

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Kheider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



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

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

**ETUDE DE L'ADSORPTION DE XANTHATE DE  
TYPE KPX SUR LES SULFURES  
(PbS, ZnS et FeS<sub>2</sub>)**

Présenté par :

**GUETTAF HAMZA**

Devant le jury composé de :

Président : Mr. BENDJAOUHDOU Chaouki

Encadreur : Mr. NEDJAR Zohir

Examineur : Mme. BOUREMEL Chérifa

Promotion Juin 2015



## REMERCIEMENTS

*D'abord je remercie DIEU*

*Je remercie profondément mon encadreur, Mr. NEDJAR Zohir, à l'Université MOHAMED KHIDER - BISKRA pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.*

*Je remercie le chef du laboratoire M<sup>me</sup>. NAILI Radhia ainsi que toute son équipe.*

*Me faire l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie M<sup>me</sup> : BOUREMEL Chérifa, le Mr : BENDJAOUHDOU Chaouki de l'université MOHAMED KHIDER – BISKRA d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

**QUETTAF HAMZA**

# Dédicace :

Je dédie ce travail à :

Ma chère Mère,

,à vous mon Père et tout ma chère famille,

mes amis et toute la promotion de

Génie de l'environnement et génie chimique

2014-2015

QUETTAF HAMZA

# Resumé

## Résumé :

Dans cette étude, on se propose à une recherche bibliographique concernant l'utilisation des xanthates dans les procédés de flottation des sulfures. La pratique industrielle de la flottation et caractérisée par l'allure instable du processus. La cause principale de cette instabilité et la non constance des indices d'extraction des métaux dans les usines de traitement est la variation et l'état physico-chimique de la pulpe de flottation provoquée par la variable composition du minerai ; de l'eau et réactifs de flottation dans la pulpe. Ce travail à pour but de synthétiser un collecteur de flottation de type xanthate KPX et étude leur adsorption sur des sulfures (ZnS, PbS et FeS<sub>2</sub>). La caractérisation a été faite à l'aide des spectres infrarouges (FTIR) et diffractomètre des rayons X (DRX). Les bondes de l'adsorption du xanthate KPX (10<sup>-2</sup>M) sur les sulfures (Pb-PX : 1078 cm<sup>-1</sup>), (Zn-PX : 1016 cm<sup>-1</sup>) et (Fe-PX : 1109 cm<sup>-1</sup>).

**Mots clés :** Flottation ; Collecteur ; Xanthate KPX; Minerais ; Sulfures ; DRX ; FTIR.

## ملخص :

في هذه الدراسة، نقترح بحثاً في منشورات على استخدام الكزانتات في عمليات تعويم الكبريتيد. ان النشاطات الصناعية للتعويم عملية تتميز بعدم الاستقرار. ولعل السبب الرئيسي لهذا الاضطراب وعدم الاتساق في استخراج الأدلة من المعادن في محطات المعالجة يكمن في الاختلافات الموجودة في الحالة الفيزيائية والكيميائية لمستحلب التعويم، ناجمة أساساً تغيرات في كواشف ومياه التعويم المستعملة. ويهدف هذا العمل إلى تحضير نوع من أنواع جوامع التعويم كزانتات KPX ودراسة امتزاز هذا الأخير على الكبريتيد. و تمت دراسة البنية باستخدام أطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و الأشعة السينية (XRD). عصابة امتصاص زانتات KPX (10<sup>-2</sup>M) على الكبريتيد (القالان : Pb-PX : 1078 سم<sup>-1</sup>) و (السفاليريت : Zn-PX : 1016 سم<sup>-1</sup>) و (البيريت Fe-PX : 1109 : سم<sup>-1</sup>).

**مفتاح الكلمات:** التعويم، الجامع، كزانتات KPX، الخامات، كبريتيد، DRX، FTIR.

# **Sommaire**

## **SOMMAIRE :**

Remerciement	I
Résumé	II
Sommaire	III
Listes des figures	VI
Listes des tableaux	VIII
Introduction générale	1

## **PARTIE THEORIQUE**

### **I. Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures**

I.1 Introduction	2
I.2 Définition la flottation	2
I.3 Historique du procédé	3
I.4 Principe de la flottation	4
I.5 Théorie de flottation	5
I.6 Différents types de flottation	5
I.6.1 Flottation en colonne	5
I.6.2 Flottation naturelle	6
I.6.3 Flottation assistée	7
I.6.4 Flottation provoquée	7
I.6.4.1 Flottation mécanique	8
I.6.4.2 Flottation à l'air dissous (FAD)	8
I.7 Réactifs de flottation	9
I.7.1 Conditions exigées au réactif de flottation	9
I.7.2 Classification les réactifs de flottation	9
I.7.2.1 Moussants	9
I.7.2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques des moussants	10

I.7.2.2 Collecteurs ou surfactants	11
I.7.2.2.1 Concept de surfactant	11
I.7.2.2.1.1 Propriétés caractéristiques des collecteurs	11
I.7.2.2.1.2 Classification des collecteurs	12
I.7.2.3 Agents modifiant le pH	13
I.7.2.4 Activants et dépresseurs	13
I.8 Domaines d'application de flottation	13
I.9 Flottation des particules fines	13
I.9.1 Contamination de la surface	14
I.9.2 Consommation de réactifs	14
I.9.3 Dimension des bulles d'air	14
I.9.4 Probabilités de collision	15
I.9.5 Probabilité d'adhésion	16
I.9.6 Probabilités de détachement	16
I.10 Flottation des sulfures	16
I.10.1 Minéralurgie ou concentration	16
I.10.2 Réactifs de flottation des sulfures	18
I.10.2.1 Propriétés des sulfures	18
I.11 Phénomène d'altération des sulfures et impact sur la flottation	19
I.12 Réactifs	20
I.12.1 Collecteurs	20
I.12.2 Activant et déprimants	22
I.13 Xanthate	22
I.13.1 Utilisation de xanthate	22
I.13.2 Applications du xanthate	23

I.13.3 Type de xanthate	23
I.13.4 Sulfure de carbone	23
I.13.4.1 Méthodes d'analyses et détection	23
I.13.4.2 Décomposition des xanthates	24
I.13.4.3 Facteurs de décomposition	25
I.13.4.4 Précipitation des xanthates	25
I.14 Mécanisme général d'adsorption de xanthate sur les sulfures	26

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **II. Synthèse de xanthate KPX et étude leur adsorption sur les sulfures (PbS, ZnS, FeS<sub>2</sub>)**

II.1 Introduction	27
II.2 Méthodes physiques et physico-chimique utilisée	27
II.2.1 Spectroscopie infrarouge FTIR	27
II.2.2 Diffraction des rayons X	27
II.3 Synthèse de potassium propyl xanthate KPX par la méthode semi-continue	28
II.3.1 Introduction	28
II.3.2 Description du montage	28
II.3.3 Détermination de la qualité de produits	29
II.3.4 Etape d'exécution du travail et instructions de protection du travail	29
II.4 Discussion des résultats	30
II.4.1 Caractérisation de xanthate propyle de potassium KPX synthétisé par spectroscopie infrarouge	30
II.4.2 Caractérisation de potassium propyl xanthate KPX par RX	31

---

II.5 Détermination qualitative de l'adsorption de potassium propyle xanthate KPX	
sur des sulfures (PbS, ZnS et FeS <sub>2</sub> )	31
II.5.1 Détermination qualitative de l'adsorption de potassium propyle xanthate KPX	
par spectroscopie infrarouge	31
II.5.2 Caractéristiques de la galène, la sphalérite et pyrite	32
II.5.2.1 Propriétés physique de la galène	32
II.5.2.2 Propriétés physique de la sphalérite	33
II.5.2.3 Propriétés physique de la pyrite	33
II.5.3.1 Technique et appareillage utilisés	33
II.5.3.2 Protocole de traitement de la roche	33
II.5.3.3 Protocole de l'adsorption de KPX sur la galène	34
II.5.3.4 Protocole de l'adsorption de KPX sur la sphalérite	34
II.6 Discussion des résultats	35
II.6.1 Etude de l'adsorption de xanthate KPX sur galène PbS	35
II.6.2.1 Caractérisation de la galène par rayon X	35
II.6.2.2 Caractérisation de la galène par spectroscopie infrarouge	35
II.6.2.3 Détermination qualitative de l'adsorption de KPX sur la galène	36
II.6.2.3.1 Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KPX sur PbS	36
II.6.2 Etude de l'adsorption de xanthate KPX sur sphalérite ZnS	37
II.6.2.1 Caractérisation de la sphalérite par rayon X	37
II. 6.2.2 Caractérisation de la sphalérite par spectroscopie infrarouge	38
II.6.2.3 Détermination qualitative de l'adsorption de potassium propyle xanthate KPX	
sur la sphalérite	38
II.6.2.3.1 Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KPX sur ZnS	39

II.6.3 Etude de l'adsorption de xanthate KPX sur pyrite FeS <sub>2</sub>	40
II.6.3.1 Caractérisation de la pyrite par rayon X	40
II.6.3.2 Caractérisation de la pyrite par spectroscopie infrarouge	40
II.6.3.3 Détermination qualitative de l'adsorption de KPX sur la pyrite	41
II.6.3.3.1 Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KPX sur FeS <sub>2</sub>	41
Conclusion Générale	42
Bibliographie	43

## **LISTE DES FIGURES**

<b>Figure I.1:</b> Principe du procédé de flottation.	4
<b>Figure I.2:</b> Schéma d'une colonne de flottation.	6
<b>Figure I.3 :</b> Flottation assistée.	7
<b>Figure I.4 :</b> Principe de base de la flottation à l'air dissous.	8
<b>Figure I.5 :</b> Mode d'action d'un moussant.	10
<b>Figure I.6 :</b> Mode d'action d'un collecteur.	11
<b>Figure I.7:</b> Classification des collecteurs.	12
<b>Figure I.8 :</b> Ligne d'écoulement d'un fluide autour d'une bulle d'air.	15
<b>Figure I.9 :</b> Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures.	26
<b>Figure II.10 :</b> spectre FTIR de xanthate KPX.	30
<b>Figure II.11 :</b> Diffractogramme des rayons X de xanthate KPX.	31
<b>Figure II.12 :</b> Diffractogramme des rayons X de la galène pure.	35
<b>Figure II.13 :</b> Spectre FTIR de la galène pure.	36
<b>Figure II.14 :</b> Spectre FTIR de la galène traitée par KPX $10^{-2}$ M à pH 9,5	36
<b>Figure II.15 :</b> Spectre FTIR de la galène traitée par KPX $10^{-3}$ M à pH 9,5	37
<b>Figure II.16 :</b> Diffractogramme des rayons X de la sphalérite pure.	37
<b>Figure II.17 :</b> Spectre FTIR de la sphalérite pure.	38
<b>Figure II.18 :</b> Spectre FTIR de la sphalérite traitée par KPX $10^{-2}$ M à pH 6,8.	39
<b>Figure II.19 :</b> Spectre FTIR de la sphalérite traitée par KPX $10^{-3}$ M à pH 6,8.	39
<b>Figure II.20 :</b> Diffractogramme des rayons X de la pyrite pure.	40
<b>Figure II.21:</b> Spectre FTIR de la pyrite pure.	41
<b>Figure II.22:</b> Spectre FTIR de la pyrite traitée par KPX $10^{-2}$ M à pH 5,5.	41
<b>Figure II.23:</b> Spectre FTIR de la pyrite traitée par KPX $10^{-3}$ M à pH 5,5.	42

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I.1 :</b> données quelques valeurs physiques de la flottation assisté	7
<b>Tableau I.2:</b> données quelque valeur physique de flottation mécanique	8
<b>Tableau I.3 :</b> Principaux collecteurs des minéraux sulfures (R = radical aliphatique)	12
<b>Tableau I.4 :</b> Principaux minéraux (Sulfurés) pouvant être séparés par flottation	17

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Parmi les procédés qui ont fait la grande attention des chercheurs durant la croissance industrielle qui a nécessité des quantités considérables de métaux est le procédé de traitement des minerais par flottation, qui est considérée comme la principale technique de séparation physico-chimique utilisée actuellement dans l'industrie minière. Elle permet de séparer les éléments valorisables d'un minerai.

Actuellement son usage a été étendu à plusieurs domaines de séparations industrielles. La flottation est utilisée pour la récupération, la concentration et la valorisation des composés solides en suspension de nature diverses (flocs, particules, colloïdes,... etc.), de dispersions liquides (huiles, solvant) ou de substances solubles. La flottation est en concurrence avec d'autres procédés de séparation tels que la décantation, la filtration, la centrifugation...etc. Elle mérite une grande attention, ce qui explique qu'elle constitue le thème d'un grand nombre de travaux de recherches toujours en cours.

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 [1].

On se propose dans notre travail une synthèse d'un collecteur de flottation de type de xanthate KPX et étudier leur adsorption sur des sulfures ( PbS, ZnS et FeS<sub>2</sub>).

La présente de ce projet est structurée en deux parties :

La première: partie théorique qui consacré à une vue générale sur la théorie de flottation, les types du cette procédé, les collecteurs de flottation et l'utilisation des xanthates dans la flottation des sulfures tels que la galène, la pyrite et la sphalérite.

La deuxième: partie expérimentale devisé en deux parties principales, la synthèse de xanthate de type KPX et l'étude de l'adsorption de KPX sur les sulfures. Nous exposerons les résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption de xanthate KPX sur la surface minérale de la galène (PbS), la sphalérite (ZnS) et pyrite (FeS<sub>2</sub>).

Et enfin en termine par une conclusion générale.

# **PARTIE THEORIQUE**

## **Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures**

## **I. Généralité bibliographique sur la flottation des sulfures**

### **I.1 Introduction**

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

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

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

### **I.2 Définition la flottation**

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

### I.3 Historique du procédé

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

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

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

## I.4 Principe de la flottation

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

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

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

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

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

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

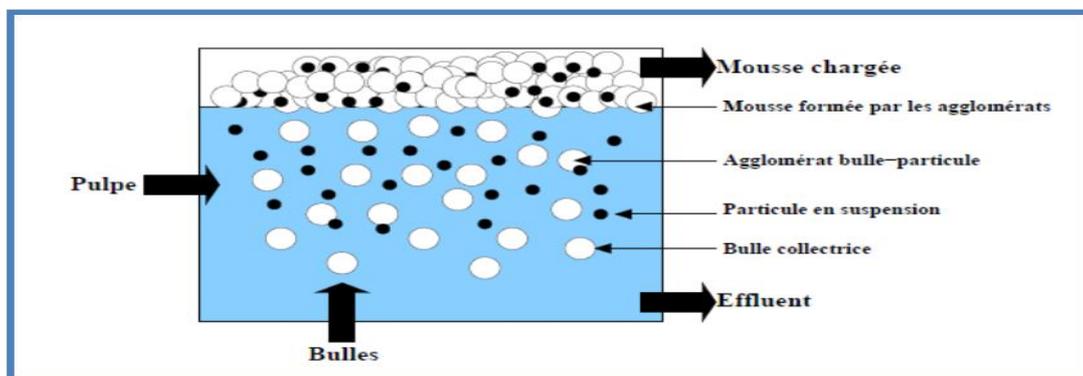


Figure I.1: Principe du procédé de flottation [2].

## **I.5 Théorie de flottation**

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

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

## **I.6 Différents types de flottation**

### **I.6.1 Introduction**

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

### **I.6.2 Flottation en colonne**

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

séparation de certains minéraux d'application industriel (charbon, kadinite, phosphate, astrakanite, carbonate, ... etc.).

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

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

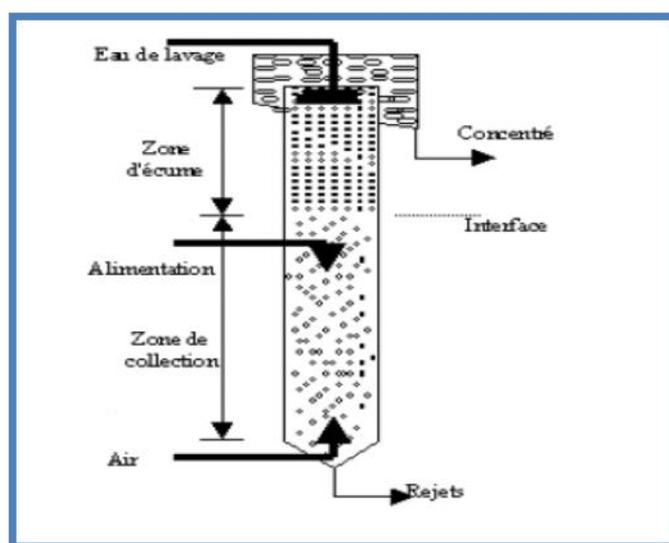


Figure I.2: Schéma d'une colonne de flottation [1].

### I.6.3 Flottation naturelle

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

### I.6.4 Flottation assistée

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

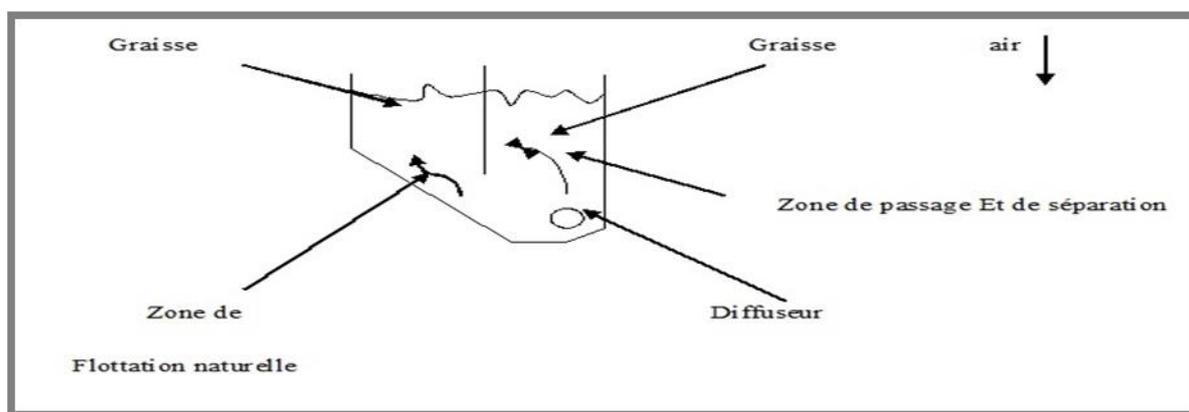


Figure I.3: Flottation assistée [5].

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

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

### I.6.5 Flottation provoquée

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

I y a deux types de cette flottation :

### I.6.5.1 Flottation mécanique

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

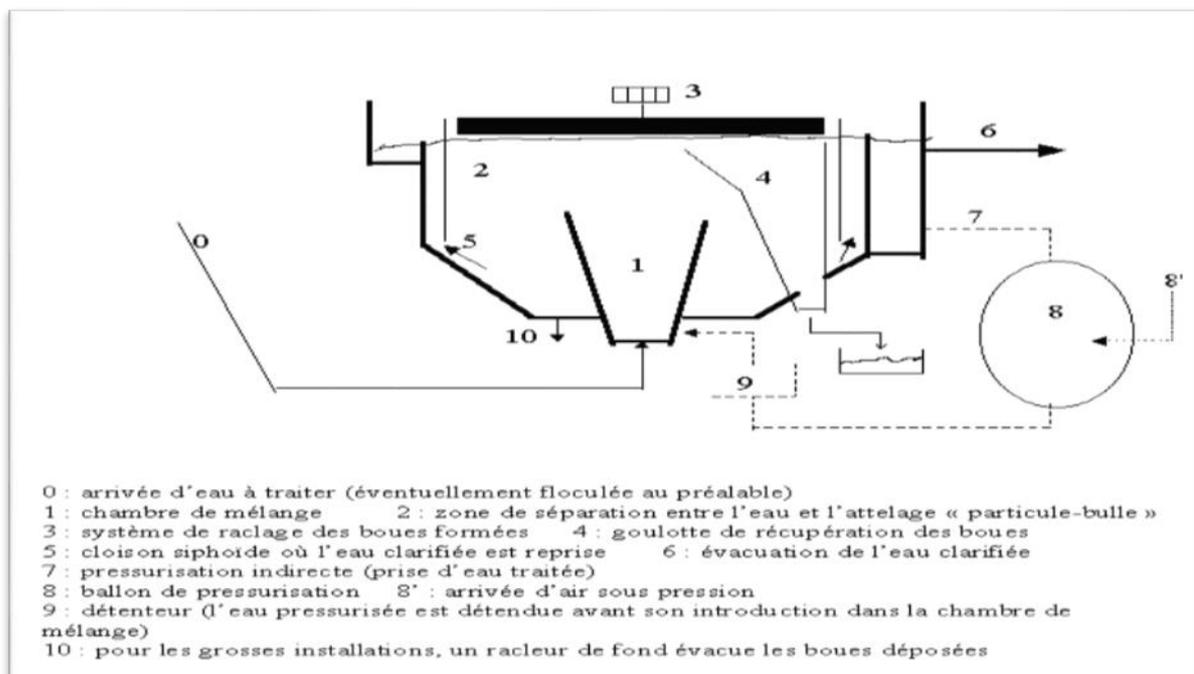
#### a. Données numériques

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

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

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

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



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

## **I.7 Réactifs de flottation**

### **I.7.1 Conditions exigées au réactif de flottation**

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

### **I.7.2 Classification des réactifs de flottation**

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

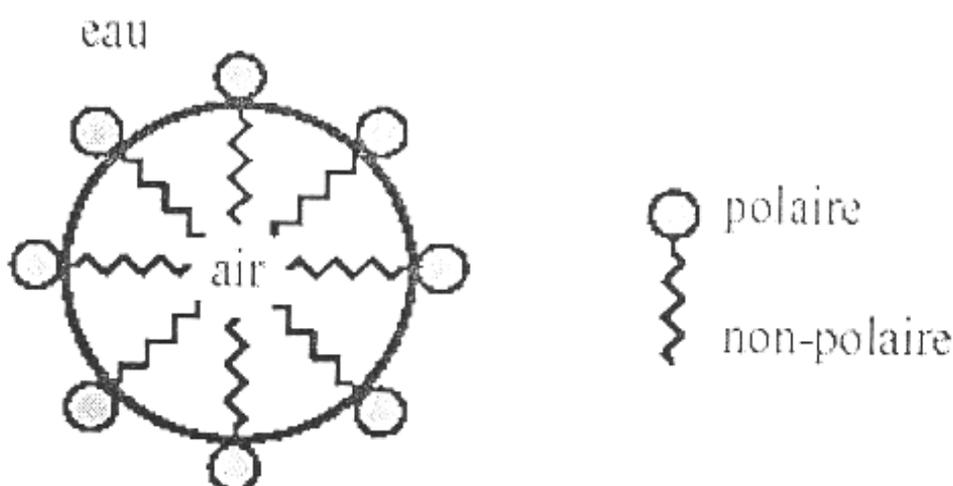
#### **I.7.2.1 Moussants**

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

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

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

La troisième fonction est de donner une écume (mousse – particules) stable au-dessus de la cellule de flottation. L'écume sert de milieu de séparation des particules solides que l'on désire récupérer de celles qui ne flottent pas. Son rôle mécanique est essentiel. Elle a également, suivant sa hauteur, un rôle de concentration secondaire. En raison de la grande turbulence existant dans les cellules de flottation et des courants parasites qui existent dans les traînées des particules et des bulles qui pénètrent dans l'écume, une certaine quantité de particules hydrophiles est entraînée mécaniquement. Ces particules retombent dans la pulpe, drainées par le courant d'eau descendant de la partie supérieure de l'écume et provenant de la rupture des films d'eau composant les bulles d'air, dans des conditions de faible turbulence [1,5].



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

#### I.7.2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques des moussants

Les moussants doivent idéalement répondre aux exigences suivantes :

- de faibles concentrations doivent produire une mousse de volume suffisant et de résistance mécanique suffisante pour servir de milieu de séparation des solides.
- l'écume doit se priser facilement après avoir quitté les conditions de pseudo-stabilité qui permettent son maintien à la partie supérieure de la cellule de flottation
- la texture de l'écume doit permettre l'élimination des particules de solide qui ne flottent pas.
- La diminution des bulles d'air et leur cinétique de coalescence doivent être aussi faibles que possible.

- Ils doivent posséder une grande stabilité chimique par rapport à des changements brusques de PH, de concentration en el d'issus.
- Leur cout relatif doit être bas.
- Leur activité chimique vis avis de la surface des solides doit être strictement nulle afin de ne pas pouvoir jouer un Rolle décolleteur [7,8].

### I.7.2.2 Collecteurs ou surfactants

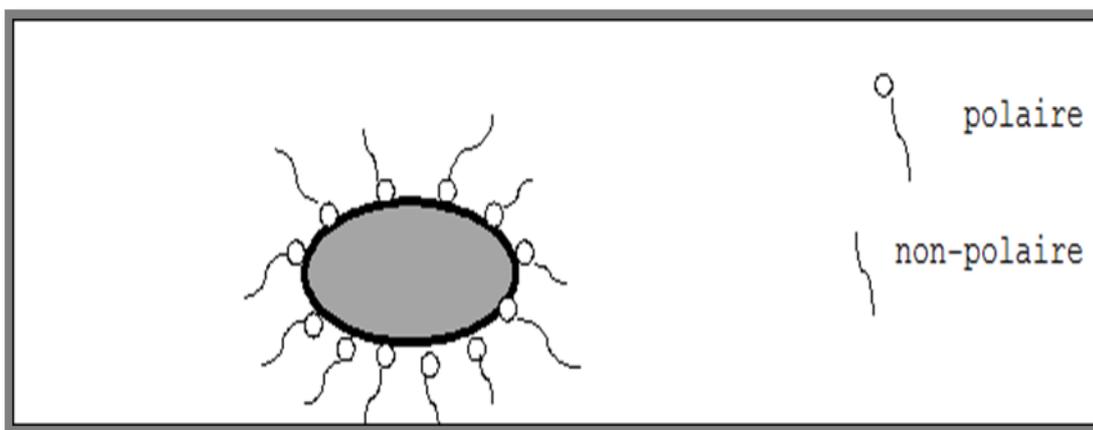
Ce sont des tensioactifs organiques, comme le dithiophosphate ou le xanthate, donnant l'hydrophobicité aux surfaces de certains minéraux [9].

#### I.7.2.2.1 Concept de surfactant

##### I.7.2.2.1.1 Propriétés caractéristiques des collecteurs

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

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



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

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

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

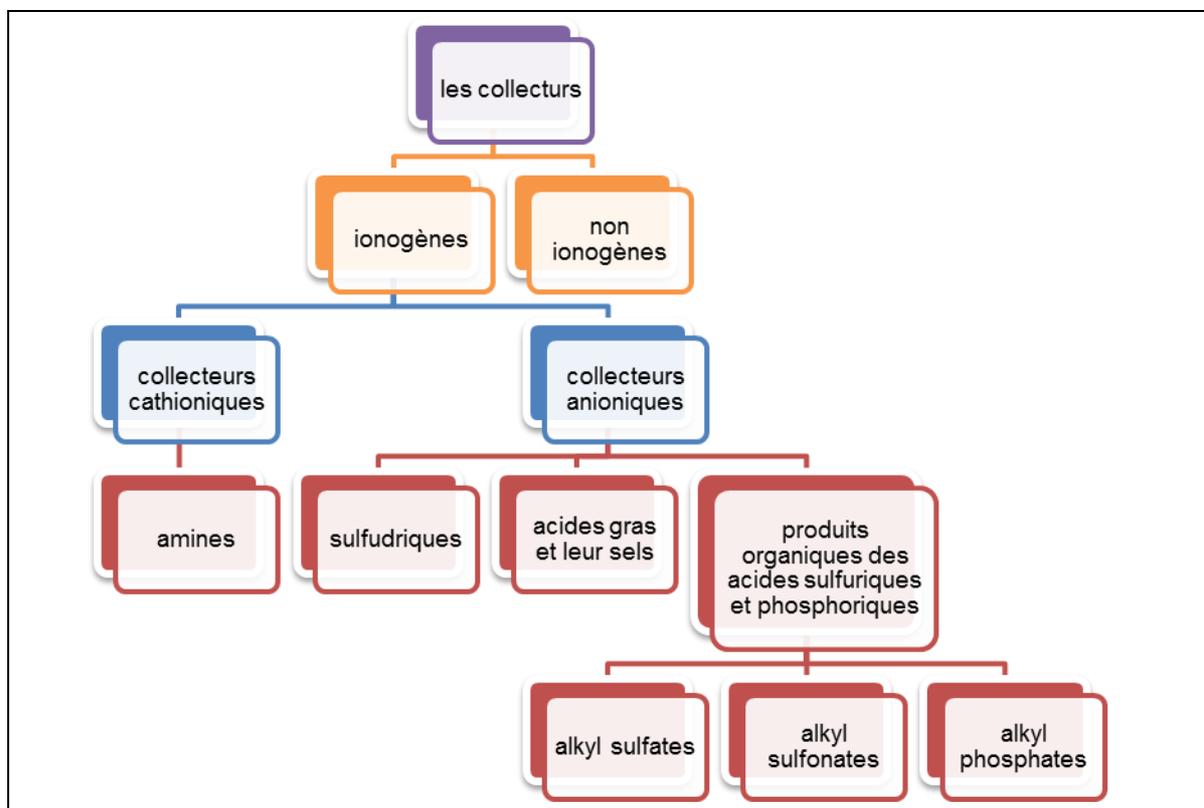
Collecteur	Formule	pH de mise en œuvre
Allkyldithiocarbonates(xanthate)	R-O-CSS <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	8-13
Dialkyldisulfures (dixanthogéne)	R-O-CSS-SSC-O-R	1-11
Dialkyldithiophosphates	(R-O) <sub>2</sub> PSS <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	4-12
Dialkyldithiocarbonate	(R) <sub>2</sub> N-CSS <sup>-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

**I.7.2.2.1.2 Classification des collecteurs**

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

- a- **Ionogènes** se dissociant en ions.
- b- **Non ionogènes** se fixant sous forme moléculaire [7].

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



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

### **I.7.2.3 Agents modifiant le pH**

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

### **I.7.2.4 Activants et dépresseurs**

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

## **I.8 Domaines d'application de flottation**

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

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

## **I.9 Flottation des particules fines**

La notion de particule fine est une notion relative; à quelle dimension doit-on tracer la ligne où une particule est considérée comme fine. Les discussions et la littérature à ce sujet peuvent parfois porter à confusion. Le terme « fines particules » est arbitraire et dépend très souvent de l'expérience, des situations ou des procédés étudiés. Par exemple en séparation gravimétrique, telle que l'utilisation des spirales pour l'enrichissement de l'hématite, une particule est considérée fine lorsque son diamètre minimal se retrouve sous la classe granulométrique de 75 microns. Une particule est considérée fine lorsque son

diamètre minimal est sous la classe granulométrique de 10 microns. La densité spécifique ou la masse volumique des particules et leur degré d'hydrophobicité naturelle sont aussi des facteurs d'importance. Cette définition est par contre inexacte dans le cas du traitement de la potasse et du charbon car ces minéraux possédant une dimension différente de particules fines pour laquelle la flottation est difficile. Il est aujourd'hui reconnu que la récupération du minéral de valeur par le procédé de flottation est optimale pour les tailles intermédiaires de particules. Dans le cas des fines particules et des grosses particules, on observe des baisses significatives de récupération. On cette figure montre une baisse marquée de récupération (15%) pour les particules fines ( $d < 10 \mu\text{m}$ ) .on note également une réduction significative de la récupération au niveau des grosses particules [11].

### **I.9.1 Contamination de la surface**

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

Le pH fut identifié à l'époque comme étant un paramètre potentiel de contrôle, étant alors cité comme un des phénomènes les plus importants à contrôler en flottation .Bien que cette citation fut considérée plus tard comme exagérée, la contamination de surface demeure une problématique importante [13].

### **I.9.2 Consommation de réactifs**

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

### **I.9.3 Dimension des bulles d'air**

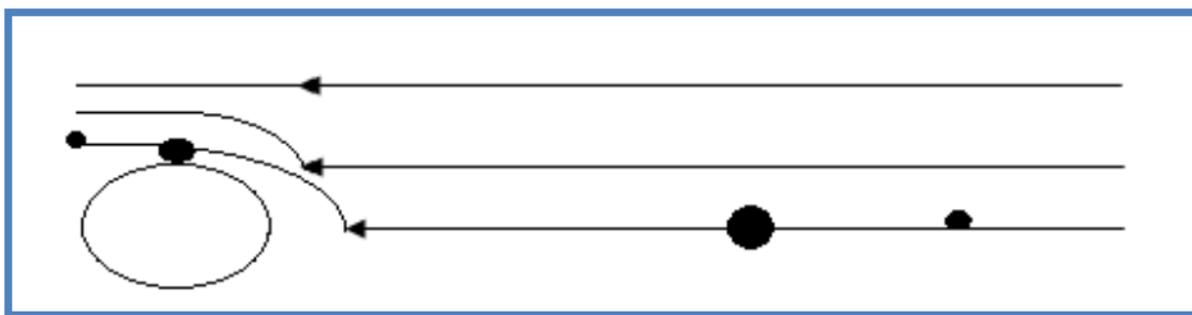
La surface totale d'une masse de fines particules est nettement supérieure à celle de la même masse de particules plus grossières. Suivant cette observation, il apparait nécessaire. Qu'en présence de fines particules, la surface totale d'interface air-eau doit être supérieur afin d'assurer un taux de flottation similaire pour la même masse de particules

grossières .Cela signifie qu'il est nécessaire d'avoir un système à l'intérieur duquel le pourcentage volumique d'air serait supérieur. Ce résultat ne peut être obtenu qu'en réduisant la dimension des bulles d'air utilisées. Un article paru en 1963, établissait un énoncé selon lequel les particules fines s'attachent préférentiellement aux bulles d'air de fines dimension alors que la flottation des particules grossières est favorisée par les bulles d'air de plus grande dimension.

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

#### I.9.4 Probabilités de collision

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



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

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

### **I.9.5 Probabilité d'adhésion**

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

### **I.9.6 Probabilités de détachement**

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

## **I.10 Flottation des sulfures**

### **I.10.1 Minéralurgie ou concentration**

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

Avant de pouvoir séparer les constituants du minerai, il faut "libérer" les particules valorisables par broyage qui sera d'autant plus poussé que, par exemple les sulfures métalliques à récupérer, seront disséminés dans le minerai sous forme de fines particules. Ainsi, les blocs de quelques m<sup>3</sup> extraits de la mine seront broyés jusqu'à atteindre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres.

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

D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents collecteurs : des déprimants augmentent le mouillage, des activant annihilent les effets des déprimants. Par ailleurs, une arrivée d'air permet de former des bulles qui entraînent en surface les éléments valorisables qui se retrouvent dans les "mousses". Ces dernières, après séchage, donnent des concentrés. Il est également possible de séparer sélectivement divers sulfures métalliques d'une part de la gangue et d'autre part entre eux [19,20].

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

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

<b>Galène</b>	PbS
<b>Sphalérite</b>	ZnS
<b>Marmatite</b>	Zn <sub>i</sub> Fe <sub>x</sub> S
<b>Molybdénite</b>	MoS <sub>2</sub>
<b>Pentlandite</b>	Ni <sub>i</sub> Fe <sub>x</sub> S
<b>Chalcocite</b>	Cu <sub>2</sub> S
<b>Covellite</b>	CuS
<b>Chalcopyrite</b>	CuFeS <sub>2</sub>
<b>Bornite</b>	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>

<b>Enargite</b>	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$
<b>Tennantite</b>	$(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
<b>Tétrahédrite</b>	$(\text{Cu, Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
<b>Pyrite</b>	$\text{FeS}_2$
<b>Pyrrhotite</b>	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$
<b>Mispickel</b>	$\text{FeAsS}$

## I.10.2 Réactifs de flottation des sulfures:

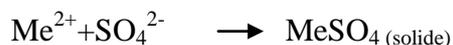
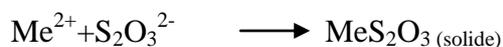
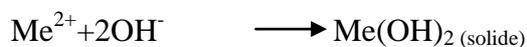
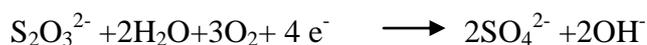
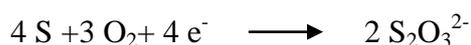
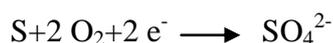
### I.10.2.1 Propriétés des sulfures :

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

- leur très grande insolubilité:



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

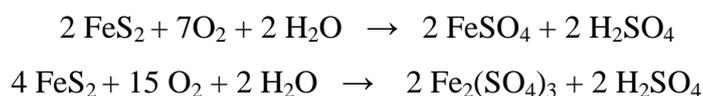


Sont toutes possibles et conduisent à envisager (suivant le pH, le type de sulfure et la solubilité des espèces  $\text{MeS}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MeSO}_4$ ) une composition de surface des sulfures, après oxydation par l'oxygène dissous, comportant des espèces telles que soufre, thiosulfate, sulfate, 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. [23].

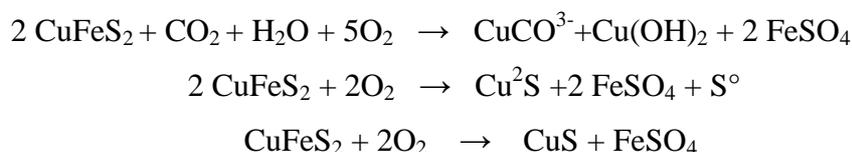
Le composé de surface peut se transformer, par un mécanisme d'échange d'ions en un carbonate de surface, les temps de contact entre les phases (air, solution aqueuse, minéral) sont relativement courts et les cinétiques relativement lentes ce qui conduit à n'envisager que la formation de quantités faibles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

### I.11 Phénomène d'altération des sulfures et impact sur la flottation

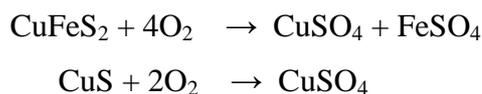
L'altération des minéraux sulfurés est un processus d'oxydation des sulfures en présence d'oxygène et d'eau. Elle est influencée par la présence des sulfures de fer (pyrite, marcassite, pyrrhotite) qui conduisent à la formation du sulfate ferrique ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) oxydant qui accélère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



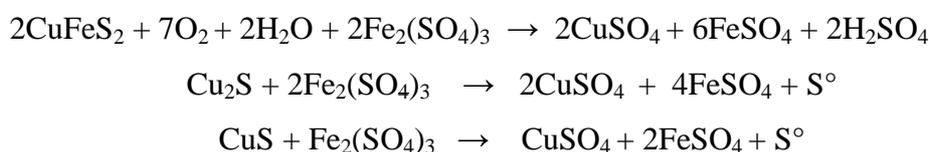
La chalcopyrite (altération difficile) :



Une altération poussée de la chalcopyrite, 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 ferrooxidans. L'altération des minerais sulfurés contenant de la pyrite conduit à la formation de sulfate de fer à la surface des minéraux de cuivre, de zinc, ... qui les déprime lors de la flottation. Cette altération conduit également à la formation des couches superficielles des minéraux oxydés (azurite, malachite, smithsonite, cérussite, ...) qui

flottent plus difficilement que les sulfures avec les collecteurs sulfhydriques. La flottation des 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 oxhydriques (des minéraux oxydés) ou les collecteurs sulfhydriques 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 sulfhydrique sans activant puis de flotter ensuite les oxydes après conditionnement de la pulpe rejetée de la première étape avec le  $\text{NaHS}$  [22,33].

## I.12 Réactifs

### I.12.1 Collecteurs

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

#### a) Principaux collecteurs

Les collecteurs actuellement utilisés appartiennent à la famille des thiols. Les plus répandus sont les dithiocarbonates et les dithiophosphates, plus connus sous leur dénomination de xanthates et d'aérofloats, respectivement. Les groupements alkyles sont en général courts  $\text{C}_2$  (éthyle) à  $\text{C}_8$  (hooctyle).

Les propriétés les plus importantes des réactifs thiols sont :

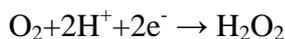
- ✓ Leur solubilité relative est élevée pour les concentrations rencontrées en flottation. Les thiols sont des acides relativement faibles, avec des valeurs de  $\text{pK}_a$  de l'ordre de 3.

En raison de la faible longueur des chaînes hydrocarbonées des thiols utilisés couramment dans l'industrie ( $\text{C}_2$  à  $\text{C}_5$ ), ces réactifs n'ont pas de propriétés de surfactants à l'interface liquide/gaz et ne sont pas des moussants [11].

**b) Adsorption des collecteurs sur les sulfures**

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

- La plupart des sulfures d'importance industrielle sont naturellement hydrophiles en l'absence d'oxygène (milieu réducteur). Cependant, pour certains d'entre eux, on constate une flottabilité naturelle. C'est le cas, par exemple, de la molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ) et de la stibine.
- Les sulfures n'adsorbent pas les thiols en milieu réducteur et la flottation est impossible.
- Tous les sulfures (sauf la blende) adsorbent fortement les thiols à courte chaîne en présence d'oxygène de l'air; la flottation est possible et même facile. L'hydrophobicité de surface conférée ainsi aux sulfures par un film adsorbé, correspondant en général à moins d'une couche moléculaire, est relativement importante et tient aussi bien à l'hydrophobicité des composés adsorbés qu'à la très faible affinité de la surface des sulfures pour l'eau.
- Pour la galène et la plupart des sulfures, à l'exception de la pyrite et de la blende, l'adsorption peut résulter :
  - Soit d'une réaction du thiol avec les composés oxydés du sulfure de type échange d'ions, par exemple entre  $\text{RS}^-$  et carbonate ou thiosulfate de Pb dans le cas de  $\text{PbS}$  ;
  - Soit d'une réaction du thiol sur le sulfure en présence d'oxygène dissous, conformément à la théorie électrochimique qui donnerait :
    - a- une réaction cathodique (réduction de l'oxygène).



- b- une réaction anodique (oxydation de sulfure).



Mais la présence de soufre élémentaire n'est pas mise en évidence expérimentalement, celui-ci étant logiquement oxydé ; Pour la pyrite, l'arsénopyrite, la molybdénite et la pyrrhotine, il s'agirait de l'adsorption physique (réversible) du dixanthogène [23].

### I.12.2 Activant et déprimants

Les thiols à courte chaîne (jusqu'à  $C_5$  ou  $C_6$ ) n'ont aucune action sur les minéraux autres que les sulfures et les métaux natifs (or, argent, platine, cuivre). Cependant, quelques autres minéraux naturellement hydrophobes peuvent accompagner les sulfures : éléments natifs tels que le graphite et le soufre ; silicates tels que le talc. La difficulté essentielle est, toutefois, d'atteindre une sélectivité entre différents sulfures de façon à obtenir des concentrés répondant aux exigences industrielles de qualité (teneur en métal de valeur, absence d'éléments pénalisants...etc.). Cette action sélective est assurée par les activateurs ou les déprimeurs [11,21].

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

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

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

### I.13 Xanthate

#### I.13.1 Utilisation de xanthate

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

Cette utilisation a été présentée la première fois en 1927.

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

Les xanthates à une structure moléculaire hétéro polaire, un groupe non polaire d'hydrocarbure et un groupe polaire de sulfure, une réaction chimique se produit entre les minerais de sulfure et le groupe polaire, cette réaction forme un film répulsif de l'eau sur la surface minérale et ce ci permet aux particules minérales d'être portées par des bulles d'air sur la surface [11].

### I.13.2 Applications du xanthate

Les xanthates sont utilisés pour la flottation des minerais d'oxyde de sulfure et sulfuré. Sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ou hydrogénosulfure ( $\text{NaHS}$ ) L'activité de la hausse des xanthates avec la longueur de la chaîne du groupe alkyle R, la sélectivité diminue en conformité avec la chaîne a augmenté longueur. Xanthates sont souvent utilisé Sulfure en combinaison avec d'autres réactifs tels que les dithiophosphates ou thionocarbamates, souvent ajouté au circuit de trésor pour améliorer le recouvrement total. Ils sont normalement utilisés dans des solutions aqueuses [10].

### I.13.3 Type de xanthate

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

### I.13.4 Sulfure de carbone

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

#### I.13.4.1 Méthodes d'analyses et détection

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

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

#### a) Méthodes analytiques

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

**b) Méthodes chimiques**

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

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

**c) Méthode gravimétrique**

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

**d) Méthode électrométrique**

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

Parmi les méthodes électrométriques on a :

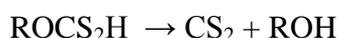
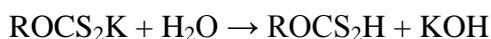
- la méthode potentiométrique.
- la méthode polagraphique.

**I.13.4.2 Décomposition des xanthates**

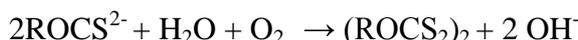
Les xanthates se décomposent rapidement dans l'eau. Le xanthate peut entrer en contact avec de l'eau comme poudre ou granule et employé comme soluté dans les procédés de traitement.

- **Solide** : le xanthate plein est transporté et stockés comme solide; La poudre et les granules de xanthate sont stables si stockés dans des conditions sèches et fraîches.
- **Solution aqueuse** : le xanthate se décompose dans les solutions aqueuses par 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 [23].



#### I.13.4.3 Facteurs de décomposition

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

#### I.13.4.4 Précipitation des xanthates

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

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

- ✓ le processus de précipitation de xanthate – métal peut être représenté comme suit :



Ou



M et M<sup>+</sup> sont les ions métalliques et le NaOH indique que la réaction se produit à haut pH(en général pH > 9).

ROCSS<sup>-</sup> représente l'ion de xanthate [23].

#### a) Avantages

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

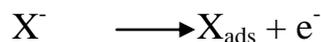
#### b) Inconvénients

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

### I.14 Mécanisme général d'adsorption de xanthate sur les sulfures

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

1- Adsorption chimique de l'ion xanthique X.



2- Réaction de xanthate avec le minéral de sulfure (MS) pour produire le métal xanthate (MX<sub>n</sub>).



3- Oxydation de xanthate au dixantogène (X<sub>2</sub>) sur la surface minéral.



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

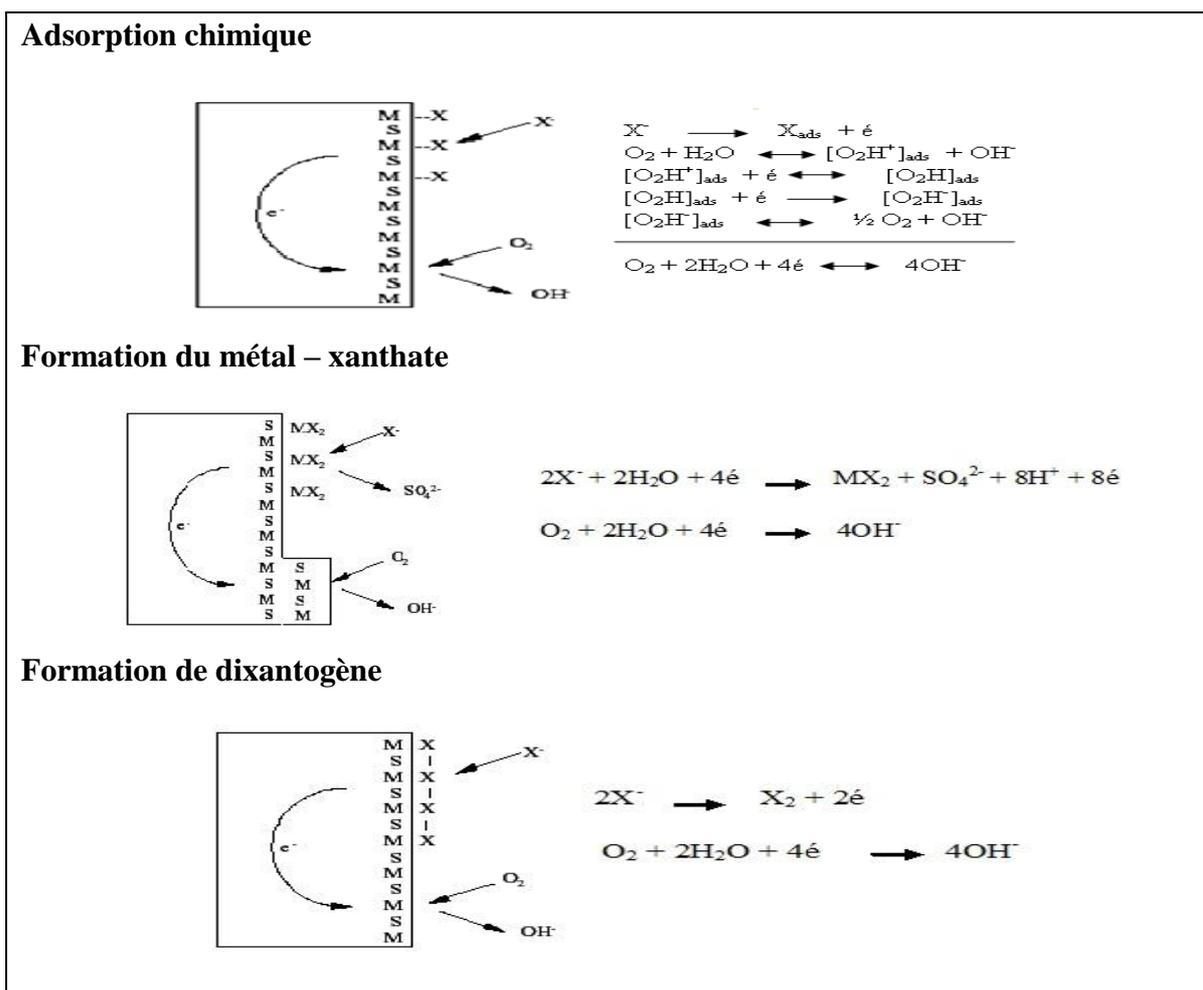


Figure I.9: Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures [2].

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

**Synthèse de xanthate KPX et étude leur  
adsorption sur les sulfures (PbS, ZnS et  
FeS<sub>2</sub>) et description des résultats**

## II.1 Introduction

Cette partie est consacrée à la synthèse organique de potassium propyle xanthate (KPX) à partir de sulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) et un mélange d'alcool propanol avec une base forte d'hydroxyde de potassium et l'eau.

Le produit obtenu est caractérisé par des méthodes d'analyses spectroscopiques (IR) et diffraction des Rayons X, suivie d'une étude de phénomène d'adsorption sur la surface de la galène (PbS), la sphalérite (ZnS) et la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) dans des conditions bien déterminées tels que la concentration de collecteur, le temps de réaction et le pH.

## II.2 Méthodes physiques et physico-chimique utilisée

### II.2.1 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 de l'infrarouge en  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , 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  $4\text{cm}^{-1}$  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 [32].

### II.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisé pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...etc.)Présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est à dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leur coordonnées dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres....) des produits cristallisés.

## II.3 Synthèse de potassium propyl xanthate (KPX) par la méthode semi-continue

### II.3.1 Introduction

Les xanthates sont obtenues par deux voies :

1. la voie discontinue.
2. la voie semi-continue.

Lors de la méthode discontinue, à la solution d'alcool, composée d'une mole d'alcool, une mole d'eau et une mole d'hydroxyde de potassium en ajoutant doucement une mole de sulfure de carbone.



Après cela, on sépare le dépôt de xanthate, qui après de toute la portion de sulfure de carbone représentant constituante des cristaux formés. Ils subissent une centrifugation et l'on obtient des xanthates du premier et deuxième choix avec un taux d'humidité jusqu'à 5% et une activité de 80-88 %.

Les solutions mères sont évaporées, l'on obtient des précipités de troisième choix. Pendant de la méthode semi-continue, la réaction de l'obtention de xanthate se produit avec un grand excès d'alcool ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) qui nécessite l'utilisation d'un solvant qui provoque l'apparition de xanthate. Ce qui permet la possibilité d'utilisation de processus continue. La solution de xanthate obtenue dans l'alcool ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) est orientée dans un séchoir à vide (micro-onde), ou l'on obtient des xanthates secs prêt avec un taux d'humidité jusqu'à 2% et l'excès d'alcool sera extrait par distillation. Enfin, après cela, la colonne sera régénérée pour être réutilisée, cette méthode permet d'obtention des xanthates de haute qualité (activité des xanthates supérieure à 90%) [25, 26].

### II.3.2 Description du montage

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

Le xanthateur, c'est une ampoule à quatre sorties ; dont le col large, où l'on installe l'agitateur à travers le bouchon hermétique à glycérine. Dans les autres cols, on installe le réfrigérant à reflux, le thermomètre et la burette dans laquelle on verse 3 à 5 ml d'eau. Le xanthateur est installé dans le bain marie ; le montage devra être sous hotte.

Pour réaliser ce travail il est exigé :

Alcool 1-propanol ; Hydroxyde de potassium ; Sulfure de carbone ; Ballon à quatre sorties ; Bouchon ; obturateur en glycérine ; agitateur ; burette de 100 ml ; thermomètre ; Bain Marie ; Pompe à vide ; entonnoir de becher et fiole ; baguette en verre ; Bouchon en verre pour pressage du dépôt (précipité) ; Balance technique ; fiole conique ; Aéromètre ; cylindre de 100ml.

### II.3.3 Détermination de la qualité de produits

- La qualité d l'alcool (propanol) et déterminée la température d'ébullition par voie de distillation  $T^{\circ}_{eb} = 117.7^{\circ}\text{C}$ .
- La qualité de sulfure de carbone est déterminée par la température d'ébullition  $T^{\circ}_{eb} = 46^{\circ}\text{C}$ .
- La qualité d'hydroxyde de potassium par titrage 0.4 % en solution 0.1M d'acide chlorhydrique.

### II.3.4 Etape d'exécution du travail et instructions de protection du travail

Pour la préparation d'une mole de xanthate il est exige :

Une mole 100% basique ; une mole d'eau ; 1.05 mole d'alcool  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  et une mole de sulfure de carbone.

1. Calculer les coefficients de départ pour la préparation basique d'alcool (alcoolate) et de xanthate selon l'équation stœchiométrique (II.1) ; les consommations d'alcools et sulfure de carbone recalculons en unité de volume ( $d_{\text{propanol}} = 0.810$ ;  $d_{\text{CS}_2} = 1.26$ ).
2. Préparer la solution basique d'alcool (1-propanol), pour cela prendre la prise nécessaire de KOH, la transférer dans un bêche, ajouter la quantité d'une calculée, agiter puis ajouter la quantité d'alcool, et attendre la dissolution totale de la solution basique, si nécessaire chauffer.
3. Transférer la solution basique d'alcool dans le xanthateur.
4. Installer l'ampoule sous haute ; dans la burette verser la quantité de sulfure de carbone calculée, mesurer la température de la solution basique d'alcool (ne doit pas dépasser 25-30°C), installer l'ampoule dans le bain d'eau.
5. Enclencher l'agitateur, ajouter goutte à goutte 1-2 ml de sulfure de carbone et mesurer la température, enregistrer la température et les constatations ;si la température augmente, refroidir le mélange dans un bain d'eau (la température ne doit pas dépasser 30°C), après refroidissement ajouter goutte à goutte une portion de sulfure de carbone. Quand le mélange devient dense, l'adjonction de  $\text{CS}_2$  devra d'être ralentie ; après avoir introduire tout le  $\text{CS}_2$  procéder à un agitateur en coure 15 à 20 minutes, après cela arrêter l'agitateur.

6. Pour la filtration sous vide préparer une fiole et l'installer dans une haute. Toute les opérations devrait être exécutée, la hotte fermée et introduire seulement les mains ; arrêter l'agitateur et prendre les xanthates à l'aide de baguette en verre [25].

## II.4 Discussion des résultats

### II.4.1 Caractérisation de xanthate propyl de potassium (KPX) synthétisé par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de xanthate KPX synthétisé (figure II.10) indique l'apparition des bandes d'absorptions à  $1147.44-1120.40\text{ cm}^{-1}$  et d'autre bandes à  $1438.64-1695.78\text{ cm}^{-1}$  attribuée respectivement aux vibrations des liaisons (C=S) et (O-CS) coïncidant avec les résultats du recherche de le professeur **SAMIR ZARD** [27] .

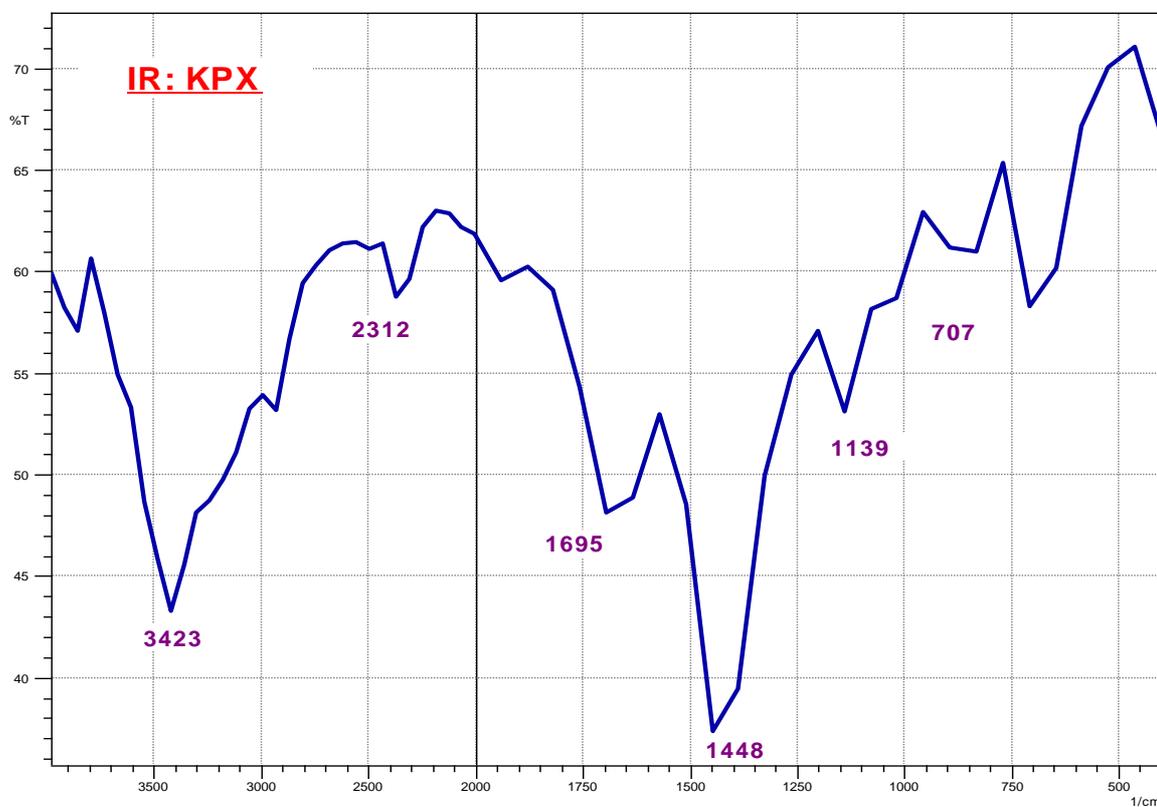


Figure II.10: spectre FTIR de xanthate KPX.

## II.2.4 Caractérisation de potassium propyl xanthate (KPX) par RX

La DRX utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la figure II.11, on a la distance  $d_1=3.8075$  nm et  $d_2=2.7959$  nm ; l'angle  $[\text{°}2\text{Theta}]_1= 28.985$  et  $[\text{°}2\text{Theta}]_2=26.492$ .

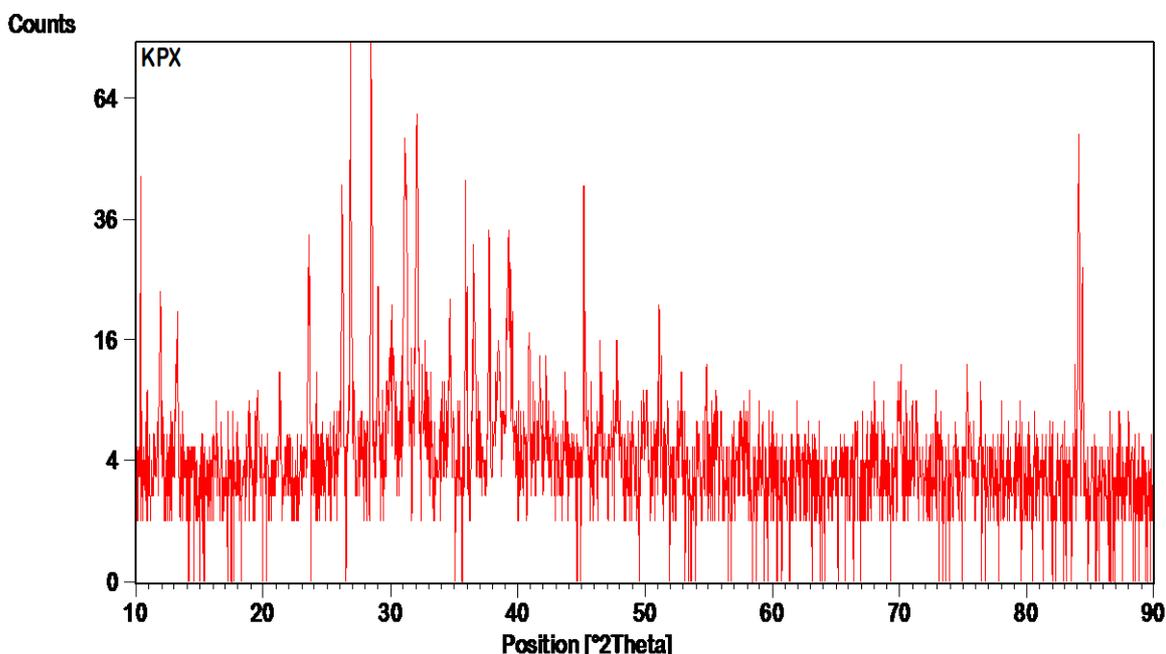


Figure II.11: Diffractogramme des rayons X de xanthate KPX.

## II.5 Détermination qualitative de l'adsorption de potassium propyl xanthate (KPX) sur des sulfures (PbS, ZnS et FeS<sub>2</sub>)

La détermination qualitative de l'adsorption des collecteurs anioniques sur la surface minérale de la galène (PbS), la sphalérite (ZnS) et de pyrite (FeS<sub>2</sub>) a été faite par spectroscopie infrarouge, pouvant donner une information directe sur les centres actifs d'adsorption. Pour cela on a procédé à une étude comparative des spectres infrarouge de la galène, La sphalérite et la pyrite avant et après traitement de ce dernier par le collecteur approprié dans les conditions opératoires du procédé de flottation.

### II.5.1 Détermination de l'adsorption de potassium propyl xanthate KPX par spectroscopie infrarouge

L'étude de l'adsorption des collecteurs sur les surfaces minérales est un facteur essentiel pour l'élaboration de technologie d'enrichissement et de concentration des minerais par flottation.

L'hydrophobicité de surface nécessaire à la flottation est obtenue en raison de la grande longueur de chaîne hydrocarbonée des collecteurs utilisés et la concentration de ces collecteurs doit rester suffisamment basse pour éviter la formation des micelles de surface.

En effet s'il se forme une deuxième couche sur la surface solide, elle présentera vers l'extérieur la partie polaire du collecteur et donnera initialement une hydrophobie de surface au solide. Cette hydrophobie de surface pourra disparaître, mais les conditions de flottation resteront mauvaises. Au cours de la flottation par un collecteur anionique, la charge de surface minérale que l'on désire flotter, est-elle seule doit être positive, afin d'obtenir une sélectivité entre les divers minéraux présents [26].

L'étude de l'adsorption de xanthate propyl potassium préparés à partir de sulfure de carbone et un mélange d'alcool propanol et une base forte d'hydroxyde de potassium et de l'eau au niveau de laboratoire, sur les surface minérales de la galène et pyrite et sphalérite a nécessité la préparation d'une solution standard de concentration 1 g/l.

Pour l'étude de l'adsorption des xanthates propyl de potassium sur la surface minérale de la galène, la pyrite et sphalérite, on réalise une expérience à une concentration de 1 mg/l en milieu basique pH (9-10) et pour ajuster le pH on utilise carbonate de sodium, et pour la pyrite on réalise l'expérience d'adsorption dans un milieu acide pH (5-6) et pour ajusté le pH en utilise l'acide sulfurique [28,29].

## **II.5.2 Caractéristiques de la galène, la sphalérite et pyrite**

### **II.5.2.1 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 minerai de plomb [30].

### II.5.2.2 Propriétés physique de la sphalérite

Système: cubique

Densité:  $d=3,5-4,2$

Propriétés: moyennement dure, lourde, très fragile

Clivage: parfait (12faces)

Couleurs: jaune à brun rougeâtre

Transparence: transparent à translucide

Utilisation: principale minerai de zinc [10].

### II.5.2.3 Propriétés physique de la pyrite

Système : cubique

Densité :  $d = 4,95-5,10$

Propriétés : moyennement, dure, lourde.

Clivage : faible à (100) et (110)

Couleur : jaune parfois avec des reflets multi couleurs.

Eclat : métallique, brillant.

Utilisation : principale minerai de fer [10].

### II.5.3.1 Technique et appareillage utilisés

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

### II.5.3.2 Protocole de traitement de la roche

Dans cette partie expérimentale, on a utilisé deux roches, une roche du minerai de la sphalérite et une autre roche de la galène et une roche de la pyrite de Gisement de Chaabet el Hamra de la région de Ain Azel, Wilaya de Sétif, Algérie. Les roches des sulfures doivent passer par deux étapes:

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

Pour obtenir une bonne adsorption, on doit séparer la sphalérite  $ZnS$ , la pyrite  $FeS_2$  et la galène  $PbS$  de l'argile de la roche.

**b. Deuxième étape :** le broyage à sec et le criblage de la sphalérite  $ZnS$ , la pyrite  $FeS_2$  et la galène  $PbS$ .

Les particules utilisées pour l'adsorption doivent être très fins, généralement de dimension de 0,45 mm et 0,35 mm pour les particules des sulfures, dans ce cas la pyrite, la sphalérite et la galène doit être bien broyée et criblée.

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

- ❖ Régulateur du pH : HCl, NaOH  $10^{-1}$ M
- ❖ Activant: CuSO<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $10^{-4}$ M
- ❖ Collecteur : KPX (Potassium propyl xanthate) [31].

### II.5.3.3 Protocole de l'adsorption de KPX sur la galène

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

L'étude qualitative de l'adsorption de potassium propyl xanthate sur la surface minérale de la galène a nécessité la préparation des solutions de collecteur KPX à des concentrations différentes ( $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ M) [31].

### II.5.3.4 Protocole de l'adsorption de KPX sur la sphalérite

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

L'étude qualitative de l'adsorption de KPX sur la surface minérale de la sphalérite a nécessité la préparation d'une solution de collecteur xanthate KPX de concentration  $10^{-2}$  M et  $10^{-3}$ M [31].

## II.6 Discussion des résultats

### II.6.1 Etude de l'adsorption de xanthate KPX sur galène PbS

#### II.6.2.1 Caractérisation de la galène par diffraction des rayons X

Cette méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la figure II.12 on a le distance  $d_1=3,306$  nm et  $d_2=4,23$  nm ; l'angle  $[\text{°}2\text{Theta}]_1=26,94$  et  $[\text{°}2\text{Theta}]_2=20,94$ .

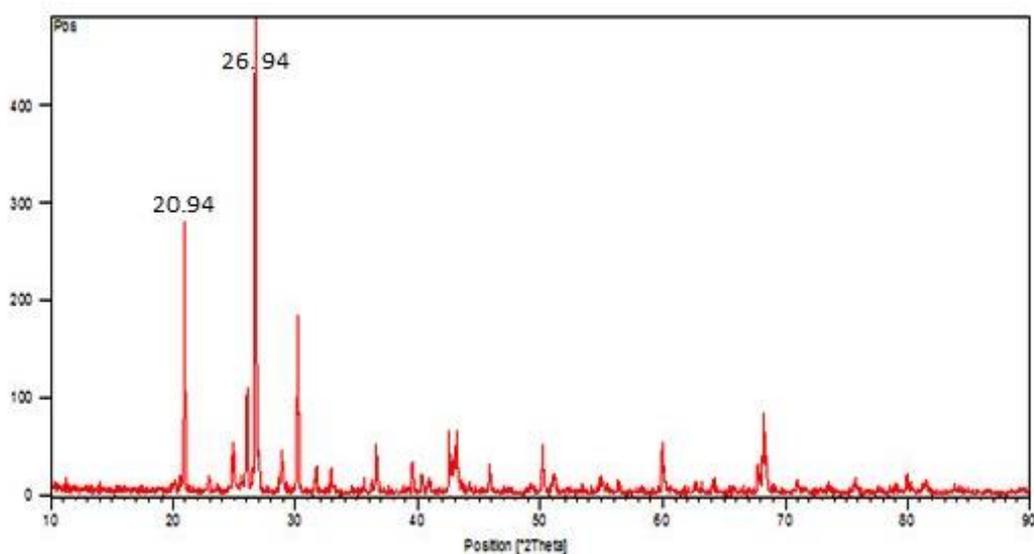


Figure II.12 : Diffractogramme des rayons X de la galène pure.

#### II.6.2.2 Caractérisation de la galène par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la galène (figure II.13) 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  $1383\text{-}1664\text{cm}^{-1}$  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 [25].

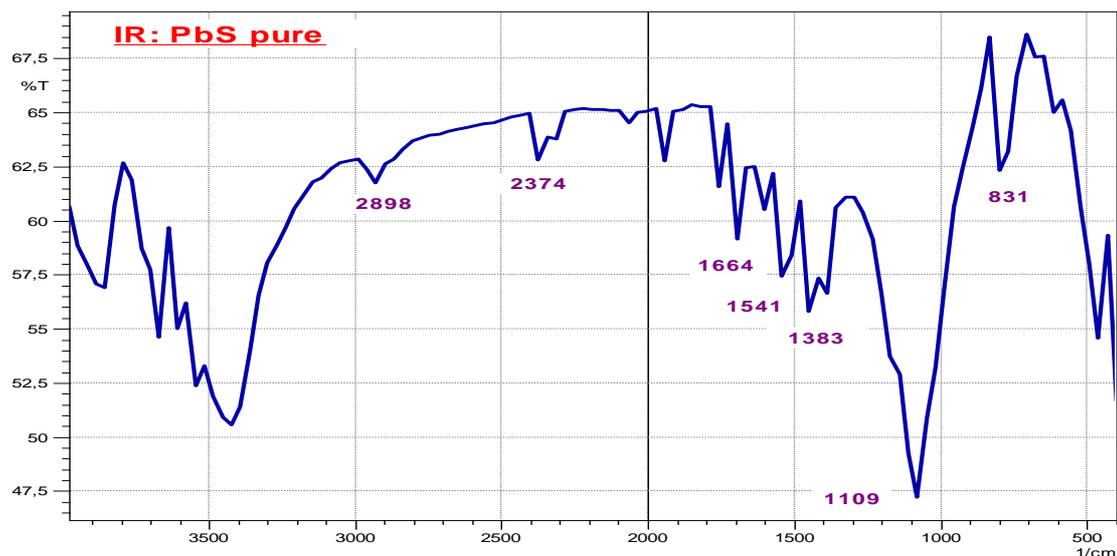


Figure II.13 : Spectre FTIR de la galène pure.

### II.6.2.3 Détermination qualitative de l'adsorption de KPX sur la galène

L'étude de l'adsorption du xanthate à différentes concentrations KPX sur la surface minérale de la galène (PbS) activée par le sulfate du cuivre a été réalisée par la spectroscopie infrarouge.

#### II.6.2.3.1 Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KPX sur PbS

Les spectres infrarouges de la galène traitée dans les mêmes conditions du pH à différentes concentration de KPX sont représentés par les figures II.14 et II.15 suivantes.

##### a- Cas de $[KPX]= 10^{-2}$ M

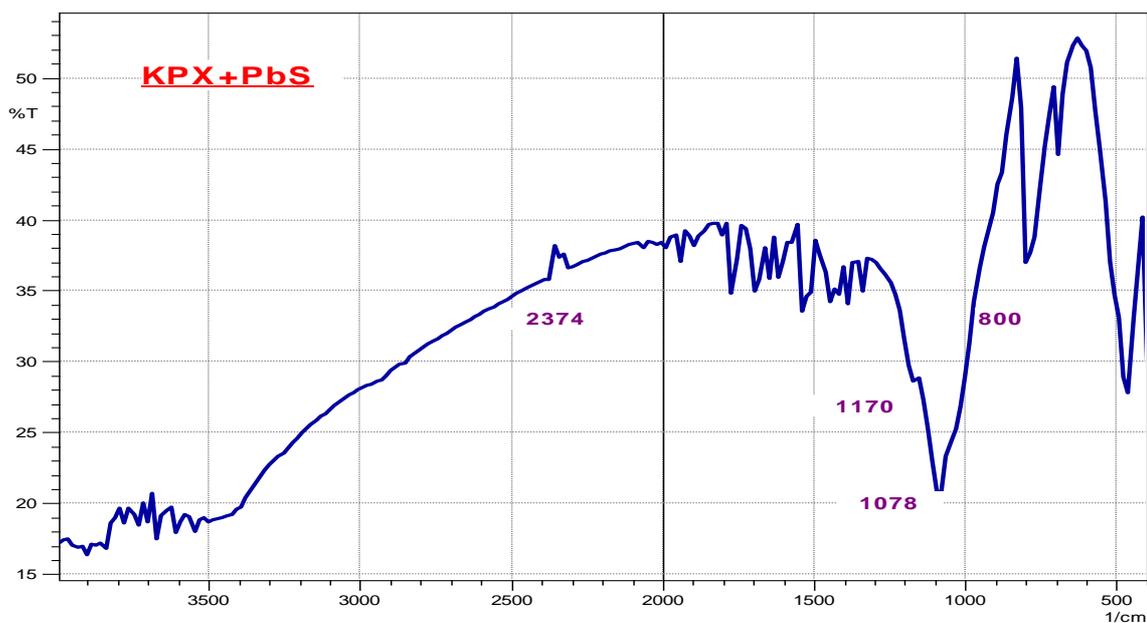


Figure II.14 : Spectre FTIR de la galène traitée par KPX  $10^{-2}$ M à pH 9,5.

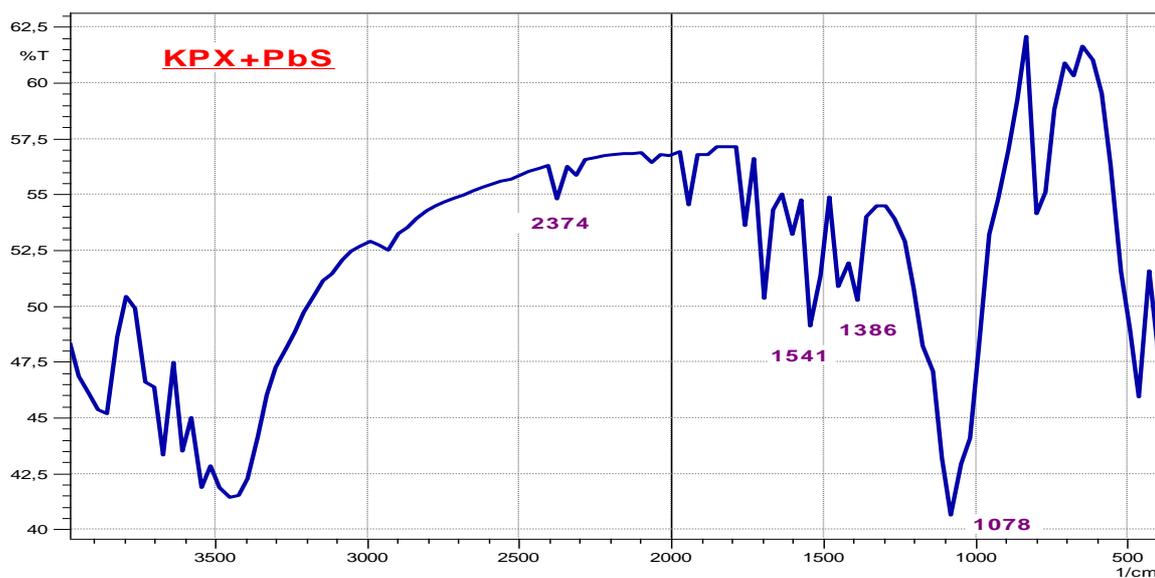
b-Cas de  $[KPX]= 10^{-3}M$ 

Figure II.15 : Spectre FTIR de la galène traitée par KPX  $10^{-3}M$  à pH 9,5.

On représente sur les figures II.14 et II.15 les spectres infrarouges de la galène après traitement par le xanthate propyl potassium (KPX) à différentes concentrations en milieu basique pH 9,5. Après 10 minutes d'agitation, l'apparition d'une bande d'absorption à  $1078-1109\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison (Pb-PX), explique clairement l'adsorption de xanthate KPX sur la surface minérale de la galène [25].

## II.6.2 Etude de l'adsorption de xanthate KPX sur sphalérite ZnS

### II.6.2.1 Caractérisation de la sphalérite par rayon X

Cette méthode est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la figure II.16 on a le distance  $d_1=3,116\text{ nm}$  et  $d_2=1,909\text{ nm}$  ; l'angle  $[\text{°}2\text{Theta}]_1= 28,614$  et  $[\text{°}2\text{Theta}]_2= 47,573$ .

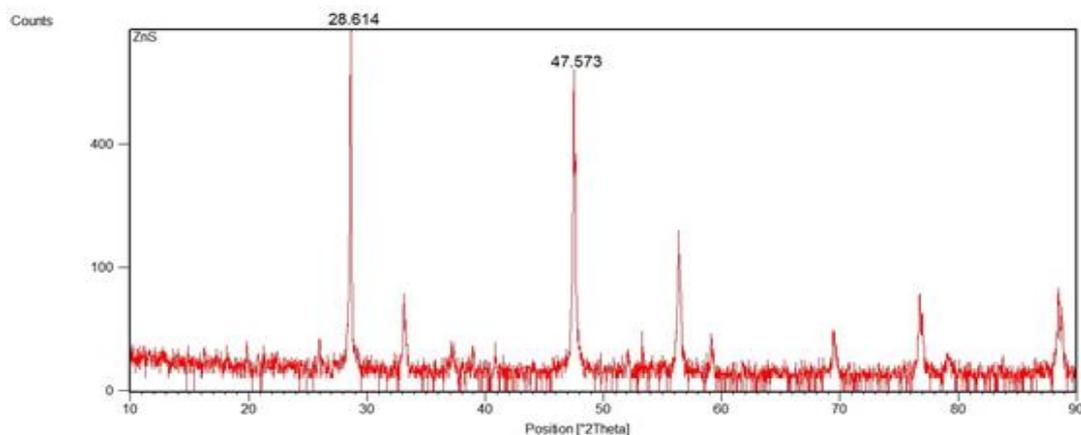


Figure II.16 : Diffractogramme RX de la sphalérite pure.

### II.6.2.2 Caractérisation de la sphalérite par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la sphalérite (figure II.17) indique l'apparition d'une bande d'absorption à  $1139\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Zn avec l'oxygène ( $\text{ZnO}_4$ ), une autre bande d'absorption à  $1417\text{-}1541\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Zn avec les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ . La bande d'absorption à  $1695\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des liaisons Zn-OH, de l'eau de structure. Une autre bande d'absorption à  $2929\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les groupements OH de l'eau d'hydratation [25].

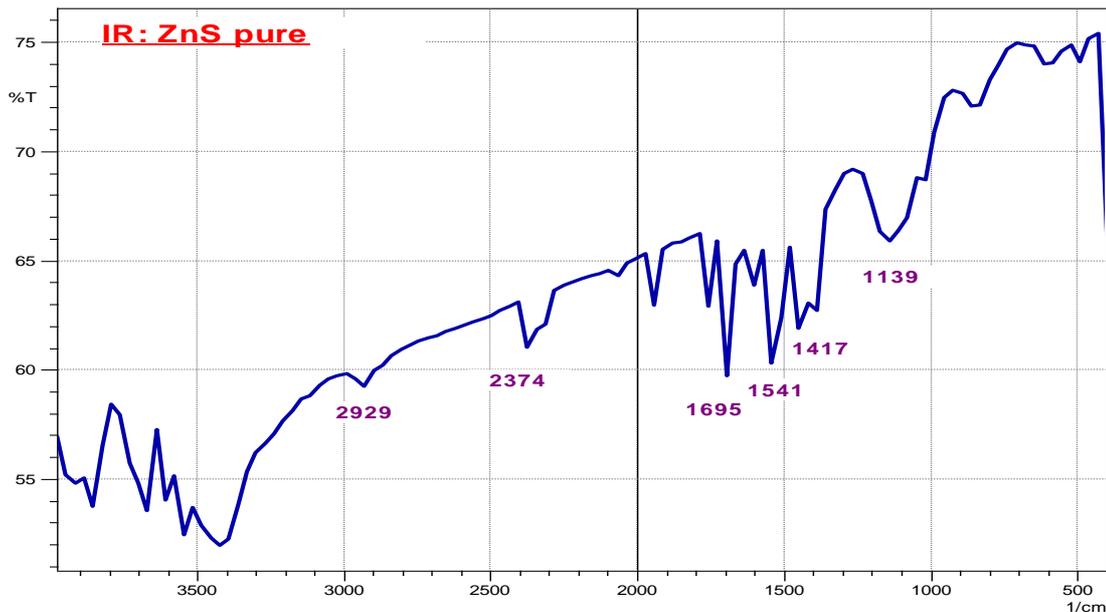


Figure II.17 : Spectre FTIR de la sphalérite pure.

### II.6.2.3 Détermination qualitative de l'adsorption de potassium propyle xanthate (KPX) sur la sphalérite

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

### II.6.2.3.1 Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KPX sur ZnS

Les spectres infrarouges de la sphalérite traitée dans les mêmes conditions du pH à différentes concentration de KPX sont représentés par les figures suivantes :

#### a- Cas de $[KPX]= 10^{-2}$ M

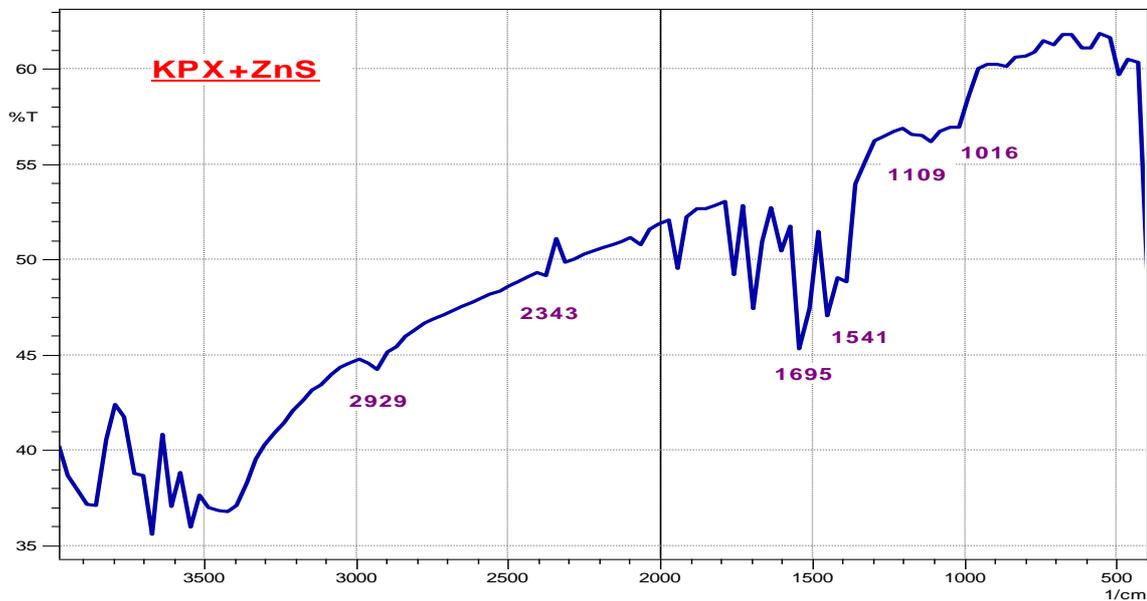


Figure II.18 : Spectre FTIR de la sphalérite traitée par KPX  $10^{-2}$  M à pH 6,8.

#### b- Cas de $[KPX]= 10^{-3}$ M

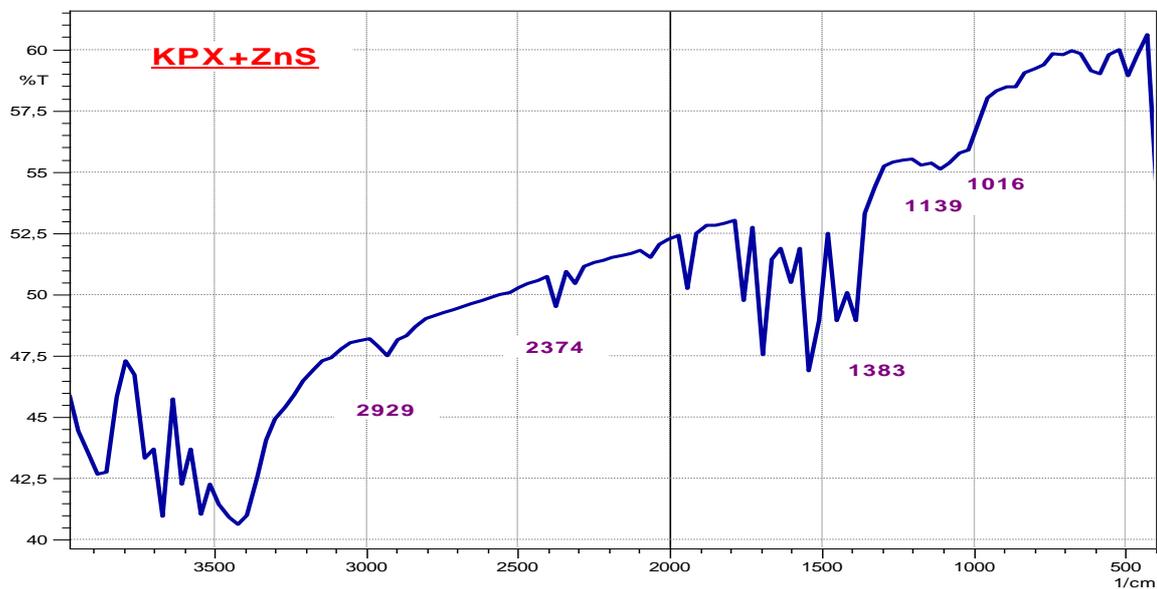


Figure II.19 : Spectre FTIR de la sphalérite traitée par KPX  $10^{-3}$  M à pH 6,8.

On représente sur les figures II.18 et II.19 les spectres infrarouges de la sphalérite après traitement par le xanthate propyl de potassium (KPX) à différentes concentrations en milieu basique pH 6,8. Après 10 minutes d'agitation, l'apparition d'une bande d'absorption à  $1016-1109\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison (Zn-PX). Explique clairement l'adsorption de xanthate KPX sur la surface minérale de la sphalérite [25].

### II.6.3 Etude de l'adsorption de xanthate KPX sur pyrite $\text{FeS}_2$

#### II.6.3.1 Caractérisation de la pyrite par rayon X

Cette méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la figure II.20 on a la distance  $d_1=3,306\text{ nm}$  et  $d_2=4,23\text{ nm}$  ; l'angle  $[\text{°}2\text{Theta}]_1=32,527$  et  $[\text{°}2\text{Theta}]_2=27,160$ .

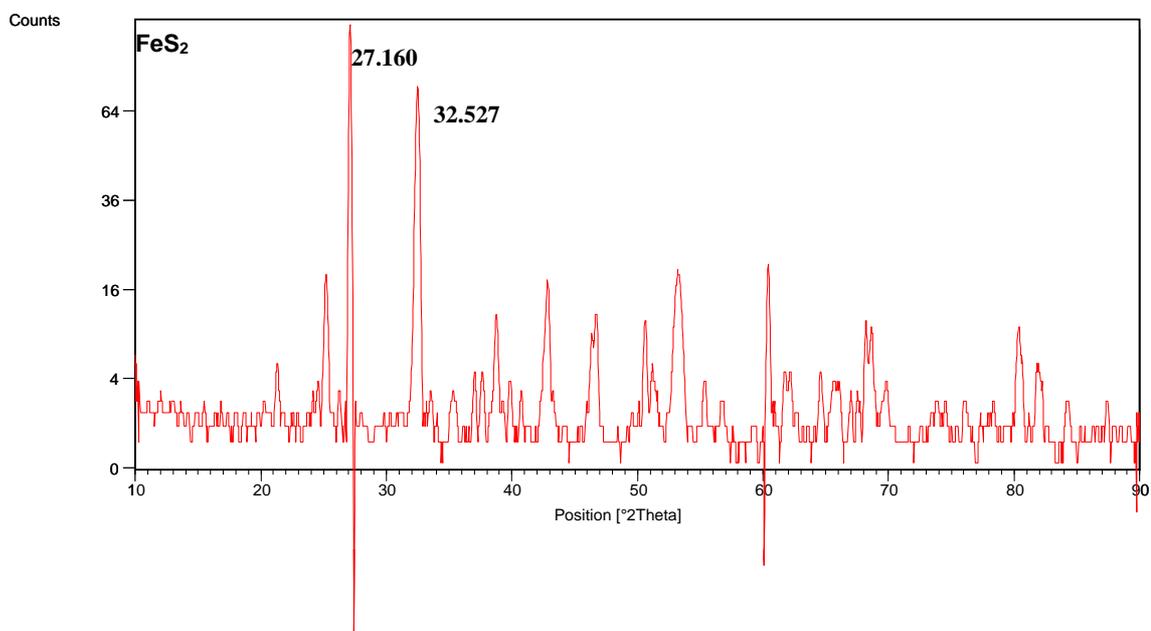


Figure II.20: Diffractogramme des rayons X de la pyrite pure.

#### II.6.3.2 Caractérisation de la pyrite par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la pyrite (figure II.21) indique l'apparition d'une bande d'absorption à  $1109\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Pb avec l'oxygène ( $\text{PbO}_4$ ), une autre bande d'absorption à  $1541-1695\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Fe avec les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ . D'autres bandes d'absorption à  $1448\text{ cm}^{-1}$  est attribuées aux vibrations des liaisons Fe-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 [25].

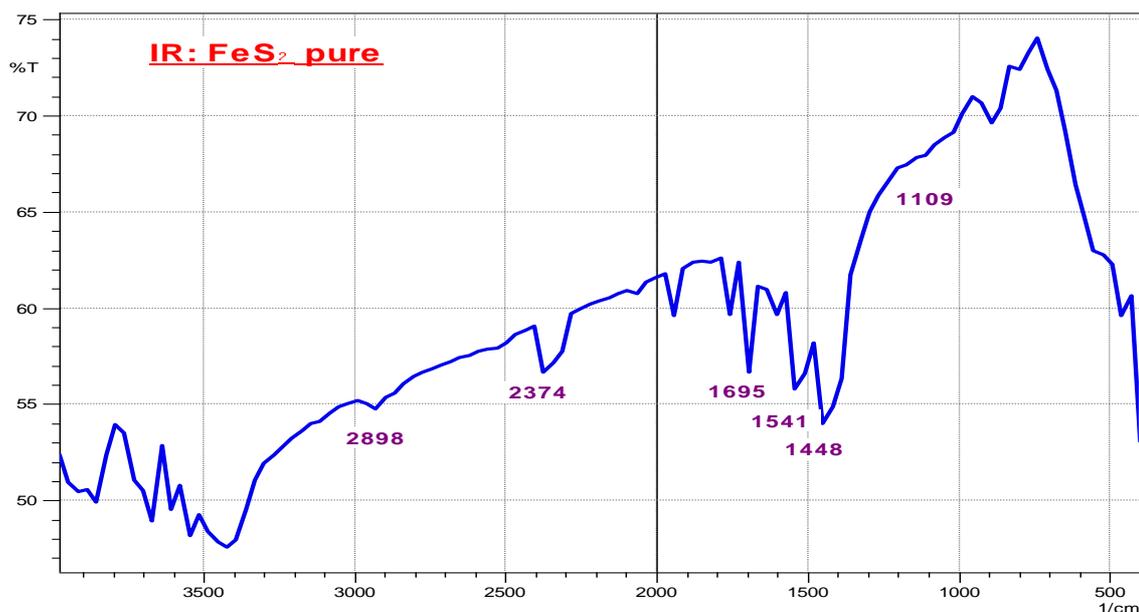


Figure II.21 : Spectre FTIR de la pyrite pure.

### II.6.3.3 Détermination qualitative de l'adsorption de KPX sur la pyrite

L'étude de l'adsorption du xanthate à différentes concentrations KPX sur la surface minérale de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) activée par le sulfate du cuivre a été réalisée par la spectroscopie infrarouge.

#### II.6.3.3.1 Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KPX sur $\text{FeS}_2$

Les spectres infrarouges de la pyrite traitée dans les mêmes conditions du pH à différentes concentration de KPX sont représentés par les figures suivantes :

##### a- Cas de $[\text{KPX}] = 10^{-2} \text{ M}$

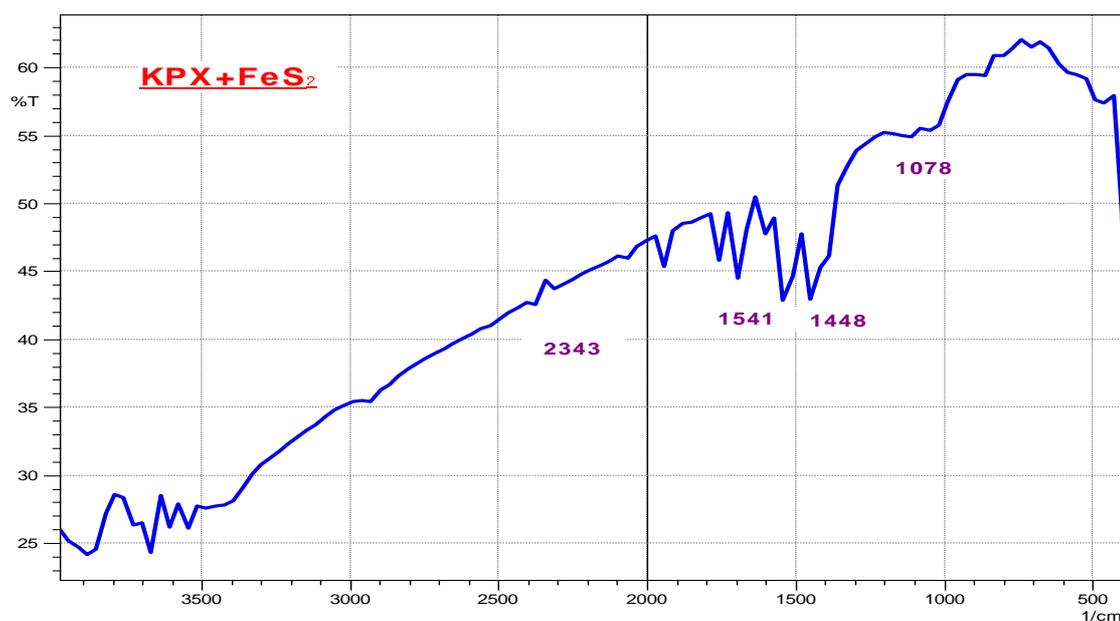
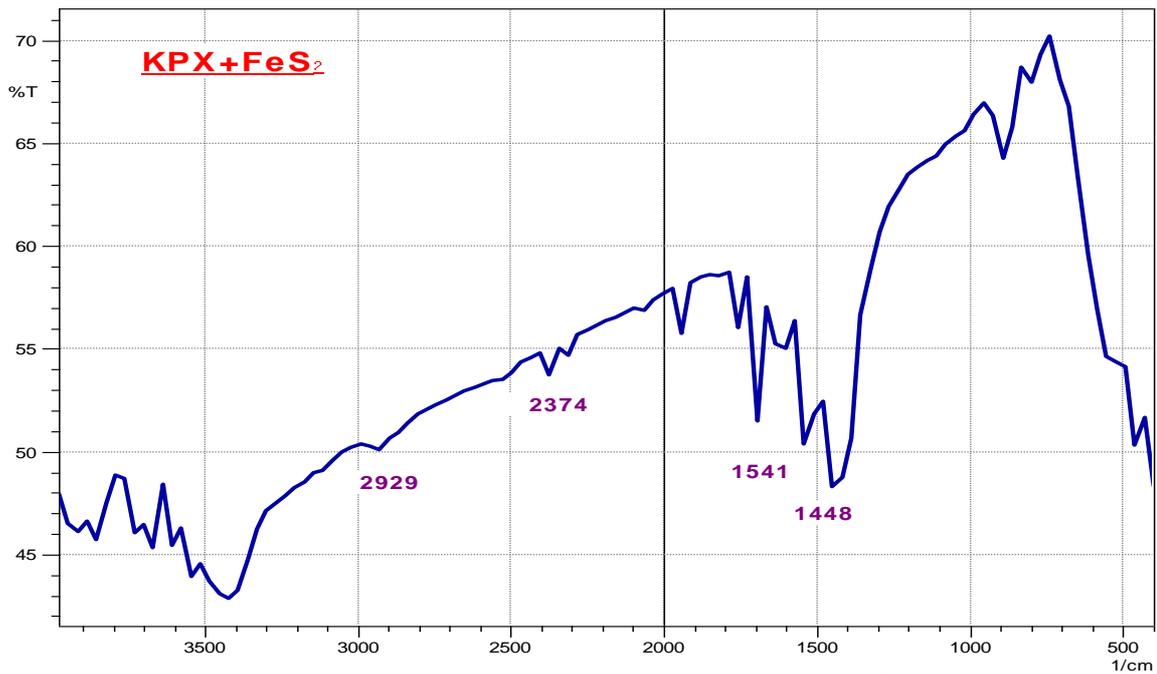


Figure II.22 : Spectre FTIR de la pyrite traitée par KPX  $10^{-2} \text{ M}$  à pH 5,5.

b-Cas de  $[KPX]= 10^{-3}M$ 

**Figure II.23** : Spectre FTIR de la pyrite traitée par KPX  $10^{-3}M$  à pH 5,5 .

On représente sur les figures II.22 et II.23 les spectres infrarouges de la pyrite après traitement par le xanthate propyl de potassium (KPX) à différentes concentrations en milieu basique pH 5,5. Après 10 minutes d'agitation, l'apparition d'une bande d'absorption à  $1078\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison (Fe-PX). Explique clairement l'adsorption de xanthate KPX sur la surface minérale de la pyrite.

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale :**

Ce travail nous a permis de réaliser la synthèse organique de collecteur anionique de type potassium propyl xanthate (KPX) et l'importance de l'utilisation des xanthates dans la flottation des sulfures (la galène PbS, la sphalérite ZnS et la pyrite FeS<sub>2</sub>).

Les résultats obtenus permet de dire que :

- ❖ L'activation de la surface minérale de galène, sphalérite et la pyrite par le sulfate de cuivre ( $10^{-4}$ M) est un facteur essentiel de l'adsorption de xanthate KPX sur les sulfures.
- ❖ Le xanthate KPX s'adsorbe sur la surface minérale de la galène, la sphalérite et la pyrite de concentration meilleur de  $10^{-2}$  M.
- ❖ Ces résultats sont justifiés par l'apparition de la bande qui caractérise le métal-xanthate KPX sur les spectres des sulfures traités:  
la galène (Pb-PX :  $1078\text{ cm}^{-1}$ ), la sphalérite (Zn-PX :  $1016\text{ cm}^{-1}$ ) et la pyrite (Fe-PX :  $1109\text{ cm}^{-1}$ ).

# **Bibliographie**

## **Bibliographie :**

- [1] **S. Kouachi.**, Etude et simulation par modèles mathématiques des étapes élémentaires lors du contact particule – bulle en flottation, Thèse doctorat en science, Université El Arbi Ben M'hidi, Oum Elbouaghi, Algérie, 2010.
- [2] **P. Blazy** ; El Aid Jdid., Flottation- Mécanismes et Réactifs; Technique d'ingénieur, France, J 22, J3350 ,p.2-9,1966.
- [3] **Jocelyn Bouchard, Renedel Villar**, Veronique Aube, Andre Desbiens, bias and froth depth measurement in flotation columns; a promising tool for automatic control and real-time optimization metallurgical and materials engineering, 1-8, 2002.
- [4] **P. Boutin.**, Colonne de Flottation, Chapitre 1, Francois-Olivier, p.1, 2006.
- [5] **Pierre Blazy**, El Aid Jdid, Flottation Aspects Pratiques, Technique de l'ingenieur, France, J 3360, 1966.
- [6] **S. Ecke, M. Preuss et H.J. Butt**, Microsphère contact angles on individuel particules, J. Adhesion Sci. Technol, 13 ; p 1181-1191, 1999.
- [7] **M.C. Kaplan, A. Jegou, B. Chaufer, M. Rabiller- Baudry et M.C, Michalsky**, Adsorption of lysozyme on membrane material and cleaning with non-anionic surfactant characteried through contact angle measurement, Desalination, 146, pp. 149-154, 2002.
- [8] **H.X. Sun, L. Zhang, H. Chai et H.L. Chen**, Surface modification of poly (tetrafluorethylene) films via plasma treatment and graft copolymerization of acrylic acid, Desalination, 192 ; p 271-279, 2006.
- [9] **Jean -Louis Salager**. Surfactifs types et usages, laboratoire de formulation, interfaces rheologie et procédés, los Andes, Faculte des Ingenieurs Merida; Venezuela, 2002.
- [10] **Bounouala, M., Mehri, D. Baccouche, M.**, Comportement du minerai de zinc et de pyrite au traitement par flottation. Mine, Chaabat–el–hamra, Algérie. Premier congre arabe de mécanique, 1 – 3 juin, série, pp 112 – 118, 1997.
- [11] **Glembotski V.I.**, Flottation des sulfures, p.101-110, Moscou, "Nedra",1973.
- [12] **Ralston, J., Dukhin, S.S., Mishchuk, N.A.**, Wetting film stability and flotation kinetics. advances in colloid and interface science 95, 145–236, 2002.

- [13] **L.W. Wark.**, The influence of coloids in flotation, Principales of flottation. australasian instinite of mining and metallurgy, p.188-302,1938.
- [14] **S.K. Nicol.**, Some recent advances in coal flotation research. Symposium Jones N.. Australia. Inst. Min. Met. Symposium series No. 40. P.273-283.1984.
- [15] **V.A. Glembotski., V.L Klassen,** The effect of mineral m article size on flotation, p.225- 239, 1963.
- [16] **B. Shahbazi, S.M. Rezai, J. Koleini,** The effect of hydrodynamic parameters on probability of bubble–particle collision and attachment Minerals Engineering, Volume 22, p. 57–63, 2009.
- [17] **A. Jowet.**, Formation and disruption of particular bubble segregates in flotation, fine particulars processing. Edition. Somasundaran. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. p.721-751, 1980.
- [18] **C.Hubert, R. Schimann,** Force and energy measurement of bubble-particle detachment masters of sciences in mining and minerals engineering, Blacksburg, Virginia, 2004.
- [19] Document et rapports d’activité métal Europe, peripole 118, 94126 Fontenay messine, 75008, Paris, 1998.
- [20] **D.R. Vucinić.**, Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified galena and sphalerite under flotation conditions, Colloids and surfaces A, Volume 279, p.96-104, 2006.
- [21] **Choubov L.Y ; Ivankov S.I,** Réactifs de flottation dans les procédés d’enrichissement des minerais, Tom 1, p.79-91 ; Moscou (Nedra) ,1990.
- [22] **Bouchard, S.**, Traitement Du Minerai : Flottation – méthode physique, Edition. Le griffon d’argile, 2001.
- [23] **L.Y. Choubov., S.I. Ivankov.,** Réactifs de flottation dans les procédés d'enrichissement des minerais, Tom 1, p.79-91, Moscou "NEDRA", 1990.
- [24] **K. Neeraj. Mendiratta, Kinetic.,** Studies of sulfide mineral oxidation and xanthate adsorption ; Blacksburg, Virginia , p.25-28, May 2000.
- [25] **Plousnina I. I.**, Spectres infrarouges des minéraux. Moscou, p. 175, 1977.
- [26] **V.I. Glembotski.**, Flottation des Sulfures, Tom 2, p.51-67, Mouscou, Nedra, 1973.

- [27] **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.
- [28] **Adamov E. B.**, Evaluation technologique des ressources minérales, Méthodes de recherches, Moscou, p. 76-84, 1990.
- [29] **S. Klarck**, Mémoire de constante physique des roches, p. 541, 1969.
- [30] **J. Leppinen., K. Laajalehto.,I. Kartio., et E. Souminen**, FTIR and XPS studies of surface chemistry of pyrite in flotation, Int. Miner. Process. Congr. XIXth Soc. Min. Metal. Explor., Littleston, Vol. 3, p. 35-38, 1995.
- [31] **V.M. Avdokhin.**, Oxydation des minéraux sulfures dans les procédés d'enrichissement, p. 123-13, Moscou, 1989.
- [32] Publique rapport, Sodium ethyl xanthate. Chapitre 6, d'autre technique de précipitation. Fin de support 1110-4012. , p. 116-120, 15 Novembre 2001.
- [33] **Wills, B.A.** Mineral processing technology, an introduction to the practical aspect of ore treatment and mineral recovery, Sixth Edition, Butterworth, p 269 – 273, 2001.
- [34] Full public report, Sodium Ethyl Xanthate. Priority exiting chemical N°5. Australian government publishing service. Canberra, p.1-8, 1995.

