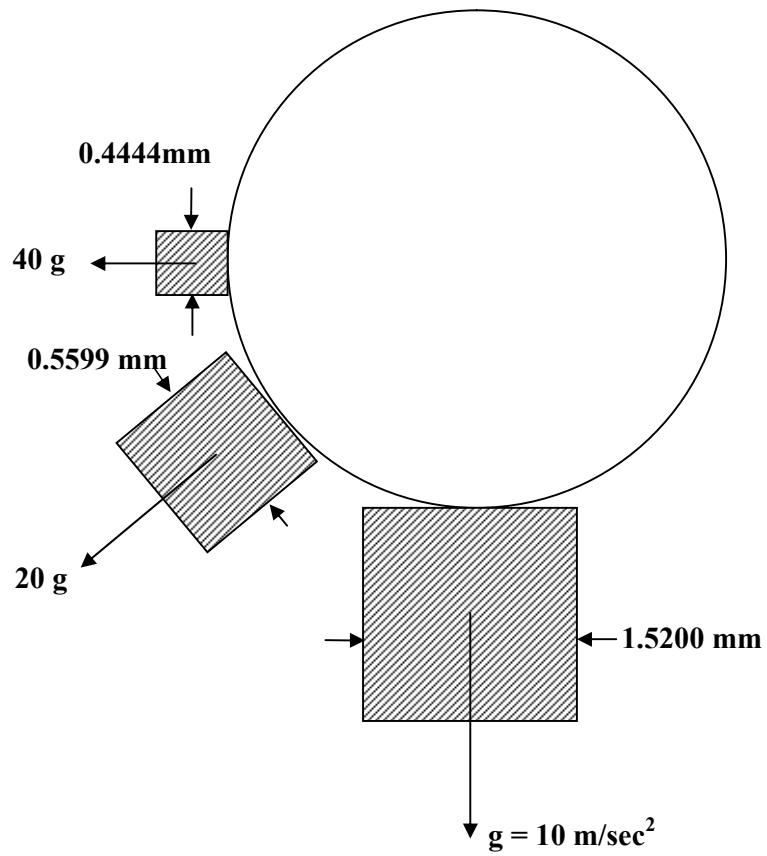


Figure 13 : Grosseur maximale de différentes particules de la blende

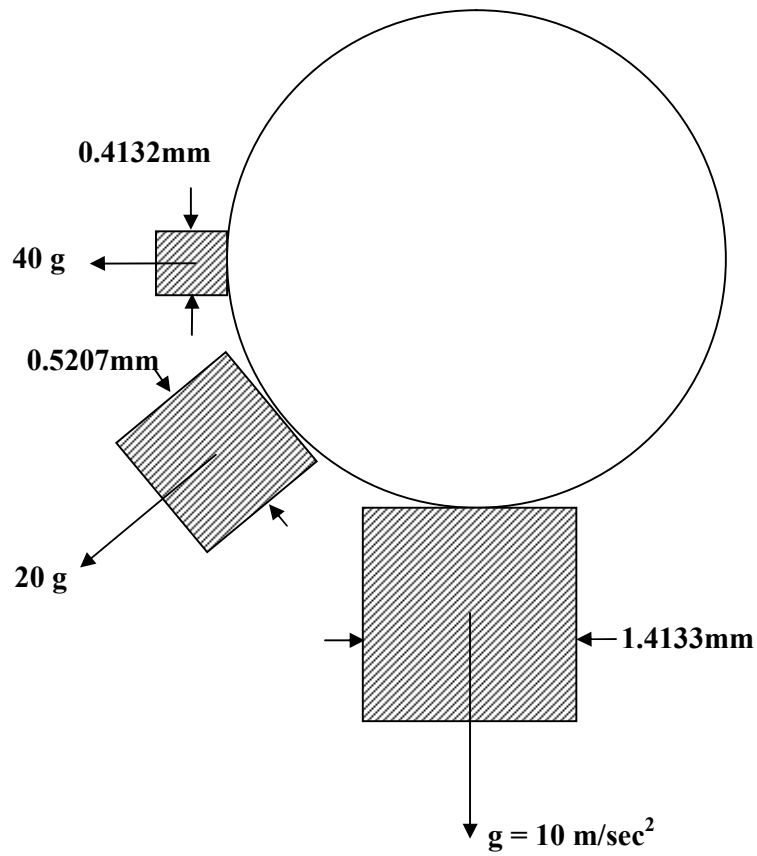


Figure 14 : Grosseur maximale de différentes particules de la pyrite

En fin, nous résumons dans ce paragraphe les différents résultats de calculs déterminés dans ce chapitre.

- pour la galène (PbS): $\theta=40^\circ$; $D_m=0.3705\text{mm}$.
- pour la blende (ZnS): $\theta=40^\circ$; $D_m=0.4443\text{mm}$.
- pour la pyrite (FeS_2): $\theta=40^\circ$; $D_m=0.4132\text{mm}$.
- L'ordre croissant de diamètre des particules flottable est le suivant :

$$D_{m(\text{ZnS})} > D_{m(\text{FeS}_2)} > D_{m(\text{PbS})}$$

Il est également important de signaler que l'accroissement de la grosseur des particules flottables peut avoir une signification importante dans les procédés industriels, on peut citer :

- 1- L'augmentation de la limite de grosseur des particules aboutit à la diminution des pertes en composants utiles et de la diminution de la consommation de l'énergie de broyage.
- 2- Augmentation de productivité de l'atelier de broyage, épaissement, filtration et séchage, ce qui diminue le cout d'enrichissement.
- 3- Utilisation des machines à faible énergie d'agitation [85].

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES XANTHATES DE TYPES KAX et KIAX

Ce chapitre est consacré à la synthèse organique de xanthates de types potassium amyl xanthate (KAX) et potassium isoamyl xanthate (KIAX) à partir du bisulfure de carbone (CS_2) et un mélange d'alcool amylique et isoamylique avec une base forte d'hydroxyde de potassium et de l'eau.

Les produits obtenus sont caractérisés par des méthodes d'analyses spectroscopiques (IR), rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1 Partie Expérimentale

III.1 1 Méthodes physiques et physico-chimique utilisées

III.1.1.1 Description du montage

Le montage de synthèse des xanthates est composé de xanthateur, un bain marie, un réfrigérant à reflux, un agitateur, une burette et un thermomètre.

Le xanthateur est un ballon à quatre-cols. Dans le col large, on installe l'agitateur à travers le bouchon hermétique à glycérine.

Dans les autres cols, on installe le réfrigérant à reflux, le thermomètre et la burette.

Le xanthateur est installé dans un bain marie, le montage devra être sous hotte.

III.1.1.2 Spectroscopie d'absorption 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 $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, ce qui permet à ces molécules d'absorber ces photons qui peuvent être exploités pour l'identification de leur structures.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude est de marque SHIMADZU FTIR 8400S avec une résolution 4 cm^{-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.

Avant et pendant l'application de la pression, on évacue l'air en reliant la matrice à une pompe à vide, ceci pour éviter l'apparition de fissures dans la pastille obtenue qui doit être soit transparente soit translucide.

III.1.1.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des 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 d'atomes que d'autres selon la formule chimique du minéral. Ces plans sont séparés par des distances réticulaires caractéristiques (d).

Les diagrammes des échantillons ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre D8 BRUKER. 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.

III.1 1.4 La microscopie électronique a balayage MEB

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Des mesures granulométriques et des observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées pour nos échantillons, ces mesures ont pour but d'étudier l'influence du collecteur xanthate à différentes concentrations sur l'état de surface.

Le microscope utilisé dans notre étude est de marque JOEL JSM 6390 LV.

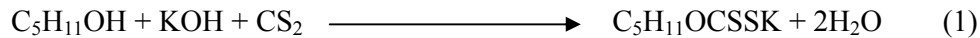
Nos échantillons sont sous forme de fines pastilles préparées à partir d'une poudre placée dans une matrice d'acier inoxydable et soumise à une très forte pression à l'aide d'une presse hydraulique spéciale.

III.1.2 Mode Opérateur

III.1.2.1 Synthèse des xanthates de types KAX et KIAX

Dans notre mode opératoire, nous avons utilisé la voie discontinue pour réaliser les synthèses de xanthates de types KAX et KIAX.

À la solution basique d'alcool, composée d'une mole d'alcool amylique pour KAX et isoamylique pour KIAX, une mole d'eau et une mole d'hydroxyde de potassium on ajoute doucement une mole de bisulfure de carbone équation (1) :



Le xanthate a été synthétisé selon le mode opératoire suivant :

Des quantités équimolaires d'alcool et d'hydroxyde de potassium sont dissoutes dans l'eau est placées dans un ballon tricol muni, d'un thermomètre gradué et une burette contient de bisulfure de carbone.

On ajoute doucement le bisulfure de carbone, le mélange est ensuite refroidi à la température ambiante. Le produit solide obtenu est alors filtré à l'air libre.

III.2 Discussion des résultats

III.2.1 Caractérisation de potassium amyl xanthate (KAX) par RX

Cette méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la figure 15 on a le diamètre $d_1=3.7905$ et $d_2=2.8087$; l'angle $2(\theta)_1=33.454$ et $2(\theta)_2=22.575$; (Confondu aux fiches ASTM).

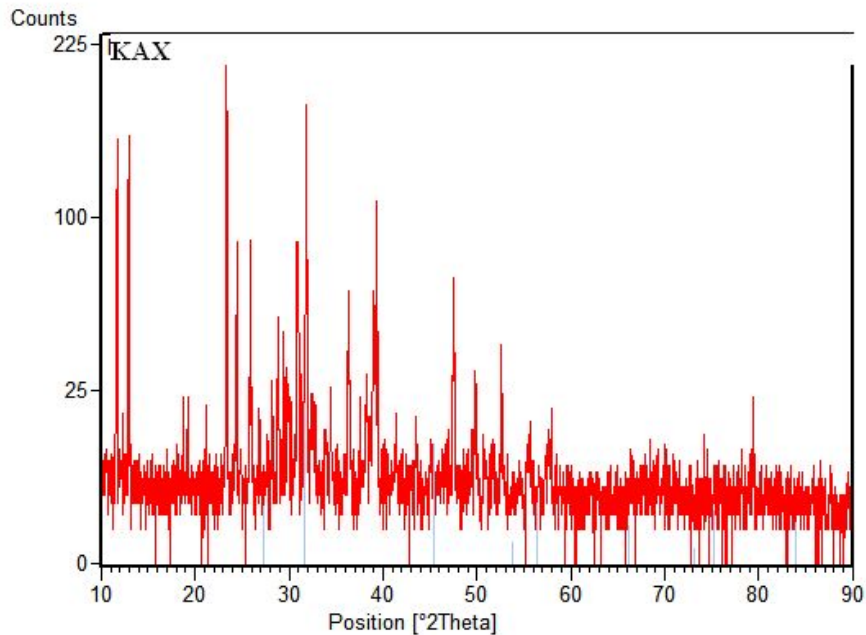


Figure 15 : Spectre RX de xanthate KAX

III.2.2 Caractérisation de potassium amyl xanthate (KAX) par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de potassium amyle xanthate (KAX) présenté par la figure 16 indique l'apparition d'une bande d'absorptions à 1086 cm^{-1} et d'autres bandes à $1457\text{-}1638\text{ cm}^{-1}$ attribuées respectivement aux vibrations des liaisons (C=S) et (O-CS). Une autre bande d'absorption à 2950 cm^{-1} est attribuée à la vibration des liaisons de la chaîne d'amyle (CH-CH).

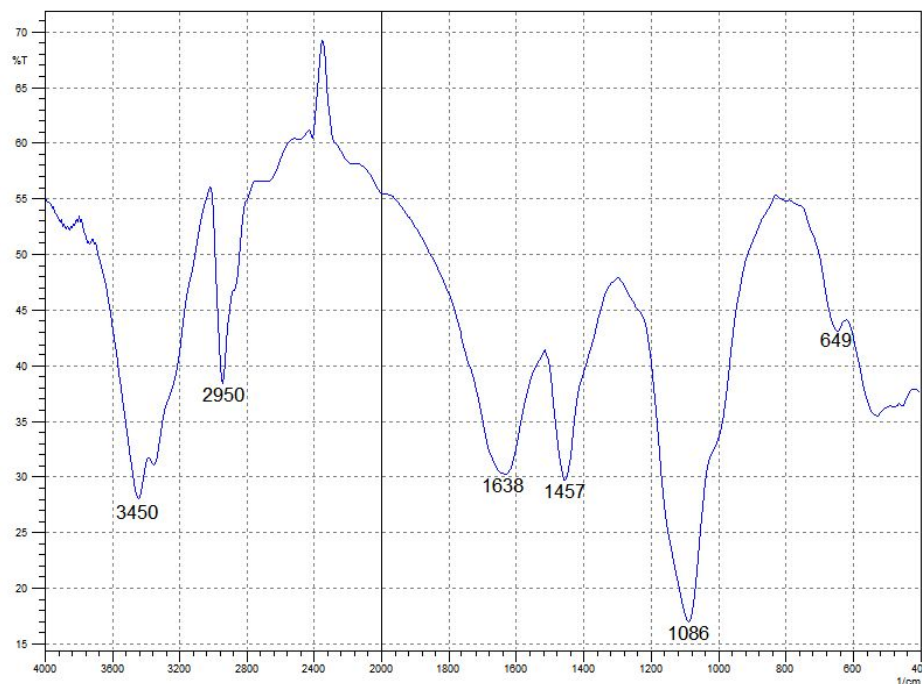


Figure 16 : Spectre FTIR de xanthate (KAX)

III.2.3 Caractérisation de potassium amyl xanthate (KAX) par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 17 représente l'état de surface de potassium amyle xanthate (KAX) à l'état pur (X1000) et (15kV, 10 μ m).

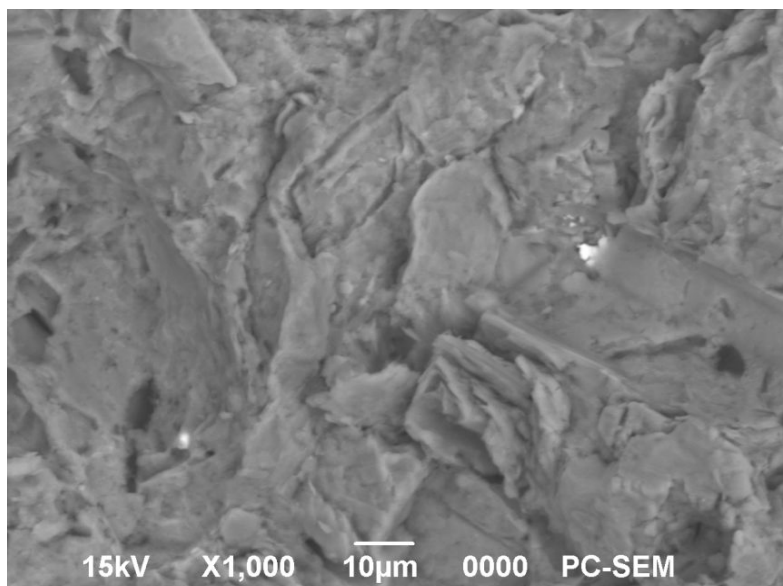


Figure 17: Microphotographie prises par MEB (X1000) de xanthate (KAX)

Le tableau 5 regroupe le pourcentage massique des éléments constituant le xanthate KAX.

Tableau 5 : Elément de la composition chimique de xanthate (KAX)

Elément	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>K</i>
Wt%	7.39	4.50	40.79	47.32

III.2.4 Caractérisation de potassium isoamyl xanthate (KIAX) par RX

Cette méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la figure 18, on a le diamètre $d_1=3.8075$ et $d_2=2.7959$; l'angle $2(\theta)_1=31.985$ et $2(\theta)_2=23.344$; (Confondu aux fiches ASTM).

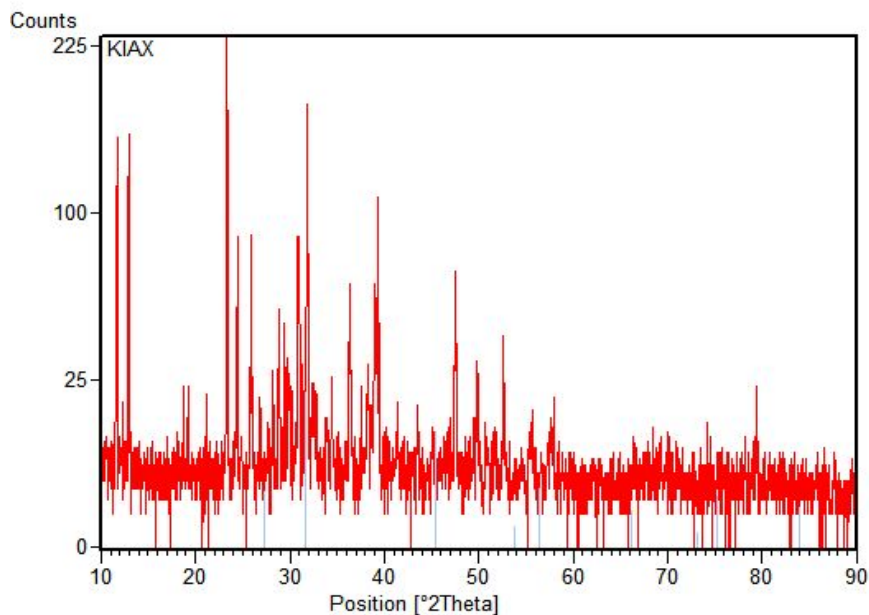


Figure 18 : Spectre RX de xanthate KIAX synthétisé

III.2.5 Caractérisation de potassium isoamyl xanthate (KIAX) synthétisé par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de potassium isoamyl xanthate synthétisé est représenté par la figure 19 indique l'apparition des bandes d'absorptions à 1006.33 cm^{-1} et d'autres bandes à $1374.741\text{-}1647.38\text{ cm}^{-1}$ attribuées respectivement aux vibrations des liaisons (C=S) et (O-CS). Une autre bande d'absorption à 2950.69 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons de la chaîne de carbone de l'isoamyl (CH-CH) [86].

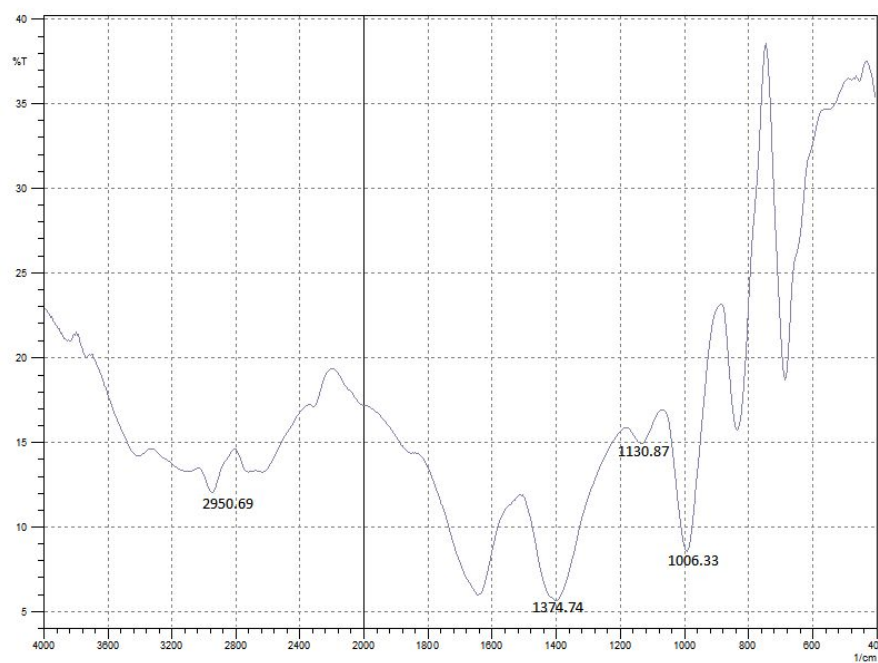


Figure 19 : Spectre FTIR de KIAX synthétisé

III.2.6 Caractérisation de potassium isoamyl xanthate (KIAX) par la microscopie électronique à balayage (MEB)

À partir de la microscopie électronique à balayage on observe les caractères superficiels de potassium isoamyl xanthate (KIAX).

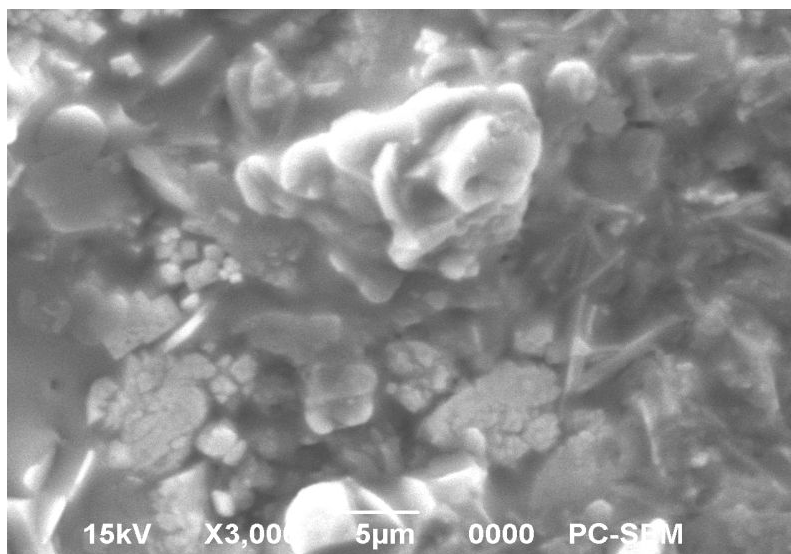


Figure 20 : Microphotographie prises par MEB (X3000) de KIAX synthétisé

Les observations de la surface de potassium isoamyl xanthate (KIAX) par la microscopie électronique à balayage représenté sur la figure 20, confirment la présence de quelques éléments de la composition chimique de (KIAX) tel que le carbone et le soufre (tableau 6).

Tableau 6 : Elément de la composition chimique de xanthate (KIAX)

Eléments	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>K</i>
Wt (%)	8.29	4.60	40.79	46.32

CHAPITRE IV
ETUDE DE L'ADSORPTION DES XANTHATES
KAX et KIAX SUR ZnS et PbS

La détermination qualitative de l'adsorption des collecteurs anioniques de types potassium amyl xanthate (KAX) et potassium isoamyl xanthate (KIAX) sur la surface minérale des sulfures tel que la sphalérite ZnS et la galène PbS à été faite par plusieurs méthodes d'analyses, la spectroscopie infrarouge, rayon X, et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Pour cela on a procédé à une étude comparative des spectres infrarouge de la sphalérite et la galène avant et après le traitement avec le xanthate KAX et le KIAX dans les conditions opératoires du procédé de flottation.

En fin on a étudié l'effet de potentiel de la pulpe de la sphalérite et la galène sur l'adsorption des xanthates KAX et KIAX [87].

IV.1 Caractéristiques de la sphalérite et la galène

IV.1.1 Propriétés physique de la sphalérite

Système: cubique

Densité: $d=3,5-4,2$

Propriétés: moyennement dure, lourde, très fragile

Clivage: parfait (12faces)

Couleurs: jaune à brun rougeâtre

Transparence: transparent à translucide

Utilisation: principale minerais de zinc.

IV.1.2 Propriétés physique de la galène

Système: cubique

Densité: $d=7,5-7,6$

Propriétés: tendre, très lourde

Clivage: très parfait

Couleurs: gris de plomb

Eclat: métallique vif

Transparence: opaque

Utilisation: principale minerais de plomb.

IV.2 Partie Expérimentale

IV.2.1 Technique et appareillage utilisés

Les mêmes techniques et appareillages que ceux cités dans le chapitre III ont été utilisés.

IV.2.2 Protocole de traitement de la roche

Dans cette partie expérimentale, on a utilisé deux roches, une roche du minerai de la sphalérite et une autre roche de la galène de Gisement de Chaabet el Hamra de la région de Ain Azel, Wilaya de Sétif, Algérie.

La roche de la sphalérite et de la galène doit passée par deux étapes:

Première étape : élimination de l'argile

Pour obtenir une bonne adsorption, on doit séparer la sphalérite et la galène de l'argile de la roche.

Deuxième étape : le broyage à sec et le criblage de la sphalérite et la galène

Les particules utilisées pour l'adsorption doivent être très fins, généralement de dimension de 0,4443mm pour la sphalérite et de 0,3705mm pour la galène, dans ce cas la sphalérite et la galène doit être bien broyée et criblé.

L'adsorption nécessite l'utilisation de certains réactifs, il s'agit de :

- Régulateur du pH : HCl, NaOH 10^{-1} M
- Activant: CuSO₄, Cu(NO₃)₂ 10^{-4} M
- Collecteur : KAX (Potassium amyl xanthate) et KIAX (Potassium isoamyl xanthate)

IV.2.3 Protocole de l'adsorption de KAX sur la sphalérite

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fine de la sphalérite avec 100 ml de l'eau distillé.
- Addition des gouttes de HCl 10^{-1} M pour ajuster le pH à 6,8.
- On ajoute 50 ml de sulfate de cuivre 10^{-4} M et du nitrate de cuivre 10^{-4} M, pour activer la surface minérale de la sphalérite.
- On ajoute 50 ml de potassium amyl xanthate au mélange.
- Agitation pendant 30 min.
- Filtration et séchage à l'air libre.

L'étude qualitative de l'adsorption de potassium amyl xanthate sur la surface minérale de la sphalérite a nécessité la préparation d'une solution de collecteur KAX de concentration $3 \times 10^{-3} \text{M}$.

IV.2.3 Protocole de l'adsorption de KAX sur la galène

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fine de la galène avec 100ml de l'eau distillé.
- Addition des gouttes de NaOH 10^{-1}M pour ajuster le pH à 9,5.
- On ajoute 50ml de sulfate de cuivre 10^{-4}M , pour activer la surface minérale de la galène.
- On ajoute 50ml de potassium amyl xanthate au mélange.
- Agitation pendant 10 min.
- Filtration et séchage à l'air libre.

L'étude qualitative de l'adsorption de potassium amyl xanthate sur la surface minérale de la galène a nécessité la préparation des solutions de collecteur KAX à des concentrations différentes (3×10^{-2} , 3×10^{-3} , 3×10^{-4} et $3 \times 10^{-5} \text{M}$).

IV.2.4 Protocole de l'adsorption de KIAX sur la galène

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fine de la galène avec 100 ml d'eau distillé.
- Addition des gouttes de NaOH 10^{-1}M pour ajuster le pH à 9,12.
- On ajoute 50 ml de sulfate de cuivre 10^{-4}M , pour activer la surface minérale de la galène.
- On ajoute 50 ml de potassium isoamyl xanthate au mélange.
- Agitation pendant 30 min.
- Filtration et séchage à l'air libre.

L'étude qualitative de l'adsorption de potassium isoamyl xanthate sur la surface minérale de la galène a nécessité la préparation d'une solution de collecteur KIAX de concentrations $3 \times 10^{-3} \text{M}$ [88].

IV.3 Discussion des résultats

IV.3.1 Etude de l'adsorption de xanthate KAX sur ZnS

IV.3.1.1 Caractérisation de la sphalérite par rayon X

Cette méthode est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la figure 21 on a le diamètre $d_1=3,116$ et $d_2=1,909$; l'angle $(2\theta)_1= 28,614$ et $(2\theta)_2= 47,573$ (Confondu aux fiches ASTM).

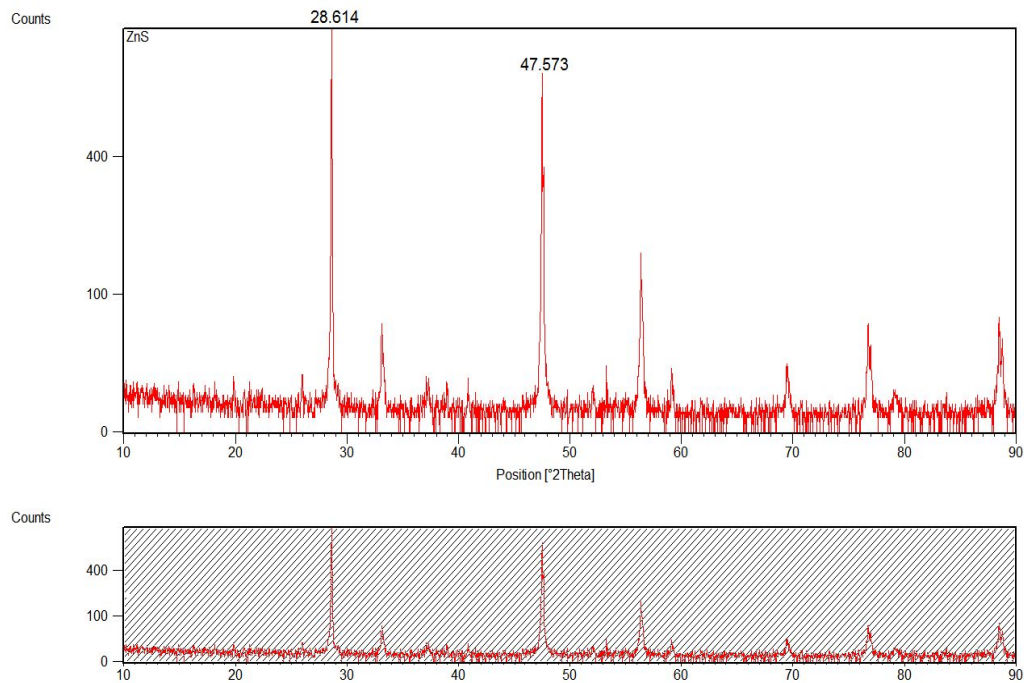


Figure 21 : Spectre RX de la sphalérite

IV.3.1.2 Caractérisation de la sphalérite par MEB

À partir de la microscopie électronique à balayage on observe les caractères surfaciques de la sphalérite (ZnS).

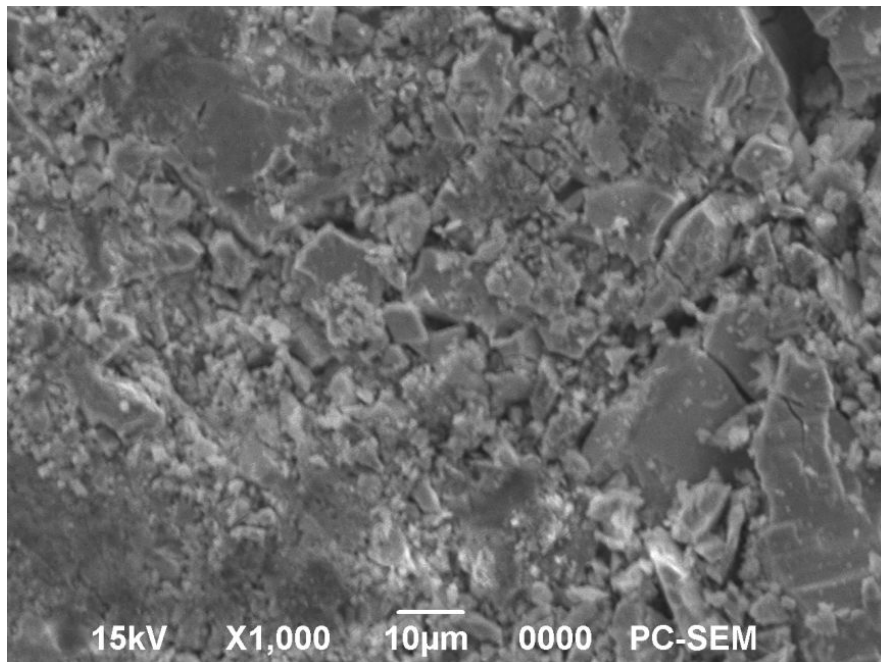


Figure 22: Microphotographie prise par MEB (X1000) de sphalérite

Les observations de la surface de la sphalérite (ZnS) par la microscopie électronique à balayage représenté sur la figure 22, confirment la présence de quelques éléments de la composition chimique de (ZnS) tels que le zinc et le soufre.

Le tableau 7, représente le pourcentage massique des éléments de la composition chimique de la sphalérite.

Tableau 7 : Eléments de la composition chimique de sphalérite

Eléments	<i>Zn</i>	<i>S</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
W _t (%)	41,64	39,38	13,71	0,14

IV.3.1.3 Caractérisation de la sphalérite par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la sphalérite (figure 23) indique l'apparition d'une bande d'absorption à 1103cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison Zn avec l'oxygène (ZnO_4), une autre bande d'absorption à 1535cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison Zn avec les carbonates CO_3^{2-} . La bande d'absorption à 1635cm^{-1} est attribué aux vibrations des liaisons Zn-OH, de l'eau de structure.

Une autre bande d'absorption à 3437cm^{-1} qui caractérise les groupements OH de l'eau d'hydratation [89].

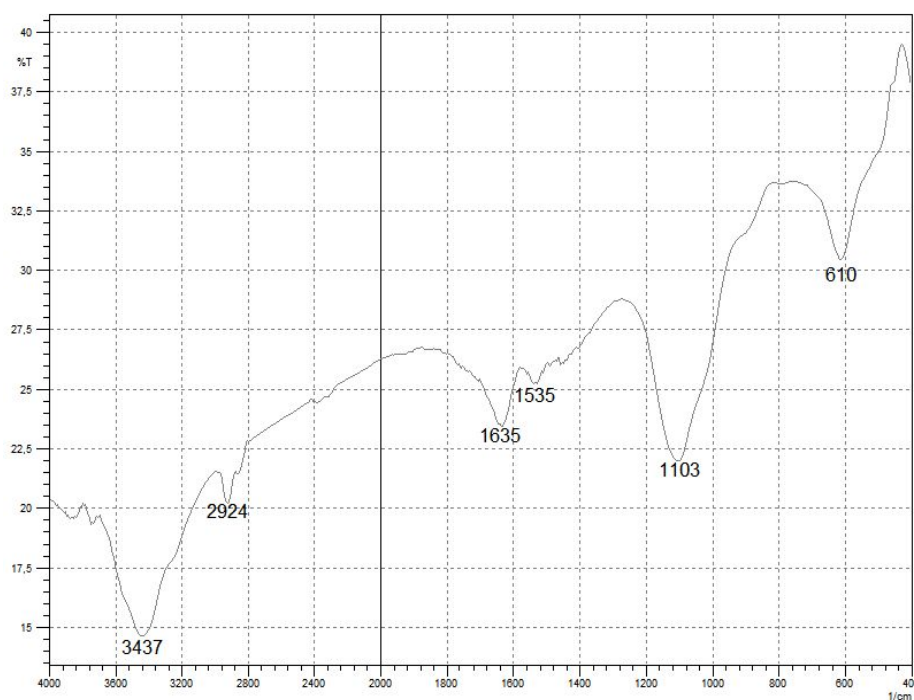
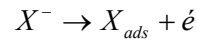


Figure 23 : Spectre FTIR de la sphalérite

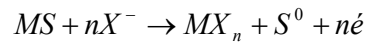
IV.3.1.4 Mécanisme général d'adsorption de xanthate sur les sulfures

L'interaction entre le minerai de sulfure avec le xanthate se fait par le mécanisme d'adsorption proposé par K.Neeraj [77] :

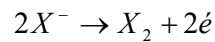
1- Adsorption chimique de l'ion xanthique X^-



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

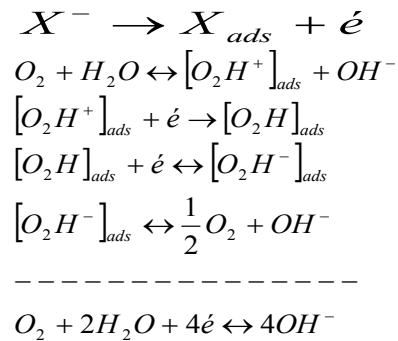
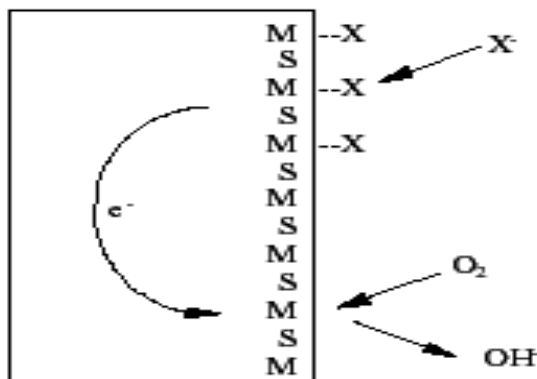


3- Oxydation de xanthate au dixantogène (X_2) sur la surface minéral

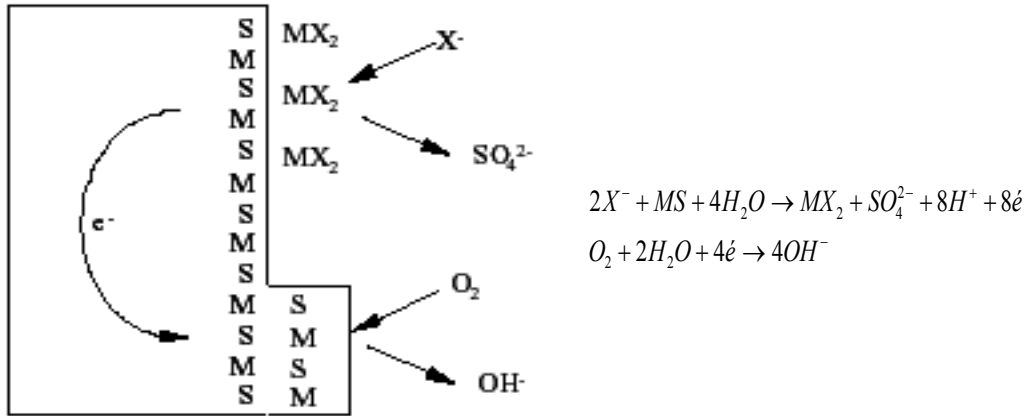


La figure 24 représente le mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures

Adsorption chimique



Formation du métal – xanthate



Formation de dixantogène

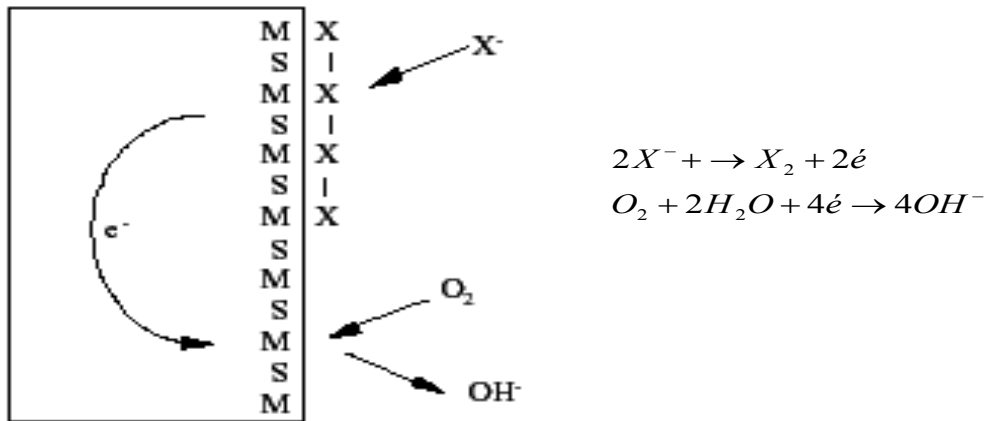


Figure 24: Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures

IV.3.1.5 Détermination qualitative de l'adsorption de potassium amylo xanthate (KAX) sur la sphalérite

L'étude de l'adsorption de xanthate KAX sur la surface minérale de la sphalérite (ZnS), traitée sans activation et avec activation par le sulfate de cuivre et le nitrate de cuivre a été réalisée par la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge et par potentiométrie.

IV.3.1.5.1 Etude par la microscopie électronique à balayage de l'adsorption de KAX sur ZnS non activée

La figure 25, représente la microphotographie prises par MEB de la sphalérite non activée et traitée par KAX de concentration 3×10^{-2} M. Après 30 minutes d'agitation, on observe des tâches blanches d'aspect colloïdales de xanthate amylique de zinc (Zn-AX).

L'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ composé hydrophile), peut être d'abord physiquement adsorbé ou précipité sur la surface de la sphalérite. La présence de cet hydroxyde favorise la faible adsorption de KAX sur la surface minérale de la sphalérite non activée.

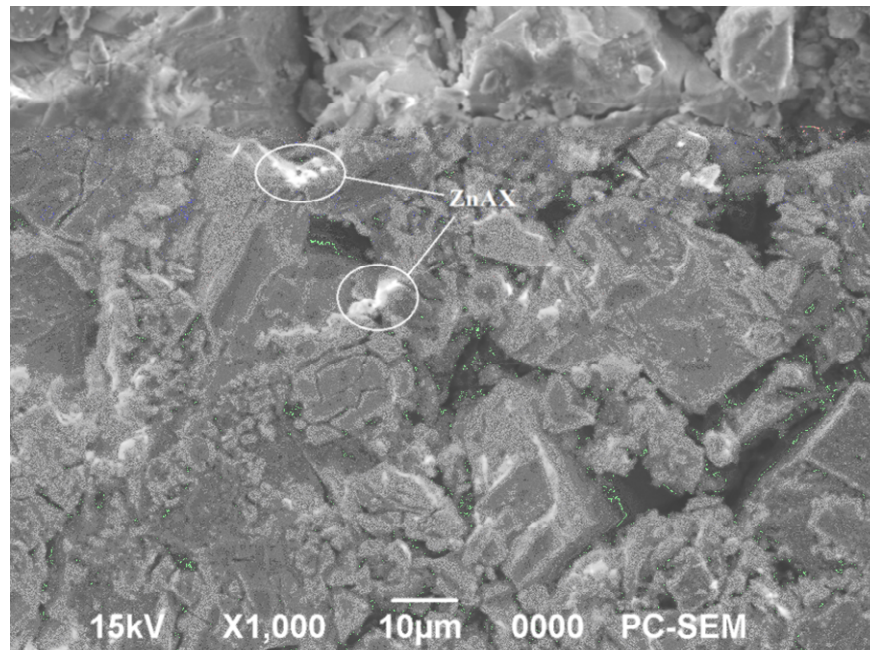


Figure 25: Microphotographie prise par MEB (X1000) de sphalérite non activée et traité par KAX 3×10^{-3} M à pH 6,8

Le tableau 8, représente le pourcentage massique des éléments de la composition chimique de la sphalérite non activée et traité par KAX 3×10^{-3} M à pH 6,8.

Tableau 8 : Elément de la composition chimique de la sphalérite non activée et traitée par KAX 3×10^{-3} M à pH 6,8

Eléments	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>S</i>
Wt (%)	traces	5,26	13,71	41,64	39,38

Les traces en pourcentage massique de l'élément de carbone présenté dans ce tableau, montre aussi la faible adsorption de KAX sur la surface minérale de la sphalérite non activée.

IV.3.1.5.2 Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KAX sur ZnS non activée

La figure 26 représente le spectre infrarouge de la sphalérite non active et traitée par KAX de concentration 3×10^{-2} M à pH 6,8. Après 30 minutes d'agitation, on observe une faible bande d'absorption à 1033 cm^{-1} de xanthate de zinc (Zn-AX).

En absence de l'activant, la faible bande à 1033 cm^{-1} s'explique par la solubilité relativement faible dans l'eau de xanthate amylique de zinc.

Ce phénomène est en accord avec les résultats publiés lors de l'étude de la flottation de la sphalérite par le xanthate (KEX) [90].

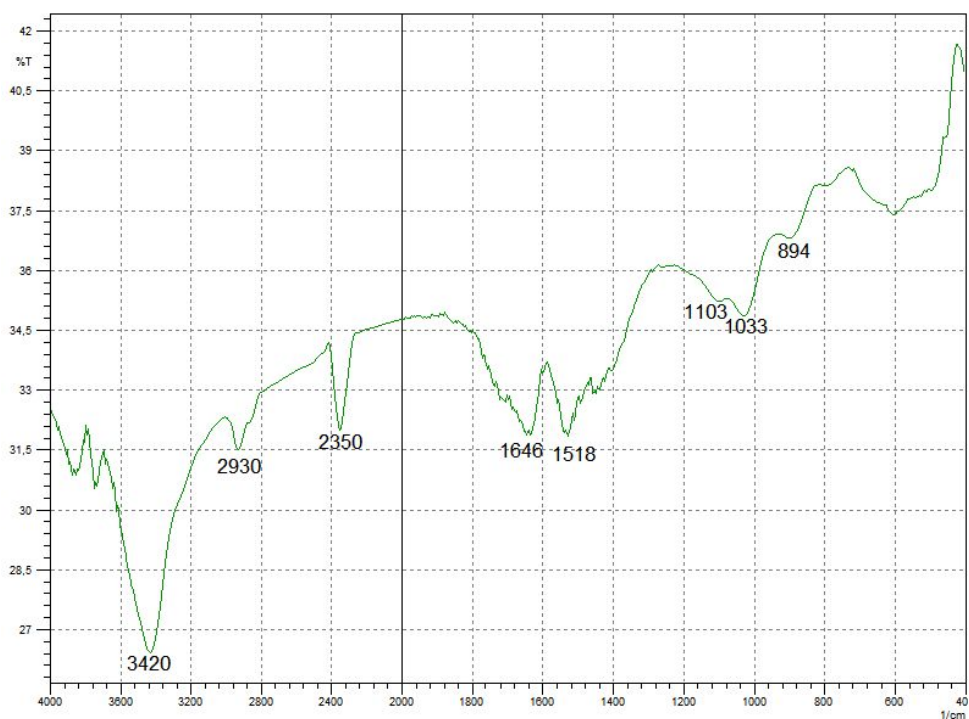


Figure 26: Spectre FTIR de sphalérite non activée traitée par KAX 3×10^{-3} M à pH 6,8

IV.3.1.5.3 Etude par potentiométrie de l'adsorption de KAX sur ZnS non activé

La figure 27 montre la variation du potentiel de la pulpe (ZnS-eau) non activée en présence de KAX de concentration $3 \times 10^{-3} M$ en fonction du temps d'agitation.

Après 30 minutes d'agitation, l'addition de KAX est en faveur de l'augmentation du potentiel de la pulpe de -35mV à -15mV.

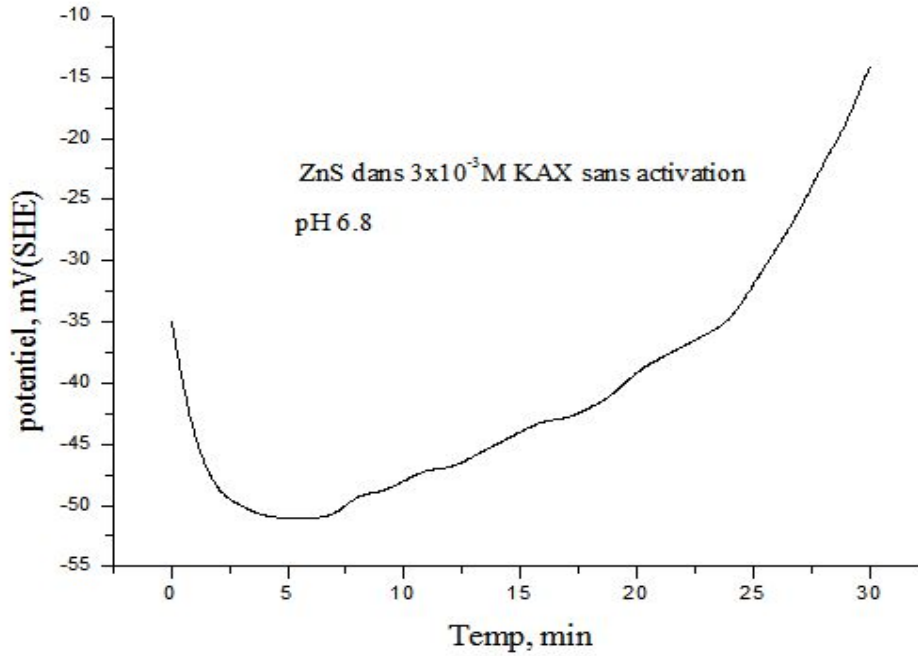
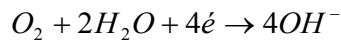
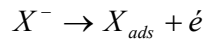


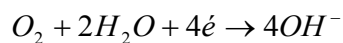
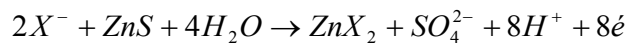
Figure 27 : Variation du potentiel de la pulpe (ZnS-eau) non activée en présence de KAX $3 \times 10^{-3} M$ en fonction du temps d'agitation à pH 6,8

Ce phénomène favorise l'adsorption de KAX sur la surface minérale de la sphalérite, qui s'explique par les deux étapes d'adsorption suivantes :

- Première étape [0 min - 5 min] : adsorption de xanthate (Adsorption chimique).



- Deuxième étape [5 min- 30 min] : adsorption de xanthate sur la surface minérale de la sphalérite.



IV.3.1.5.4 Etude par la microscopie électronique à balayage de l'adsorption de KAX sur ZnS activée

Les deux figures 28 et 29 représentent successivement les observations par MEB de la sphalérite activée par le sulfate de cuivre et le nitrate de cuivre 10^{-4} M respectivement et traitée par (KAX) de concentration 3×10^{-2} M à pH 6.8.

Après 30 minutes d'agitation, on observe, en présence des deux activateurs l'apparition de plusieurs taches blanches d'aspect colloïdes de xanthate amylique de zinc (Zn-AX) sur les deux surfaces minérales de la sphalérite. On constate aussi que le nombre de taches blanches augmentent ; ceci est probablement dû à une bonne adsorption de KAX sur la surface minérale de la sphalérite en présence des deux activateurs.

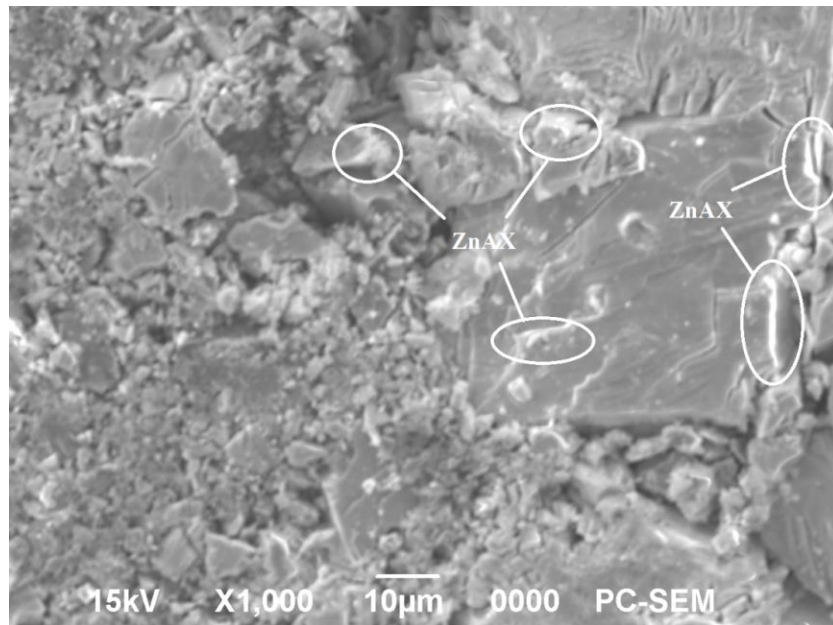


Figure 28 : Microphotographie prise par MEB (X1000) de sphalérite activée par CuSO_4 10^{-4} M et traitée par KAX 3×10^{-3} M à pH 6,8

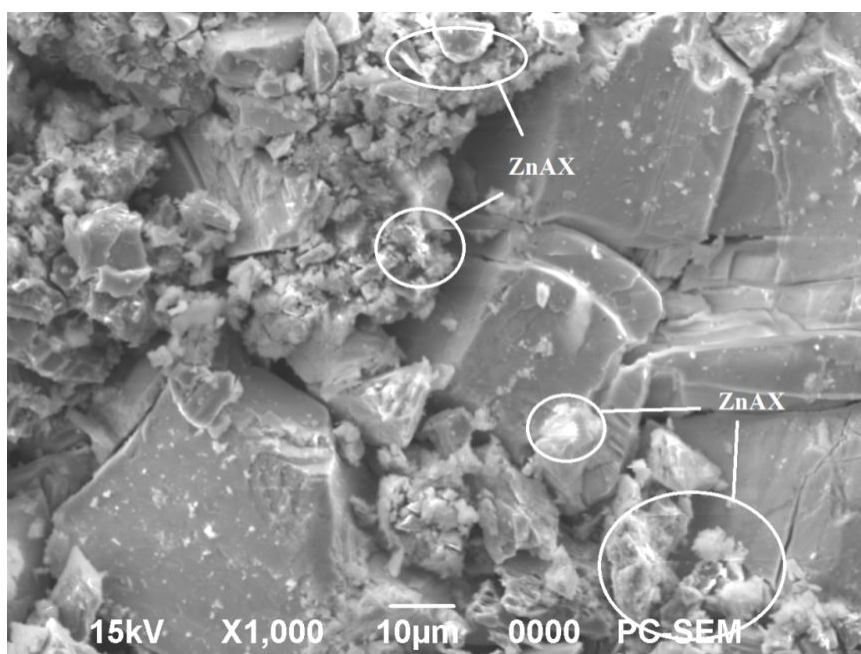


Figure 29 : Microphotographie prise par MEB (X1000) de sphalérite activée par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-4}M et traitée par KAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ à pH 6,8

Les deux tableaux 9 et 10 représentent successivement les pourcentages massiques des éléments de la composition chimique de la sphalérite activée par CuSO_4 et par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et traitée par KAX.

Tableau 9 : Eléments de la composition chimique de sphalérite activée par CuSO_4 et traitée par KAX

Eléments	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>S</i>
Wt (%)	2,53	4,99	9,60	1,45	42,81	38,61

Tableau 10 : Eléments de la composition chimique de sphalérite activée par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et traitée par KAX

Eléments	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>S</i>
Wt (%)	traces	2,81	2,14	47,50	47,55

La présence du cuivre dans les deux tableaux montre l'activation de la surface minérale de la sphalérite. La valeur du pourcentage massique du carbone de 2,53 dans le tableau 9 est supérieure que celle dans le tableau 10, confirme la meilleure adsorption du KAX sur la surface minérale de la sphalérite lorsqu'elle est activée par CuSO_4 .

IV.3.1.5.5 Etude par la microscopie infrarouge de l'adsorption de KAX sur ZnS activée

Les deux figures 30 et 31 représentent successivement les spectres infrarouges de la sphalérite activée par CuSO_4 10^{-4}M et par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-4}M et traitée par (KAX) de concentration $3 \times 10^{-2}\text{M}$ à pH 6,8.

Après 30 minutes d'agitation, on observe sur les deux figures l'apparition d'une bande d'absorption à 1033cm^{-1} et d'autre bande à 1103cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison (Zn-AX) ce qui en faveur de l'adsorption de KAX sur la surface minérale de la sphalérite.

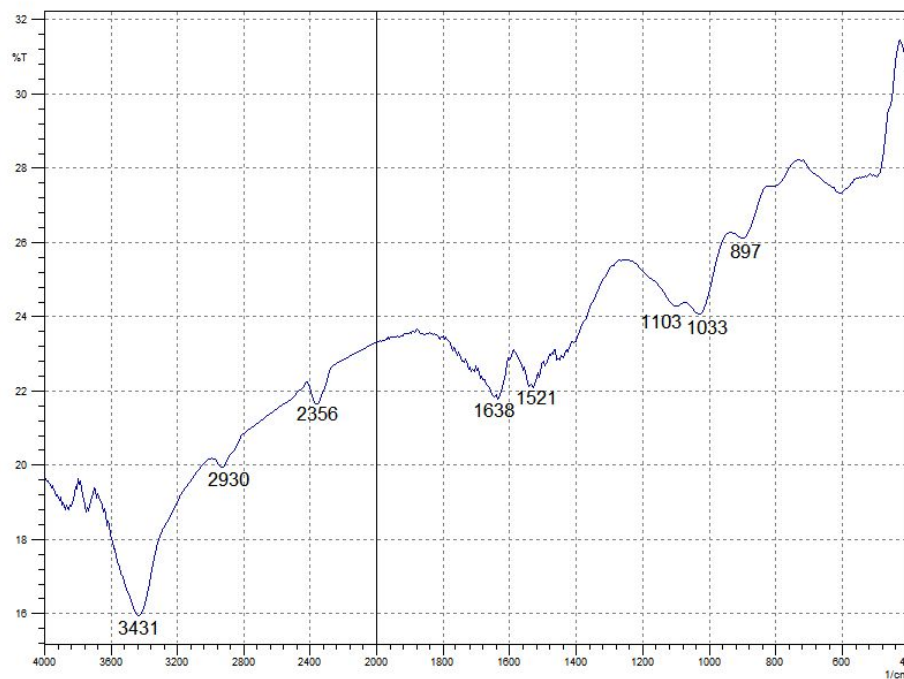


Figure 30 : Spectre FTIR de sphalérite activée par CuSO_4 10^{-4}M et traitée par KAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ à pH 6,8

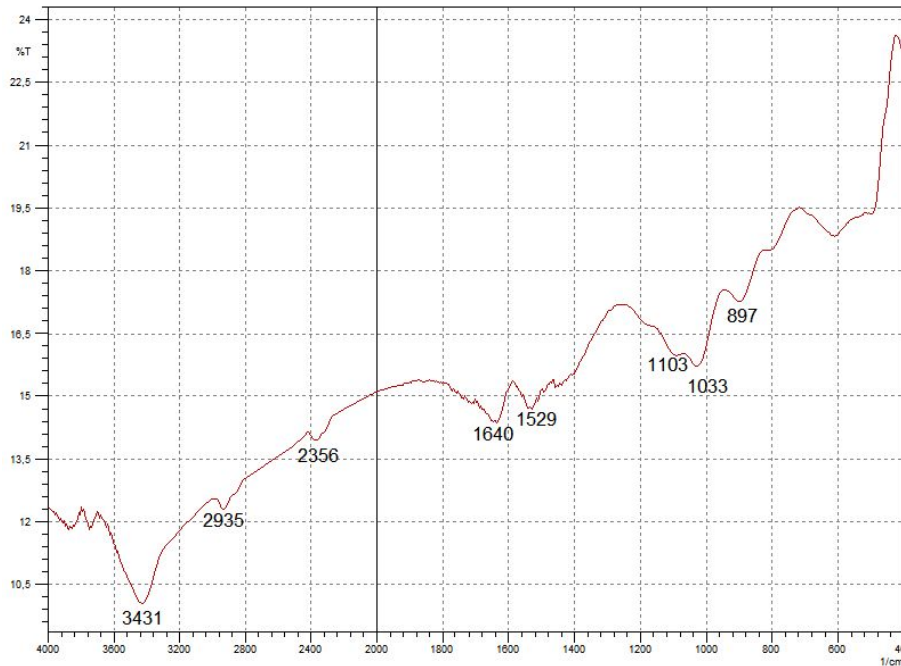
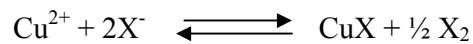


Figure 31 : Spectre FTIR de sphalérite activée par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-4}M et traitée par $\text{KAX } 3 \times 10^{-3}\text{M}$ à pH 6,8

Z.EKMEKCI [91] a évoqué lors de l'étude de l'effet de l'EDTA sur la sélectivité de flottation des sulfures, qu'il existe une faible adsorption quantitative due à la consommation du xanthate KAX en présence de l'activant CuSO_4 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Ceci confirme la possibilité de dégradation du xanthate selon la réaction suivante :



Les spectres infrarouges ne nous montrent pas l'apparition de la bande à 1260 cm^{-1} caractéristique du dixantogène X_2 . L'hypothèse de l'interaction entre le cation Cu^{2+} de l'activant et le xanthate KAX est écartée.

Du point de vue quantitative et en s'appuyant sur les résultats issue par les observations (MEB), on peut dire que l'adsorption du xanthate n'est pas considérable dans ces conditions.

IV.3.1.5.6 Etude par potentiométrie de l'activation de ZnS

Les figures 32 et 33 représentent la variation du potentiel de la pulpe (Eau-ZnS) activée par CuSO_4 10^{-4}M et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-4}M successivement à pH 6,8 en fonction du temps d'agitation.

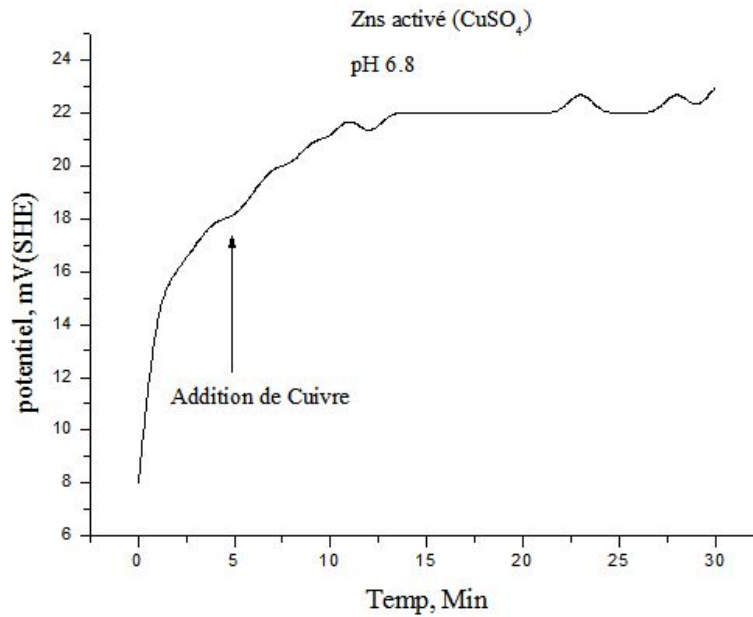


Figure 32 : Variation du potentiel de la pulpe (ZnS-eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M en fonction du temps d'agitation à pH 6,8

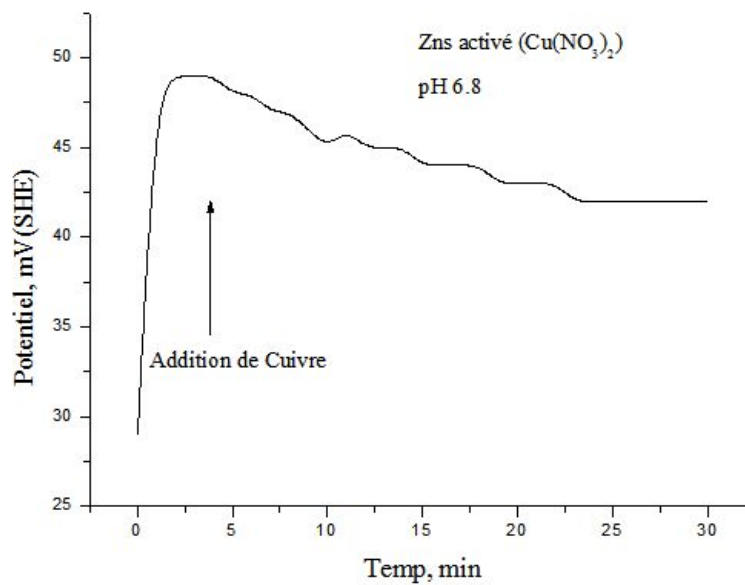
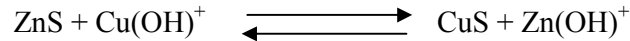


Figure 33 : Variation du potentiel de la pulpe (ZnS-eau) activée avec $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-4}M en fonction du temps d'agitation à pH 6,8

Après 30 minutes d'agitation, on remarque que le potentiel de la sphalérite augmente avec l'addition du cuivre jusqu'à un plateau de valeur +22mV pour CuSO_4 et de +42mV pour $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Une nouvelle phase probablement de CuS à été attribuée par des valeurs positives du potentiel donc une adsorption du $\text{Cu}(\text{OH})^+$ sur la surface de la sphalérite (ZnS) et la transformation du complexe $\text{Cu}(\text{OH})^+$ au CuS selon la réaction :



IV.3.1.5.7 Etude par potentiométrie de l'adsorption de KAX sur ZnS activée

La figure 34 représente la variation du potentiel de la pulpe (ZnS +eau) activée avec du CuSO_4 10^{-4}M et traitée par KAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation à pH 6,8.

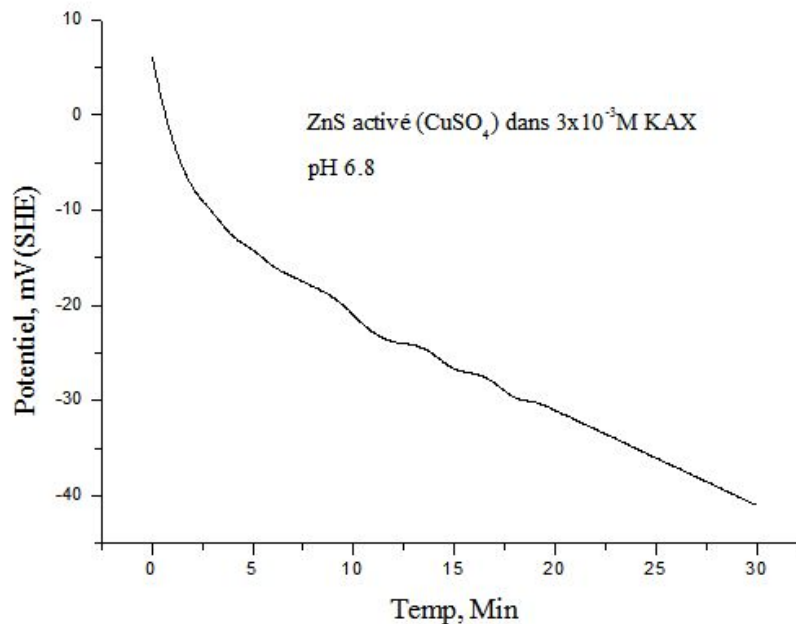


Figure 34 : Variation du potentiel de la pulpe (ZnS +eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M et traitée par KAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation à pH 6,8

On remarque la diminution du potentiel de la pulpe après l'addition de xanthate (KAX) jusqu'à -40mV favorisant l'adsorption de xanthate KAX sur la surface minérale de la sphalérite.

L'utilisation d'un collecteur avec une longue chaîne carbonée comme le KAX augmente la hydrophobicité de la surface minérale de la sphalérite (ZnS) [92].

IV.3.2 Etude de l'adsorption de xanthate KAX sur PbS

IV.3.2.1 Caractérisation de la galène par rayon X

Cette méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la figure 35 on a le diamètre $d_1=3,306$ et $d_2=4,23$; l'angle $(2\theta)_1=26,94$ et $(2\theta)_2=20,94$; (Confondu aux fiches ASTM).

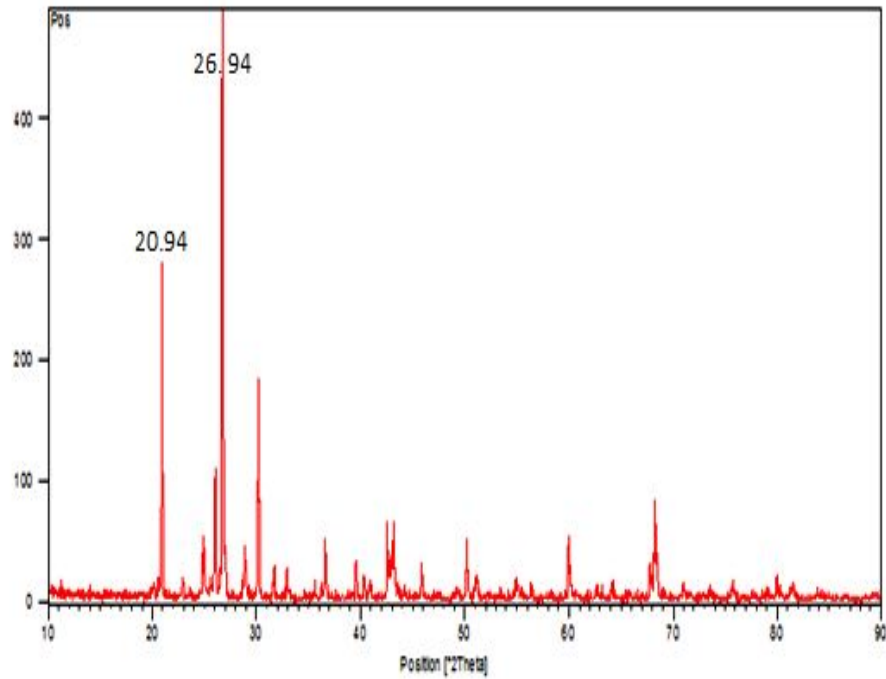


Figure 35 : Spectre RX de la galène

IV.3.2.2 Caractérisation de la galène par MEB

À partir de la microscopie électronique à balayage on observe les caractères surfaciques de la galène (PbS).

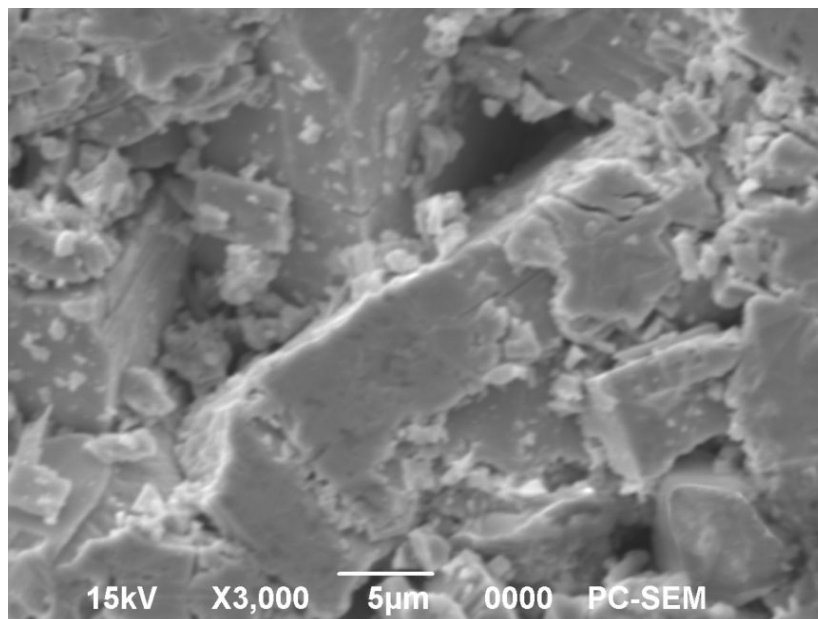


Figure 36 : Microphotographie prise par MEB (X3000) de la galène

Les observations de la surface de la galène (PbS) par la microscopie électronique à balayage représenté sur la figure 36, confirment la présence de quelques éléments de la composition chimique de (PbS) tels que le plomb et le soufre.

Le tableau 11, représente le pourcentage massique des éléments de la composition chimique de la galène.

Tableau 11: Eléments de la composition chimique de la galène

Eléments	<i>Pb</i>	<i>S</i>	<i>Fe</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	<i>Cu</i>
W _t %	83,32	9,97	2,39	1,87	1,71	0,74

IV.3.2.3 Caractérisation de la galène par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la galène (figure 37) indique l'apparition d'une bande d'absorption à $842,88\text{cm}^{-1}$ attribuée à la vibration de la liaison Pb avec l'oxygène (PbO_4), une autre bande d'absorption à $1616,06\text{cm}^{-1}$ attribuée à la vibration de la liaison Pb avec les carbonates CO_3^{2-} . D'autres bandes d'absorption à $1637,27\text{cm}^{-1}$ est attribuées aux vibrations des liaisons Pb-OH, dit eau de structure.

Une autre bande d'absorption à $3552,24\text{cm}^{-1}$ qui caractérise les groupements OH de l'eau d'hydratation [89].

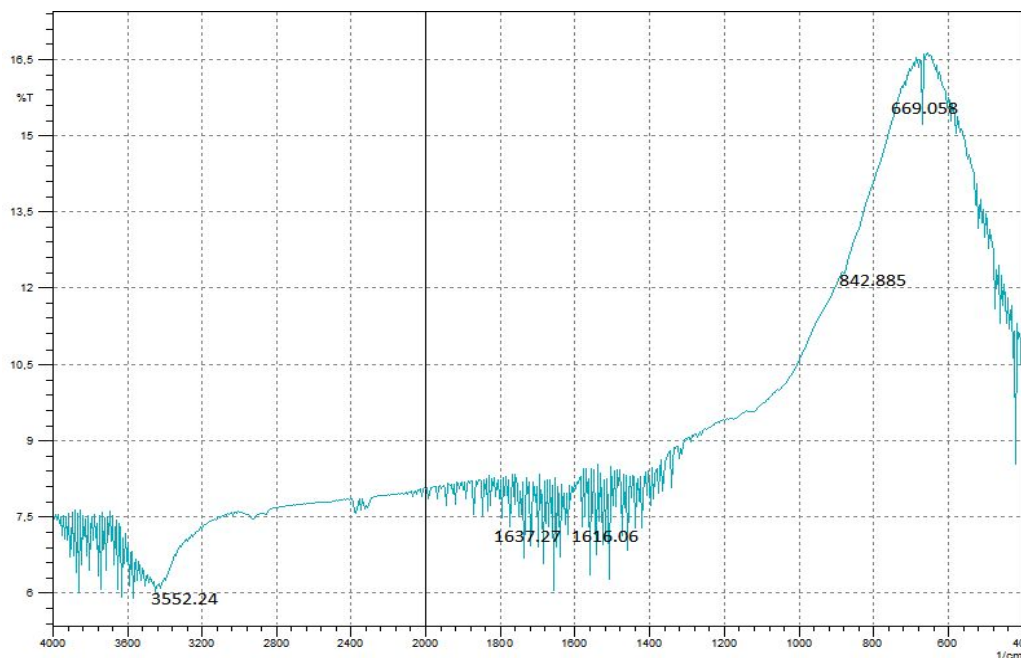


Figure 37 : Spectre FTIR de la galène

IV.3.2.4 Détermination qualitative de l'adsorption de potassium amyle xanthate (KAX) sur la galène

L'étude de l'adsorption du xanthate à différentes concentrations KAX sur la surface minérale de la galène (PbS) activée par le sulfate du cuivre a été réalisée par la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge et par potentiométrie.

IV.3.2.4.1 Etude par la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KAX sur PbS activée

Les images MEB et les spectres infrarouges de la galène traitée dans les mêmes conditions du pH à différentes concentration de KAX sont représentées par les figures 38-45.

a- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-2} M$

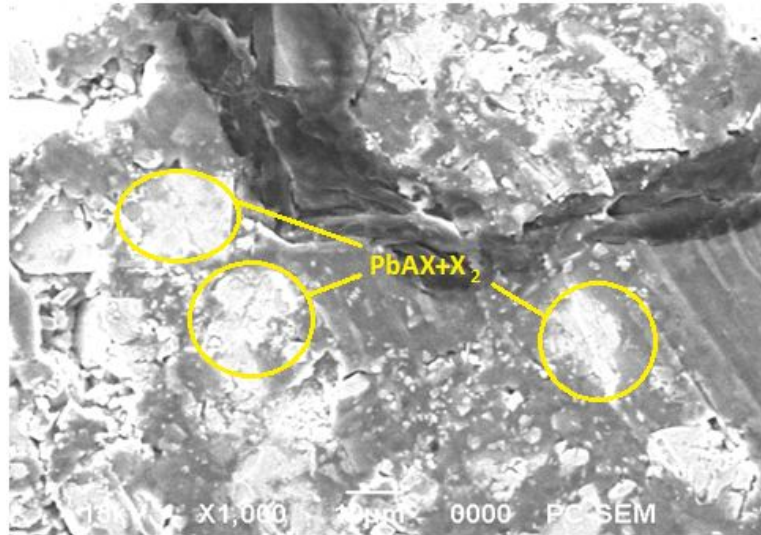


Figure 38: Microphotographie prise par MEB (X1000) de la galène activée par $CuSO_4 10^{-4} M$ et traitée par $KAX 3 \times 10^{-2} M$ à pH 9,5

Tableau 12 : Eléments de la composition chimique de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-2} M$

Elements	C	O	Cu	S	Pb
Wt %	(traces)	4,37	0,21	19,51	75,91

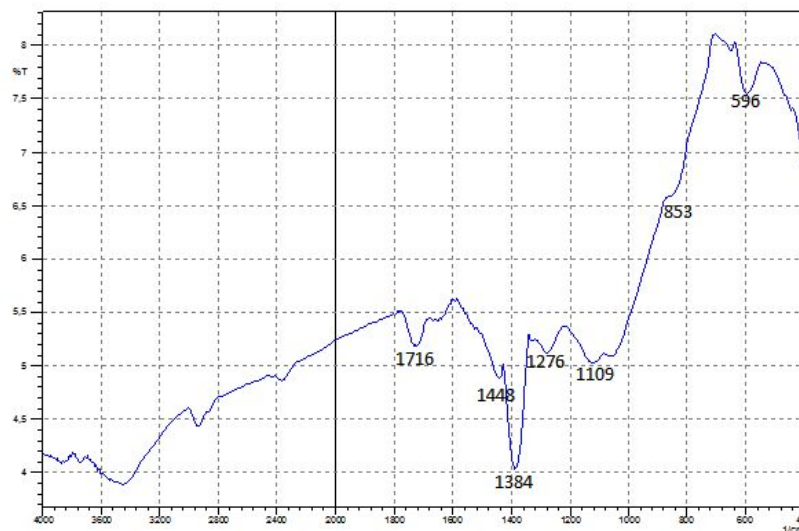


Figure 39 : Spectre FTIR de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-2} M$ à pH 9,5

b-Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-3} M$

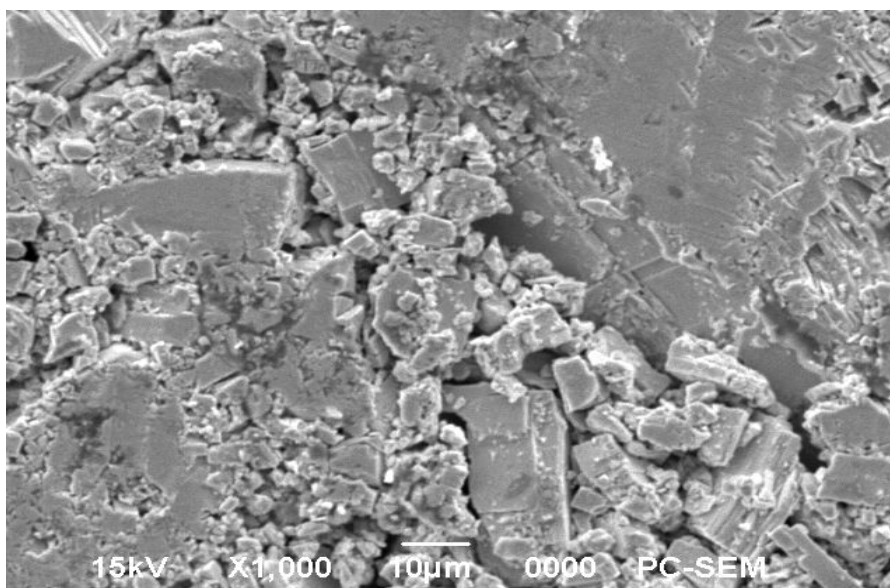


Figure 40 : Microphotographie prise par MEB (X1000) de la galène activée par $CuSO_4 10^{-4} M$ et traitée par $KAX 3 \times 10^{-3} M$ à pH 9,5

Tableau 13 : Eléments de la composition chimique de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-3} M$

Elements	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Cu</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>
Wt %	0,00	0,70	0,26	12,06	86,98



Figure 41 : Spectre FTIR de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-3} M$ à pH 9,5

C- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-4} M$

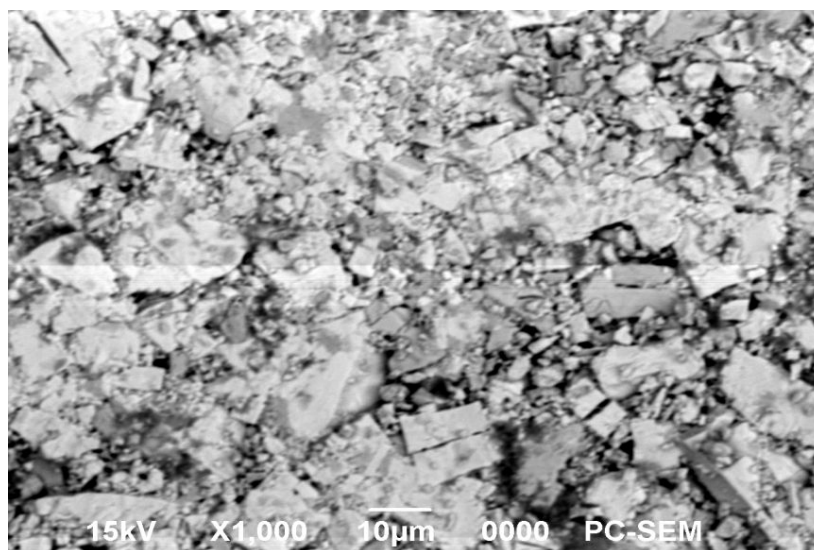


Figure 42 : Microphotographie prise par MEB (X1000) de la galène activée par $CuSO_4 10^{-4} M$ et traitée par $KAX 3 \times 10^{-4} M$ à pH 9,5

Tableau 14 : Eléments de la composition chimique de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-5} M$

Elements	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Cu</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>
Wt %	0,00	2,87	0,10	10,10	86,93

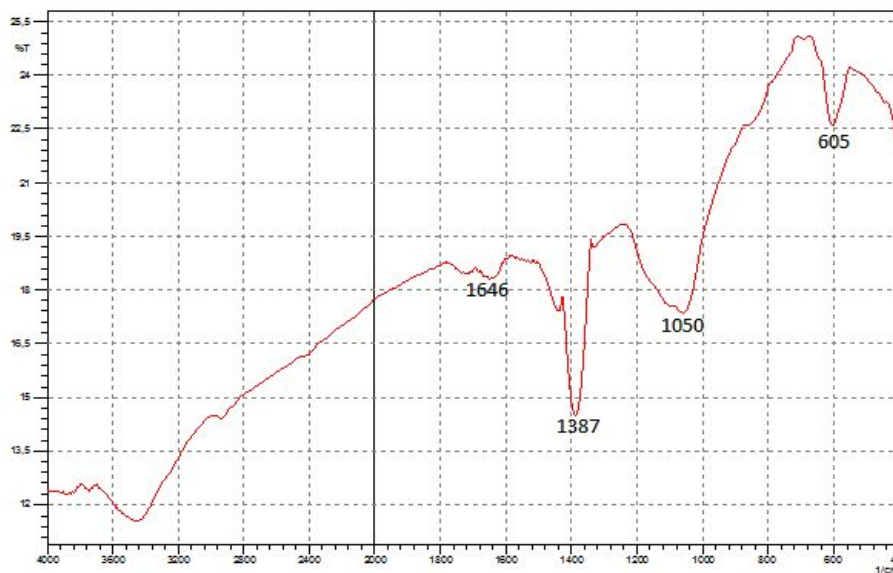


Figure 43 : Spectre FTIR de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-4} M$ à pH 9,5

d- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-5} M$

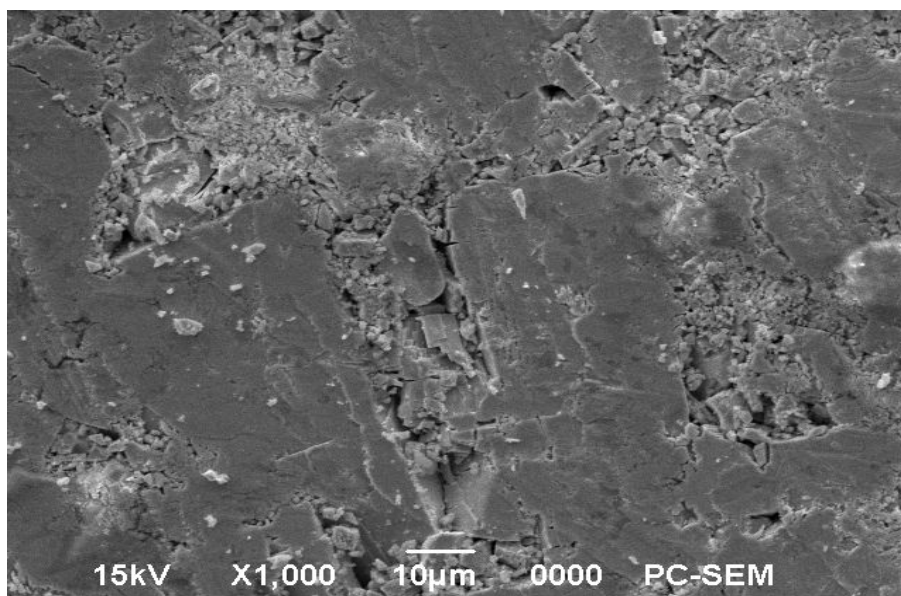


Figure 44 : Microphotographie prise par MEB (X1000) de la galène activée par $CuSO_4 10^{-4} M$ et traitée par $KAX 3 \times 10^{-5} M$ à pH 9,5

Tableau 15: Eléments de la composition chimique de la galène traitée par $KAX= 3 \times 10^{-5} M$

Elements	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Cu</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>
Wt %	0,00	1,27	0,47	12,67	85,59

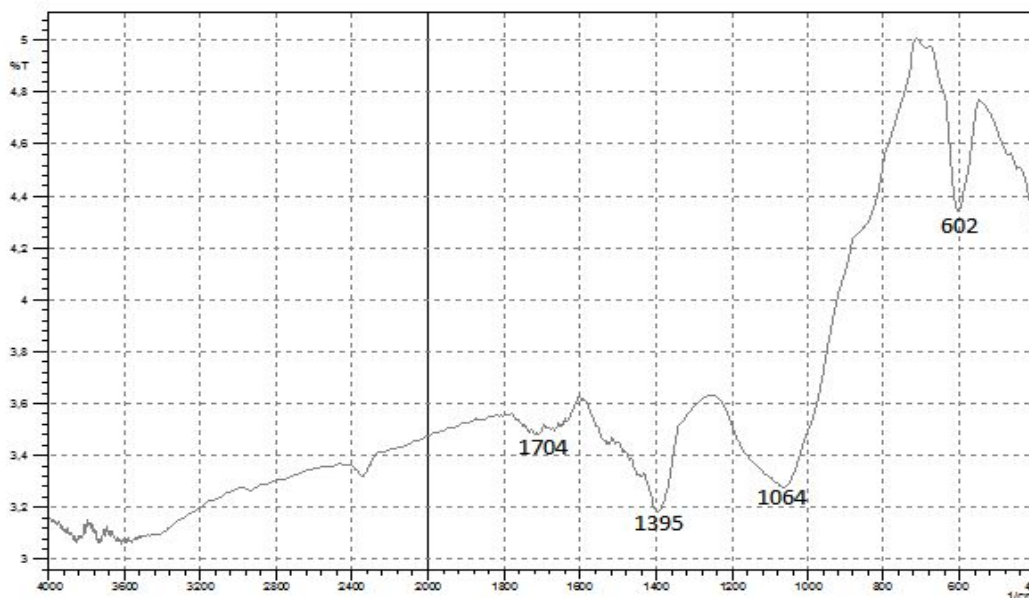


Figure 45: Spectre FTIR de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-5} M$ à pH 9,5

Les figures 38, 40,42 et 44 représentent les observations par MEB de la galène activée par CuSO_4 10^{-4} M à pH 9,5 et traitée par KAX à différentes concentrations.

Après 10 minutes d'agitation, on observe sur le MEB (figure 40) de la galène activée par CuSO_4 10^{-4} M à pH 9,5 et traitée par (KAX) de concentration 3×10^{-2} M, plusieurs taches blanches d'aspect colloïdales de xanthate amylique de plomb (Pb-AX).

On remarque que les taches blanches de xanthate amylique de plomb (Pb-AX) diminuent progressivement en fonction de la diminution de concentration de KAX.

On représente sur les figures 39, 41,43 et 45 les spectres infrarouges de la galène après traitement par le xanthate amylique de potassium (KAX) à différentes concentrations en milieu basique pH 9,5.

Après 10 minutes d'agitation, on observe sur le spectre infrarouge de la galène (figure 39), l'apparition d'une bande d'absorption à 1109 cm^{-1} et d'autre bande à 1384 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison (Pb-AX).

L'apparition de la bande à 1276 cm^{-1} caractéristique du dixantogène X_2 , explique clairement l'adsorption de xanthate amylique (KAX) sur la surface minérale de la galène.

Le mécanisme général d'adsorption de xanthate KAX sur les sulfures est déjà présenté sur la figure 24, de ce chapitre.

IV.3.2.4.2 Etude par potentiométrie de l'activation de PbS

La figure 46 représente la variation du potentiel de la pulpe (Eau-PbS) activée avec $\text{CuSO}_4 10^{-4}\text{M}$ à pH 9,5 en fonction du temps d'agitation.

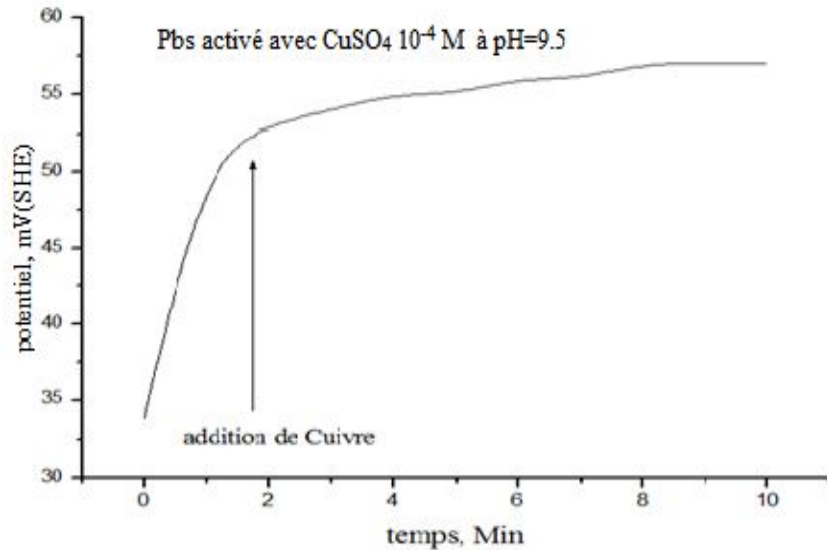
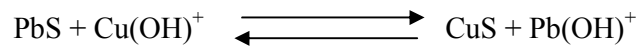


Figure 46 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par $\text{CuSO}_4 10^{-4}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation

Après 30 minutes d'agitation, on remarque que le potentiel de la galène augmente avec l'addition du cuivre jusqu'à un plateau d'une valeur de +55mV.

Une nouvelle phase produisant probablement de CuS a été attribuée par des valeurs positives des potentiels. Une adsorption donc du $\text{Cu}(\text{OH})^+$ sur la surface de la galène (PbS) et transformation ce dernier au CuS est décrite selon la réaction suivante :



IV.3.2.4.3 Etude par potentiométrie de l'adsorption de KAX sur PbS activée

Les figures (47-50) représentent les variations du potentiel de la pulpe (PbS+eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M et traitée par KAX à différentes concentrations en fonction du temps d'agitation à pH 9,5.

a- Cas de $[\text{KAX}] = 3 \times 10^{-2}\text{M}$

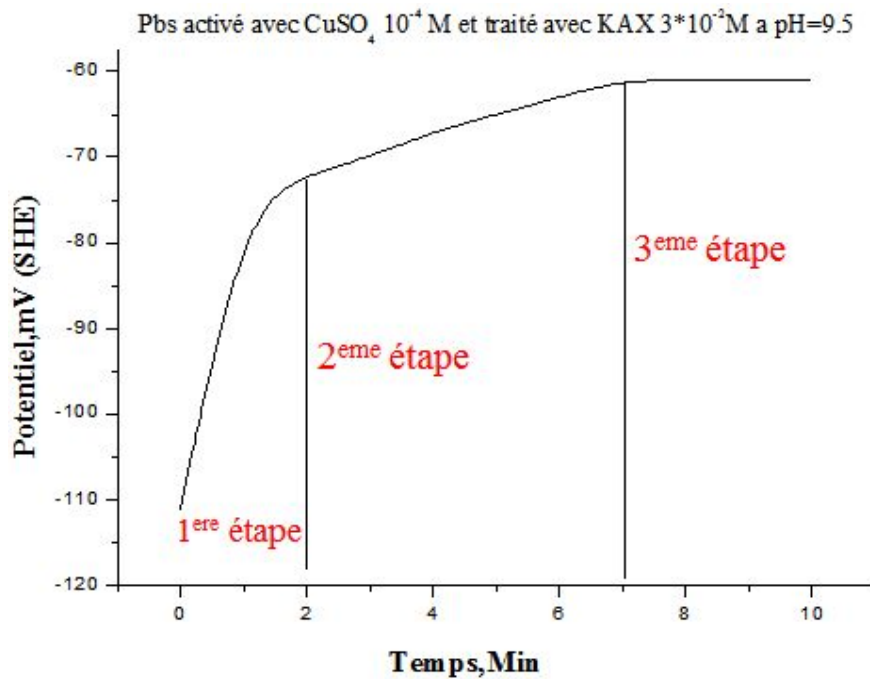


Figure 47: Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par CuSO_4 10^{-4}M et traitée avec KAX $3 \times 10^{-2}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation

b- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-3} M$

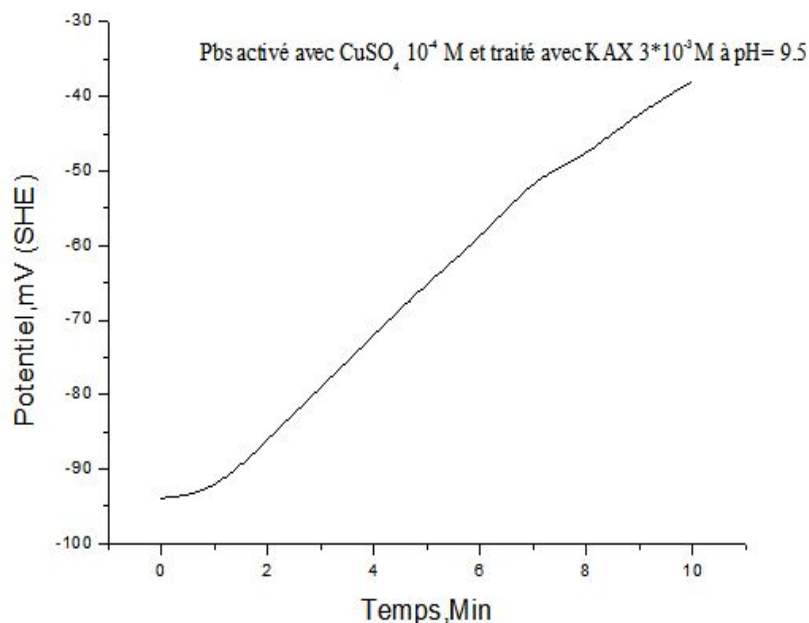


Figure 48 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par $CuSO_4 10^{-4} M$ et traitée avec $KAX 3 \times 10^{-3} M$ en fonction du temps d'agitation

C- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-4} M$

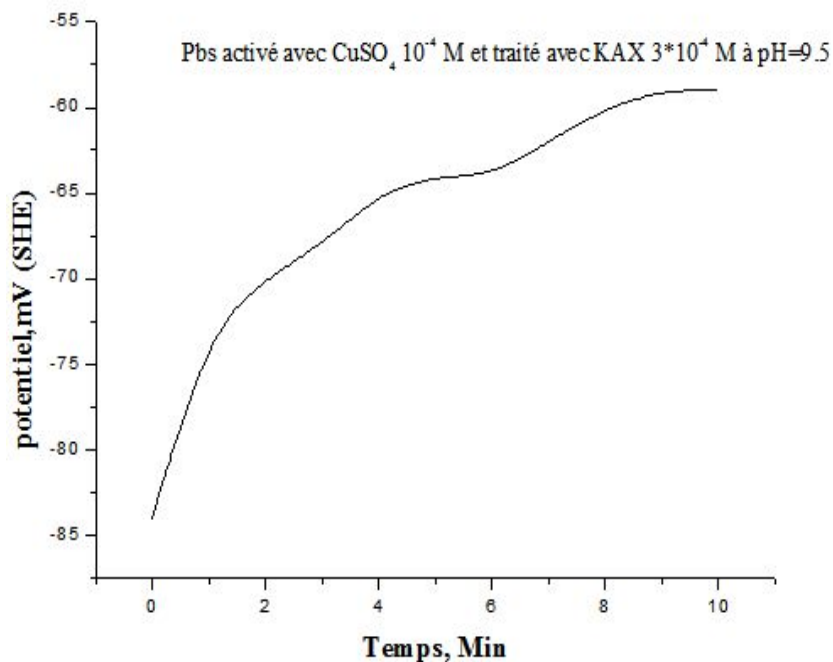


Figure 49 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par $CuSO_4 10^{-4} M$ et traitée avec $KAX 3 \times 10^{-4} M$ en fonction du temps d'agitation

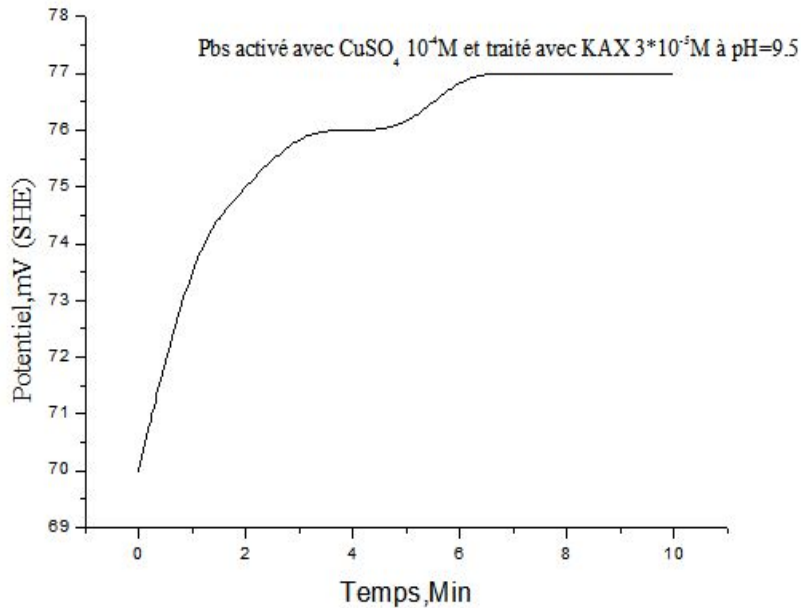
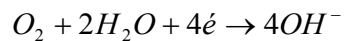
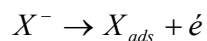
d- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-5} M$


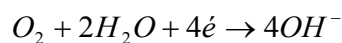
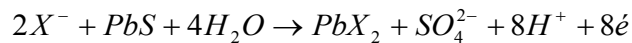
Figure 50 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée par $CuSO_4 10^{-4} M$ et traitée avec $KAX 3 \times 10^{-5} M$ en fonction du temps d'agitation

Sur les figures 47-50 et après 10 minutes d'agitation, l'addition de KAX est en faveur de l'augmentation du potentiel de la pulpe, ce phénomène favorise l'adsorption de KAX sur la surface minérale de la galène, qui s'explique par les trois étapes d'adsorption suivantes :

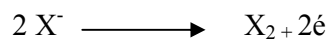
- Première étape [0min – 2min] : adsorption de xanthate (Adsorption chimique).



- Deuxième étape [2min- 7min] : adsorption de xanthate sur la surface minérale de la galène.



- Troisième étape [7min-10min] : avec un excès de xanthate la formation de dixanthogène X_2 est prédominante selon la réaction d'oxydation.



IV.3.3 Etude de l'adsorption de potassium isoamyl xanthate (KIAX) sur PbS

L'étude de l'adsorption de xanthate KIAX sur la surface minérale de la galène (PbS), traitée sans activation et avec activation par le sulfate de cuivre a été réalisée par la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge et par potentiométrie.

IV.3.3.1 Etude par la microscopie électronique à balayage de l'adsorption de KIAX sur PbS non activée

La figure 51, représente la microphotographie prise par MEB de la galène non activée et traitée par KIAX de concentration 3×10^{-3} M. Après 30 minutes d'agitation, on observe des tâches blanches d'aspect colloïdales de xanthate isoamylique de plomb (Pb-IAX).

Comme dans la cas de KAX, l'hydroxyde de plomb ($\text{Pb}(\text{OH})_2$ composé hydrophile), peut être d'abord physiquement adsorbé ou précipité sur la surface de la galène. La présence de cet hydroxyde favorise la faible adsorption de KIAX sur la surface minérale de la galène non activée.

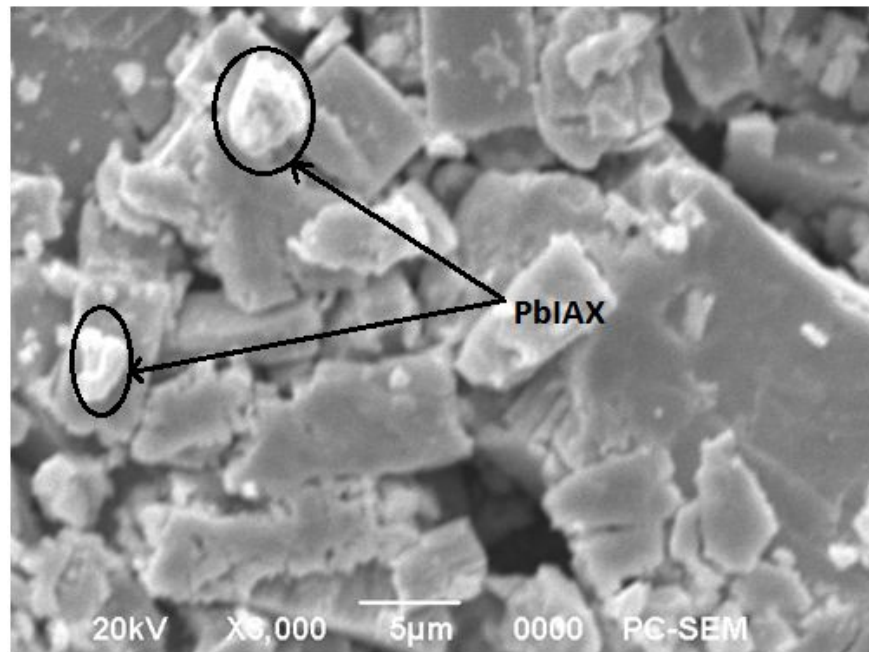


Figure 51: Microphotographie prise par MEB (X3000) de la galène non activée et traitée par KIAX 3×10^{-3} M à pH 9,12

IV.3.3.2 Etude par la microscopie infrarouge de l'adsorption de l'adsorption de KIAX sur PbS non activée

La figure 52 représente le spectre infrarouge de la galène non activée et traitée par (KIAX) de concentration 3×10^{-3} M à pH 9,12. Après 30 minutes d'agitation, on observe une faible bande d'absorption à 1123.08 cm^{-1} d'iso amyl xanthate de plomb (Pb-IAX).

En absence de l'activant, la faible bande à $1123,08 \text{ cm}^{-1}$ s'explique par la solubilité relativement faible dans l'eau de xanthate isoamylique de plomb.

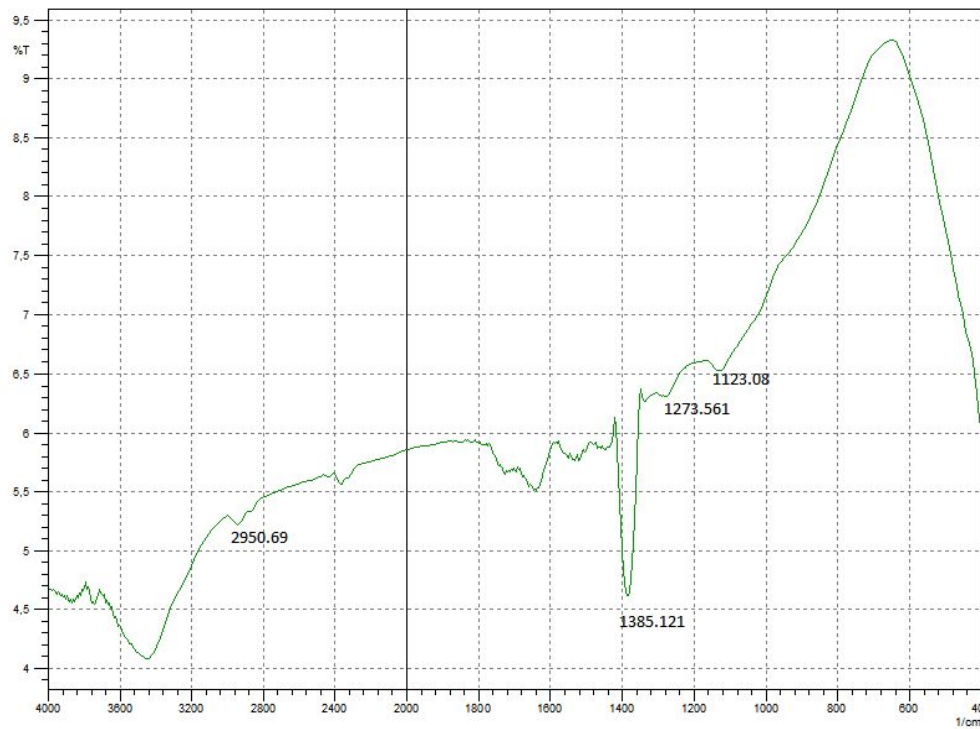


Figure 52: Spectre FTIR de la galène non activée et traitée par KIAX 3×10^{-3} M à pH 9,12

IV.3.3.3 Etude par la microscopie électronique à balayage de l'adsorption de KIAX sur PbS activée

La figure 53 représente la microscopie électronique à balayage de la galène activée par le sulfate du cuivre 10^{-4} M et traité par (KIAX) de concentration 3×10^{-3} M à pH 9,12. Après 30 minutes d'agitation on observe en présence de l'activant l'apparition de plusieurs taches blanches d'aspect colloïdales de xanthate isoamylique de plomb (Pb-IAX) et de dixanthogène (X_2) sur la surface minérale de la galène. On constate que le nombre de taches blanches augmentent, ceci est probablement due à une bonne adsorption de KIAX en présence de l'activant sur la surface minérale de la galène.

Il a été signalé dans la bibliographie l'activation de la galène par le sulfate de cuivre 10^{-4} M est un facteur essentiel pour la flottation des sulfures [90].

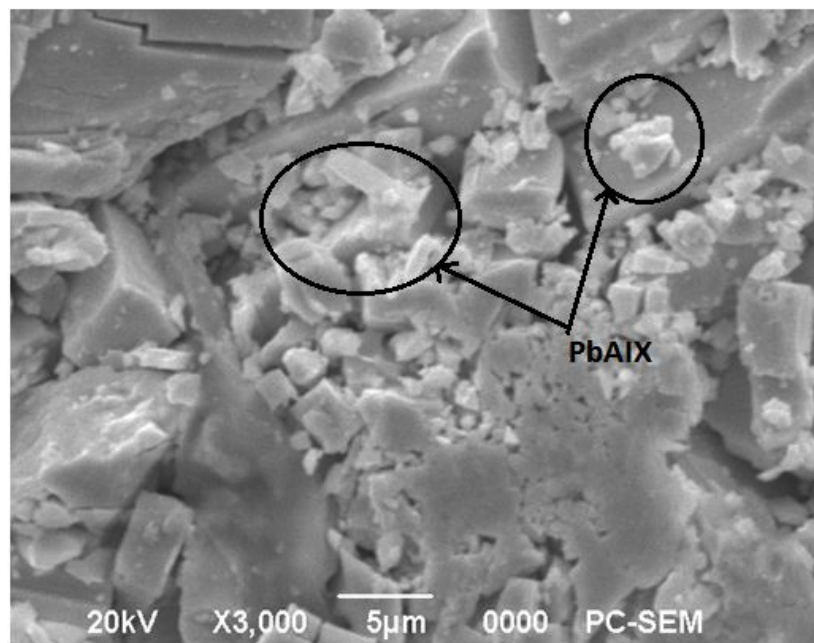


Figure 53: Microphotographie prise par MEB (X3000) de la galène activée et traitée par KIAX 3×10^{-3} M à pH 9,12

IV.3.3.4 Etude par la spectroscopie infrarouge l'adsorption de KIAX sur PbS activée

La figure 54 représente le spectre infrarouge de la galène activée et traitée par KIAX de concentration 3×10^{-3} M à pH 9,12.

Après 30 minutes d'agitation, on observe sur la figure 54 l'apparition d'une bande d'absorption à 1123.08 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison (Pb-IAX) et d'une bande d'absorption à 1273.56 cm^{-1} attribuée à dixanthogène X_2 , ce qui en faveur d'une bonne adsorption de KIAX sur la surface minérale de la galène activée.

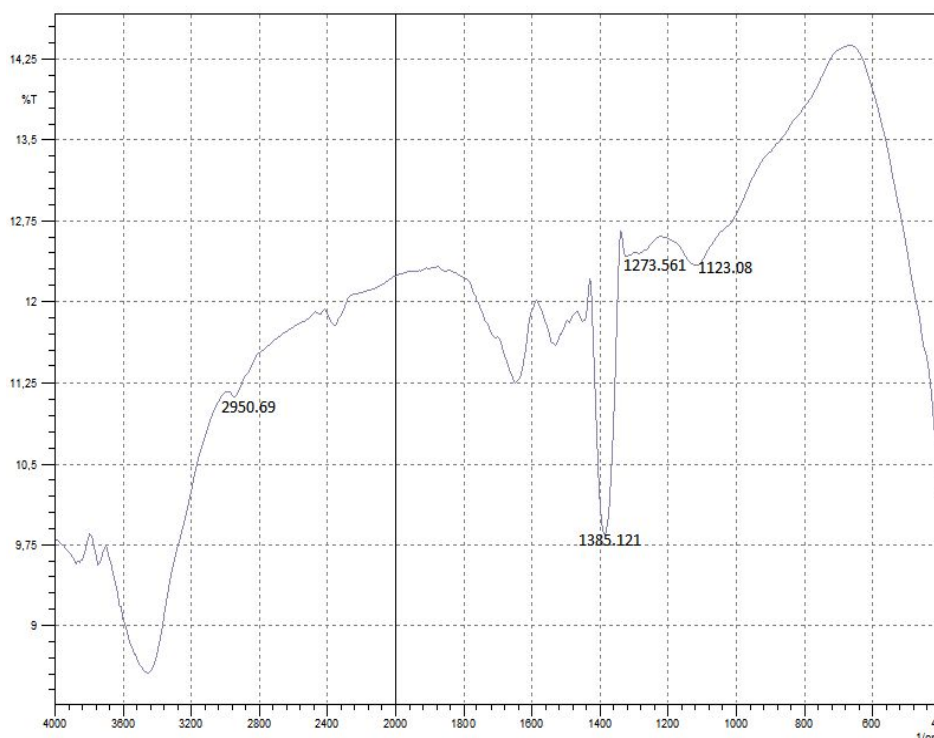


Figure 54: Spectre FTIR de la galène activée et traitée par KIAX 3×10^{-3} M à pH 9,12

IV.3.3.5 Etude par potentiométrie de l'activation de PbS

La figure 55, représente la variation du potentiel de la pulpe (Eau-PbS) activée avec CuSO_4 10^{-4}M à pH 9,12 en fonction du temps d'agitation.

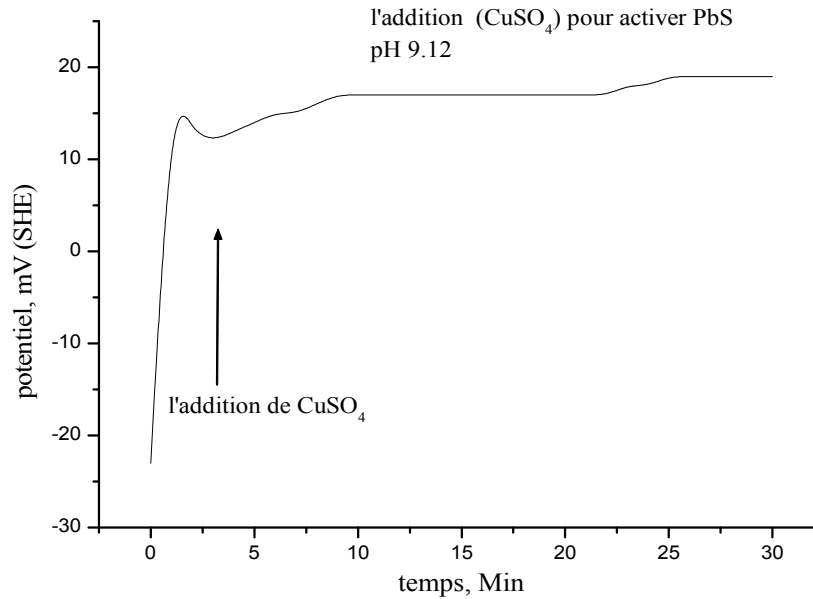
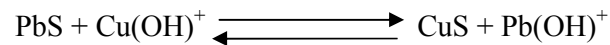


Figure 55 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M en fonction du temps d'agitation à pH 9,12

Après 30 minutes d'agitation, on remarque que le potentiel de la galène augmente avec l'addition du cuivre jusqu'à un plateau d'une valeur de +19mV.

Une nouvelle phase produisant probablement de CuS a été attribuée par des valeurs positives des potentiels. Une adsorption donc du $\text{Cu}(\text{OH})^+$ sur la surface de la galène (PbS) et la transformation ce dernier au CuS est décrite selon la réaction suivante :



IV.3.3.6 Etude par potentiométrie de l'adsorption de KAX sur ZnS activée

La figure 56, représente la variation du potentiel de la pulpe (PbS+eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M et traitée par KIAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation à pH 9,12.

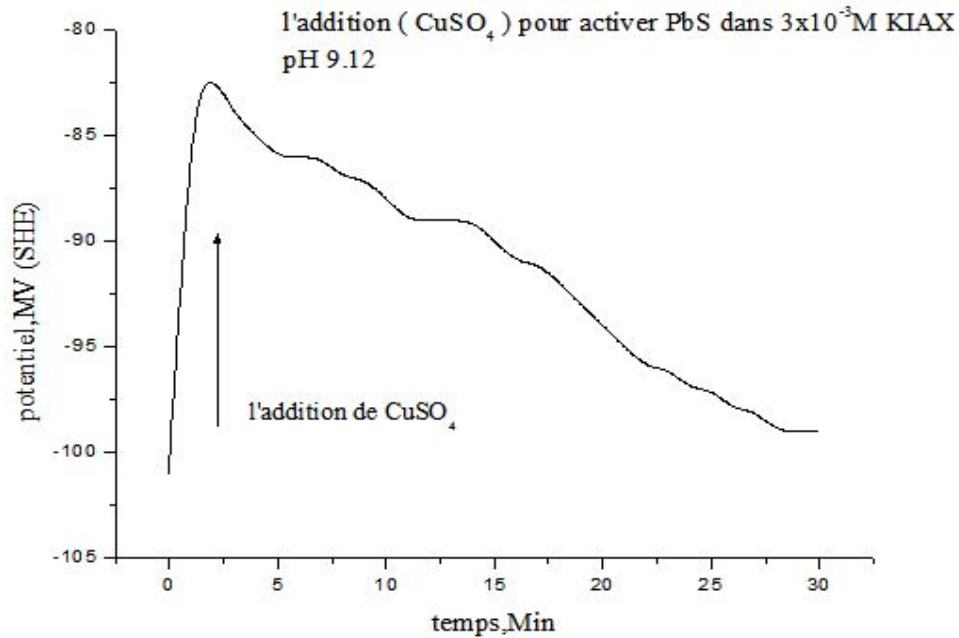


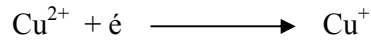
Figure 56 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS+eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M et traitée avec KIAX $3 \times 10^{-3}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation à pH 9.12

On remarque que l'ajout de KIAX est en faveur de l'augmentation du potentiel de la pulpe de jusqu'à une valeur de -82mV.

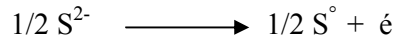
Comparé avec le xanthate KAX carbonée non ramifiée l'utilisation d'un collecteur avec une longue chaîne carbonée est ramifiée comme le KIAX augmente l'hydrophobicité et favorise l'adsorption de xanthate KIAX sur la surface minérale de la galène (PbS).

CHAPITRE V
ETUDE DE L'EFFET DE LA PYRIDINE SUR
L'ADSORPTION DE XANTHATE KAX

Le but de l'addition de la pyridine dans le phénomène de l'adsorption de xanthate KAX sur la galène a pour but d'éliminer quelques hydroxydes comme le $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et le $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (composés hydrophiles). 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 Cu^{2+} en Cu^+ selon les réactions suivantes [91] :



En conséquence une oxydation des ions (S^{2-}) en soufre élémentaire (S^0)



V.1 Partie Expérimentale

V.1.1 Techniques et appareillages utilisés

Les mêmes techniques et appareillages que ceux cités dans le chapitre III ont été utilisés.

V.1.2 Protocole de traitement de la roche

Dans cette partie expérimentale, on a utilisé la même roche du minerai de la galène de gisement de Chaabet el Hamra de la région de Ain Azel, Wilaya de Sétif, Algérie.

La roche de la galène doit passer par les deux étapes, citées précédemment dans le chapitre 4 page 66.

V.1.3 Protocole de l'adsorption de KAX sur la galène

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fines de la galène avec 100ml de l'eau distillé.
- Addition des gouttes de $\text{NaOH } 10^{-1}\text{M}$ pour ajuster le pH à 9,5.
- On ajoute 50ml de sulfate de cuivre 10^{-4}M , pour activer la surface minérale de la galène.
- On ajoute 50ml de la pyridine 10^{-3}M , pour éliminer les hydroxydes.
- On ajoute 50ml de potassium amyl xanthate au mélange.
- Agitation pendant 10 min.
- Filtration et séchage à l'air libre.

L'étude qualitative de l'adsorption de xanthate amylique de potassium sur la surface minérale de la galène a nécessité la préparation des solutions de collecteur KAX à des concentrations différentes (3×10^{-2} , 3×10^{-3} , 3×10^{-4} et 3×10^{-5} M).

V.2 Discussion des résultats

V.2.1 Etude de l'adsorption de xanthate KAX sur PbS

L'étude qualitative de l'effet de la pyridine sur l'adsorption de xanthate KAX sur la surface minérale de la galène (PbS) activée par le sulfate du cuivre a été réalisée par la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge et par potentiométrie.

V.2.1.1 Etude par la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge de l'effet de la pyridine sur l'adsorption de (KAX) sur la galène

Les images MEB et les spectres infrarouges de la galène traitée dans les mêmes conditions du pH à différentes concentration de KAX sont représentées par les figures 57-64.

a- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-2} M$

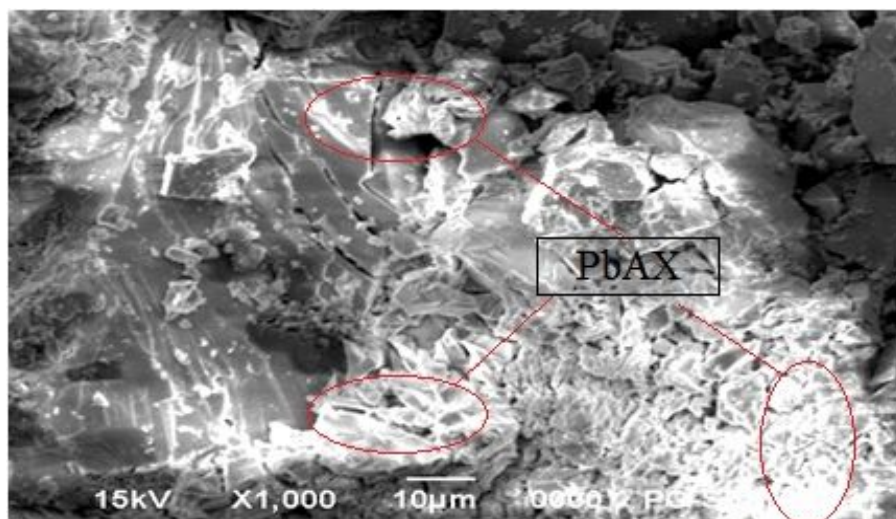


Figure 57 : Microphotographie prise par MEB(X1000) de la galène activée avec $CuSO_4 10^{-4} M$ en présence de la pyridine $10^{-3} M$ et traitée avec $KAX 3 \times 10^{-2} M$

Tableau 16 : Eléments de la composition chimique de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-2} M$ en présence de la pyridine à pH 9,5

Eléments	<i>Pb</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Cu</i>
Wt (%)	80,50	10,64	5,18	3,43	0,26

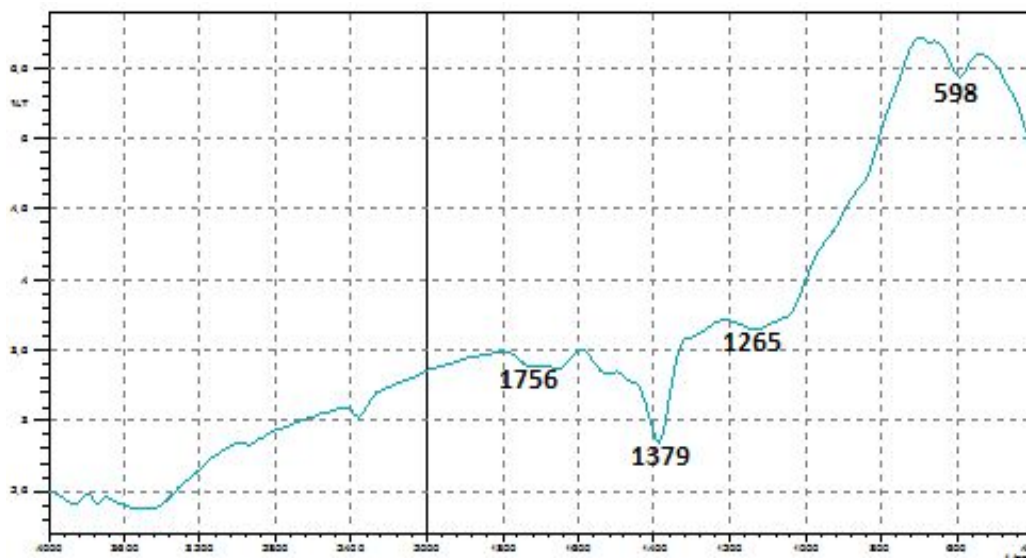


Figure 58 : Spectre FTIR de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-2} M$ en présence de la pyridine

b- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-3} M$

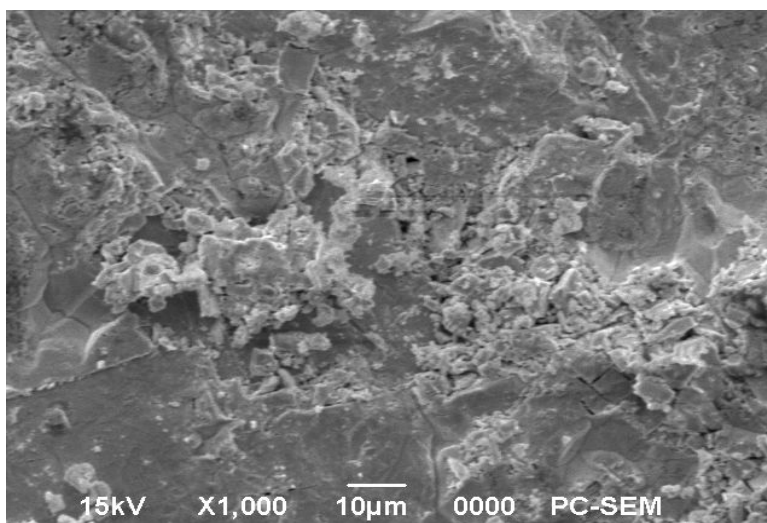


Figure 59 : Microphotographie prise par MEB(X1000) de la galène activée avec $CuSO_4 10^{-4} M$ en présence de la pyridine $10^{-3} M$ et traitée avec $KAX 3 \times 10^{-3} M$

Tableau 17: Eléments de la composition chimique de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-3} M$ en présence de la pyridine à pH 9,5

Eléments	<i>Pb</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Cu</i>
W _t (%)	75,36	17,54	4,79	1,85	0,46

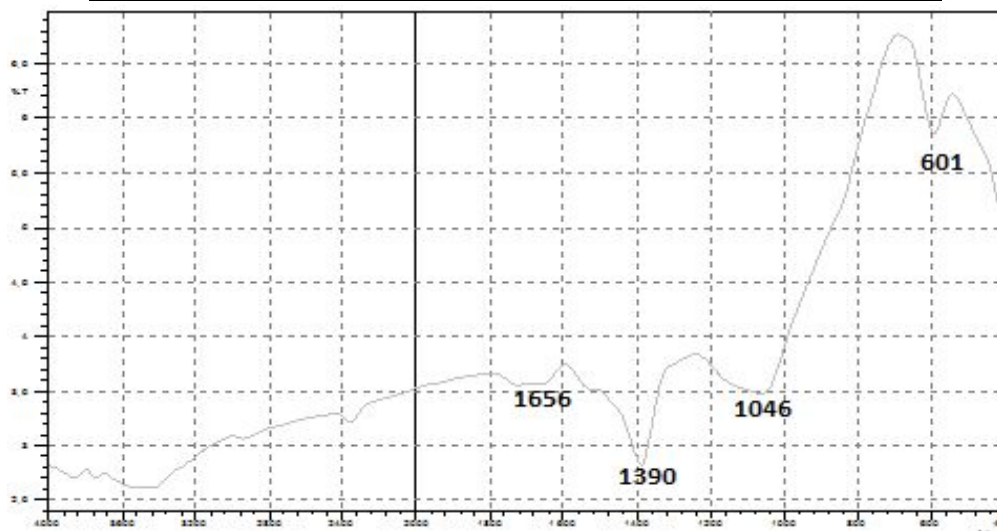


Figure 60 : Spectre FTIR de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-3} M$ en présence de la pyridine

C- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-4} M$

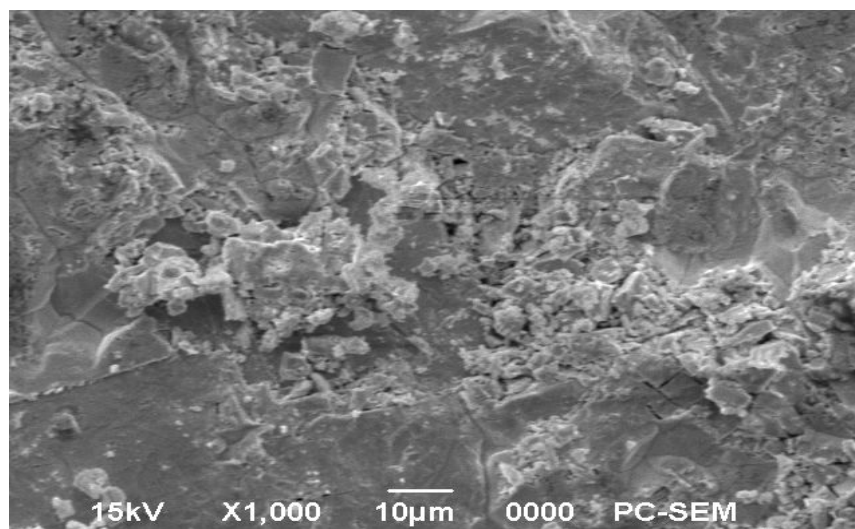


Figure 61 : Microphotographie prise par MEB(X1000) de la galène activée avec $CuSO_4 10^{-4} M$ en présence de la pyridine $10^{-3} M$ et traitée avec $KAX 3 \times 10^{-4} M$

Tableau 18 : Eléments de la composition chimique de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-4} M$ en présence de la pyridine à pH 9,5

Eléments	<i>Pb</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Cu</i>
W _t (%)	83,02	11,39	2,15	3,03	0,41



Figure 62 : Spectre FTIR de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-4} M$ en présence de la pyridine

d- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-5} M$

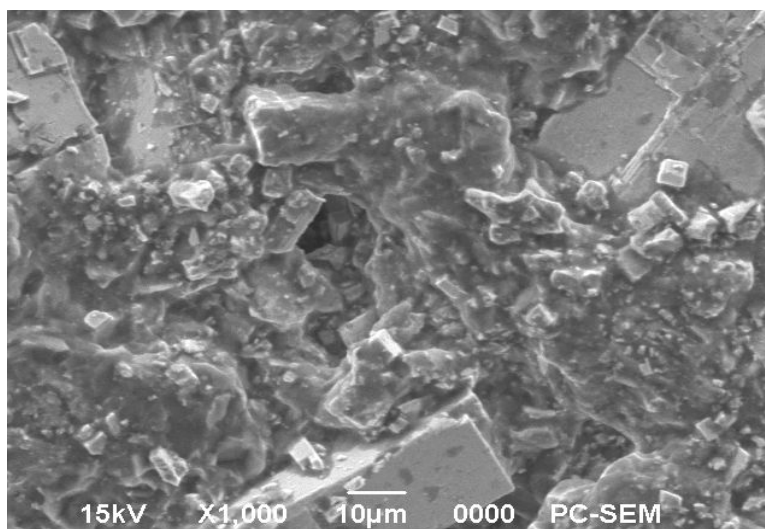


Figure 63 : Microphotographie prise par MEB(X1000) de la galène activée avec $CuSO_4 10^{-4} M$ en présence de la pyridine $10^{-3} M$ et traitée avec $KAX 3 \times 10^{-5} M$

Tableau 19 : Eléments de la composition chimique de la galène traitée par $KAX 3 \times 10^{-5} M$ en présence de la pyridine à pH 9,5

Eléments	<i>Pb</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Cu</i>
(W_t)%	84,50	10,02	2,07	3,11	0,30

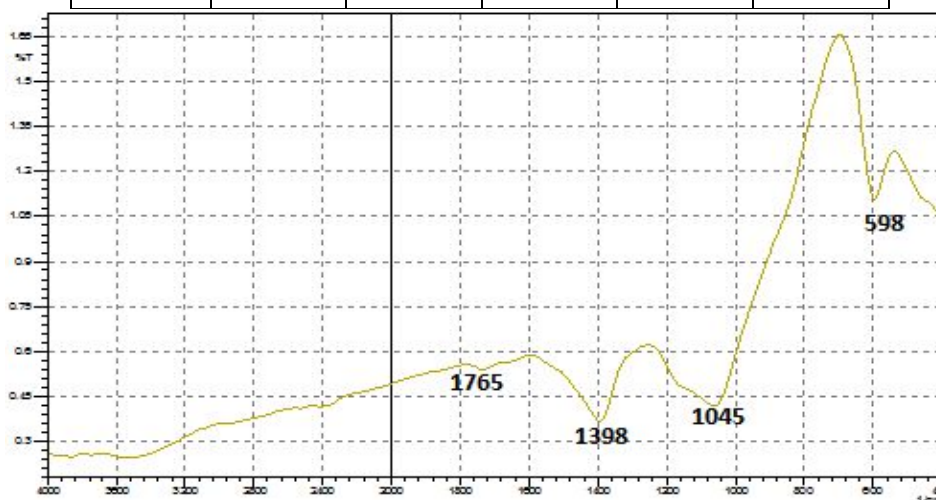


Figure 64 : Spectre FTIR de la galène traité par $KAX 3 \times 10^{-5} M$ en présence de la pyridine

Les figures 57, 59,61 et 63 représentent les observations par MEB de la galène activée par CuSO_4 10^{-4} M en présence de la pyridine à pH 9,5 et traitée par KAX à différentes concentrations.

Après 10 minutes d'agitation et en présence de la pyridine, on observe clairement sur le MEB (figure 57) de la galène activée par CuSO_4 10^{-4} M à pH 9,5 et traitée par (KAX) de concentration 3×10^{-2} M, plusieurs tâches blanches d'aspect colloïdales de xanthate amylique de plomb (Pb-AX), ainsi que de dixanthogène X_2 .

On remarque que les taches blanches de xanthate amylique de plomb (Pb-AX) diminuent progressivement en fonction de la diminution de concentration de KAX.

On représente sur les figures 58, 60,62 et 64 les spectres infrarouges de la galène en présence de la pyridine, après traitement par le xanthate KAX à différentes concentrations en milieu basique pH 9,5.

L'apparition de la bande à 1265 cm^{-1} caractéristique du dixanthogène X_2 , explique clairement l'adsorption de xanthate KAX sur la surface minérale de la galène.

Le mécanisme général d'adsorption de xanthate KAX sur les sulfures est déjà présenté sur la figure 24, dans le chapitre 4.

L'addition de la pyridine à pour conséquence dans la réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ et l'oxydation des ions S^{2-} en soufre élémentaire S^0 . Ce dernier engendre la formation de la phase hydrophobe qui favorise une adsorption de KAX sur la surface minérale de la galène.

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature, lors de l'étude de l'effet de l'EDTA sur la flottation des sulfures [91].

V.2.1.2 Etude par potentiométrie de l'effet de la Pyridine sur l'adsorption de potassium amyle xanthate (KAX) sur la galène

Les figures 65-68, représentent les variations du potentiel de la pulpe (PbS+eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M , en présence de la pyridine et traitée par KAX à différentes concentrations en fonction du temps d'agitation à pH 9,5.

a- Cas de $[\text{KAX}] = 3 \times 10^{-2}\text{M}$.

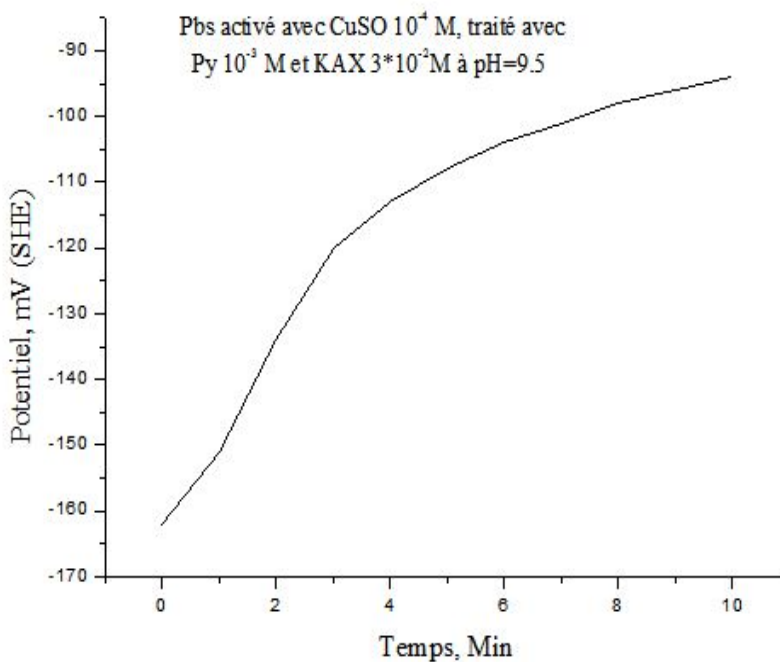


Figure 65 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec CuSO_4 10^{-4}M en présence de la pyridine 10^{-3}M à pH 9,5 et traitée avec KAX $3 \times 10^{-2}\text{M}$ en fonction du temps d'agitation

b- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-3} M$.

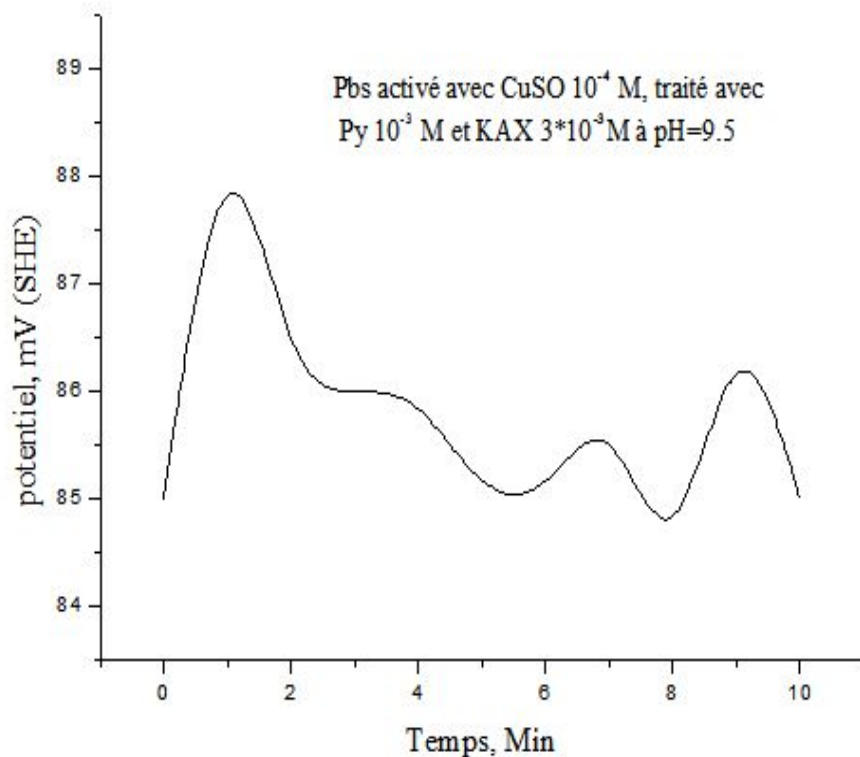


Figure 66 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec $CuSO_4 10^{-4} M$ en présence de la pyridine $10^{-3} M$ à $pH 9,5$ et traitée avec $KAX 3 \times 10^{-3} M$ en fonction du temps d'agitation

C- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-4} M$.

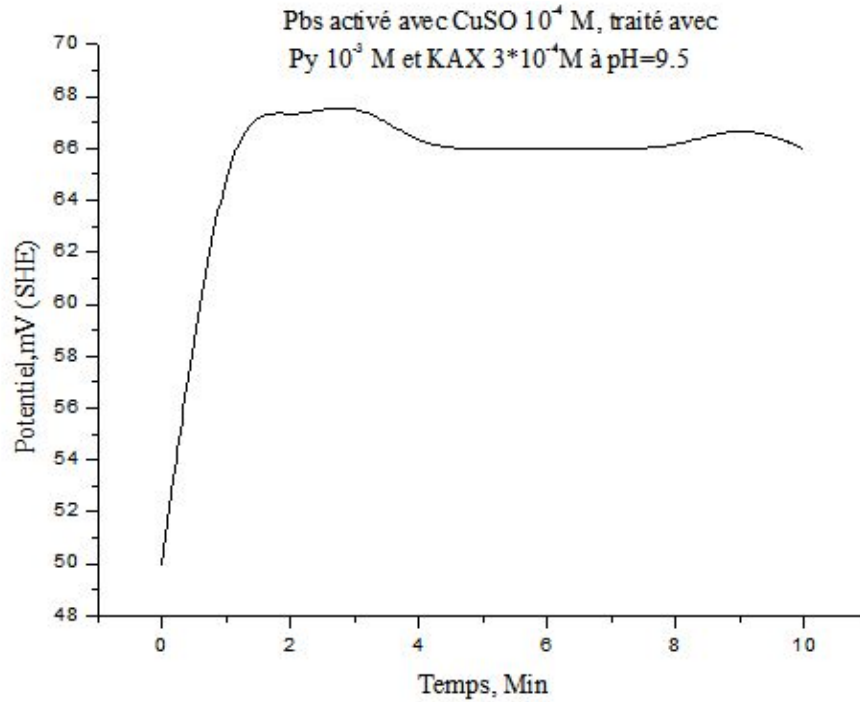


Figure 67 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec $CuSO_4 10^{-4} M$ en présence de la pyridine $10^{-3} M$ à pH 9,5 et traitée avec KAX $3 \times 10^{-4} M$ en fonction du temps d'agitation

d- Cas de $[KAX]=3 \times 10^{-5} M$.

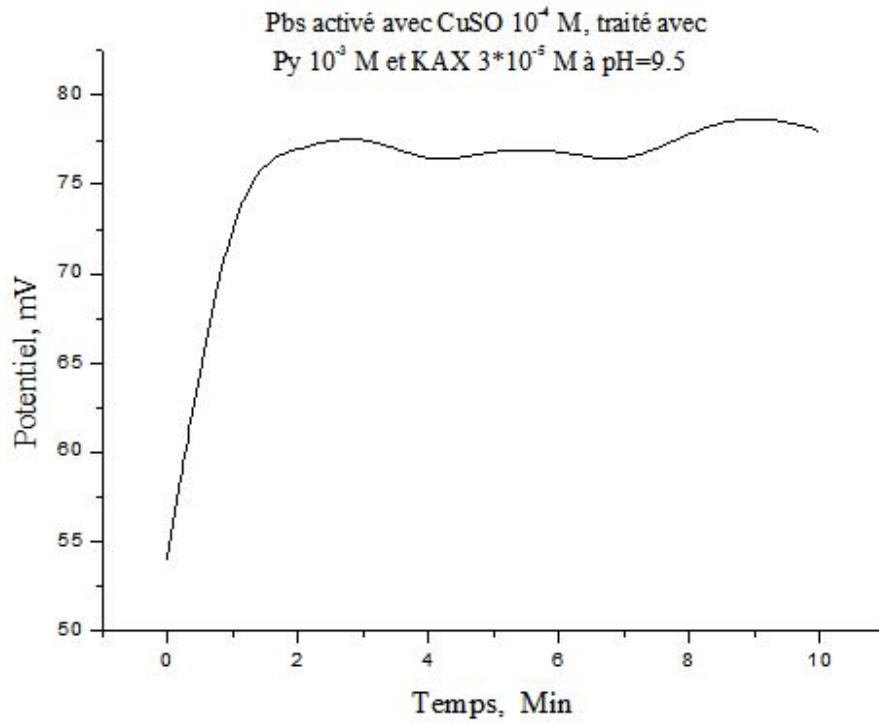


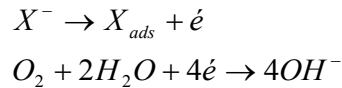
Figure 68 : Variation du potentiel de la pulpe (PbS-eau) activée avec $CuSO_4 10^{-4} M$ en présence de la pyridine $10^{-3} M$ à pH 9,5 et traitée avec le KAX $3 \times 10^{-5} M$ en fonction du temps d'agitation

L'addition de xanthate KAX favorise l'augmentation du potentiel de la pulpe en fonction de temps d'agitation.

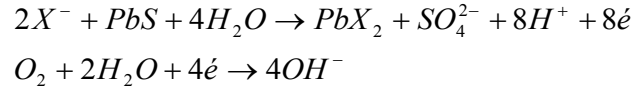
Après 10 minutes d'agitation et en présence de la pyridine, l'addition de KAX est en faveur de l'augmentation du potentiel de la pulpe.

Ce phénomène favorise l'adsorption de KAX sur la surface minérale de la galène, qui s'explique par les trois étapes d'adsorption suivantes :

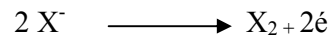
- Première étape [0min – 3min] : adsorption de xanthate (Adsorption chimique).



- Deuxième étape [3min- 7min] : adsorption de xanthate sur la surface minérale de la galène.



- Troisième étape [7min-10min] : avec un excès de xanthate la formation de dixanthogène X_2 est prédominante selon la réaction d'oxydation.



On peut conclure que l'addition de la pyridine, augmente l'efficacité de l'adsorption de xanthate KAX sur la surface minérale de la galène et minimise quantitativement la consommation du collecteur de flottation xanthate KAX [91].

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans cette étude, une recherche bibliographique est effectuée afin d'éclaircir les différentes notions et termes identifiant les procédés de flottation des sulfures.

Les résultats de calculs des paramètres influençant la flottation des sulfures sont résumés comme suit :

- pour la galène (PbS): $\theta=40^\circ$; $D_m=0.3705\text{mm}$.
- pour la blende (ZnS): $\theta=40^\circ$; $D_m=0.4443\text{mm}$.
- pour la pyrite (FeS_2): $\theta=40^\circ$; $D_m=0.4132\text{mm}$.
- L'ordre croissant du diamètre des particules flottables est le suivant :

$$D_{m(\text{ZnS})} > D_{m(\text{FeS}_2)} > D_{m(\text{PbS})}$$

Ce travail nous a permis de réaliser la synthèse organique de deux collecteurs de types anioniques, le potassium amyl xanthate KAX et le potassium isoamyl xanthate KIAX.

La détermination qualitative de l'adsorption des collecteurs de flottation KAX et KIAX sur les surfaces minérales de la galène et la sphalérite par spectroscopie IR et la microscopie électronique à balayage MEB, a permis de donner une information directe sur l'adsorption.

L'étude comparative des spectres FTIR, les images MEB et le contrôle du potentiel de la sphalérite activée avec CuSO_4 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ avant et après le traitement par KAX, a donnée les résultats suivants:

- L'activation de la sphalérite par le sulfate du cuivre et le nitrate du cuivre est un facteur essentiel pour la flottation des sulfures.
- Le collecteur KAX s'adsorbe sur la surface de la sphalérite de concentration optimale de 3×10^{-3} M. L'apparition d'une bande d'absorption à 1033cm^{-1} et d'une bande à 1103cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison (Zn-AX) est en faveur de l'adsorption de KAX sur la surface minérale de la sphalérite.
- Le potentiel de la sphalérite augmente avec l'addition du cuivre jusqu'à un plateau d'une valeur +22mV pour CuSO_4 et de +42mV pour $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

L'étude comparative des spectres FTIR, les images MEB et le contrôle du potentiel de la galène activée par CuSO_4 avant et après le traitement par KAX à différents concentrations a donné lieu à ces résultats :

- L'activation de la galène par le sulfate de cuivre 10^{-4}M , favorise l'adsorption de KAX
- Le xanthate KAX s'adsorbe sur la surface minérale de la galène de concentration optimale de $3 \times 10^{-2}\text{M}$.
- L'augmentation du potentiel de la pulpe jusqu'à une valeur $+57\text{mV}$ favorise l'adsorption de KAX sur la surface minérale de la galène.

L'addition de la pyridine de concentration 10^{-3}M , augmente l'efficacité de l'adsorption de xanthate KAX sur la surface minérale de la galène tout en minimisant sa consommation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.Kouachi., Étude et Simulation par Modèles Mathématiques des Étapes Élémentaires lors du Contact Particule – Bulle en Flottation, Thèse Doctorat en Science, Université el Arbi ben M'hidi, Oum Elbouaghi, Algérie, 2010.
- [2] P. Blazy., Flottation- Mécanismes et Réactifs ; Technique d'ingénieur, France, j3350, p.2-7,1966.
- [3] P. Boutin., Colonne de Flottation, Chapitre 1, Francois-Olivier, p.1, 2006
- [4] R.J. Tremblay., Colonne de Flottation, Chapitre 1, Francois-Olivier, p.1, 2006
- [5] J. Bouchard, R.D. Villar, V. Aubé, A. Desbiens, On-line bias and froth depth measurement in flotation columns: a promising tool for automatic control and real-time optimization metallurgical and materials engineering. p.1-8, 2002.
- [6] P. Blazy, Flottation Aspects pratiques, Technique de l'ingénieur, p.132, J 3360, 1966.
- [7] J.L.Salager., Surfactifs types et usages, Laboratoire de formulation, Interfaces rheologie et procédés, Los Andes, Faculté des Ingénieurs Mérida-Vénézuéla, 2002.
- [8] P. Blazy ; El Aid Jdid., Flottation- Mécanismes et Réactifs; Technique d'ingénieur, France, j22 [j3350,j3360] ,p.2-9,1966.
- [9] P. Blazy ; El Aid Jdid., Flottation- Mécanismes et Réactifs; Technique d'ingénieur, France, j22 [j3350,j3360] ,p.10-17,1966.
- [10] K. Robert., Flotation of Sulphide Minerals, Dept of Chemical Engineering, Princeton University, Princeton, p.223, NJ 09540.
- [11] M. GayKazyan., Bases physicochimique en théorie de flottation. Moscou, p.22-50,1983.
- [12] A.F. Taggart., Handbook of ore dressing, New york, p.1635, 1927.
- [13] O.S.Bogdanov., M.S.Filanowsky., Mining Teechnology, Journal Phys. Chem. (Russ.), p.244, 1940.
- [14] O.S.Bogdanov., M.S.Filanowsky., Mining Teechnology, Journal Phys. Chem. (Russ.), p.208, 1940.
- [15] N.F.Ramsey., A.P.Malozemoff., Engineering et Mining Journal, Volume 141, McCraw-Hill, 1940.
- [16] N.F.Ramsey., A.P.Malozemoff., Engineering et Mining Journal, Volume 145, McCraw-Hill, 1944.
- [17] D. Zongfu., D. Fornasiero, J. Ralston., Particle - bubble collision models – a review, Advances in Colloid and Interface Science 85, p.231-256, 2000.
- [18] B.V.Derjaguin., Effect of contact deformations on the adhesion of particles, Surface and Colloid.Science, Volume 53, p.314-326, 1975.

- [19] S.S.Dukhin., Non-equilibrium electric surface phenomena, Surface and Colloid.Science, Volume 44, p.1-134, 1993.
- [20] G. Gillies, M. Kappl, Hans-Jergen Butt Direct measurements of particle – bubble interactions Advances in Colloid and Interface Science, p. 260-268, 2005.
- [21] B.V.Deryaguin., Electro kinetic phenomena, Surface and Colloid.Science, Volume 7, p.49-272, 1974.
- [22] S.S.Dukhin., Electro kinetic phenomena, Surface and Colloid.Science, Volume 7, p.49-272, 1974.
- [23] K. Malysa, M. Krasowska, M. Krzan Influence of surface active substances on bubble motion and collision with various interfaces Advances in Colloid and Interface Science p.114–115, 2005.
- [24] J. Theodore. Heindel. F. Bloom "Exact and approximate expressions for bubble particle collision" Journal of Colloid and Interface Science. Volume. 213, p.101-111, 1999.
- [25] H. J. Schulze., Flotation as a Heterocoagulation Process: Possibilities of Calculating the Probability of Flotation, Surfactant Science Series (Coagulation and Flocculation), Volume 47: p. 321-354, 1993.
- [26] H. J. Schulze.,B. Radoev., T. Geidel., H. Stechemesser., and E. Topfer., Investigations of the Collision Process between Particles and Gas Bubbles in Flotation- A Theoretical Analysis, International Journal of Mineral Processing, Volume 27, p. 263-278.1989.
- [27] Heindel. F. Bloom "Exact and approximate expressions for bubble particle collision" Journal of Colloid and Interface Science. Volume. 213, p.101-111, 1999.
- [28] A. Nguyen Van, S. Kmet, Collision efficiency for fine mineral particles with single bubble in a countercurrent flow regime, Int. J. Min Process. Volume 35, 205 – 223, 1992.
- [29] L.Wark., The Influence of the Electric Field on the Adsorption of Neutral Molecules, Z Phys., vol. 35, p. 792. 1926.
- [30] B.Kabanov, N. Ivanishenko, Acta Physicochim. URSS 6 (1937) 701; C.A. 32 (1938) 48559.
- [31] A.N.Frumkin., The Influence of the Electric Field on the Adsorption of Neutral Molecules, Z Phys., vol. 35, p. 792. 1926.
- [32] A.N.Frumkin A. N., Electroanal. Chem. 18 (1968) 328.
- [33] T. D. Blake and J. A. Kitchener J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1972, 68, 1435-1442
- [34] A. Kitchener, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1972, 68, 1435-1442
- [35] Chi M. Phan, Anh V. Nguyen, Jan D. Miller, Geoff M. Evans and Graeme J. Jameson

Investigations of bubble-particle interactions International Journal of Mineral Processing p.239-254, 2003.

[36] H.K.Christenson., J.Phys.Chem, 92, 1655, 1988.

[37] P.M.Claesson., Science 239, 390, 1988.

[38] H.J.Schulze., New Theoretical and Experimental Investigations on Stability of Bubble article Aggregates in Flotation: A Theory on the Upper Particle Size of Floatability. Int. J. Miner. Process., Volume 4, p. 241-259. 1977

[39] Nguyen, A.V., Schulze, H.J. Colloidal Science of Flotation, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.

[40] Nguyen A. V. Schulze H. J., Ralston J., Elementary steps in particle-bubble attachment, J. Miner. Process, Volume 51, p.183-195, 1997.

[41] J.Laskowski., Thermodynamic and Kinetic Flotation criteria, New York, p.25-41, 1989.

[42] R.H.Yoon., The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particule interaction. International Journal of Mineral processing, volume 58, p.129-143, 2000.

[43] K.L.Sutherland., Kinetics of the flotation process, J. Physics, Chem, Volum 52, p.394, 1948.

[44] A.V. Nguyen., Schulze H. J., Ralston J., Elementary steps in particle-bubble attachment, J. Miner. Process, Volume 51 p. 183-195, 1997.

[45] Nguyen, A. V., Ralston, J., Schulze, H. J., 'On modeling of bubble-particle attachment probability in flotation', Int. J. Miner. Process, Volume 53, p. 225-249, 1998.

[46] C.Jordan, and Spears, Evaluation of a turbulent flow model for fine bubble and fine particle flotation. Minerals and Metallurgical Processing, 6573, May 1990.

[47] B.R.Spears, Study of shear-flocculation of silica. Minerals and Metallurgical Processing, Volume 27, p.75-94, Feb 1994.

[48] F.H. Schubert, M.C. Bischofberger , On the hydrodynamics of flotation machines, Int. J. Miner. Process., Volume 5, p.131-142.1978.

[49] M.C. Bischofberger , On the hydrodynamics of flotation machines, Int. J. Miner. Process., Volume 5, p.131-142.1978.

[50] N. Ahmed, G.J. Jameson, The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles, International Journal of Mineral Processing, Volume 14, p.195-215, 1985.

[51] G.J. Jameson, Hydrophobicity and floc density in induced-air flotation for water treatment, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 151 p.269-281, 1999.

- [52] H Schubert., On the turbulence-controlled microprocesses in flotation machines. *Int. J. Miner. Process*, Volume 56, p. 257–27, 1999.
- [53] H. Schubert., Nanobubbles, hydrophobic effect, heterocoagulation and hydrodynamics in flotation *Int. J. Miner. Process*, Volume 78, p. 11 –21, 2005.
- [54] L.J Warren., W.J. Trahar., The Flotability of veryfines particules, *International journal of mineral processing*, Volume 3, p. 103-131, 1976.
- [55] W.J. Trahar., A rational interpretation of the role of particle size in flotation, *International journal of mineral processing*, Volume 8, p. 289, 1981.
- [56] L.E Gristoveau., Carrier flotation of hematite ; *CIM Bulttetin*, Volume 78, p. 35-42, 1985.
- [57] J.A Meech, Carrier flotation of hematite ; *CIM Bulttetin*, Volume 78, p. 35-42, 1985.
- [58] L.I Maksimov., A.D. Borkin and M. F. Emelyanov, The use of column flotation machines for cleaning operations in concentrating non-ferrous ores, Paper presented at XVII, *Int. Min. Process, Congress Dresden/ FRG*, Volume 2, p. 273-281, 1991.
- [59] L.A. Otrozhdennova; A.D. Borkin ; M.F. Yemelyanov ; T.Y. Koltunova ; N.D. Malinovskaya; L.A. Nechay, A Investigation to Increase the Efficiency of Coarse and Fine Particle Flotation in Ore Processing of Non-Ferrous Metals, p. 1, 1993.
- [60] A.D Borkin., The use of column flotation machines for cleaning operations in concentrating non-ferrous ores, Paper presented at XVII, *Int. Min. Process, Congress Dresden/ FRG*, Volume 2, p. 273-281, 1991.
- [61] T.P Meloy., The treatment of fines particles during flotation, Volume 50, p. 247, 1976.
- [62] Glembotski V.I., Flottation, p.101-110, Mouscou, "NEDRA",1973.
- [63] W.J Trahar., L.J. Warren., The flotability of verv fine particules – a review. *International Journal of Mineral Processing*. No. 3. p.103-131, 1976.
- [64] L.W. Wark., the influence of colioids in flotation. *Principales of flottation*. Australasian Instinite of Mining and Metallurgy. p.188-302,1938.
- [65] L.W. Wark., the influence of colioids in flotation. *Principales of flottation*. Australasian Instinite of Mining and Metallurgy. p.303-305, 1938.
- [66] A.C. Dorenfeld., Slime coating : how to exdain and control them *Engineering and Mining jornal*. Volume. 154, No. 5. p. 87-91, 1953.
- [67] G.I. Jamson., Physical asfect of fine particule flotation. *Symposium jones N.H. Austr. Inst. Min. Met. Symposium serie No. 40*, p. 215-232, 1984.
- [68] S.K. Nicol., Some recent advences in coal flotation research. *Symposium jones N.H. Austr. Inst. Min. Met. Symposium series No. 40*. p.273-283.1984.

- [69] R.R. Kiirmpel., Technolom trends in froth flotation chemistry. Mining engineering, p. 933-942, 1999.
- [70] V.A. Glembotski., V.L Klassen, The effect of mineral m article size on flotation , p.225-239, 1963.
- [71] Z. Dai. D. Fornasiero, and J. Ralston., Particle – Bubble Attachment in mineral Flotation` Journal of Colloid and Interface Science, Volume. 217, p. 70-76, 999.
- [72] B. Shahbazi, S.M. Rezai, J. Koleini, The effect of hydrodynamic parameters on probability of bubble–particle collision and attachment Minerals Engineering, Volume 22, p. 57–63, 2009.
- [73] A. Jowet., Formation and disruption of particule bubble Sggregates in flotation. Fine particules processing. Ed. P. Somasundaran. American Institute of Mining, Metallurgical and petrolium ingineers. p.721-751. 1980.
- [74] P.N. Holtham., T.W. Cheng., Study of propability of detachment of particles from bubbles in flotation. Trans. Inst Min. Met, p.147-153, 1999.
- [75] C.Hubert, R. Schimann, Force and energy measurement of bubble-particle detachment Masters of Sciences In Mining and Minerals Engineering, Blacksburg, Virginia, 2004.
- [76] Documents et rapports d'activité Mitteleuropa, Peripole, 94126 Fontenay sous Bois Cedex, p118, 1990.
- [77] K. Neeraj. Mendiratta, Kinetic., Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption ;Blacksburg, Virginia , p.25-28, May 2000.
- [78] L.Y. Choubov., S.I. Ivankov., Réactifs de flottation dans les procédés d'enrichissement des minerais, Tom 1, p.79-91, Moscou "NEDRA", 1990.
- [79] L.Y. Choubov., S.I Ivankov., Réactifs de flottation dans les procédés d'enrichissement des minerais, Tom 2, p.180-231., Moscou "NEDRA", 1990.
- [80] V.I. Glembotski., Flottation des Sulfures, Tom 1, p.101-110, Mouscou, "NEDRA", 1973.
- [81] V.I. Glembotski., Flottation des Sulfures, Tom 2, p.51-67, Mouscou, "NEDRA", 1973.
- [82] A.D. RaXtchev., Nouvelles méthodes physico-chimiques d'étude des minéraux, p.220-221, Moscou."NEDRA", 1989.
- [83] Full public report, Sodium Ethyl Xanthate. Priority exiting chemical N°5. Australian government publishing service .Canberra, p.1-8, May 1995.
- [84] Full public report, Sodium Ethyl Xanthate. Priority exiting chemical N°5. Australian government publishing service .Canberra, p.9-16, May 1995.

- [85] N.S. Labidi, Elaboration d'un nouveau schéma technologique pour le recyclage des déchets de phosphates de djebel onk (TEBESSA), Thèse de Magister, Université el Arbi ben M'hidi, Oum Elbouaghi, Algérie, 2004.
- [86] S.Z. Zard., Radicals in Organic Synthesis, Xanthates and Related Derivatives as Radical Precursors. Renaud, P. ; Sibi, M. ; eds. ; Wiley-VCH, Volume 1, p. 90-108, 2001.
- [87] E.P. Adamov., Evaluation Technologique des ressources Minérales, Méthodes de Recherches, Moscou, p.76-84, 1990.
- [88] V.M. Avdokhin., Oxydation des minéraux Sulfurés dans les procédés d'enrichissement, p. 123-131;161-167, Moscou, Nedra,1989.
- [89] I.I. Plousnina., Spectres Infrarouges des Minéraux, Moscou, p.175, 1977.
- [90] 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.
- [91] R.C. Smart., Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation. Scanning Microscopy, Volume 12, N°4, p.553-583., 1998.
- [92] J. Leppinen., K. Laajalehto.,I. Kartio., And E. Souninen, FTIR and XPS Studies of Surface Chemistry of Pyrite in Flotation", Int. Miner. Process. Congr. XIXth Soc. Min. Metal. Explor., Littleston, Vol. 3, p. 35-38, 1995.