

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 LMD en : Génie des Procédés**  
**Option : Génie Chimique**

**Etude de l'effet de l'Ethyl Di-amine Tetra Acitique  
(EDTA) sur l'adsorption de xanthate KEX sur  
les sulfures.**

Présentée par :  
**SALMI Lazhar**

**Soutenue publiquement le : 21 Janvier 2021**

**devant un jury composé de :**

<b>Mr . BARKAT Djamel</b>	<b>Pr</b>	<b>Président</b>	<b>Univ . Biskra</b>
<b>Mr . NEDJAR Zohir</b>	<b>Pr</b>	<b>Directeur de thèse</b>	<b>Univ . Khenchela</b>
<b>Mr . MADANI Hakim</b>	<b>Pr</b>	<b>Examineur</b>	<b>Univ . Batna</b>
<b>Mr . BENTEMAM Hachemi</b>	<b>Pr</b>	<b>Examineur</b>	<b>Univ . Biskra</b>
<b>Mr . MERZOUGUI Abd ElKarim</b>	<b>Pr</b>	<b>Examineur</b>	<b>Univ . Biskra</b>

## Remerciement

Tout d'abord je remercie Allah pour tout ce qu'il m'a procuré dans tout ce que j'ai entrepris dans ma vie.

En premier lieu je désire rendre hommage à mon encadreur Dr. Nedjar Zohir dont la patience m'a aider à poursuivre et pour ces conseils.

Nous tiens à exprimer mes profondes gratitudees à «**Monsieur le professeur BARKAT Djamel** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de la soutenance. Ainsi que **Mrs les professeurs. MADANI Hakim, BANTAMEM Hachemi, MERZOUGUI AbdelKarim** qui ont bien accepté d'examiner ce travail et l'enrichir par leurs remarques et leurs critiques objectives.

En fin un grand merci pour ceux qui m'ont encouragé à poursuivre et à aller jusqu'au bout, mes amis : CHABBI Abdeldjalil, NAKMOUCHE Ahmed, NOUIOUA Asma, AYAT Asma.

## ملخص :

خلال عملية الطفو لاستخلاص المعادن ، تستخدم الكزنتات كمجمع يمتاز على السطح المعدني. يتأثر الامتزاز بوجود بعض الشوائب مثل الأكاسيد والهيدروكسيدات على سطح المعدن ويصبح أقل كفاءة . كحل لهذه المشكلة ، اقترحنا دراسة تأثير EDTA (إيثيلين ديامين رباعي الأسيتيك) وهو معقد يستخلص الأكاسيد والهيدروكسيدات من السطح المعدني ، وهو كذلك فعال في إذابة تلك الشوائب. وقد تم استعماله بتركيز  $10^{-1}$  مولي والبيوتاسيوم إيثيل إكسانثات بتركيزات مختلفة ( $10^{-1}$  م ،  $10^{-2}$  م) ، تم تنشيط الادمصاص بكبريتيد بالنحاس ( $\text{CuSO}_4$ ) قيمة أس هيدروجيني تختلف حسب المادة المعالجة 5.5 للبيريت و 8.5 للغالان. تم استخدام تقنيات FTIR و SEM للكشف.

وجد أن الاثيل ثنائي امين رباعي الوظيفة الحمضية يساعد في امتزاز الزنتات على السطح المعدني ، عن طريق إزالة الأكاسيد والهيدروكسيدات المتكونة. و التأثير كان إيجابياً في تحسين كفاءة الادمصاص ، و بذلك تكون زيادة الكفاءة مما تساعد في تقليل تركيز الكزانتات المستعملة.

**الكلمات المفتاحية :** ادمصاص, كزنتات(KEX), كبريتات (FeS<sub>2</sub>,PbS) , EDTA

## Abstract :

Flotation is an operation of mineral processing, in which we use xanthate as a collector that adsorbs on the mineral surface. The adsorption is affected by the presence of some species like oxides and hydroxides on the mineral surface. As a solution for this problem we suggested studying the effect of EDTA (ethylene diamine tetra acetic), which is a complexing agent that is powerful in dissolving those species. The EDTA concentration was  $10^{-1}$  M and Potassium Ethyl Xanthate was with different concentrations ( $10^{-1}$  M,  $10^{-2}$  M), the sulfide sample was activated with copper ( $\text{CuSO}_4$ ) ( $10^{-3}$  M) in pH value of 5,5 for pyrite and 8.5 for galena FTIR technique and SEM were used for characterization. It was found that the EDTA favours xanthate adsorption on the mineral surface, by removing oxides and hydroxides that have been formed. The effect was also positive in improving the adsorption efficiency, the gain in efficiency helps in decreasing the concentration of xanthate used during the treatment process.

**Key words :** Adsorption, Xanthate (KEX), Sulfids (PbS, FeS<sub>2</sub>), EDTA.

## Resumé :

La flottation est une opération de traitement des minéraux, dans laquelle on utilise le xanthate comme collecteur qui s'adsorbe sur la surface minérale. L'adsorption est affectée par la présence de certaines espèces comme les oxydes et les hydroxydes à la surface minérale. Comme solution à ce problème, nous avons suggéré d'étudier l'effet de l'EDTA (éthylène diamine tétra acétique), un agent complexant puissant pour dissoudre ces espèces. La concentration d'EDTA était de  $10^{-1}$  M et le xanthate d'éthyle de potassium était avec des concentrations différentes ( $10^{-1}$  M,  $10^{-2}$  M), l'échantillon de sulfure (pyrite et galène) a été activé avec du cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) ( $10^{-3}$  M) à un pH de 5, 5 pour la pyrite et 8.5 pour la galène. Les techniques FTIR et SEM ont été utilisées pour la caractérisation.

Il a été constaté que l'EDTA favorise l'adsorption du xanthate sur la surface minérale, en éliminant les oxydes et hydroxydes qui se sont formés. l'effet a été positif en améliorant l'efficacité d'adsorption, le gain d'efficacité aide à diminuer la concentration de xanthate.

**Mots clés :** Adsorption, Xanthate (KEX), sulfures (PbS, FeS<sub>2</sub>), EDTA.





# Sommaire

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

**Introduction générale**

1

## **Chapitre I Généralités sur la théorie de flottation**

I.1	Introduction .....	4
I.2	Principe de la flottation .....	5
I.2.1	Types de flottation .....	7
I.2.1.1	Flottation en colonne .....	7
I.2.1.2	Flottation naturelle .....	8
I.2.1.3	Flottation assistée .....	8
I.3	Réactifs de flottation .....	9
I.3.1	Moussants .....	9
I.3.2	Collecteurs ou surfactants .....	10
I.3.2.1	Le concept de surfactant .....	10
I.3.3	Agents modifiant le pH .....	13
I.3.4	Activants et dépresseurs .....	13
I.4	Thermodynamique de flottation .....	13
I.4.1	Thermodynamique à l'interface liquide-air .....	13
I.4.2	Thermodynamique du mouillage .....	16
I.5	Lois physiques liées à la flottation .....	17
I.5.1	Equation d'équilibre de la particule sur une interface plane de séparation.. (liquide-gaz)	17
I.5.2	Equilibre particule - bulle d'air .....	19
I.5.3	Dimension de la bulle d'air .....	20
I.5.4	Vitesse optimale d'ascension .....	20

I.6	Théorie de la flottation.....	21
I.6.1	Théorie des trois zones .....	21
I.6.2	Collision particule – bulle .....	22
I.6.3	Probabilité et Efficacité de collision particule – bulle .....	22
I.6.4	Attachement particule – bulle .....	23
I.6.5	Cinétique de Flottation en régime Turbulent .....	25
I.7	Flottation des particules fines .....	26
I.7.1	Contamination de la surface .....	27
I.7.2	Consommation de réactifs .....	29
I.7.3	Dimension de bulles d’air .....	29
I.7.4	Probabilité de flottation .....	31
I.8	Conclusion.....	33

## **Chapitre II**

### **Flottation des sulfures**

II.1	Introduction.....	34
II.2	Minerais sulfurés .....	34
II.2.1	Phénomène d’altération des sulfures et impact sur la flottation .....	35
II.3	Réactifs de flottation des sulfures .....	37
II.3.1	Propriétés des sulfures .....	37
II.3.2	Principaux collecteurs des sulfures .....	38
II.3.3.1	Xanthate.....	40
II.4.1	Types des xanthates .....	41
II.3.3.2	solution des xanthates .....	43
II.3.4	Activants et déprimants .....	43
II.3.4.1	Activation des sulfures .....	42
II.3.4.2	Dépression des sulfures .....	45
II.4	Utilisation des xanthates dans la flottation .....	45

II.4.1	Les facteurs de décomposition de xanthate.....	46
II.4.1.1	Effet de la température.....	46
II.4.1.2	Effet de pH.....	46
II.4.1.3	Effet des métaux.....	47
II.4.2	Précipitation des xanthates .....	47
II.5	Théorie de l'adsorption de xanthate .....	48
II.5.1	Caractéristiques de l'adsorption à l'interface liquide –solide .....	48
II.5.2	Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures.....	48
II.6	Conclusion.....	51

**Chapitre III**  
**Etude qualitative de l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures**

III.1	Introduction .....	52
III.2	Méthodes matières et matériel.....	52
III.2.1	Méthode de caractérisation mineralogique utilisées .....	52
III.2.1.1	Spectroscopie infrarouge FTIR.....	52
III.2.1.2	Diffraction des rayons X .....	53
III.2.1.3	La microscopie électronique a balayage MEB .....	55
III.2.2	Matières .....	56
III.2.2.1	Réactifs chimiques.....	56
III.2.2.2.	Potassium Ethyle Xanthate .....	57
III.2.2.2.1	Propriétés physico-chimiques .....	57
III.2.2.2.2	Caractérisation de xanthate (KEX) par spectroscopie infrarouge .....	58
III.2.2.2.3	Caractérisation de xanthate (KEX) par rayons X .....	59
III.2.2.24	Caractérisation de potassium éthyle xanthate (KEX) par la microscopie électronique à balayage (MEB) .....	60

III.2.3	Les mineraux sulfurés.....	61
III.2.2.1	La pyrite.....	61
III.2.3.1.1	Propriétés physique de la pyrite .....	61
III.2.3.1.2	Caractérisation de la pyrite par spectroscopie infrarouge .....	62
III.2.3.1.3	Caractérisation de la pyrite par rayons X .....	63
III.2.3.1.4	Caractérisation de la pyrite par MEB .....	63
III.2.2.2	La galène.....	65
III.5.3	Propriétés physique de la galène.....	65
III.5.3.1	Caractérisation de la galène par infrarouge.....	65
III.5.3.2	Caractérisation de la galène par Diffraction des Rayons-X.....	66
III.5.3.3	Caractérisation de la galène par Microscopie électronique à balayage.....	66
III.2.4	Matériel utilisés .....	67
III.3	Protocole expérimental.....	68
III.3.1	Traitement de la roche.....	68
III.3.2	Préparation des solutions .....	69
III.4	Détermination qualitative de l'adsorption de (KEX) sur les sulfures .....	70
III.4.1	Etude de l'adsorption de xanthate sur les sulfures .....	70
III.4.2	Protocole de l'adsorption de KEX sur les sulfures .....	70
III.4.3	Mécanisme général d'adsorption de xanthate sur les sulfures.....	71
III.5	Discussion des résultats.....	72
III.5.1	Adsorption de xanthate sur la pyrite activée.....	72
III.5.1.1	Etude par la spectroscopie infrarouge .....	72
III.5.1.2	Etude par la microscopie électronique à balayage .....	73
III.5.2	Adsorption de xanthate KEX sur la galène activée .....	77
III.5.2.1	Etude par la spectroscopie infrarouge .....	77
III.5.2.2	Etude par la diffraction des rayons-x.....	78
III.5.2.3	Etude par la Microscopie électronique à balayage .....	78

III.6	Conclusion.....	79
-------	-----------------	----

**Chapitre IV**  
**Etude de l'effet de l'E.D.T.A sur l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures.**

IV.1	Introduction.....	80
IV.2	Caracteristiques de L'Ethyl Di-amine Tetra Acitique	80
IV.2.1	Propriétés physiques .....	81
IV.2.2	Propriétés chimiques.....	81
IV.3	Etude de l'effet de l'EDTA sur l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures.	82
IV.3.1	Effet sur l'adsorption de xanthate KEX sur la pyrite activée.....	82
IV.3.1.1	Techniques et appareillages utilisés .....	82
IV.3.2.2	Protocole de l'adsorption de KEX sur la pyrite traité par l'EDTA .....	83
IV.3.1.3	Discussion des Résultats .....	83
IV.3.2	Effet sur l'adsorption de xanthate KEX sur la galène activée.....	88
IV.3.2.1	Protocole de l'adsorption de KEX sur la galène.....	89
IV.3.2.2	resultats et dicsussion .....	80
IV.4	Conclusion.....	93

Conclusion générale

Références bibliographique

## LISTE DES FIGURES

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 :	Schéma simplifier de théorie des trois zones	21
Figure 5 :	Variation de la récupération en fonction de la taille des particules en flottation	26
Figure 6 :	Ligne d'écoulement d'un fluide autour d'une bulle d'air	31
Figure 7 :	La structure de potassium ethyle xanthate	41
Figure 8 :	Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures	50
Figure 9 :	Principe de la spectroscopie infrarouge et appareillage utilisé.	53
Figure 10 :	Principe de la diffraction des rayons X utilisé.	54
Figure 11 :	Diffractogramme d'un cristal analysé par DRX	54
Figure 12:	Principe du microscope électronique à balayage et appareillage utilisé.	56
Figure 13 :	échantillon de sulfate de cuivre	57
Figure 14 :	Spectre FTIR de xanthate pure	58
Figure 15 :	Diffractogramme RX de xanthate pure	59
Figure 16 :	Microphotographie prises par MEB (X1000) de xanthate (KEX).	60
Figure 17 :	composition chimique de xanthate KEX	60
Figure 18 :	Spectre FTIR de la pyrite pure.	62
Figure 19 :	Diffractogramme RX de xanthate pure.	63
Figure 20 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de la pyrite.	63
Figure 21 :	Spectre EDS de la Composition chimique de la pyrite pure	64
Figure 22 :	Spectre infrarouge de la galène	65
Figure 23 :	Spectre DRX de la galène pure	66
Figure 24 :	Microphotography de la galène pure	66

Figure 25 :	Spectre EDS de la galène	67
Figure 26 :	Protocole de traitement mécanique de la roche.	68
Figure 27 :	Préparation des échantillons de reactifs	69
Figure 28 :	Protocole de l'adsorption de KEX sur sulfures	60
Figure 29:	Echantillons Filtrés et séchés à l'air libre	71
Figure 30 :	Spectre FTIR de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M et traité par KEX $10^{-1}$ M	72
Figure 31 :	Spectre FTIR de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M et traité par KEX $10^{-2}$ M	73
Figure 32 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M et traitée par KEX $10^{-1}$ M à pH 5,5	74
Figure 33 :	Microphotographie prise par MEB (X1000) de pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M et traitée par KEX $10^{-2}$ M à pH 5,5	74
Figure 34 :	Composition chimique de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ et traitée par KEX $10^{-1}$ M	75
Figure 35 :	composition chimique de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ et traitée par KEX $10^{-2}$ M	75
Figure 36 :	Spectre infrarouge de la galena activée au cuivre ( $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M) traitée avec xanthate KEX $10^{-2}$ M.	76
Figure 37 :	Spectre R-X de la galena active au cuivre ( $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M) traitée avec xanthate KEX $10^{-1}$ M.	78
Figure 38 :	Micro photographie (X1000) de la galène activée au cuivre ( $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M) traité avec KEX $10^{-1}$ M; pH 8.5 .	79
Figure 39 :	Structure de L'EDTA.	80
Figure 40 :	Spectre FTIR de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M et traité par KEX $10^{-1}$ M et l'EDTA $10^{-1}$ M	82

Figure 41 :	Spectre FTIR de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M et traité par KEX $10^{-2}$ M et l'EDTA $10^{-1}$ M	83
Figure 42 :	Microphotographie prise par MEB(X1000) de la pyrite activée avec $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M en présence de l'EDTA $10^{-1}$ M et traitée avec KEX $10^{-1}$ M	85
Figure 43 :	Microphotographie prise par MEB(X1000) de la pyrite activée avec $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M en présence de l'EDTA $10^{-1}$ M et traitée avec KEX $10^{-2}$ M.	85
Figure 44 :	Composition chimique de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ et traitée par KEX $10^{-1}$ M en présence de L'EDTA $10^{-1}$ M	86
Figure 45 :	Composition chimique de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ et traitée par KEX $10^{-2}$ M en présence de L'EDTA $10^{-1}$ M	87
Figure 46 :	Spectre infrarouge de la galène active avec ( $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M) traité avec xanthate KEX $10^{-1}$ M en présence de EDTA $10^{-1}$ M.	90
Figure 47 :	Spectre DRX de la galène activée par $\text{CuSO}_4$ $10^{-3}$ M et traité par KEX $10^{-2}$ M et l'EDTA $10^{-1}$ M.	91
Figure 48 :	Microphotography de la galène activé au cuivre traité par xanthate KEX $10^{-2}$ Men présence de l'EDTA.	91

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Types de Flottation	9
Tableau 2	Principaux minéraux (Sulfurés) pouvant être séparés par flottation	37
Tableau 3	Principaux collecteurs des minéraux sulfurés	39
Tableau 4	Variation de la température en fonction de taux de décomposition de (KEX)	46
Tableau 5	Composition massique de la pyrite pure.	61
Tableau 6	Composition massique de la pyrite pure..	64
Tableau 7	composition massique de la galène.	67
Tableau 8	Composition massique de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ et traitée par $\text{KEX } 10^{-1}\text{M}$	75
Tableau 9 :	Composition massique de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ et traitée par $\text{KEX } 10^{-2}\text{M}$	76
Tableau 10 :	Composition massique de la galena traité avec xanthate $\text{KEX } 10^{-2}\text{M}$ .	78
Tableau 11 :	Eléments de la composition chimique de la galène	89
Tableau 12 :	Propriétés de L'EDTA.	87
Tableau 13:	La composition massique de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ et traitée par $\text{KEX } 10^{-1}\text{M}$ en présence de l'EDTA $10^{-1}\text{M}$	92
Tableau 14 :	La composition massique de la pyrite activée par $\text{CuSO}_4$ et traitée par $\text{KEX } 10^{-1}\text{M}$ en présence de l'EDTA $10^{-1}\text{M}$ .	89

## Introduction générale

La croissance industrielle durant le XX<sup>e</sup> siècle a nécessité des quantités considérables de métaux et, de ce fait, la mise en œuvre de procédés compatibles avec le traitement de masses rocheuses énormes. Parmi ces procédés, la flottation permet de séparer les solides entre eux, en mettant à profit les différences existantes entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et en présence d'air. Plus tard, ce procédé a été appliqué à la séparation solide-liquide (flottation de précipité) et à l'extraction d'ions en solution (flottation ionique).

Le principe de la flottation des minerais est le suivant : les particules solides sont mises en suspension par agitation dans de l'eau après qu'un broyage en humide, plus ou moins poussé, ait libéré de la gangue l'espèce minérale valorisable.

Ce mélange solide-eau (ou pulpe) est conditionné avec un réactif chimique appelé collecteur, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minéral à flotter, afin de lui conférer une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide.

On obtient une action sélective du collecteur en faisant appel à des modificateurs, les déprimants et les activants qui modifient son affinité pour certaines surfaces minérales. Il s'agit alors du procédé de flottation différentielle, permettant par exemple la séparation des sulfures, des oxydes, des silicates, des sels.

La pulpe ainsi conditionnée est introduite dans des réacteurs munis d'agitateurs aérés (cellules de flottation) ou d'injecteurs d'air (colonne de flottation) ou d'électrodes (électro flottation) générant des bulles d'air et les dispersant.

Les particules rendues hydrophobes se fixent à la surface des bulles qui constituent un vecteur de transport grâce à leur mouvement ascensionnel vers la surface libre de la pulpe. On obtient ainsi une mousse surnageante chargée en solides, appelée écume.

La taille des bulles (et en cela l'aire interfaciale liquide-air) et la durée de vie de la mousse sont modulées par l'addition d'un moussant. Le liquide entraîné est drainé par gravité à l'intérieur même de la mousse, laquelle est recueillie par débordement.

L'usage de la flottation est répandu à plusieurs domaines de séparations industrielles ; récupération, concentration et 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.

On peut donc définir plusieurs opérations élémentaires lors du processus de flottation :

- conditionnement des surfaces des solides par des modificateurs de l'adsorption du collecteur ;
- adsorption du collecteur sur la surface d'un solide déterminé ;
- contact entre les particules solides et les bulles d'air ;
- transport de l'ensemble bulles-particules vers la surface de la pulpe ;
- formation et récupération de l'écume.

L'objectif de notre travail est l'amélioration de l'adsorption de collecteur sur la surface minérale pour favoriser la récupération des minéraux valorisable et réduire la consommation de collecteur ; l'adsorption de ce dernier sur la surface minérale est affectée par la présence d'oxydes et hydroxydes métallique qui se forme sur la surface durant l'exposition à l'air et dans la solution aqueuse lors de la formation de la pulpe. L'addition de l'EDTA (Ethyle Di Amine Tetra Acitique) qui est puissant dans l'extraction de ces espèces lors du conditionnement de la pulpe à montrée de bonnes resultats en ce qui concerne l'efficacité d'adsorption de xanthate KEX (Potassium Ethyl Xanthate) sur la surface minerale des sulfures.

La présente thèse est structurée en quatre chapitres :

Le premier chapitre : comporte une vue historique et explication des principes théorique de la flottation

Le deuxième chapitre : comporte une étude théorique sur la flottation des sulfure y compris la phase d'adsorption de collecteur sur les minéraux.

Le troisième chapitre : comporte une étude qualitative de l'adsorption de xanthate sur les sulfures.

Le quatrième chapitre comporte étude de l'effet de l'EDTA sur l'amélioration de l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures.

Les résultats ont été obtenus par caractérisation au : MEB, DRX, EDS et spectroscopie infrarouge.

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

# **Chapitre I**

## **Généralités sur la théorie de flottation**

## I.1 Introduction

Après la découverte de gisements métalliques à minéralisations fines et dispersées l'utilisation des méthodes d'enrichissement basées sur l'exploitation des propriétés massiques des minéraux est devenue difficilement applicables. A ce moment là le procédé de flottation est apparu comme un procédé fiable et capable de fournir des concentrés marchands à la métallurgie à partir de tonnages de plus en plus importants de minerais, le procédé se base sur propriétés superficielles des phases minérales en milieu aqueux.[1]

La flottation est probablement l'une des technologies ayant le plus marqué le 20<sup>ème</sup> siècle dans le domaine minier, elle est sans doute la technique la plus importante pour la récupération et la concentration des minerais [2].

Ce procédé est développé en trois grandes périodes, liées à la mise sur le marché industriel de grandes quantités de réactifs, appelés collecteurs, qui confèrent l'hydrophobicité nécessaire aux surfaces minérales. Dans un premier temps, pour flotter les sulfures on fait 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.[1]

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.[1]

La flottation, jusqu'alors réservée au seul domaine de minéralurgie, a rapidement été appliquée à 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.2. Principe de la flottation**

La flottation est un procédé physico-chimique de concentration. Dans l'industrie minérale son objectif est de séparer des minéraux en suspension dans un liquide et se base sur les propriétés de surface des particules. Pour pouvoir employer cette technique, il faut réunir trois conditions essentielles :

- Obtention de bulles d'air stables pouvant former une mousse ;
- Adhésion des minéraux à flotter aux bulles d'air ; Non adhésion aux bulles d'air des particules que l'on ne veut pas flotter et mouillage de ces particules par l'eau,
- Lévitiation des minéraux valorisables accrochés aux bulles à la surface et leur récupération dans la mousse [1].

Si l'étude des paramètres qui régissent la flottation est complexe, le principe du procédé est simple : Il consiste à séparer, après broyage, des particules minérales de diverse nature, immergées dans une solution aqueuse. La granulométrie, fonction de la maille de libération, étant généralement comprise entre 30 et 200 microns ; les particules à concentrer sont amenées à la surface du liquide par des bulles d'air et retenues un certain temps dans les écumes ainsi formées pour favoriser leur récupération [1].

La flottation est donc une technique de la minéralurgie qui différencie les minéraux hydrophiles des minéraux hydrophobes. Les minéraux hydrophobes adhèrent aux bulles de gaz et remontent à la surface du réacteur, le plus souvent grâce à l'intervention des réactifs chimiques connus sous l'appellation des collecteurs. Ils sont capables de rendre sélectivement les minéraux hydrophobes et aérophiles. Ces réactifs comportent tous un groupement polaire permettant leur

adsorption sélective à la surface des minéraux par création des liaisons physiques ou chimiques. Ils possèdent également une chaîne hydrocarbonée hydrophobe qui permet à l'ensemble adsorbant-adsorbant de s'accrocher à une bulle d'air. Dans certains cas, l'adsorption du collecteur sur le minéral utile nécessite l'addition préalable d'un « activant » dont le rôle est :

- soit de pallier le manque ou l'insuffisance de sites d'adsorption à la surface du minéral
- soit de transformer les sites d'adsorption disponibles à la surface des minéraux en sites mieux adaptés au collecteur utilisé comme dans le cas de la sulfuration superficielle des minéraux oxydés de cuivre avant une flottation à l'aide des xanthates.

Le renforcement de la nature hydrophile des minéraux est en général obtenu grâce à une modification du pH et à l'addition de réactifs « déprimants ». Ces derniers agissent suivant des processus divers [3] :

- empêcher l'activation du minéral par des sels activants solubles présents dans la pulpe (dans la flottation de la blende ZnS, le CN<sup>-</sup> complexe le Cu<sup>2+</sup> de préférence à Zn<sup>2+</sup>) ;
- bloquer la surface contre les réactions collectrices possibles (blocage mécanique avec le tannin, l'amidon etc.) ;
- détruire les couches de collecteur déjà formées (déplacement du collecteur par Na<sub>2</sub>S sur les minerais sulfurés à pH élevé) ;
- modifier la surface par création de couches hydrophiles (bichromate sur galène, ferrocyanure sur chalcosine et la bornite).

La durée de vie des bulles dans de l'eau propre est de l'ordre d'un centième de seconde, cette constatation expérimentale rend indispensable l'utilisation de moussants en flottation. Ces réactifs sont à nouveau des molécules hétéro polaires dont le groupe hydrocarboné est orienté vers l'air, mais dont le groupe polaire, de préférence non-ionisable afin de pouvoir mieux moduler le phénomène de flottation, est attiré par le dipôle qu'est l'eau [4]. L'action des moussants ne concerne pas uniquement la formation de la mousse, action provoquée par l'abaissement de la tension interfaciale eau-air, mais les moussants agissent aussi largement sur la distribution dimensionnelle des bulles dans la pulpe et sur leur vitesse d'ascension [5].

La flottation se subdivise en quatre opérations élémentaires :

- a- Adsorption de surfactant à l'interface solide/solide aqueuse, afin de conférer une hydrophobicité suffisante à l'interface.
- b- Modulation de l'adsorption de ces surfactants.

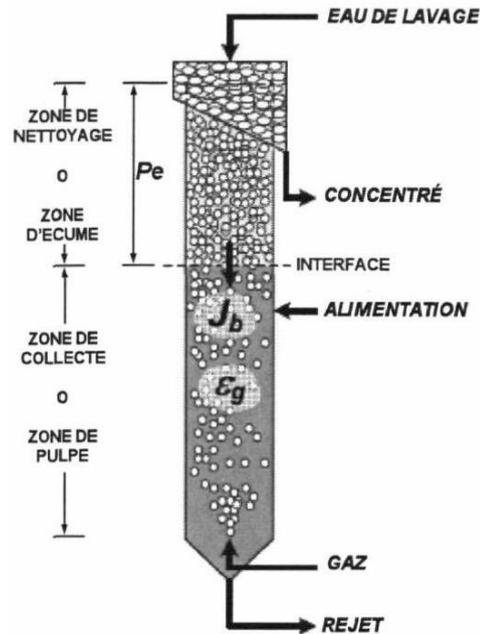
- c- Contacte entre les particules solides et les bulles d'air.
- d- Transfert de l'agglomérat élémentaire particule-bulle d'air vers l'écume. [2]

## **I.2.1 Types de flottation**

### **I.2.1.1 Flottation en colonne**

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 (**cuivre, molybdène, fer, plomb, zinc, nikel, or et argent**)[6]. D'autres s'en servent pour la séparation de certains minéraux d'application industriel. Les colonnes de flottation sont généralement constituées d'un tube de dimension variable placé verticalement. La pulpe est transférée à l'aide d'une pompe par un point d'alimentation situé à son tiers supérieure. L'entrée d'air est située sous la colonne et permet la production des bulles d'air nécessaires à la flottation. L'agitation causée par les bulles d'air provoque des collisions et permet le transfert des particules accrochées aux bulles d'air vers le haut de la colonne. La colonne comporte aussi un système de lavage ; il est mis en service dès que la mousse atteint le haut de la colonne, l'eau est distribuée par le haut de la colonne et s'écoule dans la mousse en entraînant les particules indésirables dans la pulpe [7].

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 concentrée. [8]



**Figure 1 :** Schéma d'une colonne de flottation

### I.2.1.2 Flottation naturelle

La flottation naturelle est généralement utilisée pour les processus primaires de séparation. Cette flottation peut être précédée d'une étape 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<sup>-1</sup>.

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.

### I.2.1.3 Flottation assistée

Il s'agit d'une flottation naturelle favorisée par l'insufflation de bulles d'air au sein de la masse liquide. Ce procédé concerne en particulier la séparation de graisses dispersées (particules solides hydrophobes donc captant bien l'air à leur surface).

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 [9]. D'après le tableau 1, on trouve les différents types de flottation.

**Tableau 1** : Types de Flottation. [9]

<b>Flottation naturelle</b>	<b>Flottation aidée</b>	<b>Flottation induite</b>
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.3 Réactifs de flottation

On classe les réactifs de flottation suivant leurs propriétés.

#### I.3.1 Moussants

Le moussant, par définition, intervient à l'interface liquide/gaz. Il a trois fonctions essentielles :

- La première consiste à 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 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 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 [9].

### **I.3.2 Collecteurs ou surfactants**

#### **a. Propriétés caractéristiques d'un surfactant**

Le collecteur ou surfactant est un agent tensioactif, formé de molécule organique hétéropolaire constituée d'au moins une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire, qui peut comporter un ou plusieurs groupes salifiants facilement ionisables. Si la charge de la tête polaire, (après dissociation dans l'eau), est négative le collecteur est anionique, et si elle est positive, le collecteur est cationique. Le caractère tensioactif est conféré par l'affinité de la chaîne pour la phase gazeuse, et de la tête polaire pour la phase liquide. La molécule tensioactive est donc orientée à l'interface air-eau.

Pour les sulfures, les agents tensioactifs les plus utilisés appartiennent à la famille des thiols. Ce sont principalement les alkyldithiocarbonates et les alkyldithiophosphates. Pour les oxydes, les silicates et les sels, les surfactants les plus employés sont les acides gras, les amines et leurs sels, les alkylsulfates et alkylsulfonates. [10] (Figure 2).

**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. on peut citer comme exemple le composé de formule brute  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} \text{O} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_6 \text{H}$ .

**• Les tensioactifs cationiques**

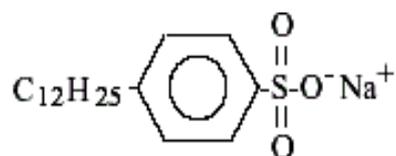
Ce sont généralement des halogénures d'ammonium quaternaire à longue chaîne hydrocarbonée dont le plus courant est le bromure de *n-hexadécyltriméthylammonium* (CTAB ou HTMA). Un exemple est celui dont la formule chimique est  $[\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$ .

**• Les tensioactifs anioniques**

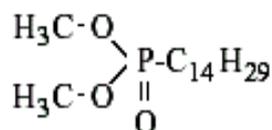
Les tensioactifs anioniques sont constitués d'une longue chaîne hydrophobe et d'un groupement anionique sulfate, sulfonate ou carboxylate. Exemple le  $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ .

**• Les tensioactifs zwitter ioniques**

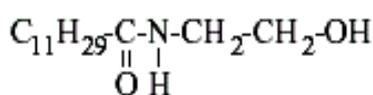
Ce genre de tensioactifs possèdent à la fois un groupe cationique, le plus souvent un ammonium quaternaire, et un groupe anionique sulfate ou carboxylate, à titre d'exemple exemple le  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+ (\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{SO}_3^-$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



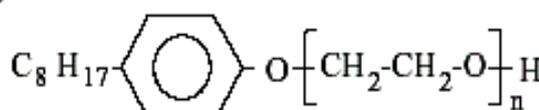
Dodécyl benzène sulfonate de sodium



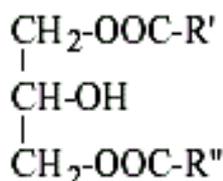
Diméthyl éther de l'acide tétradécyl phosphonique



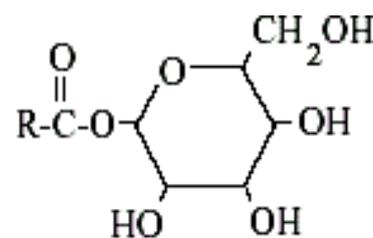
Lauryl mono-éthanol amide



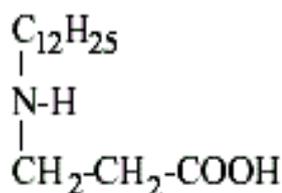
Octyl phénol poly-éthoxylé



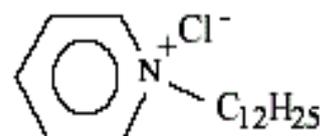
Diester du glycérol (diglycérade)



Monocœster de sorbitanne



Dodécyl bêtaïne



Chlorure de n-dodécyl piridine

Figure 2 : Formule développée de quelques surfactants courants[1]

### I.3.3 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.

### I.3.4 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.).

## I.4 Thermodynamique de flottation

L'application des principes de la thermodynamique aux systèmes de flottation permet de comprendre les mécanismes réactionnels et de prévoir l'évolution du système, 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 [9,1].

### I.4.1 Thermodynamique à l'interface liquide-air

La tension superficielle  $\gamma$  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  $\gamma$  entre deux phases et l'entropie superficielle  $S_s$ , la température  $T$ , le potentiel chimique  $\mu_i$  de l'espèce  $i$  en solution et sa concentration molaire par unité d'aire à l'interface liquide – air ( $\Gamma_i$ , en mole/m<sup>2</sup>).

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

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  $\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(a_i)}$ .

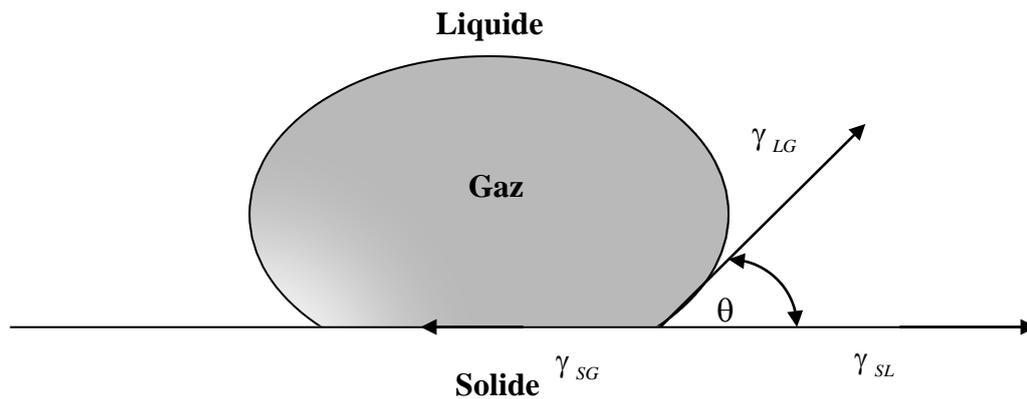
Pour un agent tensioactif ionique univalent, l'électroneutralité exigée et à peu près égale au nombre des ions ioniques d'agent tensioactif et les cations présents à l'interface. En conséquence, l'équation 12 est divisée par deux, et pour un agent tensioactif ionique univalent simple, la concentration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

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

### I.4.2 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  $\gamma_{SG}, \gamma_{SL}, \gamma_{LG}$  et de l'angle de contact  $\theta$  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 [9].

## I.5 Lois physiques utilisées en flottation

### I.5.1 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  $\theta$  sur la force de flottation  $F_f$ :

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

$F_{ext}$ : Force extérieure (dyne).

$P_m$  : Périmètre de mouillabilité (cm).

$\delta_{lg}$  : Tension superficielle (dyne/cm).

La force hydrostatique est donnée par l'expression :

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

$\rho_l$  : Densité 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 :

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

$\rho_s$  : Densité 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) [14].

### I.5.2 Equilibre particule - bulle d'air :

L'analyse des forces agissant lors de la fixation de la particule sur la bulle d'air, montre que la densité 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) ;

$\delta_{lg}$ : Tension superficielle (liquide – gaz) (dyn/cm) ;

$V_m$  : Volume maximale de la particule (volume de liquide déplacé) (cm<sup>3</sup>);

$\rho_s$  : Densité de particule (g/cm<sup>3</sup>);

$\delta_c$ : L'accélération (cm/s<sup>2</sup>);

$\theta$  : 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.5.3 Dimension de la bulle d'air nécessaire à la flottation

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

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

$\alpha$  : 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 ( $\alpha = 0.03-0.3$ ).

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

$\rho_l$ : Densité de la pulpe ( $\text{g/cm}^3$ );

$d$  : Le diamètre (mm).

### I.6.4 Vitesse optimale d'ascension de la bulle d'air

La vitesse d'ascension de la bulle d'air minéralisé peut être déterminée par la formule d'Allen [14].

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

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

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

$D$ : Diamètre de la bulle d'air;

$\rho_l$ : Densité de la pulpe;

$\rho_{bulle}$ : Densité de la bulle d'air.

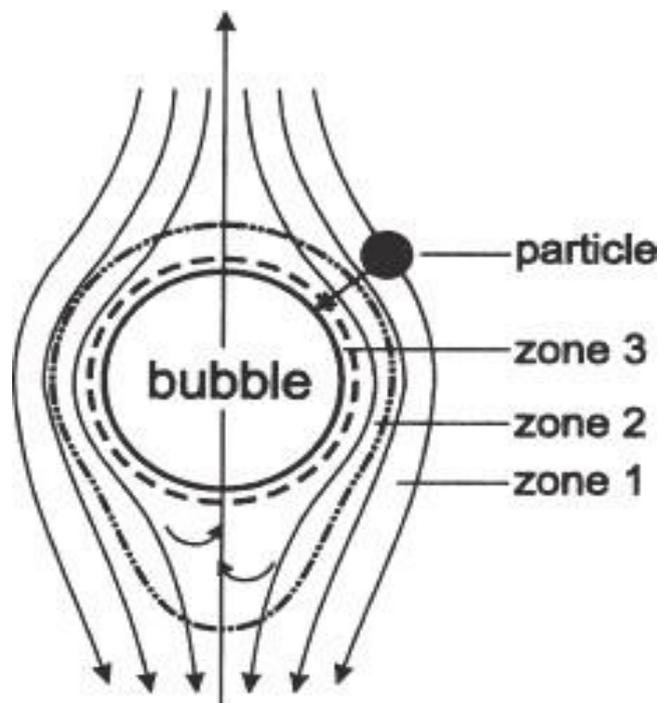
## I.6 Théorie de la flottation

### I.6.1 Théorie des trois zones

B.V.Derjaguin [15] et S.S.Dukhin [16] ont essayé d'unir l'aspect hydrodynamique et diffusionnel des forces de surface dans la flottation des particules de petites et moyennes tailles, 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 [17].



**Figure 4** : schéma simplifié de théorie des trois zones

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.6.2 Collision particule – bulle

Dans la flottation l'événement de collision doit se produire en premier. Selon Schulze, la collision ne peut être définie que lorsque une particule se rapproche d'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, forces d'inertie de la particule, et aussi bien les forces de résistance, et la flottabilité statique du liquide.

Selon B.V.Deryaguin [18] et S.S.Dukhin [19], 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 [20].

### I.6.3 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 inclue l'approche d'une particule à une bulle d'air.

Parmi les trois sous-processus de l'interaction particule – bulle, le subprocessus de collision a été étudié; 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)[21].

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 [22-25].

#### **I.6.4 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 [26], B.Kabanov [27] et A.N.Frumkin [28] 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 [29] 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 [30] et J.A.Kitchener [31], 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 [32].

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 [33] et P.M.Claesson [34] 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 [35] 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 [36,37].

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 [38] en 1989 et utilisée par R.H.Yoon [39] 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 [40], 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 [41,42].

### **I.6.5 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 [43] et B.Spears [44] 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 [45] et M.L.Bischofberger [46] 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 [47] et G.J. Jameson [48] 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 [49, 50].

## I.7 Flottation des particules fines

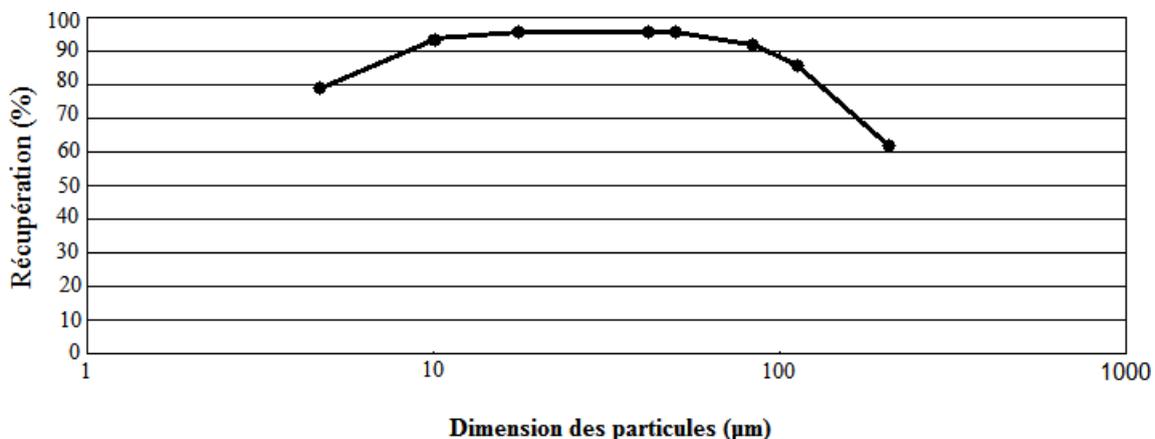
Le terme « fines particules » est arbitraire et dépend très souvent de l'expérience, des situations ou des procédés étudiés. Par exemple en séparation gravimétrique, telle que l'utilisation de spirales de Humphrey pour l'enrichissement de l'hématite, une particule est considérée fine lorsque son diamètre minimal se retrouve sous la classe granulométrique de 75 microns [51-58].

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 [56].

La densité spécifique ou la masse volumique des particules et leur degré d'hydrophobicité naturelle sont aussi des facteurs d'importance [59].

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 [60].



**Figure 5 :** Variation de la récupération en fonction de la taille des particules en flottation [60]

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.

### I.7.1 Contamination de la surface

Dans les années 30, il fut établi que la présence de particules hydrophiles de taille très fine (colloïdales) et en quantité importante pouvait nuire à la flottation des grosses particules par un phénomène de contamination de surface [61].

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 présentent 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 [62].

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 [63].

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 [64].

### I.7.2 Consommation de réactifs

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

Il semble plutôt que cette consommation excessive n'en soit pas une évidence si on exprime la quantité de réactif nécessaire par unité de surface.

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 grossières entraînant la perte de celles-ci au rejet. Cette problématique a été observée lors de la flottation du charbon par exemple [65].

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 dépasse la quantité dont les particules fines ont besoin pour leur flottation, on observe habituellement que le gain en récupération obtenu 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 [66].

### **I.7.3 Dimension des bulles d'air**

La surface totale d'une masse de fines particules est nettement supérieure à celle de la même masse de particules plus grossières.

Suivant cette observation, il apparaît nécessaire. Qu'en présence de fines particules, la surface totale d'interface air-eau doit être supérieure afin d'assurer un taux de flottation similaire pour la même masse de particules grossières. Cela signifie qu'il est nécessaire d'avoir un système à l'intérieur duquel le pourcentage volumique d'air serait supérieur. Ce résultat ne peut être obtenu qu'en réduisant la dimension des bulles d'air utilisées.

Un article paru en 1963, établissait un énoncé selon lequel les particules fines s'attachent préférentiellement aux bulles d'air de fines dimension alors que la flottation des particules grossières est favorisée par les bulles d'air de plus grande dimension [67].

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

### I.7.4 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.

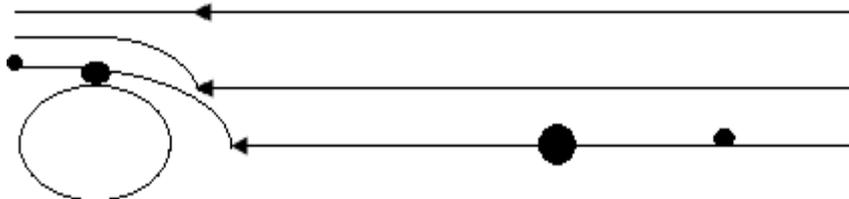
Cette notion relativement simple de la probabilité de flottation indique qu'il existe trois conditions essentielles à la récupération d'une particule ou concentré. Cette particule doit dans un premier temps entrer en collision avec une bulle d'air.

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 faire face aux forces qui exercent pour la briser. Ces trois conditions ou probabilités fondamentales dépendent de la dimension des particules et des bulles [68].

#### 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[69]

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 la 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 [69].

### **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 [70].

### **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 [71].

En ce qui concerne la taille des particules, il est reconnu que la probabilité de détachement augmente avec la taille des particules, étant donné le poids ou l'inertie supérieure que possèdent les particules grossières relativement à celle des particules fines. Les forces agissant pour briser l'agrégat bulle-particule sont par conséquent supérieures. Finalement et contrairement aux particules grossières, la probabilité de détachement des particules fines est indépendante de la taille des bulles auxquelles elles sont attachées [72].

## **I.8 Conclusion**

Ce chapitre a présenté une revue théorique de la littérature portant sur la théorie de flottation, il a couvert les différentes solutions pour l'améliorer et on a donné à travers ce chapitre une explication significative sur le principe et les mécanismes physiques explicatifs liés aux différentes étapes du procédé de flottation.

# **Chapitre II**

## **Flottation des sulfures**

## II.1 Introduction

Le minerai extrait du gisement, subit préalablement un traitement physique pour éliminer la grande partie de la gangue.

Dans le cas des minerais sulfurés, l'opération de flottation est généralement effectuée. Celle-ci consiste à séparer les parties valorisables d'un minerai de 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 m<sup>3</sup> extraits du gisement seront broyés jusqu'à atteindre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres.

La flottation est réalisée dans des bacs où 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 activants 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 [73].

## II.2 Minerais sulfurés

Les minerais sulfurés ont une origine géologique profonde et proviennent de la cristallisation à l'abri de l'air de composés sulfurés de cuivre et d'autres métaux. Ils sont souvent appelés minerais primaires. Les minerais sulfurés sont les plus répandus et représentent plus de 80 % de la production mondiale.

Les espèces minéralogiques les plus courantes sont :

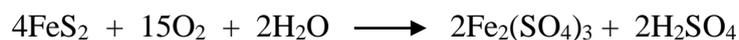
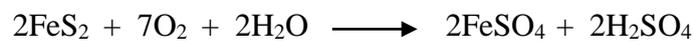
- la chalcoppyrite  $\text{CuFeS}_2$
- la chalcosine  $\text{Cu}_2\text{S}$
- la covelline  $\text{CuS}$
- la bornite  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$
- l'énargite  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$

Ces différents minerais se trouvent assez souvent mélangés et leurs teneurs moyennes en cuivre varient généralement de 0,7 à 2 % [73].

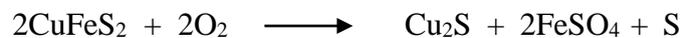
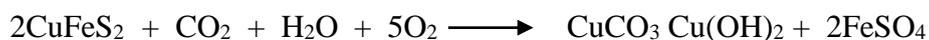
### II.2.1 Phénomène d'altération des sulfures et impact sur la flottation

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

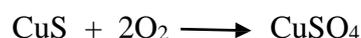
Marcasite et pyrite (altération facile) :



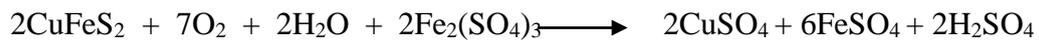
La chalcoppyrite (altération difficile) :



Une altération poussée de la chalcoppyrite, la chalcosine et la covelline conduit à la formation de  $\text{CuSO}_4$  :



Altération des sulfures avec participation du sulfate ferrique :



Le renouvellement du sulfate ferrique se fait par l'oxydation du sulfate ferreux et cette réaction est catalysée par une bactérie naturelle connue sous le nom de thiobacillus ferro oxidant.

L'altération des minerais sulfurés contenant de la pyrite conduit à la formation de sulfate de fer à la surface des minéraux de cuivre, de zinc,... qui les déprime lors de la flottation. Cette altération conduit également à la formation des couches superficielles des minéraux oxydés (azurite, malachite, smithsonite, cérussite, ...) qui flottent plus difficilement que les sulfures avec les collecteurs sulf-hydryles.

La flottation des minéraux sulfurés altérés nécessite une activation des grains et l'utilisation des collecteurs puissants. Cette activation peut être réalisée par le nettoyage de la surface en faisant une attrition des particules. Certains auteurs préconisent l'activation des sulfures de fer déprimés par la chaux ou le cyanure par l'utilisation de l'acide sulfurique.

La flottation des sulfures superficiellement oxydés peut être rendue possible en utilisant les collecteurs oxhydryles (des minéraux oxydés) ou les collecteurs sulfhydryles après une sulfuration superficielle par le sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  ou le sulfhydrate de sodium  $\text{NaHS}$ . Mais, l'ion sulfure apporté par ces sels a un effet déprimant sur les minéraux sulfurés et lorsque le minerai est constitué de deux minéraux du même métal, l'un sulfuré, l'autre oxydé, il est recommandé de flotter le sulfure seul avec un collecteur sulfhydryle sans activant puis de flotter en suite les oxydes après conditionnement de la pulpe rejetée de la première étape avec le  $\text{Na}_2\text{S}$  ou le  $\text{NaHS}$ . [74]D'après le tableau 2, on trouve les principaux minéraux sulfurés qui peuvent être séparés par flottation[75].

**Tableau 2** : Principaux minéraux (Sulfurés) pouvant être séparés par flottation [75].

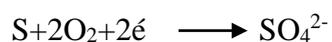
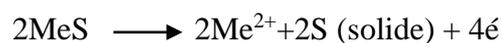
Nom du minéral de Sulfure	Minéral
Galène	PbS
Pyrite	FeS <sub>2</sub>
Marmatite	(Fe,Zn)S
Molybdénite	MoS <sub>2</sub>
Pentlandite	Ni <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> S
Chalcocite	Cu <sub>2</sub> S
Covellite	CuS
Chalcopyrite	CuFeS <sub>2</sub>
Bornite	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>
Enargite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>
Tennantite	(Cu, Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>
Blende	ZnS
Pyrrhotite	Fe <sub>1-x</sub> S
Mispickel	FeAsS

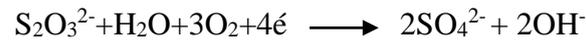
### II.3. Réactifs de flottation des sulfures

#### II.3.1 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  $\text{MeS} \longrightarrow \text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-}$  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  $\text{MeS}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MeSO}_4$ ) 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) [76].

### II.3.2 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 [ $\text{C}_2$  (éthyl) à  $\text{C}_8$  (hexyl)].

Les produits commerciaux sont généralement des sels de sodium ou de potassium. Les principaux collecteurs sulfurés, utilisés dans les procédés de flottation, sont regroupés dans le tableau 3.

**Tableau 3** : Principaux collecteurs des minéraux sulfurés

(R = radical aliphatique) [76]

Colporteur	Formule	pH de mise en œuvre
<i>Allkyldithiocarbonates(xanthate)</i>	$R-O-CSS^- , K^+$	8-13
<i>Dialkyldisulfures(dixanthogène)</i>	$R-O-CSS-SSC-O-R$	1-11
<i>Dialkyldithiophosphates</i>	$(R-O)_2PSS^- , K^+$	4-12
<i>Dialkyldithiocarbamate</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 future, 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 :

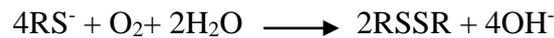
- Leur **solubilité relative** est assez élevée pour les concentrations rencontrées en flottation. Cette solubilité dépend de la longueur des chaînes alkyles.
- Les thiols sont des **réducteurs** pouvant tous donner lieu à des réactions du type :



Les composés du type *RSSR* sont des huiles hydrophobes insolubles dans l'eau [76].

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 C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>, habituellement utilisées.

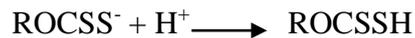
La réaction globale s'écrit :



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.

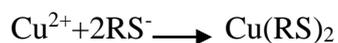
Dans le cas des xanthates :



La vitesse de **décomposition** dépend donc très fortement du pH. Pour l'éthyl xanthate, 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 (C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>), ces réactifs n'ont **pas de propriétés de surfactants** à l'interface liquide/gaz et ne sont **pas des moussants**.

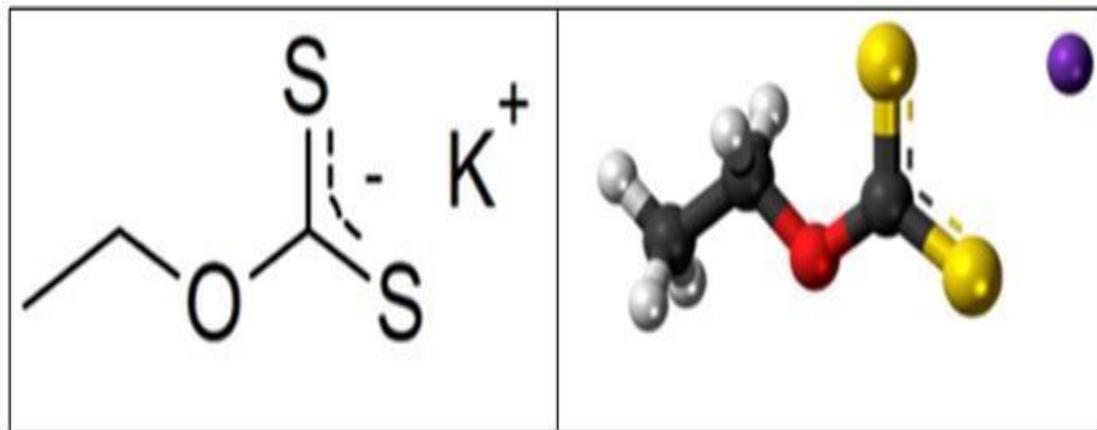
Pour la même raison, ils ne forment que peu d'agrégats ioniques ou moléculaires en solution (micelles) [77].

### II.3.3 Xanthate

Les xanthates habituellement, de sodium ou de potassium sont principalement employées dans l'industrie minière comme un agent de flottation. Cette utilisation a été présentée la première fois en 1927.

L'efficacité des xanthates comme collecteurs augmente avec la longueur de la chaîne de carbone, mais comme conséquence une diminution de la sélectivité. Les xanthates ont une structure moléculaire hétéro polaire, un groupe non polaire d'hydrocarbures et un groupe polaire de sulfure, une réaction chimique ce produit entre les minerais de sulfure et le groupe polaire, cette réaction forme un film répulsif de l'eau sur la surface minérale et ce ci permet aux particules minérales d'être portées par des bulles d'air sur la surface [78].

Les xanthates ont une structure moléculaire hétéro polaire, un groupe non polaire d'hydrocarbure (R) et un groupe polaire de sulfure (S) ; une réaction chimique ce produit entre les minerais de sulfure et le groupe polaire ; cette réaction forme un film répulsif de l'eau sur la surface minérale et ce ci permet aux particules minérales d'être portées par des bulles d'air sur la surface. [79]



**Figure. 7 :** La structure de potassium éthyle xanthate (KEX). [79]

D'autres types de xanthates comme (propylique, butyle et amylique) xanthate peuvent être produits dans diverses combinaisons avec le sodium et le potassium, qui sont des stabilisateurs dans la formule chimique.

Les xanthates peuvent être produits à partir du bisulfure de carbone ( $CS_2$ ), et sont employés comme agents de flottation dans le traitement des minerais. Ils sont des produits chimiques hydrosolubles qui sont employés principalement dans l'industrie minière.

Les xanthates sont des réactifs chimiques utilisés généralement pendant le traitement des minerais métalliques dans les cellules de flottation. Ils sont ajoutés au minerai qui a été écrasé et rectifié dans un particulaire fin et mélangé avec de l'eau.

La précipitation de xanthate est une technologie relativement nouvelle comparée à d'autres méthodes de précipitation. Les xanthates sont les composés organiques sulfonâtes. Le xanthate agit en tant que matériel d'échange ionique, où des ions de métaux lourds sont remplacés par le sodium et le magnésium.

La précipitation de xanthate offre plusieurs avantages et inconvénients :

a. Avantages

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

b. Inconvénients

- Pour des valeurs de pH inférieur de 3, les xanthates se décomposent rapidement.
- La durée de conservation de réactif est relativement courte (approximativement sept jours). [76]

Les xanthates sont utilisés généralement pour fabriquer le film de cellulose (cellophane) et la rayonne, mais en Australie ils sont exclusivement employés comme collecteur pour l'extraction des minerais de sulfure.

Le xanthate est le nom commun pour les réactifs chimiques utilisés dans la flottation et les métaux précieux, tels que l'or, cuivrent, mènent des minerais, des minerais non-valables, tels que la pierre à chaux ou le quartz (gangue). [79]

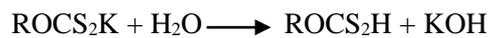
### II.3.3.1 Types des xanthates

- Potassium éthyle xanthate (KEX) ;
- Potassium amyle xanthate (KAX) ;
- Potassium butyle xanthate (KBX) ;
- Potassium isobutyl xanthate (KIBX) ;
- Potassium propyl xanthate (KPX) ;
- Potassium isopropyl xanthate (KIPX) ;
- Potassium isoamyl xanthate (KIAX). [23]

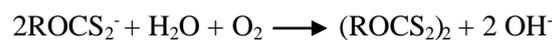
### II.3.3.2 Solution des xanthates

Les xanthates comme poudre se décomposent rapidement dans l'eau.

- Solide : le potassium éthyle xanthate est transporté et stockés comme solide, La poudre et les granules de xanthate sont stables si stockés dans des conditions sèches et fraîches.
- Solution aqueuse : le xanthate se décompose dans les solutions aqueuses par trois voies :
  1. les xanthates se dissocient pour former les cations et les anions alcalins de xanthate, par contre l'acide xanthique qui se décompose en sulfure de carbone et alcool.



2. le xanthate est oxydé au dixanthogène :



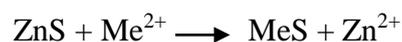
3. dans un milieu neutre et alcalin, les xanthates se décomposent par décomposition hydrolytique. [76]



### II.3.4 Activants et déprimants

#### II.3.4.1 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  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , mais les deux seuls cations utilisés industriellement sont  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ , car ils sont soit présents dans les minerais de zinc (en particulier  $\text{Pb}^{2+}$ ), soit ajoutés volontairement pour activer la blende.

**a- Activation par  $\text{Cu}^{2+}$** 

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  $\text{CuRS}$  et de  $\text{RSSR}$  adsorbés.

**b- Activation par  $\text{Pb}^{2+}$** 

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 :

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{2 \times 10^{-10}}{1,5 \times 10^{-13}} > 10^3$$

La réaction est donc possible vers la droite, ce qui permet de maîtriser l'activation de la blende [80].

### II.3.4.2 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 composé oxydé, est un moyen de les déprimer.
- b) Étant donné que  $O_2$  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 l'on a vu précédemment, que ce dernier se trouve en solution dans la pulpe ou adsorbé sur la surface [81].

## II.4 Utilisation des xanthates dans la flottation

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 ci permet aux particules minérales d'être portées par des bulles d'air sur la surface[23].

#### II.4.1 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.

##### II.4.1.1 Effet de 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 (KEX) [82]

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

##### II.4.1.2 Effet de 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).

### II.4.1.3 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) [82].

### II.4.2 Précipitation des xanthates

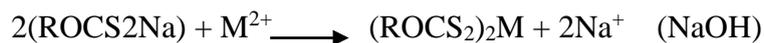
Les xanthates sont des composés organiques sulfonates agissant en tant que matériel d'échange ionique, où les ions métalliques sont remplacés par le sodium et le magnésium.

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

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



Ou



$\text{M}^+$  et  $\text{M}^{2+}$  sont les ions métalliques et le NaOH indique que la réaction se produit à haut pH (en général  $\text{pH} > 9$ ).  $\text{ROCSS}^-$  représente l'ion de xanthate. La précipitation de xanthate offre plusieurs avantages et inconvénients.

#### a. Avantage

- c- 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).
- d- Moins de sensibilité à la présence des agents complexant.
- e- 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) [83].
-

## II.5 Théorie de l'adsorption de xanthate

L'adsorption est un processus qui implique un transfert de matière de la phase liquide vers l'interface liquide-solide. Mais par le fait que les temps de contact entre une surface minérale et une solution de collecteur peuvent varier, il peut se produire des différences importantes sur : les taux de recouvrement ainsi que sur l'organisation de la couche adsorbée. Afin de valider l'atteinte du taux de recouvrement maximum après un temps de contact précis, un test de cinétique d'adsorption du KEX sur la pyrite préalablement activée a été effectué. [84]

### II.5.1 Caractéristiques de l'adsorption à l'interface liquide –solide

Qualitativement l'adsorption (minéral/eau) peut être définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. L'adsorption implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

D'une manière quantitative, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface ( $\text{mole/m}^2$ ), cette quantité adsorbée sur la surface est souvent traduite en taux de recouvrement Statistique de la surface. La description de l'adsorption peut reposer sur trois ensembles expérimentaux:

- ❖ Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- ❖ Les vitesses d'adsorption déterminées par des études de cinétique.
- ❖ Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à se désorbier. [84]

### II.5.2 Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures

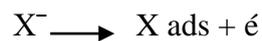
La théorie de l'adsorption de xanthate a pour avantage d'éclairer ce type de réaction : ainsi, pour de la pyrite  $\text{FeS}_2$  broyée dans un broyeur en acier inox, à pH acide, on distingue, en utilisant comme collecteur de éthyle xanthate, un processus impliquant deux étapes, comme le montre l'observation des produits réactionnels par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Durant une première étape, il se forme, pour les faibles concentrations de xanthate, une couche mixte stoechiométrique de xanthate de plomb et de

dixanthogène. Cette stoechiométrie disparaît pour des concentrations croissantes. Dans une deuxième étape, il se forme du dixanthogène quand tous les ions plomb ont été consommés.

On assiste donc à une disparition préjudiciable du xanthate de plomb qui, cependant, peut réapparaître pour de fortes concentrations en xanthate. Autrement dit, on observe successivement une précipitation de xanthate de plomb suivie de l'oxydation des molécules adsorbées. Pour la pyrite  $\text{FeS}_2$ , l'adsorption du xanthate et la formation de dixanthogène est aussi liée à la concentration en collecteur : il y a formation de xanthate ferrique puis de dixanthogène à mesure que la concentration en xanthate augmente. [85]

L'interaction entre le métal sulfuré avec le xanthate se fait par le mécanisme suivant:

1- Adsorption chimique pour l'ion xanthique  $\text{X}^-$



2- réaction de xanthate avec le métal sulfure (MS) pour produire le métal xanthate ( $\text{MX}_n$ )

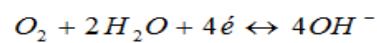
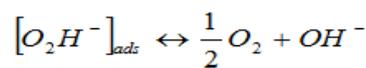
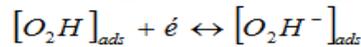
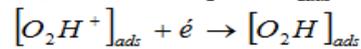
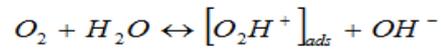
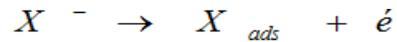
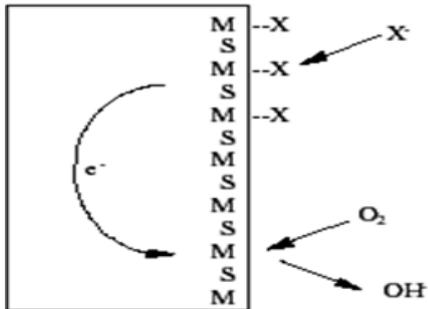


3- oxydation de xanthate jusqu'au dixanthogène ( $\text{X}_2$ ) sur la surface minérale. [86]

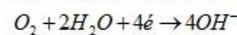
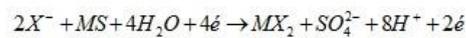
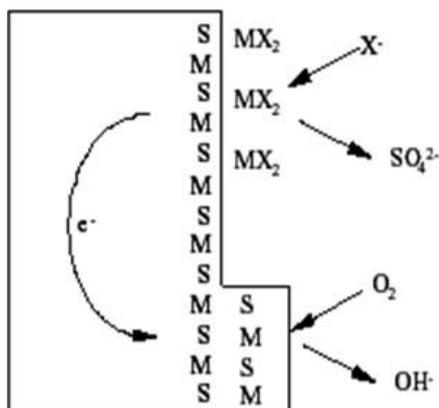


On peut résumer le mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures précédemment expliqué par les schémas suivants :

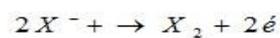
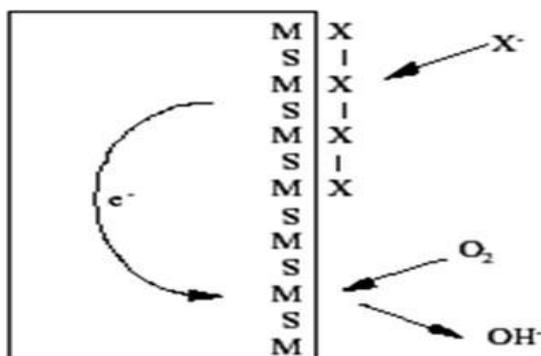
**a- Adsorption chimique**



**b- Formation de métal xanthate**



**c- Formation de dixantogène**



**Figure. 8 :** Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures. [85]

**II.6 Conclusion :**

A travers ce chapitre on a fait une revue sur les minerais sulfurés et leurs flottation ainsi que les collecteurs utilisé et les différentes réactions et mécanismes rencontrés cela permet de comprendre l'opération d'une façon claire et de savoir la méthode dont on doit agir pour améliorer l'efficacité de l'opération dans ces différentes étapes.

# **Chapitre III**

## **Etude qualitative de l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures**

### **III.1. Introduction**

Cette partie est consacrée à l'étude qualitative de l'adsorption de collecteur xanthate de type (KEX) sur la surface minérale des sulfures (PbS, FeS<sub>2</sub>) à différentes concentrations dans les conditions de flottation.

A chaque concentration de collecteur on fait une caractérisation d'échantillon par la méthode d'analyse spectroscopique (IR) et rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

### **III.2 Méthodes, Matières et matériel**

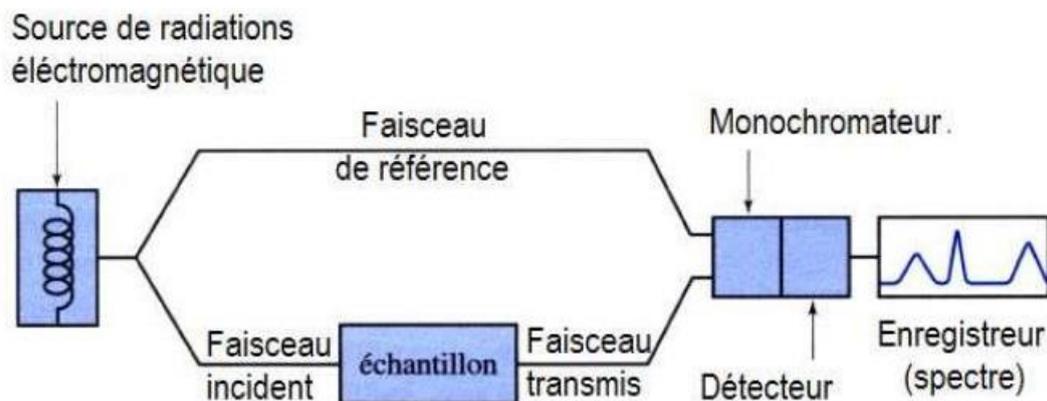
#### **III.2.1 Méthode de caractérisation mineralogique utilisées**

##### **III.2.1.1 Spectroscopie infrarouge FTIR**

Cette technique est basée sur le fait que l'énergie de vibration de la majorité des molécules organique coïncide avec l'énergie des photons de la région centrale du spectre infrarouge en 4000-400 cm<sup>-1</sup>, ce qui permet à ces molécules d'absorber ces photons et donner lieu à des phénomènes de résonance qui peuvent être exploités pour l'identification de leurs structures.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre cas, de marque japonaise « JASCO 460 plus FTIR » avec une résolution 4 cm<sup>-1</sup> et une accumulation automatique des spectres.

Les liquides sont examinés par pastillage dans le KBr du produit solide à étudier. Pour cela, on pulvérise finement par broyage dans un mortier d'agate, un mélange de 3 à 10 mg de substance à analyser avec 100 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 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 transparente et translucide. [87]

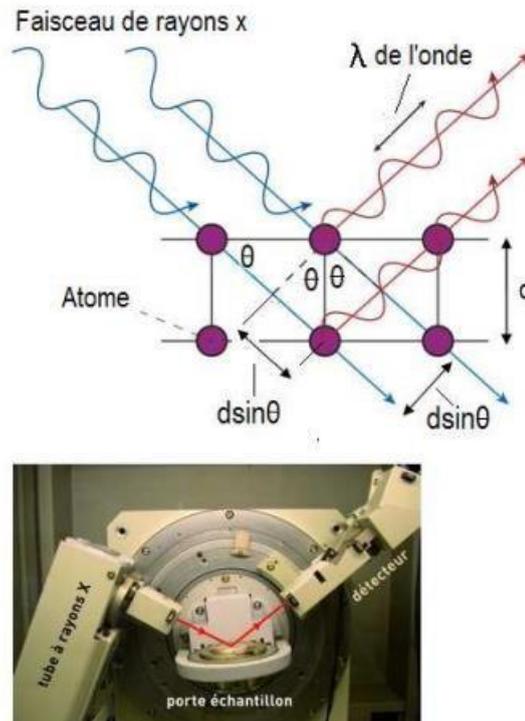


**Figure. 9 :** Principe de la spectroscopie infrarouge et appareillage utilisé

### III.2.1.2 Diffraction des rayons X :

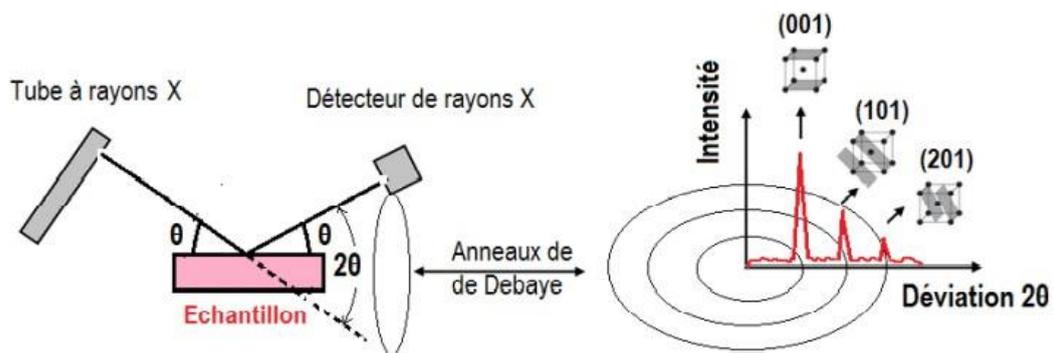
La diffraction aux rayons X est une technique conventionnelle pour l'identification des phases minéralogique des matériaux cristallins. L'appareil de diffraction des rayons X fonctionne selon le principe de la relation de Wulff-Bragg. En effet, des rayons X monochromatiques, sont diffractés par des plans atomiques suivant la loi de Bragg pour donner des pics de diffraction sur un diffractogramme [88].

Lorsqu'un atome de l'échantillon est frappé par un rayonnement X, vibre et émet à son tour un rayonnement. Ce phénomène est répété sur l'ensemble des atomes constituant l'échantillon. Lorsque les ondes générées par les différents atomes de l'échantillon sont en phases, une diffraction peut avoir lieu, diffraction régie par des conditions géométriques strictes. En effet, W.L. Bragg proposa dès 1913 une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés [88].



**Figure. 10 :** Principe de la diffraction des rayons X utilisé

Si l'on suppose que les plans parallèles d'atomes, distants de  $d_{hkl}$ , agissent comme des surfaces réfléchissantes, alors on n'obtient des rayons diffractés lorsque les rayons réfléchis par ces plans parallèles interfèrent de façon additive. [88]



**Figure. 11 :** Diffractogramme d'un cristal analysé par DRX

### III.2.1.3 La microscopie électronique à balayage MEB :

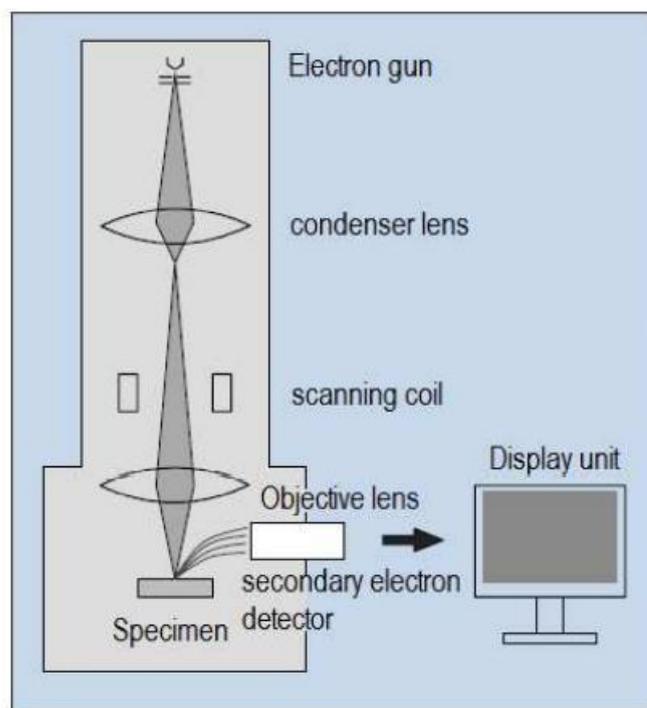
La microscopie électronique à balayage est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation minéralogique. Elle fournit plusieurs types d'information. Elle permet l'identification des phases minérales, renseigne sur la morphologie des particules, l'analyse et la cartographie chimique ainsi que la quantification élémentaire d'une zone spécifique.

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 ce lui 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.

Les échantillons utilisés 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. [89]



**Figure. 12 :** Principe du microscope électronique à balayage et appareillage utilisé.

### III.2.2 Matières

Les matières utilisées au cours de ce travail peuvent être regroupées en deux catégories :

- Les réactifs chimiques
- Les minerais sulfurés

#### III.2.2.1 Réactifs chimiques

Divers réactifs chimiques ont été utilisés durant ce travail. Leur nature est variée, allant des produits organiques aux produits inorganiques.

##### a- Réactifs d'ajustement de pH

Des produits inorganiques sont utilisés pour ajuster le pH de la pulpe tel que NaOH et HCl, pour le bon déroulement de l'opération d'adsorption de xanthate sur les sulfures.

=

### **b- Les sulfates de cuivre**

Les sulfates de cuivre est un solide bleu de formule chimique  $\text{CuSO}_4$ , il est utilisé dans le procédé de flottation comme activant de surface pour favoriser l'adsorption de collecteur ( xanthate) sur la surface des sulfures.



**Figure. 13 :** échantillon de sulfate de cuivre

### **III.2.2.2 Potassium Ethyle Xanthate (KEX) :**

#### **III.2.2.2.1 Propriétés physico-chimiques :**

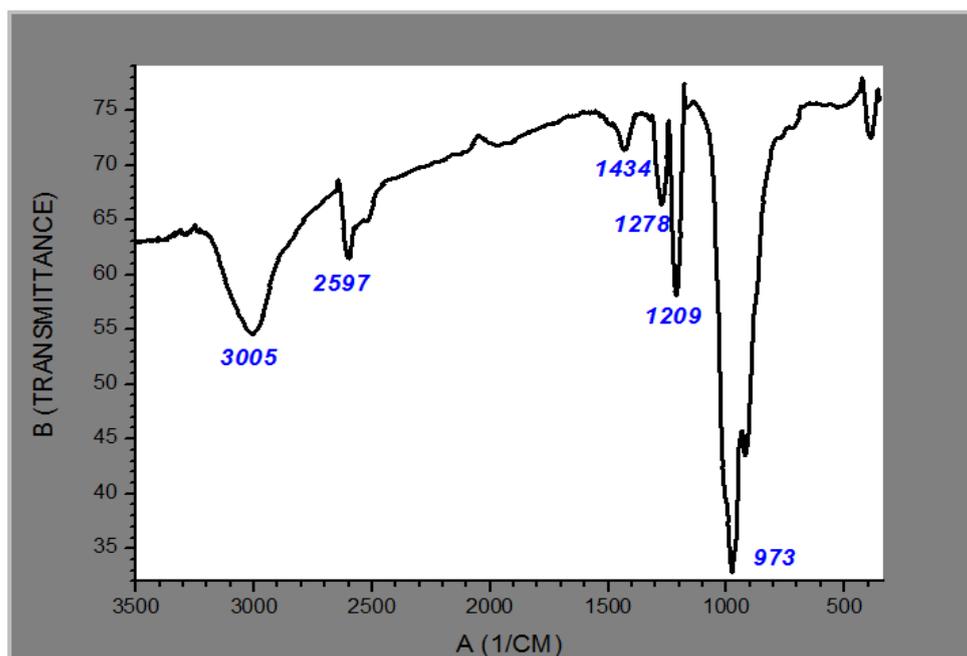
C'est un collecteur le plus puissant avec la sélectivité forte, employée couramment dans le traitement de flottation des minerais de sulfure, des minerais de zinc et des minerais de nickel, particulièrement pour le traitement de flottation du minerai composé du sulfure Cu-Ni aussi bien que la mine d'or liée à la galène. Il peut également obtenir des résultats satisfaisants une fois utilisé en minerais de cuivre d'oxyde de plomb.

- ✓ Couleur : jaune ;
- ✓ Odeur : désagréable d'odeur du à la présence du sulfure de carbone ;
- ✓ Point d'ébullition :  $182-256^{\circ}\text{C}$  ;
- ✓ Densité : 1.263 ;
- ✓ Solubilité dans l'eau :  $450\text{g/l}$  à  $10^{\circ}\text{C}$  ;
- ✓ Hydrolyse en fonction de pH : xanthate hydrolysé très rapidement dans les conditions acide ;
- ✓ Adsorption : potassium éthyle xanthate adsorbe fortement aux minerais de sulfures ;
- ✓ Inflammabilité : inflammable (solide) ;

- ✓ Produit de combustion :  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{SO}_2$  ;  $\text{CO}_2$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  ;
- ✓ Température de décomposition : supérieure à  $25^\circ\text{C}$ .
- ✓ Produits de décomposition : en présence de l'humidité le potassium éthyle xanthate se décompose en sulfure de carbone ; alcool éthylique ; carbonate de sodium et tri thiocarbonate [79].

### III.2.2.2 Caractérisation de xanthate (KEX) par spectroscopie infrarouge :

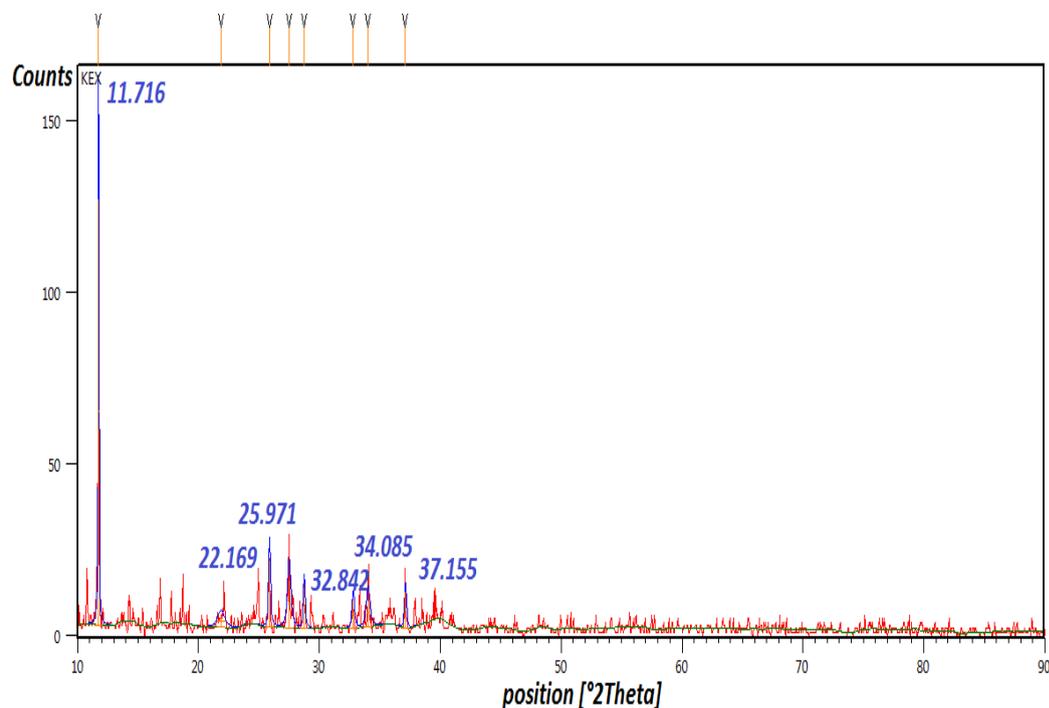
Le spectre infrarouge de potassium éthyle xanthate (KEX) présenté par la figure indique l'apparition d'une bande d'absorption à  $973\text{ cm}^{-1}$  et d'autres bandes à  $1434\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations des liaisons (C=S) et (O-CS). Une autre bande d'absorption à  $2597\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration des liaisons de la chaîne d'éthyle (CH-CH), une autre bande d'absorption enregistré à  $3005\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'eau d'hydratation contenue dans l'échantillon.[90]



**Figure. 14 :** Spectre FTIR de xanthate pure.

### III.2.2.2.3 Caractérisation de xanthate (KEX) par rayons X :

Cette méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la (Figure. 19) on a la distance  $d_1 = 7.5474 \text{ nm}$  et  $d_2 = 4.0066 \text{ nm}$  l'angle  $[\text{°}2\text{Theta}]_1 = 11.716$  et  $[\text{°}2\text{Theta}]_2 = 22.169$  (full proof).

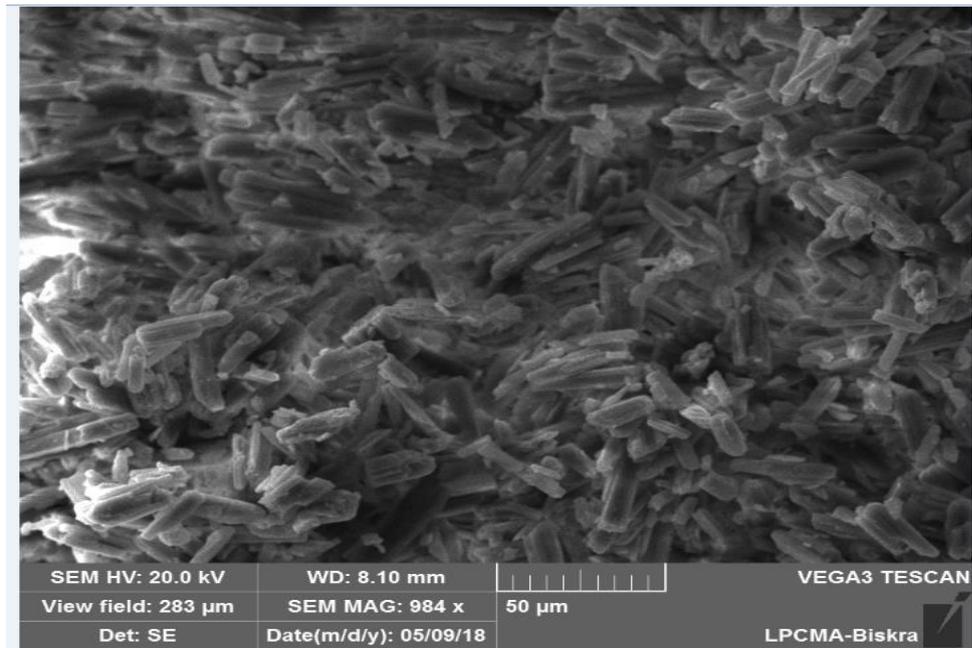


**Figure. 15 :** Diffractogramme RX de xanthate pure.

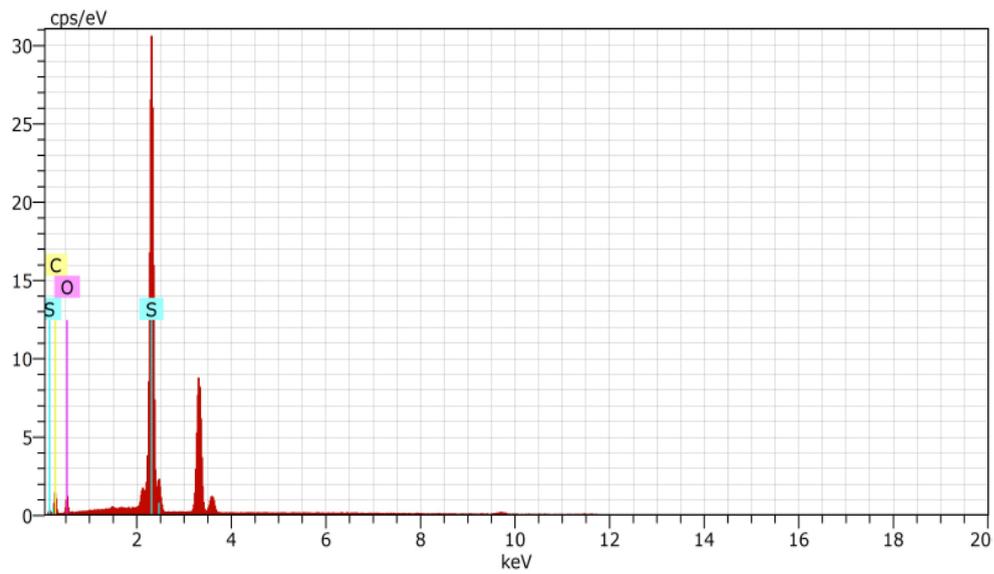
### III.2.2.2.4 Caractérisation de xanthate (KEX) par la microscopie électronique à balayage (MEB) :

La figure. 20 représente l'état de surface de potassium éthyle xanthate (KEX) à l'état pur (X1000) et (20.0kV, 50 $\mu\text{m}$ ).

L'image du microscope électronique à balayage montre la morphologie de xanthate KEX pure de forme granulaire.



**Figure. 16 :** Microphotographie prises par MEB (X1000) de xanthate (KEX).



**Figure. 17 :** composition chimique de xanthate KEX.

Le tableau 8 représente la composition de xanthate KEX en élément chimique exprimé en pourcentage massique, le soufre est majoritaire car c'est l'élément le plus lourd de la molécule.

**Tableau 5:** composition en pourcentage massique de xanthate KEX.

Elément	S	C	O
wt %	<b>46.89</b>	<b>40.11</b>	<b>13.00</b>

### III.2.3 Les minerais sulfurés

#### III.2.3.1 La pyrite

La pyrite est un minéral de sulfure de fer, roche sédimentaire tendre ressemblant à l'argile (shale argileux). Au contact de l'humidité et de l'oxygène, elle s'oxyde en produisant de l'acide sulfurique. L'acide réagit alors avec le calcium contenu dans la pierre concassée. Cette réaction chimique provoque l'éclatement de la roche. [91]

La pyrite pure est de formule chimique  $\text{FeS}_2$  avec une structure cubique de type NaCl. Les ions  $\text{S}_2^{2-}$  sont placés au centre du cube et au milieu des arêtes du cube, et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont localisés aux coins et aux centres des faces. L'arrangement des ions disulfures  $\text{S}_2^{2-}$  est telle que la structure, bien que cubique, a une symétrie relativement pauvre du groupe d'espace. [92]

#### III.2.3.1.1 Propriétés physique de la pyrite :

- ✓ Système : cubique
- ✓ Densité :  $d = 4,95-5,10$
- ✓ Propriétés : moyennement, dure, lourd.
- ✓ Clivage : faible à (100) et (110)
- ✓ Couleur : jaune parfois avec des reflets multi couleurs.
- ✓ Eclat : métallique, brillant.
- ❖ Utilisation : principale minerais de fer [92].

### III.2.3.1.2 Caractérisation de la pyrite par spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge de la pyrite (Figure III.2) indique l'apparition d'une bande d'absorption à  $515\text{-}772\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Fe avec l'oxygène ( $\text{FeO}_4$ ), une autre bande d'absorption à  $1431\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Fe avec les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ . D'autres bandes d'absorption à  $1213\text{ cm}^{-1}$  est attribuées aux vibrations des liaisons Fe-OH, dit eau de structure. Une autre bande d'absorption à  $3000\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les groupements OH de l'eau d'hydratation. [90].

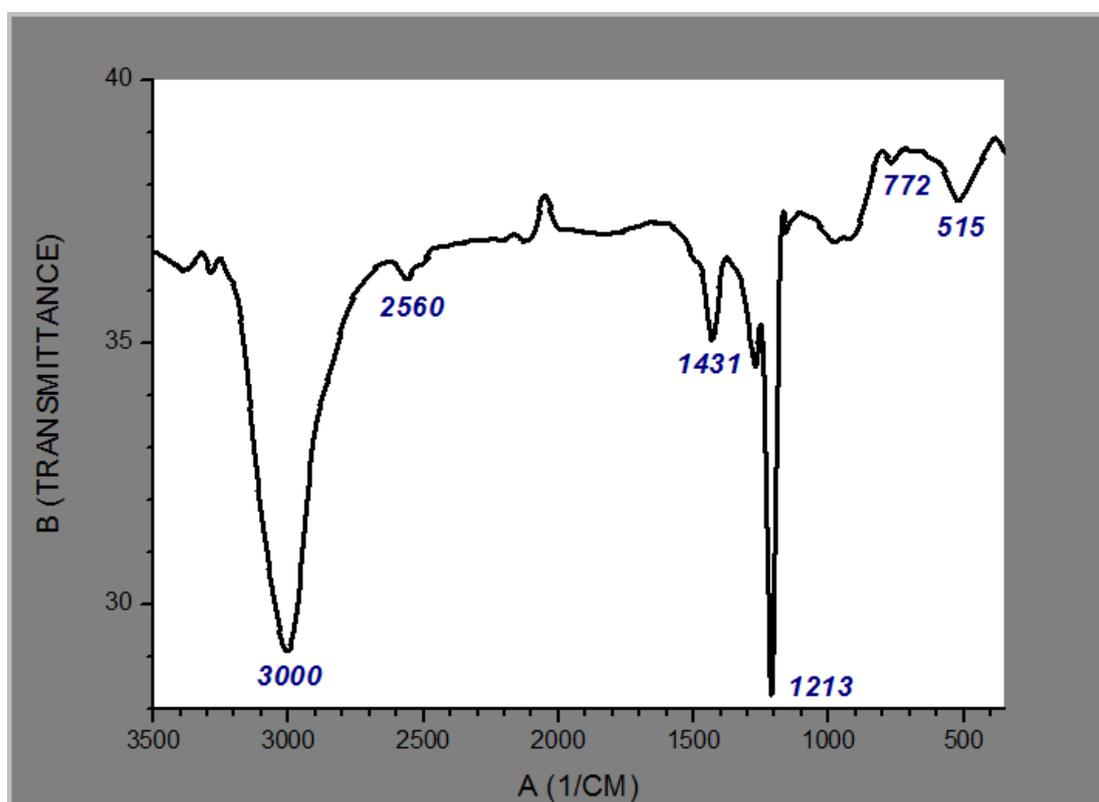
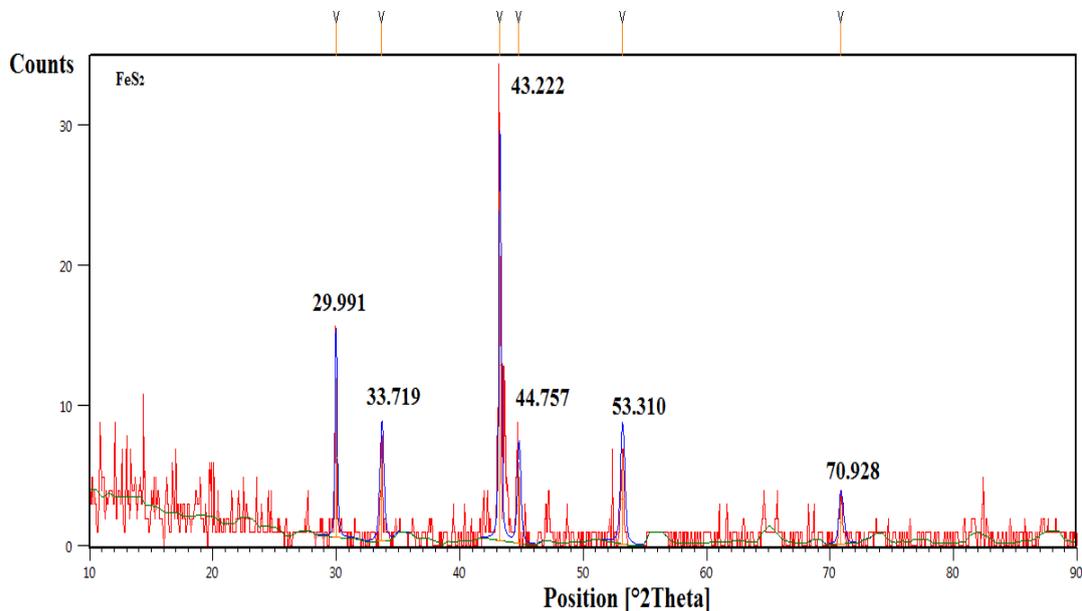


Figure. 18 : Spectre FTIR de la pyrite pure.

### III.2.3.1.3 Caractérisation de la pyrite par rayons X :

Cette méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la Figure III.3 on a la distance  $d_1 = 2,9771$  nm et  $d_2 = 2,0915$  nm ; l'angle  $[\text{°}2\text{Theta}]_1 = 29,991$  et  $[\text{°}2\text{Theta}]_2 = 43,222$

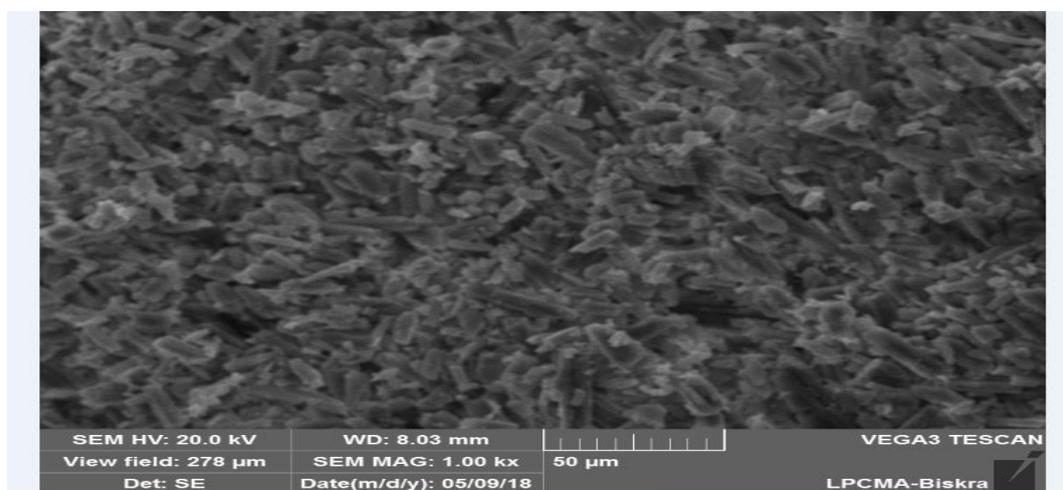


**Figure. 19 :** Diffractogramme RX de la pyrite pure.

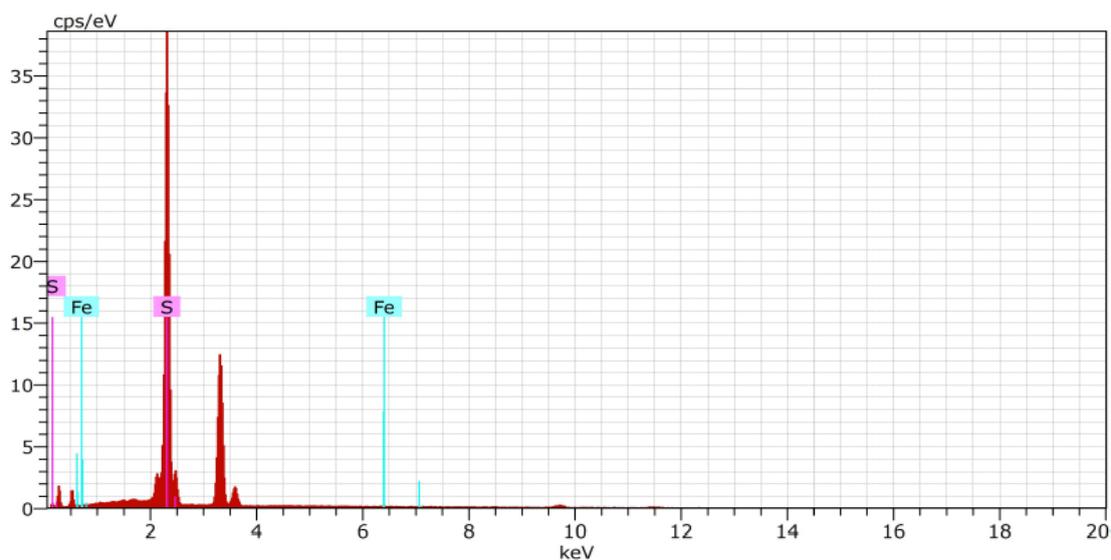
### III.2.3.1.4 Caractérisation de la pyrite par MEB :

À partir de la microscopie électronique à balayage on observe les caractères surfaciques de la pyrite (FeS<sub>2</sub>).

Les observations de la surface de la pyrite (FeS<sub>2</sub>) par la microscopie électronique à balayage représenté sur la Figure. 20, confirment la présence de quelque éléments de la composition chimique de (FeS<sub>2</sub>) tels que le fer et le soufre (Figure 20).



**Figure. 20 :** Microphotographie prise par MEB (X1000) de la pyrite.



**Figure. 21** : Spectre EDS de la Composition chimique de la pyrite pure.

Le tableau ci-dessous représente la composition massique de l'échantillon de la pyrite utilisé dans les expériences de notre travail obtenue par EDS. L'échantillon est composé du fer (Fe) et du soufre (S).

**Tableau 6** : Composition massique de la pyrite pure.

Elément	S	Fe
Wt %	<b>99.75</b>	<b>0.25</b>

### III.2.3.2 La galène

#### III.2.3.2.1 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 [27].

#### III.2.3.2.2 Caractérisation de la galène par infrarouge

La figure indique l'apparition d'une bande d'absorption à  $831\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Pb avec l'oxygène ( $\text{PbO}_4$ ), une autre bande d'absorption à  $1109\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Pb avec les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$

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

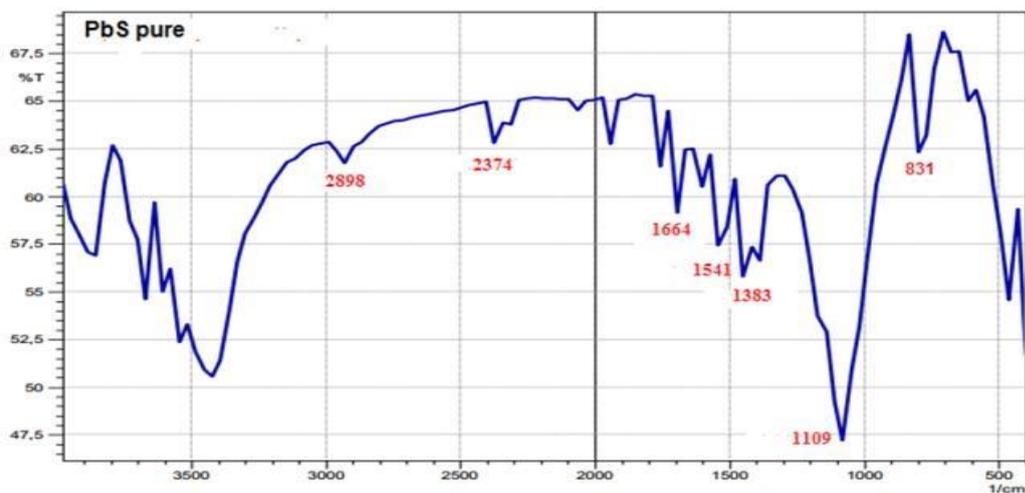


Figure. 22 : Spectre infrarouge de la galène

### III.2.3.2.3 Caractérisation de la galène par Diffraction des Rayons-X

La figure. 23 montre les valeurs  $d_1=3,306$  nm et  $d_2=4,23$  nm ; l'angle  $[\theta]_1=26,94$  et  $[\theta]_2=20,9$  qui correspond à la structure de la galène.

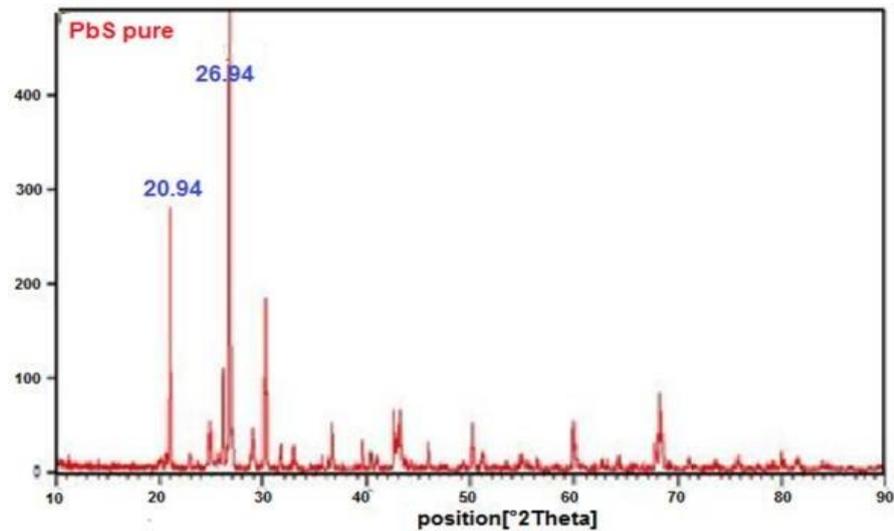


Figure. 23 : Spectre DRX de la galène pure

### III.2.3.2.4 Caractérisation de la galène par Microscopie électronique à balayage

L'image du microscope électronique à balayage montre la morphologie de l'échantillon de la galène qui a été utilisé dans les travaux expérimentaux de l'étude d'adsorption de xanthate KEX sur la galène en vue de flottation du minerai.

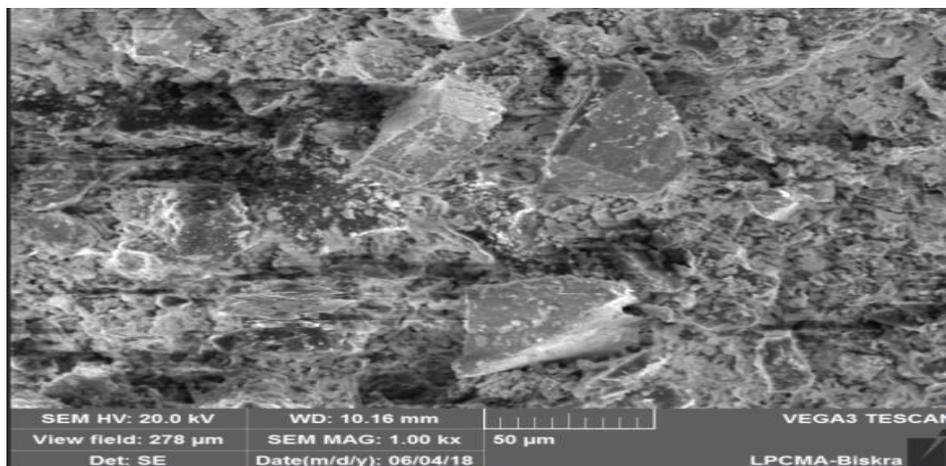
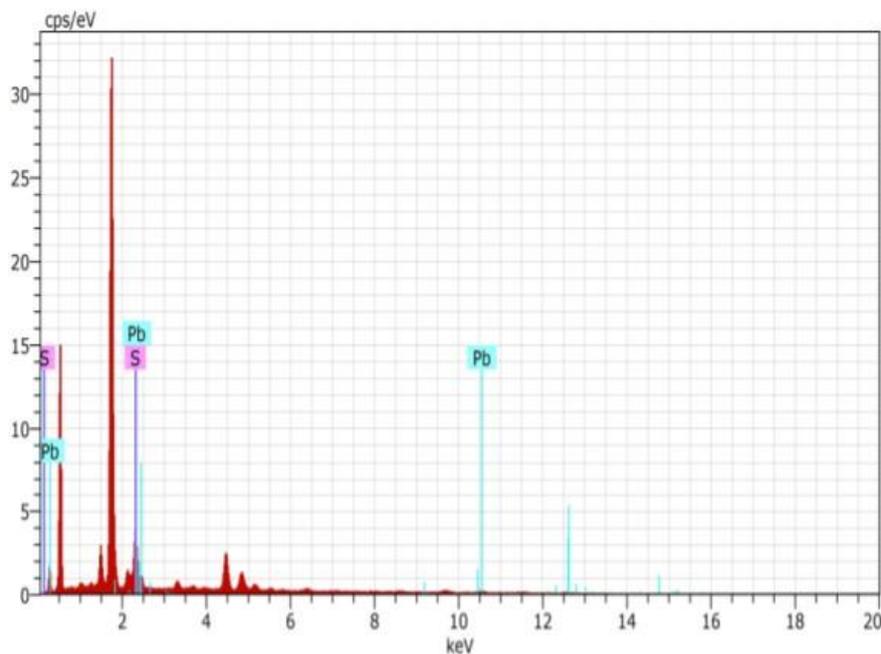


Figure. 24 : Microphotography de la galène pure



**Figure. 25** : Spectre EDS de la galène.

Le tableau 7 montre la composition en pourcentage massique de l'échantillon de lagalène utilisé qui est composé du plomb (Pb) et du soufre (S).

**Tableau 7** : composition massique de la galène.

Element	Pb	S
Wt %	65.90	34.10

### III.2.4 Matériel utilisés

- Bécher 50 ml, 250 ml
- Pipette.
- Agitateur magnétique.
- Entonnoir.
- Balance électrique.
- Papier filtre
- Appareil de mesure de pH

- diffraction des rayons X (DRX)
- Spectroscopie infrarouge FTIR
- La microscopie électronique à balayage MEB

### III.3 Protocole expérimental

#### III.3.1 Traitement de la roche

Dans cette partie expérimentale, on a utilisé des roches du minerai de la pyrite et de la galène. Les roches des sulfures doivent passer par deux étapes :

**a.** Première étape: élimination de l'argile.

Pour obtenir une bonne adsorption, on doit séparer le minerai de l'argile de la roche.

**b.** Deuxième étape: le broyage à sec et le criblage.

Les particules utilisées pour l'adsorption doivent être très fines, généralement de dimension de 0,35 - 0,45 mm pour les particules des sulfures.



**Figure. 26 :** Protocole de traitement mécanique de la roche.

### III.3.2 Préparation des solutions

Les solutions utilisées dans ce travail expérimental sont préparées par dissolution des matières en poudre dans l'eau distillée. Les masses de poudre à faire dissoudre pour préparer les solutions sont calculées de la manière suivante :

$$\text{On a } C = n/V = m/M.V \text{ alors } m = C.M.V$$

Où  $m$  : la masse de produits chimique en poudre (g)

$M$  : la masse molaire du produits en (g/mol)

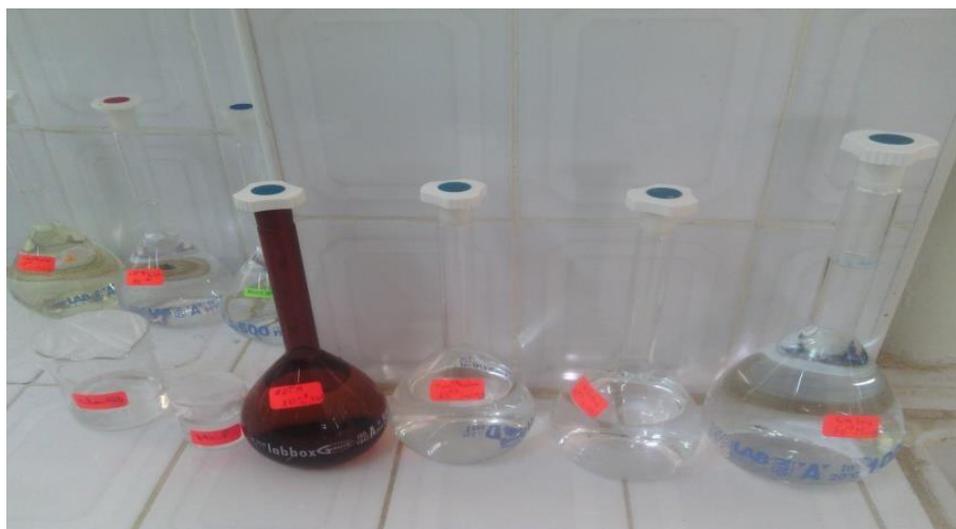
$V$  : le volume de l'eau distillé (litre)

$C$  : la concentration de la solution (mol/litre)

$n$  : le nombre de mol

les solutions ont été préparées selon les besoins de notre travail expérimental avec les concentrations suivantes :

- solutions de Xanthate (KEX) avec des concentrations de  $10^{-1}$  et  $10^{-2}$  mol/l
- solutions de HCl et NaOH avec une concentration de  $10^{-1}$  mol/l
- solution de l'EDTA avec une concentration de  $10^{-1}$  mol/l
- solution de  $\text{CuSO}_4$  avec une concentration de  $10^{-3}$  mol/l



**Figure. 27** : préparation des échantillons de réactifs.

### III.4 Détermination qualitative de l'adsorption de (KEX) sur les sulfures :

La détermination qualitative de l'adsorption de collecteur anionique (KEX) à différentes concentrations sur la surface minérale des sulfures ( $\text{FeS}_2$ ) a été faite par spectroscopie infrarouge, pouvant donner une information directe sur les centres actifs d'adsorption, après traitement par le collecteur approprié dans les conditions opératoires du procédé de flottation.

#### III.4.1 Etude de l'adsorption de xanthate sur les sulfures

L'étude de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la surface minérale de la pyrite et la galène. On réalise plusieurs expériences à différentes concentrations de ( $10^{-1}, 10^{-2}$ ) M en milieu acide pH 5.5 pour la galène et basique pH 8.5 pour la pyrite. Pour ajuster le pH on utilise ( $\text{HCl}$  et  $\text{NaOH}$ )  $10^{-1}$ M.

#### III.4.2 Protocole de l'adsorption de KEX sur les sulfures :

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fines de la pyrite avec 30 ml de l'eau distillée.
- Addition des gouttes de  $\text{HCl}$  et  $\text{NaOH}$  ( $10^{-1}$ M) pour ajuster le pH ; pour la pyrite on opère à un pH 5.5 et pour la galène à pH 8.5 (Figures. 23)



**Figure. 28 :**Protocole de l'adsorption de KEX sur sulfures.

- On ajoute 30 ml de sulfate de cuivre  $10^{-3}$ M pour activer la surface minérale.

- On ajout 30 ml de potassium éthyle xanthate KEX au mélange.
- On fait l'agitation pendant 10 min.
- On passe à la filtration et séchage à l'air libre.



**Figures. 29 :** Echantillons Filtrés et séchés à l'air libre.

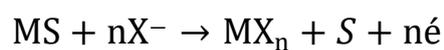
#### II.4.3 Mécanisme général d'adsorption de xanthate sur les sulfures

L'interaction entre le minerai de sulfure et le xanthate se fait par le mécanisme d'adsorption proposé par K.Neerakj. [98]

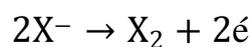
1-Adsorption chimique de l'ion xanthate  $X^-$



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



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



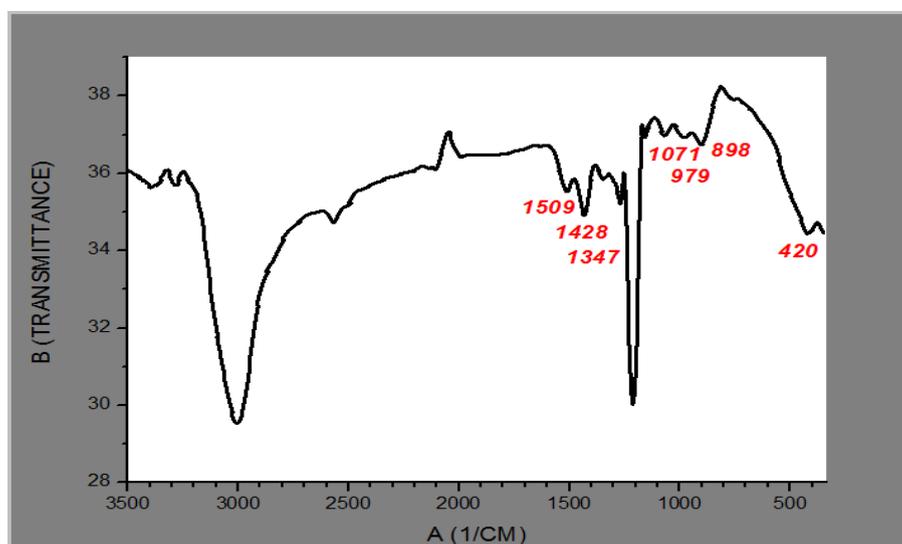
### III.5 Discussion des résultats :

#### III.5.1 Adsorption de xanthate KEX sur la pyrite activé

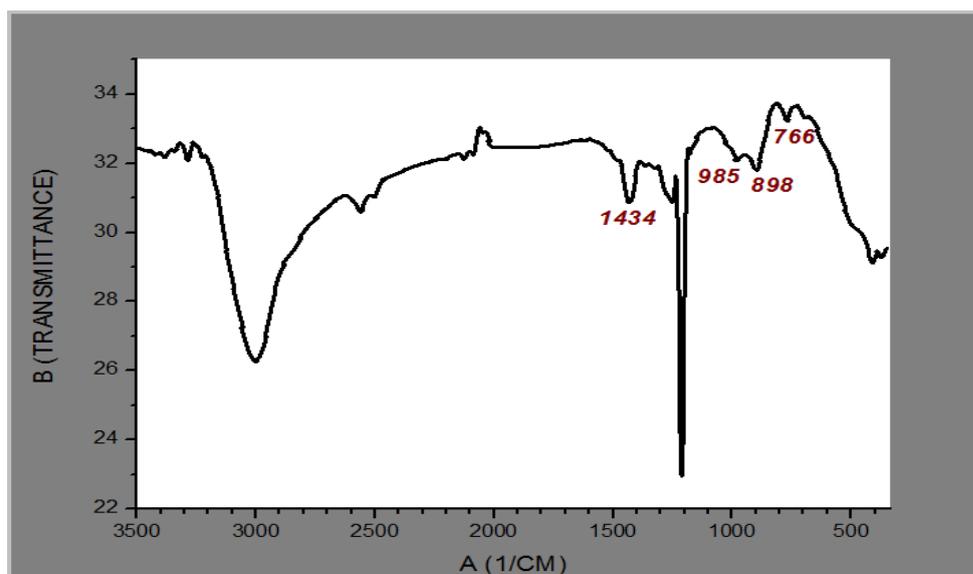
##### III.5.1.1 Etude par le spectroscopie infrarouge

Les deux figures suivantes représentent successivement les spectres infrarouges de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}\text{M}$  et traité par KEX de concentration ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}\text{M}$ ) à pH 5.5 après agitation de 10 minute suivi de filtration et sechage. [97]

On observe sur les spectre infrarouge de la pyrite, après 10 minutes d'agitation de la pulpe, et séchage de l'échantillon, l'apparition des faibles bandes d'absorption à (985- 1071)  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison (Fe-EX), explique clairement l'adsorption de xanthate KEX ( $10^{-1}\text{M}$ ) sur la surface minérale de la pyrite, une autre bande d'absorption enregistré à 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'eau d'hydratation contenue dans l'échantillon.[90]



**Figure. 30** : Spectre FTIR de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}\text{M}$  et traité par KEX  $10^{-1}\text{M}$

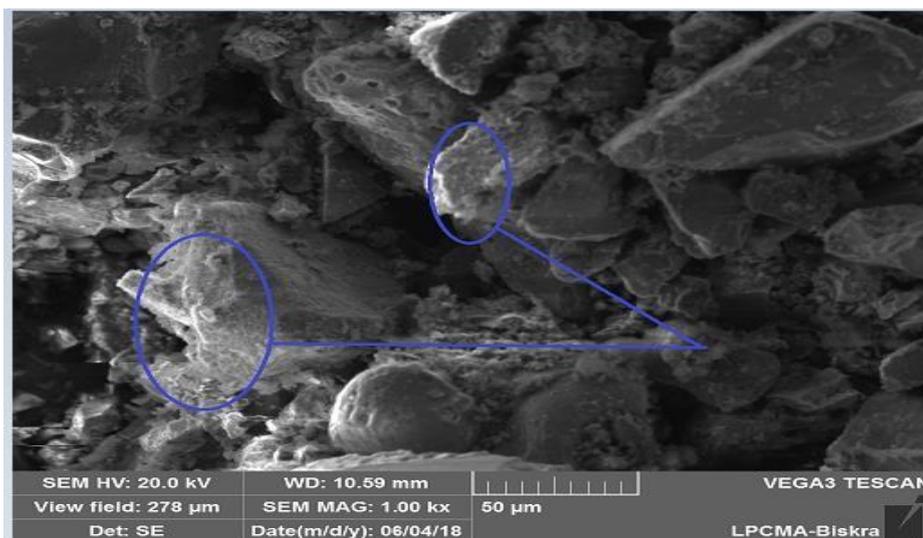


**Figure. 31 :** Spectre FTIR de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}$  M et traité par KEX  $10^{-2}$  M.

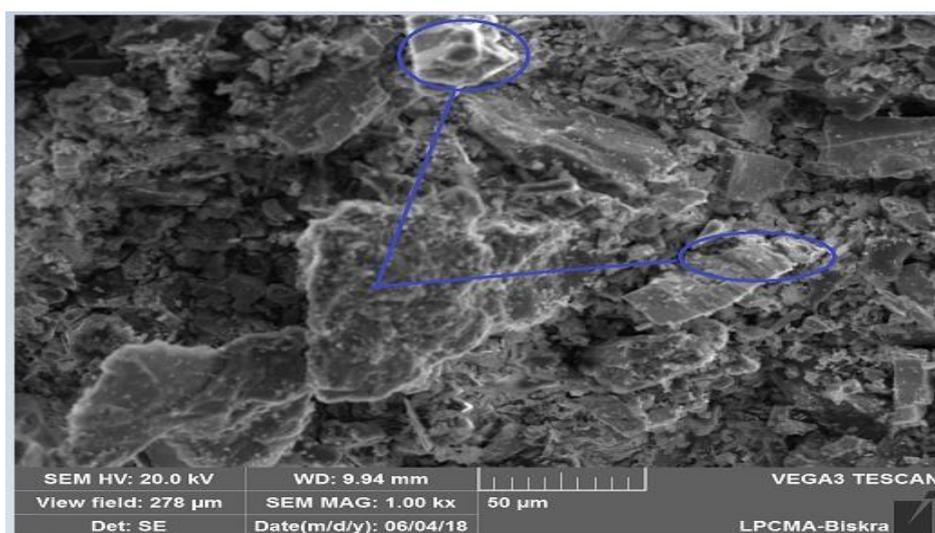
### III.5.1.2 Etude par la microscopie électronique à balayage

Les deux figures (27, 28) représentent successivement les observations par MEB de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}$  M et traité par KEX de concentration ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  M) à pH 5.5.

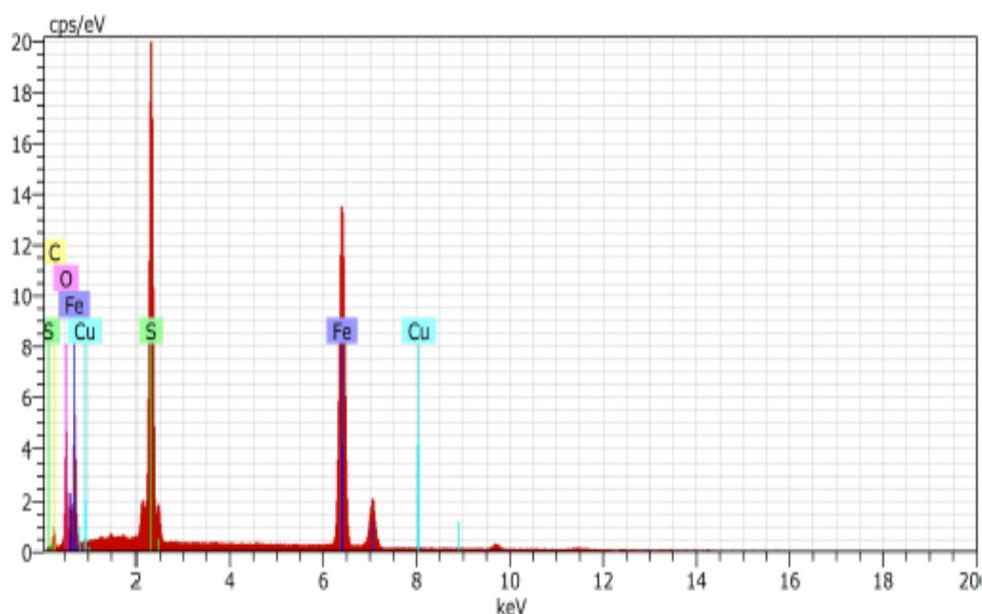
Après 10 minutes d'agitation, en présence l'activant  $\text{CuSO}_4$  on observe l'apparition de plusieurs taches blanches d'aspect colloïdes de xanthate éthylique de pyrite (Fe-EX) sur les deux surfaces minérales de la pyrite, cela est déduit par comparaison avec l'image de l'échantillon de la pyrite avant traitement (Figure 12). On constate aussi que le nombre de taches blanches augmentent; ceci est probablement dû à la différence entre les concentrations des solutions de xanthate KEX utilisées dans le traitement des deux échantillons.



**Figure. 32:** Microphotographie prise par MEB (X1000) de pyrite activée par  $\text{CuSO}_4 10^{-3}$  M et traitée par KEX  $10^{-1}$  M à pH 5,5



**Figure. 33:** Microphotographie prise par MEB (X1000) de pyrite activée par  $\text{CuSO}_4 10^{-3}$  M et traitée par KEX  $10^{-2}$  M à pH 5,5



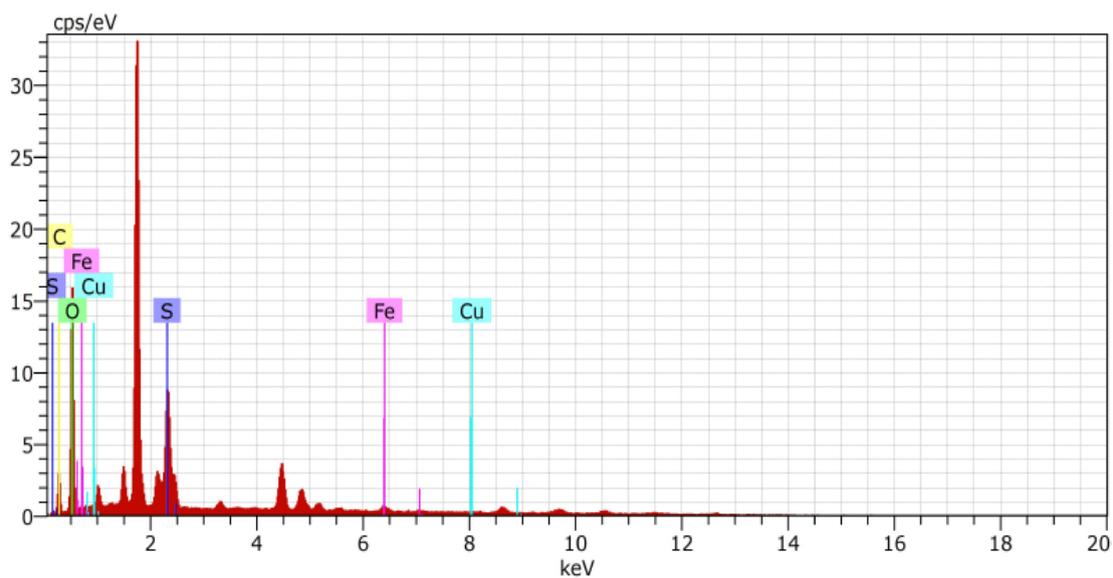
**Figure. 34 :** composition chimique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par KEX  $10^{-1}\text{M}$

Les deux tableaux 8 et 9, représentent successivement les pourcentages massiques des éléments de la composition chimique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par KEX.

La présence du cuivre dans les deux tableaux montre l'activation de la surface minérale de la pyrite. La valeur du pourcentage massique du carbone de 10,51 dans le tableau 09 est supérieure que celle dans le tableau 10, confirme la meilleure adsorption du KEX sur la surface minérale de la pyrite lors qu'on opère à des concentrations plus élevées.

**Tableau 8 :** Composition massique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par KEX  $10^{-1}\text{M}$

Elément	O	C	S	Fe	Cu
wt%	15.62	10.51	53.13	20.68	0.07



**Figure. 35 :** composition chimique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par KEX  $10^{-2}\text{M}$

**Tableau 9 :** Composition massique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par KEX  $10^{-2}\text{M}$

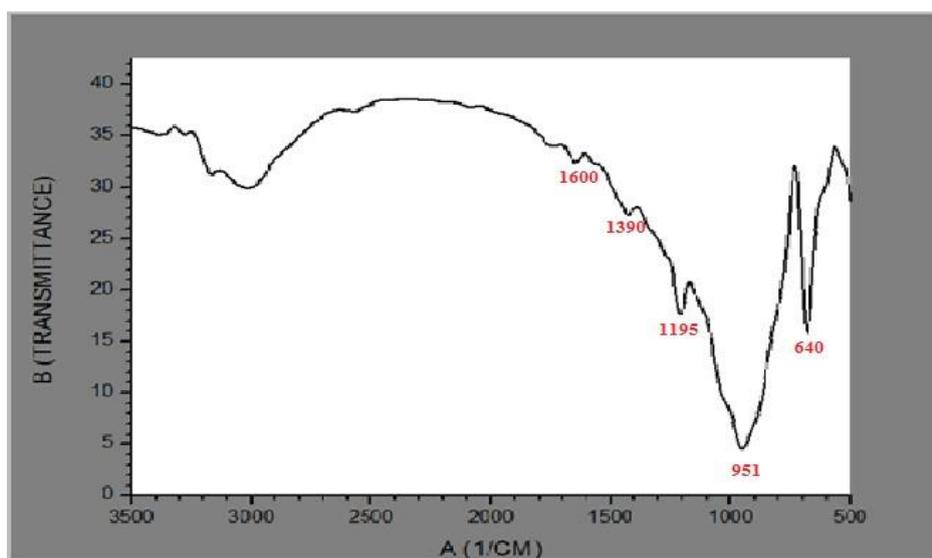
Elément	O	C	S	Fe	Cu
wt%	13.09	9.45	24.43	52.89	0.13

### III.5.2 Adsorption de xanthate KEX sur la galène activée

#### III.5.2.1 Etude par le spectroscopie infrarouge

On représente sur la figure 31 les spectres infrarouges de la galène après traitement par le xanthate éthylique de potassium (KEX) à concentrations  $10^{-3}M$  en milieu basique pH 8,5. Après 10 minutes d'agitation, l'apparition d'une faible bande d'absorption à  $1153cm^{-1}$  et d'autre bande à  $1123.4 cm^{-1}$  respectivement (figure II.1,16) attribuée à la vibration de la liaison (Pb-EX). Explique clairement l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale de la galène.

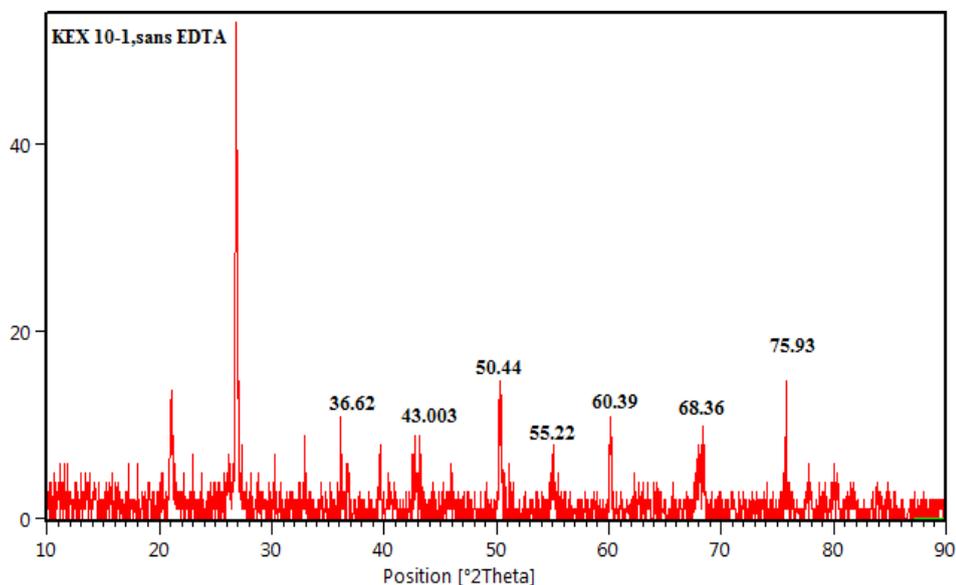
Une très faible bande  $1201 cm^{-1}$  attribuée a la vibration de la liaison (C=S). La bande enregistré à  $300 cm^{-1}$  correspond à la liaison OH de l'eau d'hydratation.



**Figure. 36:** Spectre infrarouge de la galena activée au cuivre ( $CuSO_4 10^{-3} M$ ) traitée avec xanthate KEX  $10^{-2} M$ .

### III.5.2.2 Etude par le diffraction des rayons-x

Le spectre de diffraction des rayons x de l'échantillon de la galène active par les sulfates de cuivre et traité par xanthate KEX, met en évidence les mêmes espèce que les spectres précédents, et la présence de xanthate ce qui confirme l'adsorption.



**Figure. 37** : Spectre R-X de la galena active au cuivre ( $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}$  M) traitée avec xanthate KEX  $10^{-1}$  M.

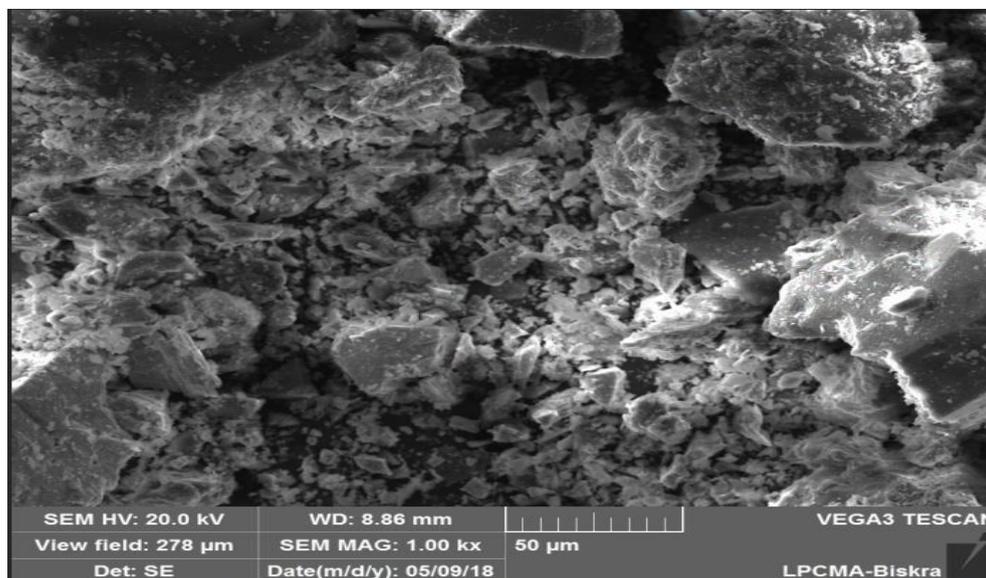
### III.5.2.3 Etude par le Microscopie électronique à balayage

La présence d'oxygène et du carbone sur le tableau 11 de la composition massique de l'échantillon de la galène traité par xanthate KEX, confirme l'adsorption de cette dernière sur la galène.

**Tableau 10** : Composition massique de la galene traité avec xanthate KEX  $10^{-2}$  M.

Element	O	C	S	Pb	Cu
wt%	36.13	9.21	10.23	43.94	0.49

Par comparaison de l'image obtenue par le microscope électronique de l'échantillon de la galène traité par le xanthate KEX, à l'image de la galène avant traitement ( Figure 27) on remarque la présence des taches blanches sur l'échantillon traité qui n'existe pas sur l'échantillon avant traitement, ces taches blanches représentent le xanthate adsorbé sur la surface minérale.



**Figure. 38 :** Micro photographie (X1000) de la galène activée au cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) traité avec KEX  $10^{-1}\text{M}$ ; pH 8.5 .

### III.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre on a expliqué le travail expérimental qui nous a permis de faire une étude qualitative de l'adsorption de collecteur anionique (xanthate KEX) sur les sulfures, le collecteur est utilisé avec différentes concentrations avec utilisation de l'activant de surface (sulfates de cuivre), il est conclu que les sulfates de cuivre sont un bon activateur pour les sulfures et l'adsorption de collecteur est de meilleure qualité lorsque sa concentration est plus élevée.

# **Chapitre IV**

**Etude de l'effet de  
l'EDTA sur  
l'adsorption de  
xanthate KEX sur  
lessulfures**

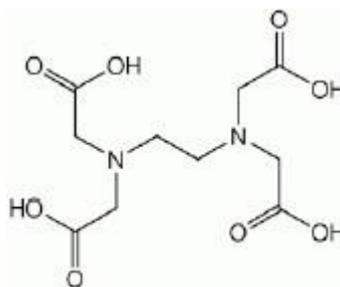
## IV.1 Introduction

Les minéraux sulfurés sont facilement oxydés en présence de conditions aqueuses dues aux interactions électrochimiques qui se produisent entre les minéraux sulfurés et les espèces en solution. Oxydation de leur surface est un phénomène important, en particulier dans le processus de flottation, car la flottabilité des particules de sulfure est contrôlée par le niveau d'oxydation de surface [94].

Certaines techniques ont été suggérées pour éliminer les produits d'oxydation, en particulier hydroxydes métalliques, provenant de la surface minérale. Cela peut être chimique (dissolution en modifiant le pH, extraction par EDTA « éthylène diamine tétra acétique ») ou mécanique (sonification et attrition au quartz), le pH doit être ajusté pour empêcher la formation d'hydroxyde métallique plutôt que d'éliminer les produits formés avant et pour améliorer la récupération minérale. [95].

## IV.2 Caractéristiques de L'Ethyl Di-amine Tetra Acitique

L'EDTA est un agent complexant utilisé dans de nombreuses industries (traitement de l'eau, détergents, textile, photographie, pâte à papier, agroalimentaire, cosmétique, agriculture...).



**Figure.39** : Structure de L'EDTA. [99]

### IV.2.1 Propriétés physiques

L'EDTA se présente sous la forme de cristaux incolores, alors que son sel tétra sodique forme une poudre blanche.

L'acide est peu soluble dans l'eau (0,5 g/L à 20 °C) et insoluble dans de nombreux solvants organiques. Le sel tétra sodique de l'EDTA est quant à lui fortement soluble dans l'eau (500 g/L à 20 °C).[99]

**Tableau 11** :Propriétés de L'EDTA. [99]

<b>Formule</b>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
<b>Etat physique</b>	Solide
<b>Densité</b>	0.86
<b>Masse molaire</b>	292.3

### IV.2.2 Propriétés chimiques :

L'EDTA et son sel sont des composés stables dans les conditions normales d'emploi. Ils peuvent cependant réagir avec les oxydants puissants et les bases fortes.

L'EDTA réagit également avec certains métaux (cuivre, nickel et ses alliages.). L'EDTA est aussi un agent complexant puissant dans l'extraction d'oxydes.[99]

### IV.3 Etude de l'effet de l'EDTA sur l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures

#### IV.3.1 Effet sur l'adsorption de xanthate KEX sur la pyrite activée

Le but de l'addition de l'EDTA dans le phénomène de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la pyrite a pour but d'éliminer quelque hydroxydes comme le  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  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 pyrite par la réaction de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^+$  selon les réactions suivantes. [100]



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



#### IV.3.1.1 Techniques et appareillages utilisés

Les mêmes techniques et appareillages que ceux cités précédemment (chapitre III), la différence réside dans la chronologie d'addition des réactifs.

#### IV.3.1.2 Protocole de l'adsorption de KEX sur la pyrite traité par l'EDTA

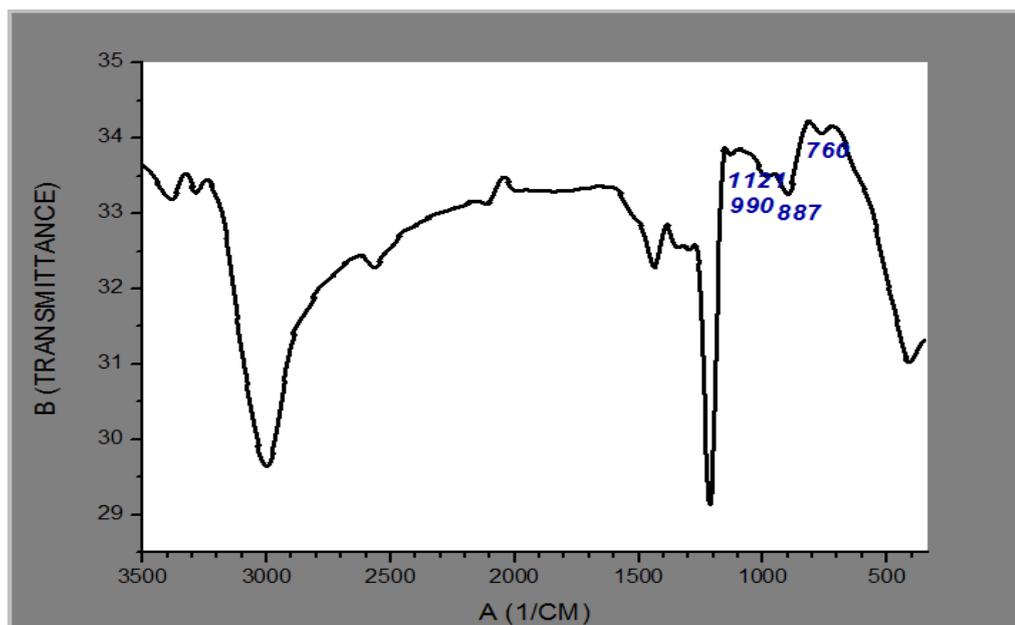
- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fine de la pyrite avec 30 ml de l'eau distillé ;
- Addition des gouttes de  $\text{NaOH } 10^{-1} \text{ M}$  pour ajuster le pH à 5.5;
- On ajoute 30 ml de sulfate de cuivre pour activer la surface minérale de la pyrite ;
- On ajoute 30 ml de l'EDTA  $10^{-1}$ , pour éliminer les hydroxydes;
- On ajoute 30 ml de KEX au mélange ;
- Agitation pendant 10 min ;
- Filtration et séchage à l'air libre.

### IV.3.1.3 Discussion des Résultats

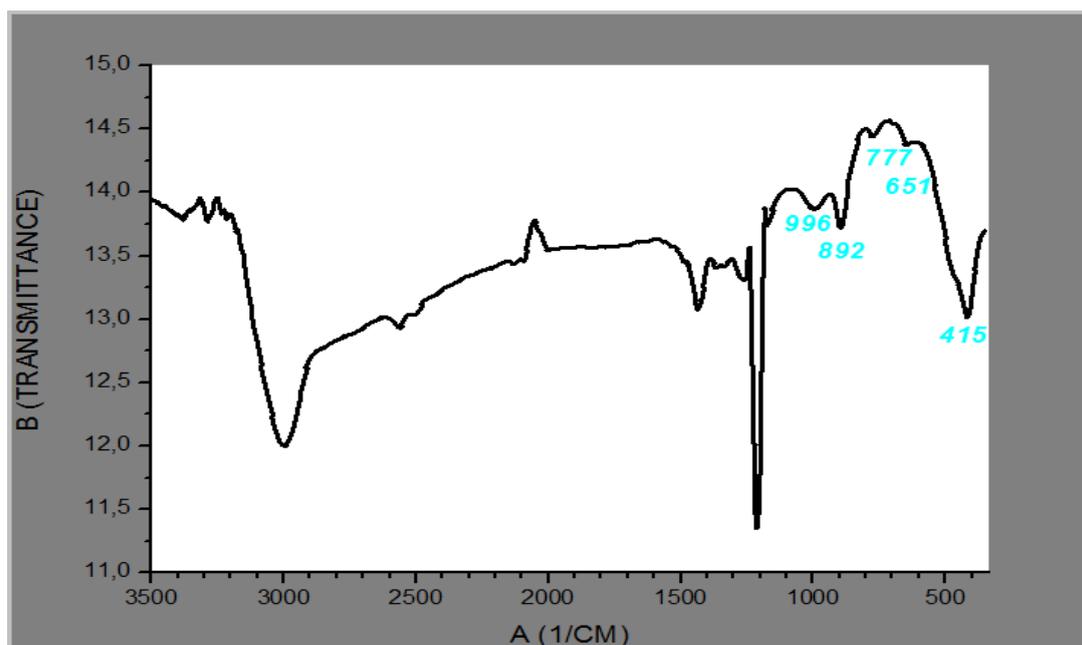
#### a- Etude par le spectroscopie infrarouge

Les deux figures (40, 41) représentent successivement les spectres infrarouges de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}$  M et traité par KEX de concentration ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  M) à pH 5.5 en présence de l'EDTA  $10^{-1}$ M.

Après 10 minutes d'agitation, suivi de filtration et séchage, on observe sur le spectre infrarouge de l'échantillon l'apparition d'une bande d'absorption à  $(996-1121)$   $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison (Fe-EX). Explique clairement l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale de la pyrite, une autre bande enregistrée à  $3000\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison O-H de l'eau d'hydratation.



**Figure. 40 :** Spectre FTIR de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}$  M et traité par KEX  $10^{-1}$  M et l'EDTA  $10^{-1}$  M



**Figure. 41 :** Spectre FTIR de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}$  M et traité par KEX  $10^{-2}$  M et l'EDTA  $10^{-1}$  M

L'utilisation de la solution de xanthate KEX avec une concentration plus élevée, permet d'avoir une adsorption meilleure sur la surface minérale, cela s'explique clairement sur les images du microscope électronique.

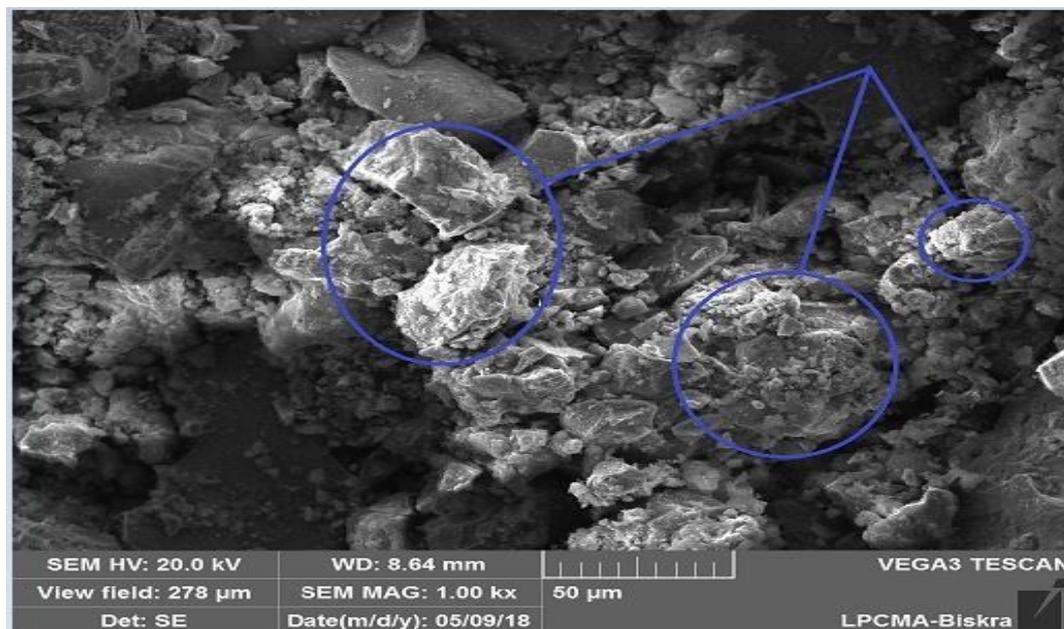
On peut conclure que l'addition de l'EDTA, augmente l'efficacité de l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale de la pyrite et minimise quantitativement la consommation du collecteur de flottation xanthate KEX, avec l'apparition des pics intenses.

#### **b- Etude par la microscopie électronique à balayage**

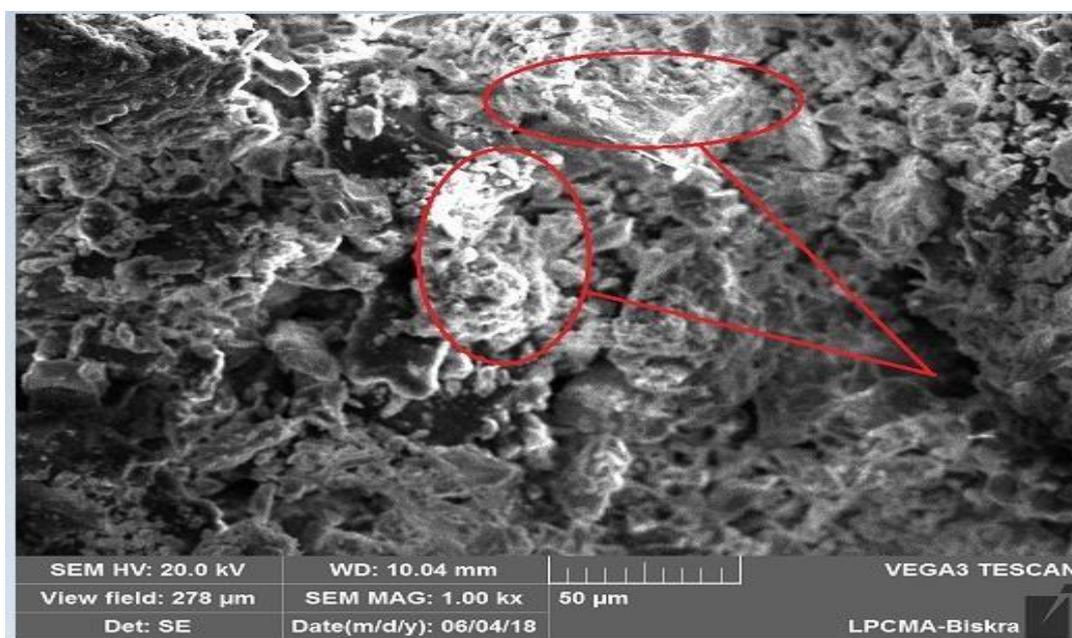
Les images de MEB de la pyrite traitée dans les mêmes conditions du PH à différentes concentration de KEX ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ) M en présence de l'EDTA  $10^{-1}$  M sont représentées par les figures 42, 43.

Après 10 minutes d'agitation et en présence de l'EDTA, lorsqu'on compare entre ces images et l'image de la pyrite non traitée, on observe clairement sur l'image de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}$  M à pH 5,5 et traitée par (KEX) de concentration  $10^{-1}$  M, la présence de plusieurs tâches blanches d'aspect colloïdales de xanthate éthylique de la pyrite (Fe-EX), ainsi que de dixanthogène  $\text{X}_2$ .

On remarque que les taches blanches de xanthate éthylique de pyrite (Fe-EX) diminuent en fonction de la diminution de concentration de KEX.

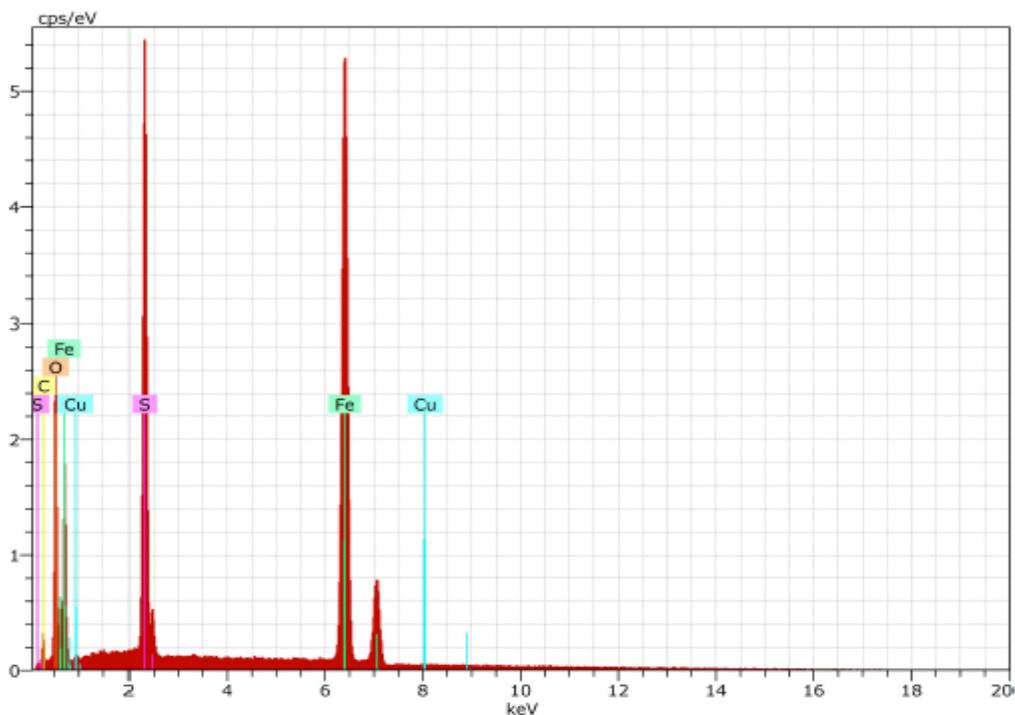


**Figure. 42:** Microphotographie prise par MEB(X1000) de la pyrite activée avec  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}\text{M}$  en présence de l'EDTA  $10^{-1}\text{M}$  et traitée avec KEX  $10^{-2}\text{M}$



**Figure. 43 :** Microphotographie prise par MEB(X1000) de la pyrite activée avec  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}\text{M}$  en présence de l'EDTA  $10^{-1}\text{M}$  et traitée avec KEX  $10^{-1}\text{M}$ .

Les tableaux 13 et 14 représente le pourcentage massique de la composition chimique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par KEX à différentes concentrations en présence de l'EDTA  $10^{-1}\text{M}$ .

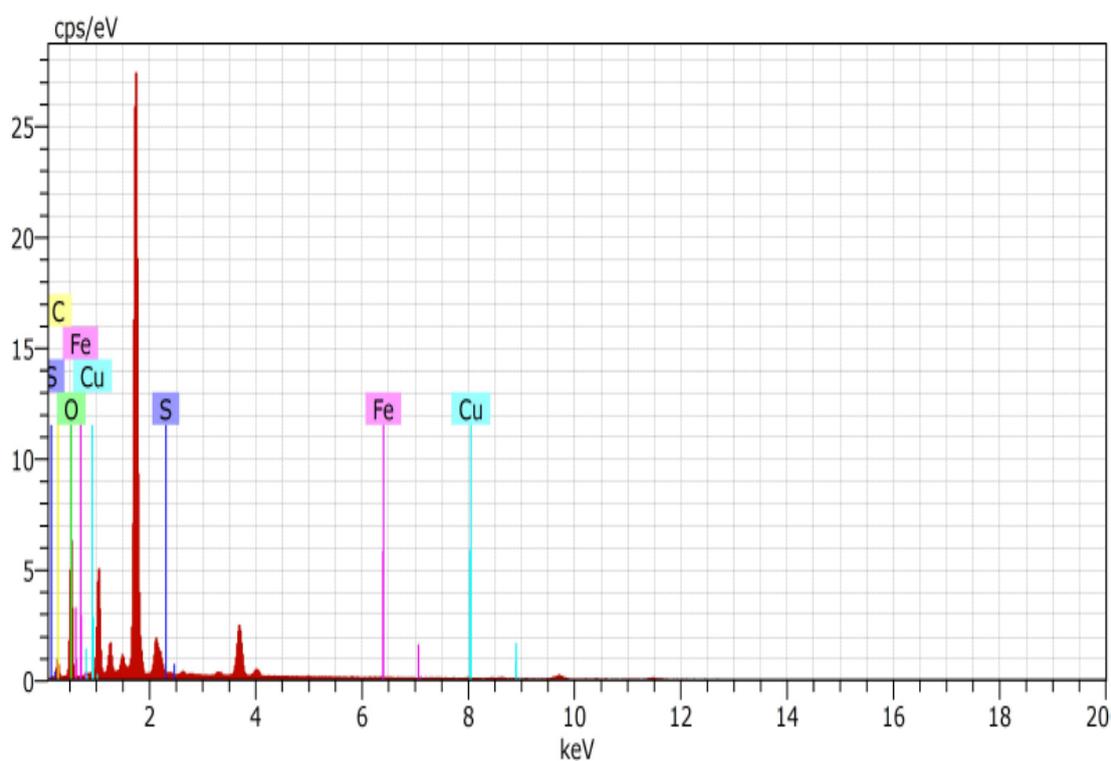


**Figure. 44 :** Composition chimique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par KEX  $10^{-1}\text{M}$  en présence de L'EDTA  $10^{-1}\text{M}$

Les résultats d'analyse des l'échantillons de de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4 10^{-3}\text{M}$  en présence de l'EDTA  $10^{-1}\text{M}$  et traitée avec KEX ( $10^{-1}, 10^{-2}$ ) M, montre une amélioration de l'adsorption qui s'est traduit par augmentation du taux de carbone et d'oxygène dans l'échantillon en comparaisons avec les expériences effectuées sans utilisation de l'EDTA.

**Tableau 12 :** La composition massique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par  $\text{KEX } 10^{-1}\text{M}$  en présence de  $\text{l'EDTA } 10^{-1}\text{M}$

Elément	O	C	S	Fe	Cu
wt %	79.19	19.32	0.81	0.59	0.09



**Figure. 45 :** Composition chimique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par  $\text{KEX } 10^{-2}\text{M}$  en présence de  $\text{l'EDTA } 10^{-1}\text{M}$

**Tableau 13 :** La composition massique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par KEX  $10^{-2}\text{M}$  en présence de l'EDTA  $10^{-1}\text{M}$ .

<b>Elément</b>	<b>Fe</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>C</b>	<b>Cu</b>
<b>wt %</b>	<b>54.46</b>	<b>19.58</b>	<b>18.54</b>	<b>7.22</b>	<b>0.20</b>

Par comparaison avec les résultats obtenus sans utilisation de l'EDTA on remarque que le taux d'oxygène et du carbone est plus élevé ce qui confirme l'amélioration de l'adsorption par addition de l'EDTA.

La comparaison entre les tableaux 13 et 14 confirme aussi que la qualité d'adsorption de xanthate sur la pyrite augmente avec l'augmentation de la concentration.

#### **IV.3.2 Effet sur l'adsorption de xanthate KEX sur la galène activée**

Le traitement à l'EDTA de la galène activée au cuivre a été effectué, pour confirmer l'effet de cet agent complexant dans l'extraction des oxyde et hydroxydes de la surface minérale des sulfures, et avoir ainsi une surface plus proche à celle obtenue au moment de broyage et avant l'exposition à l'air. Cela permet d'améliorer la qualité d'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures.

**IV.3.2.1 Protocole de l'adsorption de KEX sur la galène :**

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fine de la galène avec 30ml de l'eau distillé.
- Addition des gouttes de NaOH  $10^{-1}$ M, pour ajuster le pH à 8,5.
- On ajoute 50 ml de sulfate de cuivre  $10^{-3}$ M, pour activée la surface minérale de la galène.
- On ajout 30 ml de KEX au mélange.
- Agitation pendant 10 mim.
- Filtration et séchage a l'air libre.

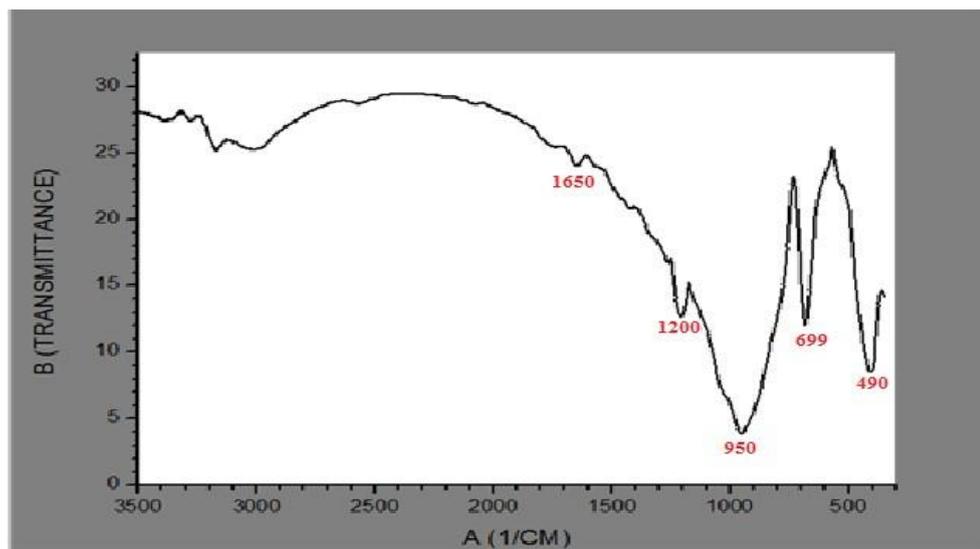
L'étude qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la surface minérale de la galène a nécessité la préparation des solutions de collecteur KEX a des concentrations différentes(  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ M). Après traitement les échantillons sont filtrés et séchés à l'air libre pour effectuer la caractérisation par spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à baleyage. Les resultat d'analyse sont expliqués dans la suite du chapitre.

### IV.3.2.2 résultats et discussion

La figure 46 montre le spectre infrarouge de la galène activée au cuivre et traité par EDTA après l'adsorption de xanthate KEX dans une pulpe à pH 8.5

#### a- Etude par le spectroscopie infrarouge

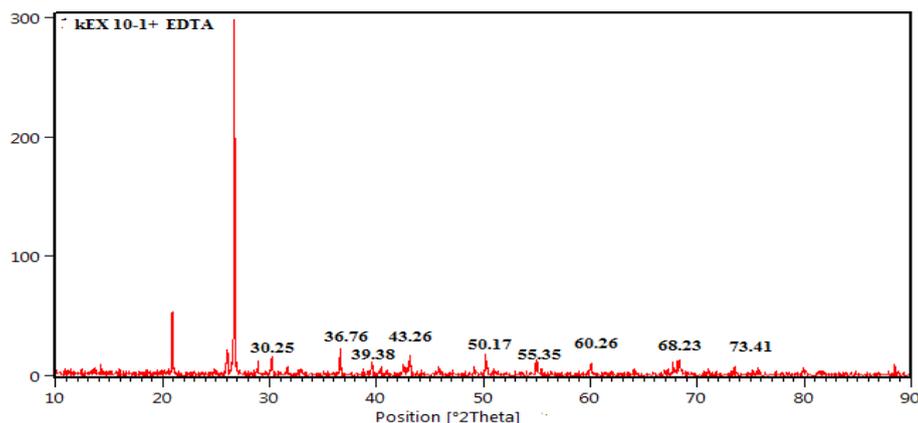
Le spectre infrarouge de la galène après traitement par le xanthate de éthylquede potassium (KEX) à concentrations  $10^{-2}\text{M}$  en milieu basique pH 8,5 .Après 10 minutes d'agitation, montre l'apparition d'une bande d'absorption à  $950\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison (Pb-EX).et d'autre bande  $1200\text{ cm}^{-1}$  attribuée a lavibration de la liason (C=S). une autre bande à  $3000\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison OH de l'eau d'hydratation.



**Figure.46:** Spectre infrarouge de la galène active avec ( $\text{CuSO}_4\ 10^{-3}\text{ M}$ ) traité avec xanthate KEX  $10^{-1}\text{ M}$  en présence de EDTA  $10^{-1}\text{ M}$ .

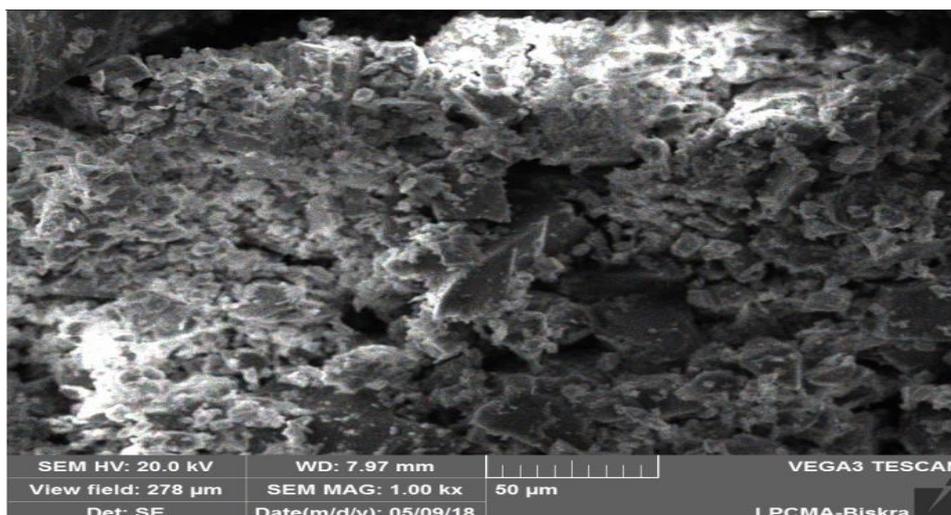
### b- Etude par DRX de l'adsorption de KEX sur la galène activée et traité par l'EDTA

La méthode de diffraction des rayons X est utilisée pour identifier les produits cristallisés, le spectre DRX présenté sur la figure 47 montre l'angle de diffraction  $2\theta = 27^\circ$  et  $2\theta = 21^\circ$  qui correspond à la galène (full proof).



**Figure. 47 :** Spectre DRX de la galène activée par  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}$  M et traité par KEX  $10^{-2}$  M et l'EDTA  $10^{-1}$  M.

### c- Etude par DRX de l'adsorption de KEX sur la galène activée et traité par l'EDTA



**Figure. 48 :** Microphotography de la galène activé au cuivre traité par xanthate KEX  $10^{-2}$  M en présence de l'EDTA.

Les résultats du tableau montrent clairement l'adsorption de xanthate KEX sur la galène (présence de carbone et d'oxygène). En comparant avec les résultats d'analyse des expériences qui ont été faites sans usage de l'EDTA on remarque une amélioration considérable de l'adsorption de xanthate KEX sur la galène.

L'addition de l'EDTA a pour conséquence de nettoyer la surface minérale en extractant les oxydes et hydroxydes présents sur la surface minérale ce qui favorise l'adsorption de KEX sur la surface minérale de la galène.

**Tableau 14 :** La composition massique de la pyrite activée par  $\text{CuSO}_4$  et traitée par KEX  $10^{-2}\text{M}$  en présence de l'EDTA  $10^{-1}\text{M}$ .

Element	O	C	S	Pb	Cu
Wt (%)	58.88	9.79	7.41	23.47	0.45

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature, lors de l'étude de l'effet de l'EDTA dans l'extraction des oxydes et l'effet de la présence d'oxydes sur l'adsorption de xanthate sur les sulfures. [100, 101].

#### IV.4 Conclusion

Nous avons expliqué à travers ce chapitre le travail expérimental et l'interprétation des résultats obtenue de l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures en présence de l'EDTA, ce composé est un agent complexant qui a montré de bons résultats dans l'amélioration de la qualité d'adsorption de collecteur de type xanthate (KEX) sur les sulfures par extraction des oxydes et hydroxyde déposés sur la surface minéral, et permet d'obtenir une qualité de surface se rapprochant le plus possible de celle retrouvée immédiatement après le broyage.

## Conclusion générale :

Au cours de notre étude on a fait une revue bibliographique sur la flottation et ces notions de base ainsi les lois physique les étapes de l'opération ce qui a permet d'éclaircir la flottation dans ces détails , (chapitre I),

Pour une meilleure compréhension de la flottation des sulfures et ces mécanismes une recherche bibliographique a été effectuée pour expliquer les détails de ces mécanismes ainsi que les différents produits chimiques utilisés pour une meilleure efficacité de l'opération (chapitre II).

La recherche bibliographique a permet aussi de découvrir le pouvoir de l'EDTA dans l'extraction par complexation des oxydes et hydroxydes métalliques ce qui nous a pousser de tester son pouvoir dans le nettoyage de surface des sulfures en vue d'améliorer la qualité d'adsorption de collecteur (xanthate ) sur ces dernières.

Le travail expérimental a consisté a effectuer l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures en utilisant des solutions préparées au laboratoire à différentes concentrations.

Ce travail nous a permet, de faire la détermination qualitative de l'adsorption des collecteurs de flottation KEX sur les surfaces minérales des sulfures. Le pouvoir de l'EDTA dans le nettoyage de surface minéral par extraction des oxydes et hydroxydes pour améliorer la qualité d'adsorption a été investigué et confirmé. La caractérisation des échantillons par spectroscopie IR, microscopie électronique à balayage MEB, ainsi que DRX a permis de donner une information directe sur l'adsorption.

L'interprétation des résultats obtenues nous permet de conclure que :

- L'activation de la surface minérale des sulfures par le sulfate de cuivre ( $10^{-3}\text{M}$ ) est un facteur essentiel de l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures.
- L'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale des sulfures est meilleure lorsque la concentration est élevée ( $10^{-1}\text{M}$ )
- Ces résultats sont justifiés par l'apparition de la bande qui caractérise le métal xanthate KEX sur les spectres des sulfures traités ainsi que la microphotographie et EDS.

L'addition de l'EDTA de concentration  $10^{-1}\text{M}$ , augmente l'efficacité de l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale des sulfures et permet d'obtenir une qualité de surface se rapprochant le plus possible de celle retrouvée immédiatement après le broyage, cela est due au pouvoir de l'EDTA dans l'extraction des oxydes métallique qui se déposent sur la surface, cela permet de minimiser la consommation de xanthate qui coute plus chère dans le procédé de flottation.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Blazy., Flottation- Mécanismes et Réactifs ; Technique d'ingénieur, France, j3350, p.2-7,2001.
- [2] Blackburn, D. Protocol d'évaluation de traitabilité de sédiment, des sol et des bous à l'aide des technologies minéralurgiques p 133, 1997.
- [3] Crozier R. D., Flotation: Theory, reagents and ore testing. Pergamon Press, 335p.(1992).
- [4] Bouchard S Traitement du minerai: Flottation – Méthodes physiques. Editions Le Griffon d'argile, 373p,(2001).
- [5] Wills, B.A.,( 2001), Mineral Processing Technology, An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, 6th edition, Butterworth-Heinemann.
- [6] R.J. Tremblay., Colonne de Flottation, Chapitre 1, Francois-Olivier, p.1, 2006
- [7] Gosselin. A . Blackburn, D . Bergiroun, M., Protocol d'évaluation de traitabilité des sidiment, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques. P 133, 1997
- [8] 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.
- [9] P. Blazy, Flottation Aspects pratiques, Technique de l'ingénieur, p.132, J 3360.
- [10] P. Blazy ; El Aid Jdid., Flottation- Mécanismes et Réactifs; Technique d'ingénieur, France, j22 p.10-17,1966.
- [11] J.L.Salager., Surfactifs types et usages, Laboratoire de formulation, Interfaces rheologie et procédés, Los Andes, Faculté des Ingénieurs Mérida-Vénézuéla, 2002.
- [12] P. Blazy ; El Aid Jdid., Flottation- Mécanismes et Réactifs; Technique d'ingénieur, France, j22 [j3350,j3360] ,p.2-9,1966.
- [13] K. Robert., Prud'Homme, Flotation of Sulphide Minerals, Dept of Chemical Engineering, Princeton University, Princeton, p.223, NJ 09540.
- [14] M. GayKazyan., Bases physicochimique en théorie de flottation. Moscou, p.22-50,1983.

- [15] B.V.Derjaguin., Effect of contact deformations on the adhesion of particles, *Surface and Colloid.Science*, Volume 53, p.314-326, 1975.
- [16] S.S.Dukhin., Non-equilibrium electric surface phenomena, *Surface and Colloid.Science*, Volume 44, p.1-134, 1993.
- [17] G. Gillies, M. Kappl, Hans-Jargen Butt Direct measurements of particle – bubble interactions *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 260-268, 2005.
- [18] B.V.Deryaguin., Electro kinetic phenomena, *Surface and Colloid.Science*, Volume 7, p.49-272, 1974.
- [19] S.S.Dukhin., Electro kinetic phenomena, *Surface and Colloid.Science*, Volume 7, p.49-272, 1974.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Heindel. F. Bloom "Exact and approximate expressions for bubble particle collision" *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume. 213, p.101-111, 1999.
- [25] 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.
- [26] L.Wark., The Influence of the Electric Field on the Adsorption of Neutral Molecules, *Z Phys.*, vol. 35, p. 792. 1926.

- [27] B.Kabanov, N. Ivanishenko, Acta Physicochim. URSS 6 (1937) 701; C.A. 32 (1938) 48559.
- [28] A.N.Frumkin., The Influence of the Electric Field on the Adsorption of Neutral Molecules, Z Phys., vol. 35, p. 792. 1926.
- [29] A.N.Frumkin A. N., Electroanal. Chem. 18 (1968) 328.
- [30] T. D. Blake and J. A. Kitchener J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1972, 68, 1435-1442
- [31] A. Kitchener, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1972, 68, 1435-1442
- [32] 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.
- [33] H.K.Christenson, Very long range attractive forces between uncharged hydrocarbon and fluorocarbon surfaces in water J.Phys.Chem, 92, 1655, 1988.
- [34] P.M.Claesson., Interaction between macroscopic hydrophobic surfaces, Science 239, 390, 1988.
- [35] 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
- [36] Nguyen, A.V., Schulze, H.J. Colloidal Science of Flotation, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
- [37] Nguyen A. V. Schulze H. J., Ralston J., Elementary steps in particle-bubble attachment, J. Miner. Process, Volume 51, p.183-195, 1997.
- [38] J.Laskowski., Thermodynamic and Kinetic Flotation criteria, New York, p.25-41, 1989.
- [39] 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.
- [40] K.L.Sutherland., Kinetics of the flotation process, J. Physics, Chem, Volum 52, p.394, 1948.
- [41] A.V. Nguyen., Schulze H. J., Ralston J., Elementary steps in particle-bubble attachment, J. Miner. Process, Volume 51 p. 183-195, 1997.

- [42] 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.
- [43] C.Jordan, and Spears, Evaluation of a turbulent flow model for fine bubble and fine particle flotation. *Minerais and Metallurgical Processing*, 6573, May 1990.
- [44] B.R.Spears, Study of shear-flocculation of silica. *Minerais and Metallurgical Processing*, Volume 27, p.75-94, Feb 1994.
- [45] F.H. Schubert, M.C. Bischofberger , On the hydrodynamics of flotation machines, *Int. J. Miner. Process.*, Volume 5, p.131-142.1978.
- [46] M.C. Bischofberger , On the hydrodynamics of flotation machines, *Int. J. Miner. Process.*, Volume 5, p.131-142.1978.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] H Schubert., On the turbulence-controlled microprocesses in flotation machines. *Int. J. Miner. Process*, Volume 56, p. 257–27, 1999.
- [50] H. Schubert., Nanobubbles, hydrophobic effect, heterocoagulation and hydrodynamics in flotation *Int. J. Miner. Process*, Volume 78, p. 11 –21, 2005.
- [51] L.J Warren., W.J. Trahar., The Flotability of veryfines particules, *International journal of mineral processing*, Volume 3, p. 103-131, 1976.
- [52] W.J. Trahar., A rational interpretation of the role of particle size in flotation, *International journal of mineral processing*, Volume 8, p. 289, 1981.
- [53] L.E Gristoveau., Carrier flotation of hematite ; *CIM Bulttetin*, Volume 78, p. 35-42, 1985.
- [54] J.A Meech, Carrier flotation of hematite ; *CIM Bulttetin*, Volume 78, p. 35-42, 1985.

- [55] 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.
- [56] Dany Pelletier chapitre I, étude de la problématique de flottation des fines particules, Département de mines et métallurgie faculté de sciences et génie université laval, 1999.
- [56] L.A. Otrozhdenova; 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.
- [57] 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.
- [58] T.P Meloy., The treatment of fines particles during flotation, Volume 50, p. 247, 1976.
- [59] Glembotski V.I., Flottation, p.101-110, Mouscou, "NEDRA",1973.
- [60] W.J Trahar., L.J. Warren., The flotability of very fine particules – a review. International Journal of Mineral Processing. No. 3. p.103-131, 1976.
- [61] L.W. Wark., the influence of collioids in flotation. Principales of flottation. Australasian Institute of Mining and Metallurgy. p.188-302,1938.
- [62] L.W. Wark., the influence of collioids in flotation. Principales of flottation. Australasian Institute of Mining and Metallurgy. p.303-305, 1938.
- [63] A.C. Dorenfeld., Slime coating : how to exdain and control them Engineering and Mining jornal. Volume. 154, No. 5. p. 87-91, 1953.
- [64] G.I. Jamson., Physical aspect of fine particule flotation. Symposium jones N.H. Austr. Inst. Min. Met. Symposium serie No. 40, p. 215-232, 1984.
- [65] 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.
- [66] R.R. Kiirnpel., Technolom trends in froth flotation chemistry. Mining engineering, p. 933-942, 1999.

- [67] V.A. Glembotski., V.L Klassen, The effect of mineral m article size on flotation , p.225-239, 1963.
- [68] Z. Dai. D. Fornasiero, and J. Ralston., Particle – Bubble Attachment in mineral Flotation` Journal of Colloid and Interface Science, Volume. 217, p. 70-76, 1999.
- [69] 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.
- [70] A. Jowet., Formation and disruption of particule bubble Sggregates in flotation. Fine particules processing. Ed. P. Somasundaran. American Institute of Mining, Metallurgical and petroleum engineers. p.721-751. 1980.
- [71] 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.
- [72] C.Hubert, R. Schimann, Force and energy measurement of bubble-particle detachment Masters of Sciences In Mining and Minerals Engineering, Blacksburg, Virginia, 2004.
- [73] F. GHOMARI ; « Science Des Materiaux De Construction » ; Thèse ; Université Aboubekr Belkaid.
- [74]S. Willy Kitobo ; « Dépollution Et Valorisation Des Rejets Miniers Sulfurés Du Katanga » ; Thèse ; Université de Liège (2009).
- [75] K. Neeraj. Mendiratta,Kinetic., Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption ;Blacksburg, Virginia , p.25-28, May 2000.
- [76] L.Y. Choubov., S.I Ivankov., Réactifs de flottation dans les procédés d'enrichissement des minerais, Tom 2, p.180-231., Moscou "NEDRA",1990.
- [77] V.I. Glembotski., Flottation des Sulfures,Tom 1, p.101-110, Mouscou, "NEDRA", 1973.
- [82] LOUIS-N P ; Technique de l'ingénieur (2004).
- [79] Murugappan St ; Ullagaram ; Technique de l'ingénieur ; India (2001).
- [80] V.I. Glembotski., Flottation des Sulfures, Tom 2, p.51-67, Mouscou, "NEDRA", 1973.

- [81] A.D. RaXtchev., Nouvelles méthodes physico-chimiques d'étude des minéraux, p.220-221, Moscou."NEDRA",1989.
- [82] Full public report, Sodium Ethyl Xanthate. Priority exiting chemical N°5.Australian government publishing service .Canberra, p.1-8, May 1995.
- [83] Full public report, Sodium Ethyl Xanthate. Priority exiting chemical N°5.Australian government publishing service .Canberra, p.9-16, May 1995.
- [84] J. Marie ; « Etude de la flottabilité de la malachite à l'aide de l'amyloxanthate de potassium et des acides gras » ; Thèse de Doctorat ; Université de Liège ; Kanda (2013).
- [85] P. Blazy , El Aid Jdid ; « Flottation- mécanismes et réactifs » ; technique d'ingénieur ; Franca j22 [j3350], p.2-9, p10-17 ; (1966).
- [86] K. Neeraj, Mendiratta , Kinetic ; « Studios of sulfide mineral oxidation and xanthate adsorption » ; Blacksburg, Virginia ; p.25-28 ; May (2000).
- [87] Rapport public , « Sodium éthyle xanthate Chapitre 6 » ; d'autre technique de précipitation , Fin de support ; 1110-4012. , p. 116-120 ; 15 Novembre (2001).
- [88] J.-André Bourdoiseau ; « Rôle des espèces sulfures sur le comportement d'un acier non allié en milieu de stockage des déchets radioactifs de type C » ; interaction sulfures / produits de corrosion ; Université de La Rochelle ; Franca (2011)
- [89] Z. NEDJAR ; « Etude de la Flottation des Sulfures Par des Xanthates de Types (KAX) et (KIAX) » ; Thèse de Doctorat ; Université Mohamed Khider – Biskra ; Algérie (2013).
- [90] I. Plousnina I. ; « Spectres infrarouges des minéraux » ; Moscou ; p. 175 ; (1977).
- [91] Disponible sur cite : [http://consommateur.qc.ca/acqc/GuiPyrite\\_ACQC.pdf](http://consommateur.qc.ca/acqc/GuiPyrite_ACQC.pdf). (2018)
- [92] M. Bounouala, D. Mehri, M. Baccouche ; « Comportement du minerai de zinc et de pyrite au traitement par flottation » ; Mine, Chaabat-el-hamra ; Premier congre arabe de mécanique, 1 – 3 juin, série, pp 112 – 118 ; Algérie (1997).
- [93] S.Z. Zard ; Radicals in organic synthesis ; « xanthates and related derivatives as radical Precursors » ; Renaud ; P. Sibi, M ; Ed ; Wiley-VCH, Volume 1, p. 90-108 ; (2001).

- [94] Jacques, S., Greet, C.J., Bastin, D., 2016. Oxidative weathering of a copper sulphide ore and its influence on pulp chemistry and flotation. *Miner. Eng.* 99, 52–59.
- [95] CLARKE, P., FORSENARIO, D., RALSTON, J., SMART, R. St. (1995), A study of the removal of oxidation products from sulphide mineral surfaces, *Minerals Engineering*, 8(11), 1347-1357.
- [96] Nedjar, Z and Barkat, D , “Synthesis and Structural Characterization of Xanthate (KEX) in Sight of Their Utilization in the Process s of Sulphides Flotation “, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 8, No.6, pp 469-477, 2009.
- [97] LEPPINEN J.O., BASILIO C.I., YOON R.H. (1989), In-situ FTIR studies of ethyl xanthate adsorption on sulphide minerals under conditions of controlled potential. *Int. J. Miner. Process.* 26, 259-274.
- [98] K. Neeraj. Mendiratta, Kinetic., *Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption* ; Blacksburg, Virginia , p.25-28, May 2000.
- [99] Edetic acid (EDTA) ; « European Union risk assessment report » ; Vol, 49, European Chemicals Bureau ; (2004).
- [100] 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).
- [101] Xiaopeng Niu, Jianhua Chen , Yuqiong Li , Liuyin Xia , Li Li , Heyun Sun , Renman Ruan, *Correlation of surface oxidation with xanthate adsorption and pyrite flotation*, *Applied Surface Science*, vol 495, (2019).