

Université Mohamed Khider – 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 chimique

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

Présenté par :

**DEBILOU ABDENNOUR**

Devant le jury composé de :

Présidente : Dr. *BOUREMEL .Chérifa*

Encadreur : Dr. *NEDJAR Zohir*

Examineur : Dr. *BENDJAOUHDOU Chaouki*

Promotion Juin 2015

# *Dédicace*

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

*À ma sœur et mes frères*

*À toute ma famille*

*À tous mes amis*

*À tous les étudiants de Génie Chimique*

# Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant, qui m'a donné  
la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*Le moment est venu d'exprimer toute ma reconnaissance à mon  
Encadreur Dr. **NEDJAR ZOHIR** à l'Université de Mohamed Khider,  
Biskra de m'avoir fait confiance et son aide durant toute la période  
du travail*

*Je remercie également Dr. **BOUREMEL Chérifa**  
et le Dr. **BENDJAOUHDOU CHAOUKI** d'avoir accepter d'examiner  
mon travail.*

# Résumé

## Résumé

Un nombre d'industries (chimiques, minières,...) a développé de nombreux processus basés sur l'utilisation de l'adsorption, ce qui entraîne en grande partie une bonne maîtrise de la réactivité superficielle des solides utilisés. A cet effet, la résolution des problèmes pratiques passe nécessairement par la compréhension des concepts fondamentaux régissant les phénomènes de flottation et l'interaction à l'interface solide - liquide ou solide - gaz. La connaissance des variations de la composition des minerais à traiter, reproduit la concentration des réactifs dans la pulpe qui détermine les résultats de la flottation. Les recherches entreprises visent à mieux comprendre les phénomènes d'interaction (adsorption, précipitation,...) des molécules organiques (Xanthate KBX) sur des solides naturels (sulfures  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ). La détermination qualitative de l'adsorption du xanthate KBX ( $10^{-2}\text{M}$ ) sur les surfaces minérales de la pyrite (KBX  $10^{-2}\text{M}$ , Fe-BX :  $1078\text{ cm}^{-1}$ ), la sphalérite (KBX  $10^{-2}\text{M}$ , Zn-BX :  $1109\text{ cm}^{-1}$ ) et la galène (KbX  $5.10^{-2}\text{M}$ , Pb-BX :  $1078-1170\text{ cm}^{-1}$ ), par spectroscopie IR traité dans les conditions de flottation et le pH (5-10) a permis de donner une information directe sur la forme d'adsorption.

**Mots clés :** Xanthate KBX ; Adsorption; Sulfures; Flottation.

# **Sommaire**

## Résumé

## Liste des figures et des tableaux

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## chapitre I

### Généralités sur le procédé de flottation

I.1 Généralités sur le procédé de flottation.....	3
I.1.2 Historique du procédé.....	4
I.1.3 Principe de la flottation.....	4
I.1. 4 types de flottation.....	5
I.1.4.1 Flottation naturelle.....	5
I.1.4.2 Flottation assistée .....	5
I.1.4.3 Flottation provoquée.....	6
I.1.4.3.1 La flottation mécanique.....	7
I.1.4.3.2 la flottation à l'air dissous (FAD).....	7
I.1.5 Réactifs de flottation .....	8
I.1.5.1 Moussants .....	8
I.1.5.2 Collecteurs ou surfactants .....	9
I.1.5.2.1 Le concept de surfactant .....	9
a. Propriétés caractéristiques.....	9
b. Classification .....	10
I.1.5.3 Agents modifiant le pH .....	11
I.1.5.4 Activants et dépresseurs .....	11
I.1.6 Thermodynamique de flottation .....	11
I.1.6.1 Thermodynamique à l'interface liquide-air.....	11
I.1.6.2 Thermodynamique du mouillage et eau liée.....	13
I.1.6.3 Bases physiques en flottation .....	14
I.1.6.3.1 Equation d'équilibre de la particule sur une interface plane de séparation (Liq-gaz) .....	14

<b>I.1.6.3.2 Equation d'équilibre particule-bulle d'air dans les conditions de flottation</b> .....	16
<b>I.1.6.3.3 Dimension de la bulle d'air nécessaire à la flottation</b> .....	17
<b>I.1.6.3.4 Vitesse optimale d'ascension de la bulle d'air minéralisée</b> .....	17
<b>I.2.1 La théorie de flottation</b> .....	18
<b>I.2.1.1 Théorie des trois zones</b> .....	18
<b>I.2.1.2 Collision particule – bulle</b> .....	19
<b>I.2.1.3 Probabilité et Efficacité de collision particule – bulle</b> .....	20
<b>I.2.1.4 Attachement particule – bulle</b> .....	20
<b>I.2.2 La flottation des particules fines</b> .....	20
<b>I.2.2.1 Flottation des particules fines</b> .....	21
<b>I.2.2.2 Contamination de la surface</b> .....	21
<b>I.2.2.3 Consommation de réactifs</b> .....	21
<b>I.2.2.4 Dimension des bulles d'air</b> .....	22
<b>I.2.2.5 Probabilité de flottation</b> .....	22
<b>a-Probabilités de collision</b> .....	22
<b>b- Probabilité d'adhésion</b> .....	23
<b>c-Probabilités de détachement</b> .....	24
<b>I.2.3 La flottation des sulfures</b> .....	24
<b>I.2.3.1 Flottation des sulfures</b> .....	24
<b>I.2.3.2 Réactifs de flottation des sulfures</b> .....	26
<b>a- Propriétés des sulfures</b> .....	26
<b>b- Les collecteurs des sulfures</b> .....	27
<b>I.3 L'utilisation des xanthate</b> .....	27
<b>I.3.1 Historique de l'utilisation</b> .....	29
<b>a. La température</b> .....	29
<b>b. Le pH</b> .....	28
<b>c. Effet des métaux</b> .....	28
<b>I.3.2 Précipitation des xanthates</b> :.....	30

a)Avantages .....	31
b) Inconvénients.....	31
I.3.4 Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures.....	31
a- Adsorption chimique.....	32
b- Formation de métal – xanthate .....	32
c - Formation de dixantogène .....	33

## Chapitre II

### Partie Expérimentale

II.1-Etude de la flottation des sulfures par des xanthates de types.....	34
II.1.1-Méthodes physico-chimiques utilisées.....	34
II.1.1.1-Description du montage.....	34
II.1.1.2- Spectroscopie d'adsorption infrarouge (FTIR) .....	34
II.1.1.3- Diffraction des rayons X.....	35
II.1.2- Mode opératoire.....	35
II.1.2.1- Synthèse des xanthates de types KBX.....	35
II.2- Etude de xanthate KBX par rayon X et par spectroscopie infrarouge.....	36
II.2.1-Caractérisation de KBX par rayon X.....	36
II.2.2-Caractérisation de KBX par spectroscopie infrarouge.....	35
II.3- Etude de la flottation des sulfures par le xanthate de type KBX.....	37
II.3.1- Caractéristiques de la pyrite, la sphalérite et la galène.....	37
II.3.1.1- Propriétés physique de la pyrite (FeS <sub>2</sub> ) .....	38
II.3.1.2-Propriétés physique de la sphalérite (ZnS) .....	38
II.3.1.3-Caractérisation de la galène (PbS) .....	36
II.3.2- Protocole de l'adsorption de KBX sur la pyrite FeS <sub>2</sub> .....	38
II.3.3- Protocole de l'adsorption de KBX sur la sphalériteZnS.....	39
II.3.4-Protocole de l'adsorption de KBX sur la galène PbS.....	39
II.4- Discussion des résultats.....	39
II.4.1- Etude de l'adsorption de xanthate KBX sur FeS <sub>2</sub> .....	39

<b>II.4.1.1-Caractérisation de la pyrite par rayon X.....</b>	<b>39</b>
<b>II.4.1.2- Caractérisation de la pyrite par spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>40</b>
<b>II.4.1.3-Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KBX sur FeS<sub>2</sub>activée</b>	<b>41</b>
<b>II.4.2- Etude de l'adsorption de xanthate KBX sur ZnS.....</b>	<b>42</b>
<b>II.4.2.1-Caractérisation de la sphalérite par rayon X.....</b>	<b>42</b>
<b>II.4.2.2-Caractérisation de la sphalérite par spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>43</b>
<b>II.4.2.3-Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KBX sur ZnS activée</b>	<b>43</b>
<b>II.4.3-Etude de l'adsorption de xanthate KBX sur PbS.....</b>	<b>44</b>
<b>II.4.3.1-Caractérisation de la galène par rayon X.....</b>	<b>44</b>
<b>II.4.3.2-Caractérisation de la galène par spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>45</b>
<b>II.4.3.3-Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KBX sur PbS activée</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion générale</b>	
<b>Référence Bibliographique</b>	

# **Liste des tableaux et figures**

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I.1</b>	Principaux minéraux (Sulfurés) pouvant être séparés par flottation .....	<b>25</b>
<b>Tableau I.2</b>	Principaux collecteurs des minéraux sulfurés.....	<b>27</b>
<b>Tableau I.3</b>	Variation de la température en fonction de taux de décomposition de (KBX) .....	<b>30</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b>	Schéma de la flottation assistée .....	<b>6</b>
<b>Figure I.2:</b>	Schéma de la formule développée de quelques surfactants courants.....	<b>11</b>
<b>Figure I.3:</b>	Schéma de Théorie des trois zones .....	<b>19</b>
<b>Figure I.4:</b>	Schéma de la Ligne d'écoulement d'un fluide autour d'une bulle d'air.....	<b>23</b>
<b>Figure II.1:</b>	DRX de Xanthate KBX synthétisé.....	<b>36</b>
<b>Figure II.2:</b>	Spectre FTIR de KBX synthétisé.....	<b>37</b>
<b>Figure II.3:</b>	DRX de la pyrite pure.....	<b>40</b>
<b>Figure II.4:</b>	Spectre FTIR de la pyrite pure.....	<b>41</b>
<b>Figure II.5:</b>	Spectre FTIR de FeS <sub>2</sub> activée par CuSO <sub>4</sub> (10 <sup>-4</sup> M) et traitée par KBX.....	<b>41</b>
<b>Figure II.6:</b>	DRX de la sphalérite pure.....	<b>42</b>
<b>Figure II.7:</b>	Spectre FTIR de ZnS pure.....	<b>43</b>
<b>Figure II.8:</b>	Spectre FTIR de ZnS activée par CuSO <sub>4</sub> (10 <sup>-4</sup> M) et traitée par KBX .....	<b>44</b>
<b>Figure II.9:</b>	DRX de la galène pure.....	<b>45</b>
<b>Figure II.10:</b>	Spectre FTIR de PbS pure.....	<b>45</b>
<b>Figure II.11:</b>	Spectre FTIR de PbS activé par CuSO <sub>4</sub> (10 <sup>-4</sup> M) et traité par KBX.....	<b>46</b>

# **Introduction Générale**

## Introduction générale

Cet mémoire a été proposé dans l'axe de recherche sur le nouveau collecteur anionique Xanthate de type Potassium butyle xanthate (KBX).

La flottation permet de séparer les solides entre eux, en mettant à profit les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et en présence d'air. Plus tard, ce procédé a été appliqué à la séparation solide-liquide (flottation de précipité) et à l'extraction d'ions en solution (flottation ionique).

La flottation des sulfures métalliques, qui sont les minerais naturels des métaux de base non ferreux, représente historiquement le procédé qui a permis de traiter des minerais complexes à fine minéralisation ou à faible teneur, notamment les minerais de plomb-zinc-cuivre, qui sont concentrés par flottation dans plus de 90 % des cas, dans des usines dont la capacité journalière peut varier de quelques centaines de tonnes à 100 000 tonnes.

Les minéraux de type oxydes, silicates et silicoaluminates, bien que de familles minéralogiques différentes, présentent en solution aqueuse des propriétés physico-chimiques semblables et répondent aux mêmes types de réactifs. La flottation, sauf pour le fer hématite, est peu développée industriellement pour l'ensemble de ces trois familles.

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

La flottation s'applique surtout aux minéraux peu solubles, bien qu'il existe des usines de flottation de minéraux solubles tels que la sylvinite (KCl) et la halite (NaCl) en milieu saumure (Pierre BLAZY, El-Aïd JDID. 2000).

Cette mémoire contient deux chapitres. Dans le premier, on va étudier la généralité sur la théorie de flottation, et on a cité les réactifs et les collecteurs de flottation des sulfures, le deuxième et on va parler de l'importance de l'utilisation des xanthates dans la flottation de sulfures et l'adsorption des collecteurs sur les sulfures.

Le dernier chapitre c'est la partie expérimentale, on va faire la détermination qualitative de l'adsorption de xanthate sur la sulfure de galène(PbS), la sphalérite(ZnS) et la pyrite (FeS<sub>2</sub>) par les méthodes spectroscopiques : IR et RX.

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

**CHAPITRE (I):**

**Partie Théorique**

**Généralités sur la théorie de  
flottation**

## I.1 Généralités sur la théorie de flottation

### I.1.1 Introduction

La flottation est un procédé de traitement de minerais. Mise au point vers 1920, c'est la principale technique de séparation physico-chimique utilisée actuellement dans l'industrie minière. Elle permet de séparer les éléments valorisables d'un minerai de leur gangue, lorsque les méthodes plus simples et moins onéreuses ne sont pas applicables (par exemple quand le contraste de densité entre les particules est trop peu marqué, ou quand la maille de libération est trop fine, pour qu'on puisse utiliser la séparation gravimétrique). La flottation est un procédé de séparation d'espèces minérales qui met à profit les différences d'hydrophobie de leurs surfaces. Le mécanisme fondamental de séparation dépend de l'adsorption d'un soluté ayant des propriétés de surfactant. De ce fait le mélange initial est mis en suspension dans une solution aqueuse contenant des additifs chimiques convenables qui permettent à un constituant dont la surface est rendue aérophile de se fixer sur des bulles d'air et d'être transporté dans une mousse en surface alors que le ou les autres constituants restent dans l'autre phase connue sous le terme de pulpe.

Actuellement son usage a été étendu à plusieurs domaines de séparation industrielle.

Elle peut être utilisée pour la récupération, la concentration et la valorisation de composés solides en suspension de nature diverses (flocs, particules, colloïdes, etc.), de dispersions liquides (huiles, solvant) ou de substances solubles. Comparativement l'application du procédé au traitement des eaux est relativement récente. Et elle est 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 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 recherche toujours en cours. Cependant, actuellement, il existe des bases expérimentales assez abondantes mais dont l'interprétation n'est pas toujours aisée, car les phénomènes élémentaires impliqués dans la flottation sont multiples, complexes et la part du temps interagissent les uns avec les autres - Ceci est principalement dû à la difficulté de faire la séparation entre des actions physico-chimiques résultant de la présence des produits tensio-actifs et celles de type mécaniques tel que l'aération.

Donc malgré son importance, la flottation ce n'est pas totalement maitrisée le plan scientifique car elle dépend toujours de processus empiriques qui être assez couteux et long [1].

### **I.1.2 Historique du procédé**

L'utilisation de la flottation est très ancienne. Elle a été appliquée déjà 2000 ans en minéralurgie pour séparer le minerai de sa gangue, l'apparition du procédé de flottation remonte au début du siècle. la phase porteuse peut être un liquide tel qu'une huile émulsionnée ou un solide de faible densité comme des billes en matière plastique , cependant la grand majorité des applications utilisent un gaz et seul ce dernier cas sera considère par la suite.

La flottation, jusqu'alors réservée au seul domaine de minéralurgie, a rapidement été appliquée à bien d'autres domaines de séparations industrielles. Ceci est lie à la diversification des procédés de génération des bulles et à l'apparition sur le marche de toute une gamme d'agents chimiques. Ces deux tendances ont en effet considérablement élargi les possibilités de la flottation comme moyen de séparation à grande échelle. La flottation peut ainsi être utilisée pour la récupération. La concentration et la valorisation de composes solides en suspension de nature diverses (particules, floques colloïdes), de dispersion liquides (huiles, solvants,...) ou de substances solubles [2].

### **I.1.3 Principe de la flottation**

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

Parmi les réactifs qui sont utilisés, un ou plusieurs sont appelés collecteurs ou plus généralement surfactants et ont pour fonction de modifier l'hydrophobicité à la surface des particules.

A la fin de la phase de conditionnement, seul la surface des particules constituée de la phase solide que l'on désire séparer est devenue hydrophobe, ce qui permet de réaliser une flottation différentielle. La pulpe ainsi conditionnée est alors introduite dans des cellules de

flottation, c'est à-dire des réacteurs munis d'agitateurs, de diaphragme, ou d'électrodes qui dispersent ou engendrent des bulles d'air dans la suspension. Les bulles d'air vont se fixer sur les particules dont la surface est hydrophobe.

Sous l'action de la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble particule-bulle flotte à la surface de la cellule dans une écume (mousse) dynamiquement stable, formée un agent moussant selon P.Blazy [3].

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

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

#### **I.1.4 Types de flottation**

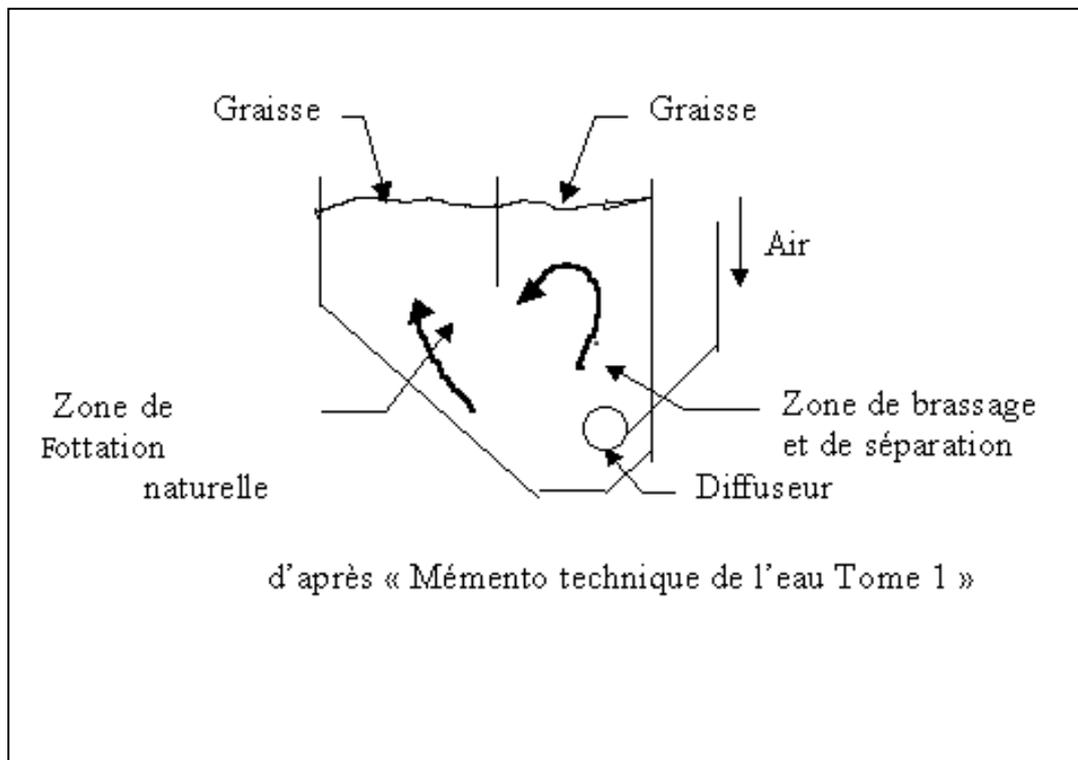
Nous trouvons trois types principaux de flottation : flottation naturelle, assistée et provoquée

##### **I.1.4.1 Flottation naturelle**

La différence de masse volumique est naturellement suffisante pour la séparation (voir la section sur le déshuilage).

##### **I.1.4.2 Flottation assistée**

Elle consiste en une insufflation de bulles d'air au sein de la masse liquide pour améliorer la séparation des particules naturellement flottables.



**Figure (I.1): Principe de la Flottation assistée.**

Ce procédé concerne en particulier la séparation des graisses (particules solides) d'eaux pour un dégraissage sommaire, l'air est insufflé par des diffuseurs à bulles moyennes (2 à 4m de diamètre) qui provoquent une turbulence séparant les particules lourdes agglomérées avec les graisses.

Pour un dégraissage plus poussé on utilise des fines bulles (0,5 à 1 mm de diamètre) produite par un aérateur immergé.

### **I.1.4.3 Flottation provoquée**

Dans ce cas la masse volumique de la particule est , au départ, supérieure à celle du liquide. Elle est artificiellement réduite grâce à des bulles de gaz (l'air en général). En effet certaines particules solides ou liquides peuvent s'unir à des bulles pour former des attelages " particule-bulle " moins dense que le liquide.

Il y a deux types de flottation assistée suivant la taille des bulles de gaz :

#### **I.1.4.3.1 Flottation mécanique**

Elle utilise de l'air dispersée avec production de bulles de 0,2 à 2 mm de diamètre (vitesse ascensionnelle : environ 20 cm s<sup>-1</sup>).

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.

Dans le cas d'eaux huileuses, la séparation par flottation mécanique s'appelle MOUSSAGE. Elle est obtenue avec l'addition de coagulant organique ou d'agent désémulsifiant.

#### **I.1.4.3.2 Flottation à l'air dissous (FAD)**

Elle 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).

Domaines d'applications

- Séparation de matières flocculées en clarification d'eau de surface.
- Séparation et récupération des fibres des eaux de papeterie
- Séparation d'huiles flocculées sur des eaux résiduaires de raffinerie, d'aéroport ou de métallurgie.
- Séparation d'hydroxydes métalliques ou de pigments en traitement d'eaux résiduaires industrielles.
- Épaississement et clarification des boues.

D'une manière générale, la FAD est utilisée pour la séparation des floccs car :

Si on utilisait des bulles plus grosses il faudrait un débit d'air plus important pour avoir une bonne répartition des bulles et ce débit plus important engendrerait des courants turbulents qui risqueraient de casser les floccs.

L'augmentation de la concentration en bulles favorise la probabilité de rencontre entre particules solides et bulle.

la faible vitesse ascensionnelle des bulles par rapport à la masse fluide permet une meilleure adhésion sur les floes.

Bien évidemment, les performances de la FAD dépendent de la qualité du floe. C'est pourquoi la flottation est souvent combinée à une floculation et le floe est parfois grossi pour augmenter la surface d'accroche des bulles.

### **I.1.5 Réactifs de flottation**

On classe les réactifs de flottation suivant leurs propriétés.

#### **I.1.5.1 Moussants**

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

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

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

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

turbulence existant dans les cellules de flottation et des courants parasites qui existent dans les traînées des particules et des bulles qui pénètrent dans l'écume, une certaine quantité de particules hydrophiles est entraînée mécaniquement.

Ces particules retombent dans la pulpe, drainées par le courant d'eau descendant de la partie supérieure de l'écume et provenant de la rupture des films d'eau composant les bulles d'air, dans des conditions de faible turbulence [4].

### **I.1.5.2 Collecteurs ou surfactants**

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

#### **I.1.5.2.1 Le concept de surfactant**

##### **a. Propriétés caractéristiques**

Les tensioactifs ont des propriétés très particulières qui sont liées à leurs caractères amphiliques (lipophile, hydrophile). Leurs molécules sont constituées d'une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'un groupe polaire hydrophile. Grâce à cette double nature, les molécules tensioactives forment des agrégats moléculaires en solution aqueuse connus sous le terme de micelles. Dans ces derniers, les groupes polaires sont orientés de manière à avoir un contact maximal avec l'eau, tandis que la partie polaire est éloignée le plus possible des molécules d'eau [5].

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

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

## b. Classification

Les tensioactifs se classent selon les quatre grandes catégories suivantes :

- **Les tensioactifs non ioniques ou neutres**

Ce sont des oxydes de polyxyéthylène ou de polyoxypropylène comportant une fonction alcool ou polyxéthylène-6 dodécanol.

- **Les tensioactifs cationiques**

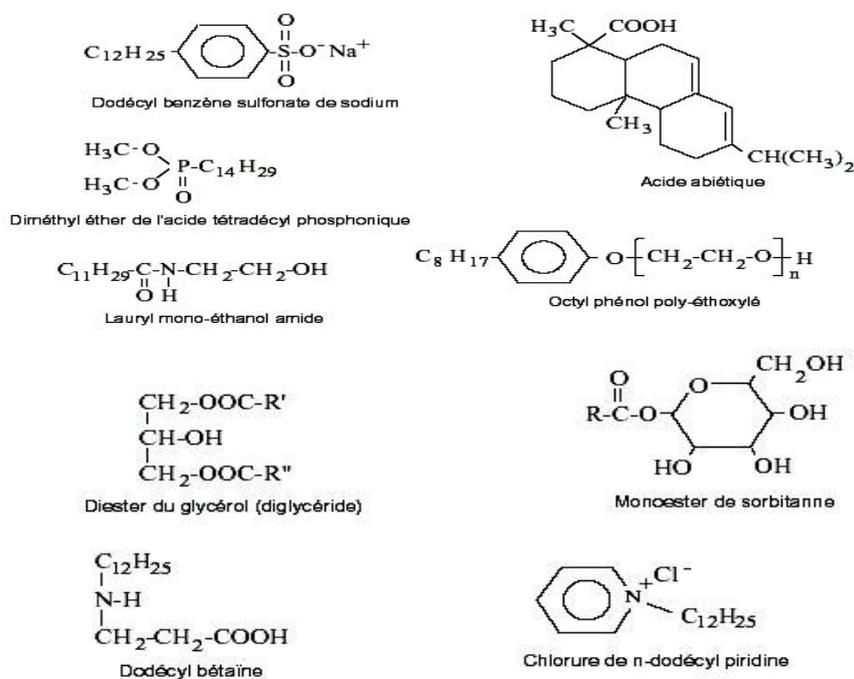
Ce sont généralement des halogénures d'ammonium quaternaire à longue chaîne hydrocarbonée dont le plus courant est le bromure de *n*-hexadécyltriméthylammonium (CTAB ou HTMA).

- **Les tensioactifs anioniques**

Les tensioactifs anioniques sont constitués d'une longue chaîne hydrophobe et d'un groupement anionique sulfate, sulfonate ou carboxylate.

- **Les tensioactifs zwitterioniques**

Ce genre de tensioactifs possèdent à la fois un groupe cationique, le plus souvent un ammonium quaternaire, et un groupe anionique sulfate ou carboxylate.



**Figure I.2:** Formule développée de quelques surfactants courants.

### I.1.5.3 Agents modifiant le pH

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

### I.1.5.4 Activants et dépresseurs

Les activants et dépresseurs sont des réactifs chimiques permettant la sélectivité de l'hydrophobisation entre les différentes phases minérales du minerai. Ils sont extrêmement variés, en fonction notamment des minéraux présents et de leurs interactions. On utilise aussi bien des sels métalliques (sulfate de cuivre, de zinc, de fer, bichromate...) que des oxydants et réducteurs (sulfites, permanganate de potassium...) ou des produits organiques (amidon, etc.).

Ces réactifs sont généralement utilisés à des doses allant de quelques dizaines de grammes à quelques kilos par tonne de minerai. Certains ne sont pas biodégradables (cyanure de potassium) et se retrouvent en partie dans les rejets de traitement, d'où un impact possible sur l'environnement, ce qui nécessite des précautions particulières.

## I.1.6 Thermodynamique de flottation

L'application des principes de la thermodynamique aux systèmes de flottation permet de comprendre les mécanismes réactionnels et de prévoir si une transformation peut avoir lieu ou non, sans toutefois connaître la cinétique de cette transformation et sans pouvoir indiquer la récupération d'un minerai dans des conditions particulières. La principale critique de l'application de la thermodynamique vient du fait que, pendant le temps où se déroule l'opération de flottation, le système auquel on applique les lois thermodynamiques n'est en équilibre. Aussi cette démarche ne doit-elle être considérée que comme une approche simplificatrice pour des phénomènes très complexe [6].

### I.1.6.1 Thermodynamique à l'interface liquide-air

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

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

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

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

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

On a, à pression, température et composition constantes :

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

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

$$\gamma = (dG/dA)_{P,T,N} \quad (4)$$

Où  $G$  étant l'énergie libre de surface.

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

$$(dG/dT)_{P,n} = -S_s \quad (5)$$

Ou encore

$$(d\gamma/dT)_{P,n} = -S_s \quad (6)$$

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

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

$$E_s = \gamma - T(d\gamma/dT) \quad (8)$$

Dans un système à composants multiples, l'accumulation d'un ou plusieurs composants à l'interface constitue le phénomène d'adsorption. Dans le cas de substances dissoutes dans un solvant l'équilibre de *Gibbs* donne la relation entre la tension superficielle.

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

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

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

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

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

Il vient :

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

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

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

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

### I.1.6.2 Thermodynamique du mouillage et eau liée

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

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

### I.1.6.3 Bases physiques en flottation

#### I.1.6.3.1 Equation d'équilibre de la particule sur une interface plane de séparation (Liq-gaz)

On examine le cas ayant une importance pratique qui tienne compte de l'angle de mouillabilité aigue, ou :

$F_f$  : Force de flottation;

$F_h$  : Force hydrostatique (égale le poids de l'eau dont le volume V) ;

$F_p$  : Force de pesanteur ;

$F_{ext}$  : Force extérieure.

$$F_f = P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin\theta \quad (15)$$

$P_m$  : Périmètre de mouillabilité.

$\gamma_{lg}$  : Tension superficielle.

$\theta$  : Angle de mouillabilité.

$$F_h = \rho_l \cdot V \cdot g \quad (16)$$

$\rho_l$  : Densité de liquide.

$V$  : Volume de la particule.

$g$  : L'accélération.

$$F_p = \rho_s \cdot V \cdot g \quad (17)$$

$\rho_s$  : Densité de solide.

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

$$F_f + F_h = F_p + F_{ext} \quad (18)$$

$$P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta + \rho_l \cdot V \cdot g = \rho_s \cdot V \cdot g + F_{ext} \quad (19)$$

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

$$F_c = P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta - V(\rho_s - \rho_l) \cdot g \quad (20)$$

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

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

$$P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta - V(\rho_s - \rho_l) \cdot g = 0 \quad (21)$$

$$4d_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta - d_m^3(\rho_s - \rho_l) \cdot g = 0 \quad (22)$$

$$d_m = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta}{g \cdot (\rho_s - \rho_l)}} \quad (23)$$

$d_m$  : Diamètre maximale de la particule (cm).

Cette formule (23) est utilisé pour calculer le diamètre maximale des particules solides devant être séparé par flottation (particules décollé seulement sous l'action de sont poids; mais pas sur l'action de d'autres forces de d'écoulement) [7].

### I.1.6.3.2 Equation d'équilibre particule - bulle d'air dans les conditions de flottation

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

Dans la flottation en mousse les forces agissantes sont :

La force de flottation  $F_f$  .

La force centrifuge  $F_c$  .

$$F_f = P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta \quad (24)$$

$$F_c = \rho_s \cdot V_m \cdot \gamma_c \quad (25)$$

$P_m$  : Périmètre de mouillabilité (cm) ;

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

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

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

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

$\theta$  : L'angle de contact (en degré).

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

$$P_m \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \theta = \rho_s \cdot V_m \cdot \gamma_c \quad (26)$$

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

$$d_m = \sqrt[3]{\frac{4\gamma_{lg} \sin \theta}{\rho_s \gamma_c}} \quad (27)$$

Le calcul de diamètre maximale ( $d_m$ ) introduit la notion de coefficient de proportionnalité K ( $K < 1$ ) :

$$d_m = \sqrt[3]{\frac{4k\gamma_{lg} \sin \theta}{\rho_s \gamma_c}} \quad (28)$$

### I.1.6.3.3 Dimension de la bulle d'air nécessaire à la flottation

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

$$D_{critique} = \frac{6 \cdot \alpha \cdot d \cdot \rho_s}{\rho_l} \quad (29)$$

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

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

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

$d$ : le diamètre (mm).

### I.1.6.3.4 Vitesse optimale d'ascension de la bulle d'air minéralisée

La vitesse d'ascension de la bulle d'air minéralisé peut être déterminé par la formule d'Allen [5].

$$V_{opt} = 26D \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_{bulle}}{\mu}} \quad (30)$$

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

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

$d$ : Diamètre de la bulle d'air;

$\rho_l$ : Densité de la pulpe;

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

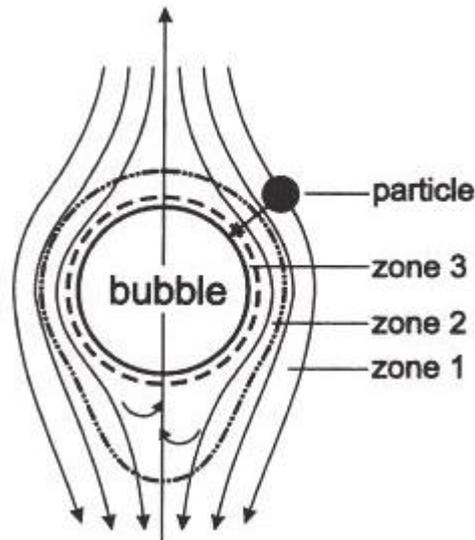
## I.2.1 La théorie de flottation

### I.2.1.1 Théorie des trois zones

B.V.Derjaguin [8] et S.S.Dukhin [9] ont essayé d'unir l'aspect hydrodynamique et diffusionnel des forces de surface dans la flottation des particules de petites et moyennes tailles, et ils ont élucidé le processus d'interaction en présentant la théorie des trois zones d'interaction particule – bulle autour de la surface de la bulle comme modèle montré dans la Figure 4.

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

L'interaction entre la particule et la bulle dans cette zone est un véritable processus de collision [10].



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

### I.2.1.2 Collision particule – bulle

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

Selon B.V.Deryaguin [11] et S.S.Dukhin [12], la collision est l'approche d'une particule pour rencontrer une bulle et est régie par la mécanique des liquides de la particule dans le champ des forces hydrodynamiques autour de la bulle. La limite du processus de collision est déterminée par la limite zonale entre les interactions hydrodynamiques de long impact et les forces interfaciales. La distance de séparation interfaciale à la limite zonale est de l'ordre du submicromètre.

Dans l'étape de collision la distance entre la particule et la bulle est petite. Puisque la bulle est habituellement beaucoup plus grande que la particule, l'image physique est d'une particule solide approchant une interface gaz - liquide qui est presque plane. L'interface est déformable et si l'inertie de la particule est assez grande, elle peut causer une dépression

formée dans la surface de la bulle, et peut même rebondir plus loin. Si la surface de la bulle est contaminée par un surfactant (collecteurs, moussant. ou même des impuretés) l'image physique peut être attribuée à un solide sphérique approchant un mur solide plat [13].

### **I.2.1.3 Probabilité et Efficacité de collision particule – bulle**

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

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

### **I.2.1.4 Attachement particule – bulle**

L'attachement des bulles d'air sur la surface (solide) minérale a été l'élément de recherche depuis les années 30, c'est le point clé, pour lequel une meilleure séparation est possible. Pour son origine historique on commence par le travail de L.Wark [14], B.Kabanov [15] et A.N.Frumkin [16] qui ont développé le premier modèle de l'attachement d'une surface solide plane sur une bulle de gaz. À partir de 1932, A.N.Frumkin [17] a prêté une attention particulière à la cinétique d'amincissement du film liquide mince entre une bulle d'air et une surface minérale. Il a développé une théorie thermodynamique en définissant la région de stabilité, et les conditions de formation d'un angle de contact entre ces deux surfaces. Ainsi le concept de la pression de disjonction a été présenté pour décrire l'action des forces de surface dans les films liquides minces.

## **I.2.2 La flottation des particules fines**

### **I.2.2.1 Flottation des particules fines**

La notion de particule fine est une notion relative ; à quelle dimension doit-on tracer la ligne où une particule est considérée comme fine. Les discussions et la littérature à ce sujet

peuvent parfois porter à confusion. Le terme « fines particules » est arbitraire et dépend très souvent de l'expérience, des situations ou des procédés étudiés.

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[18].

### **I.2.2.2 Contamination de la surface**

Dans les années 30, il fut établi que la présence de particules hydrophiles de taille très fine (colloïdales) et en quantité importante pouvait nuire à la flottation des grosses particules par un phénomène de contamination de surface [19].

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.

Ce mécanisme n'a pas été illustré subséquemment. Même à ce jour, La contamination de surface demeure un problème difficile à identifier principalement au niveau industriel. Toutes les données obtenues jusqu'à présent proviennent d'essais de laboratoire. Dans la flottation des sulfures, l'oxydation des surfaces des particules fines joue également un rôle majeur dans la réduction de la flottabilité des particules fines [20].

### **I.2.2.3 Consommation de réactifs**

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

### **I.2.2.4 Dimension des bulles d'air**

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

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

### I.2.2.5 Probabilité de flottation

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

$$Pf = Pc.Pa.Ps \quad (34)$$

Où :

Pf : Probabilité de flottation ;

Pc: Probabilité de collision bulle –particule ;

Pa: Probabilité d'attachement bulle-particule ;

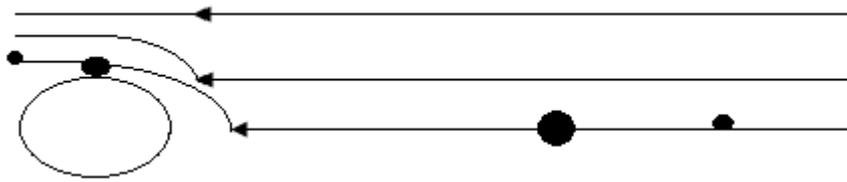
Ps: Probabilité de stabilité de l'agrégat bulle –particule.

Cette notion relativement simple de la probabilité de flottation indique qu'il existe trois conditions essentielles à la récupération d'une particule ou concentré. Cette particule doit dans un premier temps entrer en collision avec une bulle d'air. Les conditions doivent ensuite être favorables afin que ce contact soit suivi de la formation d'un agrégat bulle-particule.

Finalement, la stabilité de l'agrégat ainsi formée doit être suffisante afin de contrer les forces s'exerçant pour la briser. Ces trois conditions ou probabilités fondamentales dépendent de la dimension des particules et des bulles [21].

#### a- Probabilités de collision

Lorsqu'une bulle est formée dans un fluide, les lignes d'écoulement de fluide autour de la bulle ressemblent à celles indiquées à la figure 4.



**Figure (1.4) :** Ligne d'écoulement d'un fluide autour d'une bulle d'air

La trajectoire exacte des lignes d'écoulement est déterminée par le nombre de Reynolds. Lorsqu'une particule se retrouve à proximité de la bulle sur une ligne d'écoulement et qu'elle se change par la trajectoire de celle-ci, elle ne peut être collectée que si elle est de dimension suffisante. En fait, le rayon de la particule doit être plus grand que la petite distance entre la bulle et la ligne d'écoulement. Une seconde théorie stipulait qu'il y aurait une collision bulle-Particule, lorsque celle-ci possède une inertie suffisante pour quitter les lignes d'écoulement se forment autour de-là bulle d'air ; Etant donné leur masse et par le fait même leur faible inertie les particules fines possèdent alors une probabilité de collision inférieure à celle des particules intermédiaires et grossières. Le principe d'inertie, bien qu'il soit véridique ne constitue cependant pas le mécanisme déterminant et on peut considérer cette notion comme étant marginale [22].

### **b- Probabilité d'adhésion**

Lorsqu'une particule atteint le point de contact avec une bulle d'air. Un certain temps est requis afin qu'il y ait du mince film séparant la bulle et la particule. Ce temps, appelé le temps d'induction, est fonction des différentes caractéristiques de la particule.

Pour qu'il y ait adhésion, le temps d'induction doit être inférieur au temps permettant à la particule de glisser hors de la bulle. Dans le cas de l'adhésion, plus une particule est grossière plus le temps d'induction est grand.

Cette augmentation du temps d'induction requis fait en sorte que la probabilité d'adhésion est moindre pour une particule grossière. Par conséquent, cette probabilité n'est pas un facteur Limitatif dans le cas de la flottation des particules fines [23].

### c- Probabilités de détachement

La probabilité de détachement, aussi appelée par certains auteurs la probabilité de stabilité de l'agrégat bulle –particule, exprime la probabilité que l'agrégat formé par les deux

mécanismes précédents soit ultérieurement brisé. Cette probabilité est en fonction de plusieurs paramètres tels que la quantité de collecteur, la dimension des bulles d'air et le degré de turbulence existant à l'intérieur de l'équipement de flottation.

Des résultats obtenus par étude de vibration démontrent qu'une particule grossière est plus facilement détachée lorsque l'agrégat bulle –particule est formé avec une bulle faible dimension [24].

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 [25].

## I.2.3 La flottation des sulfures

### I.2.3.1 Flottation des sulfures

Après extraction du minerai, celui-ci subit un traitement physique consistant à éliminer une grande partie de la gangue.

Dans le cas des minerais sulfurés, une flottation est généralement effectuée. La flottation consiste à séparer d'une part les parties valorisables d'un minerai et d'autre part la gangue, en jouant sur leurs propriétés de surface et plus particulièrement sur le caractère hydrophobe ou hydrophile (mouillant) de celles-ci.

Avant de pouvoir séparer les constituants du minerai, il faut "libérer" les particules valorisables par broyage qui sera d'autant plus poussé que, par exemple les sulfures

métalliques à récupérer, seront disséminés dans le minerai sous forme de fines particules. Ainsi, les blocs de quelques 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 les quels le minerai broyé est mis en suspension aqueuse. Des ajouts éventuels sont effectués pour ajuster le pH, modifier les propriétés de surface des particules à l'aide de collecteurs, former des mousses stables.

D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents collecteurs : des déprimants augmentent le mouillage, des activants annihilent les effets des déprimants. Par ailleurs, une arrivée d'air permet de former des bulles qui entraînent en surface les éléments valorisables qui se retrouvent dans les "mousses". Ces dernières, après séchage, donnent des concentrés.

Il est également possible de séparer sélectivement divers sulfures métalliques d'une part de la gangue et d'autre part entre eux [26].

Les principaux minéraux pouvant être séparés par flottation sont donnés dans le Tableau 1

**Tableau 1** : Principaux minéraux (Sulfurés) pouvant être séparés par flottation [27].

<i>Galène</i>	<i>PbS</i>
<i>Blende</i>	<i>ZnS</i>
<i>Marmatite</i>	<i>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S</i>
<i>Molybdénite</i>	<i>MoS<sub>2</sub></i>
<i>Pentlandite</i>	<i>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S</i>
<i>Chalcocite</i>	<i>Cu<sub>2</sub>S</i>
<i>Covellite</i>	<i>CuS</i>
<i>Chalcopyrite</i>	<i>CuFeS<sub>2</sub></i>

<b>Bornite</b>	<b><math>Cu_5FeS_4</math></b>
<b>Enargite</b>	<b><math>Cu_3AsS_4</math></b>
<b>Tennantite</b>	<b><math>(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}</math></b>
<b>Tétrahédrite</b>	<b><math>(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}</math></b>
<b>Pyrite</b>	<b><math>FeS_2</math></b>
<b>Pyrrhotite</b>	<b><math>Fe_{1-x}S</math></b>
<b>Mispickel</b>	<b><math>FeAsS</math></b>

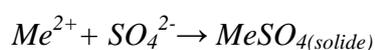
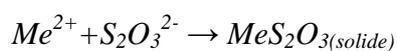
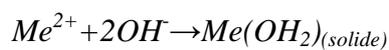
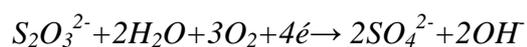
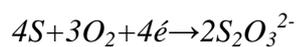
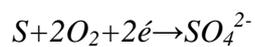
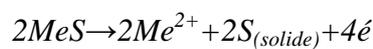
### I.2.3.2 Réactifs de flottation des sulfures

#### a- Propriétés des sulfures

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

a- leur très grande insolubilité (les pKs des réactions  $MeS \rightarrow Me^{2+} + S^{2-}$  sont de l'ordre de 20) ;

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



sont toutes possibles et conduisent à envisager (suivant le pH, le type de sulfure et la solubilité des espèces  $MeS_2O_3$  ou  $MeSO_4$ ) une composition de surface des sulfures, après oxydation par l'oxygène dissous, comportant des espèces telles que soufre, thiosulfate, sulfate, hydroxyde. En raison de la présence de gaz carbonique dissous et en fonction de la solubilité relative des carbonates par rapport aux sulfates, thiosulfates, hydroxydes, etc., le composé de surface peut se transformer, par un mécanisme d'échange d'ions, en un carbonate de surface. Les temps de contact entre les phases (air, solution aqueuse, minéral) sont relativement courts (de l'ordre de quelques dizaines de minutes lors des opérations de broyage, par exemple) et les cinétiques relativement lentes, ce qui conduit à n'envisager que la formation de quantités faibles de composés oxydés (en règle générale, inférieures à la quantité nécessaire pour couvrir la surface des particules du sulfure) [28].

#### b- Les collecteurs des sulfures

Les collecteurs actuels appartiennent à la famille des **thiols** RS et les plus répandus sont les «dithiocarbonates et les dithiophosphate» plus connus respectivement sous leur dénomination de **xanthates** et **d'Aerofloats**. Les groupements alkyls sont généralement courts [ $C_2$  (éthyl) à  $C_8$ (hexyl)]. Les produits commerciaux sont généralement des sels de sodium ou de potassium (tableau 2).

**Tableau (2) - Principaux collecteurs des minéraux sulfurés**

Colporteur	formule	pH de mise en œuvre
Allkyldithiocarbonates(xanthate)	$R-O-CSS^-, K^+$	8-13
Dialkyldisulfures(dixanthogène)	$R-O-CSS-SSC-O-R$	1-11
Dialkyldithiophosphates	$(R-O)_2PSS^-, K^+$	4-12
Dialkyldithiocarbamate	$(R)_2N-CSS^-, K^+$	5-12
Isopropylthionocarbamate	$(CH_3)_2-CH-O-CS-NH-C_2H_5$	4-9

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

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

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

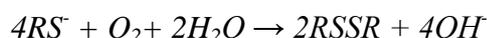
a) Leur solubilité relative est assez élevée pour les concentrations rencontrées en flottation (sauf pour les deux dernières familles citées Tableau (2)); Cette solubilité dépend de la longueur des chaînes alkyles

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



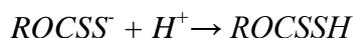
Les composés du type  $RSSR$  sont des huiles hydrophobes insolubles dans l'eau [29].

Les potentiels standards de ces réactions dépendent du thiol et, apparemment, de la longueur de sa chaîne. Pour les xanthates et les dithiophosphates, les valeurs sont, respectivement, de l'ordre de  $-0,08V$  et  $+0,2V$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), pour des chaînes en  $C_2$  à  $C_5$ , habituellement utilisées. La réaction globale s'écrit :



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

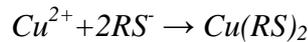
d) Les thiols se décomposent relativement facilement en solution aqueuse. En fait, le produit non ionisé se dégrade en redonnant les produits utilisés dans la synthèse. Dans le cas des xanthates :



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

e) Les thiols donnent des sels peu solubles avec la majeure partie des métaux de transition. Les produits de solubilité pour les éthyl-xanthates et diéthylthiophosphates sont donnés dans le tableau (1) pour les différents métaux d'importance économique. Les réactions

ne sont pas toujours simples puisque, dans le cas du cuivre par exemple, on peut observer des réactions d'oxydoréduction :



f) En raison de la faible longueur des chaînes hydrocarbonées des thiols utilisés couramment en industrie (C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>), ces réactifs n'ont pas de propriétés de surfactants à l'interface liquide/gaz et ne sont pas des moussants. Pour la même raison, ils ne forment que peu d'agrégats ioniques ou moléculaires en solution (micelles) [30].

### I.3 L'utilisation des xanthates

#### I.3.1 Historique de l'utilisation:

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

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

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

#### I.3.2 Les facteurs de décomposition de xanthate

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

### a. La température

Le tableau 3 montre l'effet de la température sur la décomposition de xanthate (10 % à pH =10) et indiquent que le taux de décomposition augmente avec l'augmentation de la température.

**Tableau (3):** Variation de la température en fonction de taux de décomposition de xanthate

<i>Température (° C)</i>	<i>Taux de décomposition (%)</i>
<b>20</b>	<b>1.1</b>
<b>30</b>	<b>2.7</b>
<b>40</b>	<b>4.6</b>

### b. Le pH

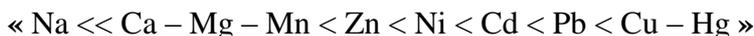
- La décomposition de xanthate est rapide à pH en dessous de 7.
- Le taux de décomposition à pH = 6 est le double que le taux de décomposition à pH=8.
- Le taux de décomposition à pH = 6.5 égale à 16% par jour.
- A pH =10 à 30 °C le xanthate se décompose lentement (2.7 % par jour).

### c. Effet des métaux

La décomposition de xanthate est rapide en présence des sels de métaux, tel que le cuivre, le zinc et le fer. (Les solutions de xanthate sont généralement stockées pour un jour) [31].

#### I.3.2 Précipitation des xanthates :

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



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



Ou



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

$ROCSS^-$  représente l'ion de xanthate.

La précipitation de xanthate offre plusieurs avantages et inconvénients :

**a) Avantages :**

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

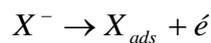
**b) Inconvénients :**

- pour des valeurs de pH inférieure de 3 , les xanthates se décomposent rapidement.
- La durée de conservation de réactif est relativement court
- (Approximativement sept jours) [32].

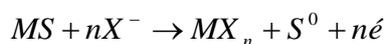
### 1.3.4 Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures :

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

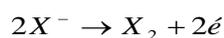
1. Adsorption chimique pour l'ion xanthique  $X^-$



2. réaction de xanthate avec le métal sulfure ( $MS$ ) pour produire le métal xanthate ( $MX_n$ )

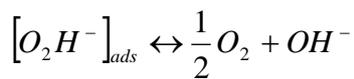
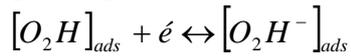
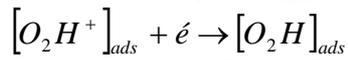
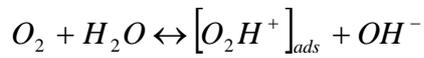
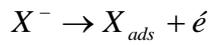
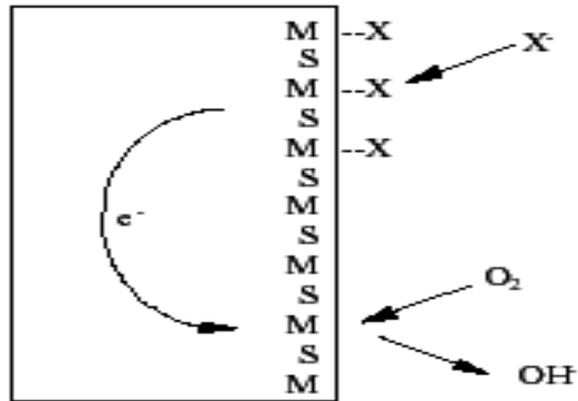


3. oxydation de xanthate jusqu'au dixantogène ( $X_2$ ) sur la surface minéral

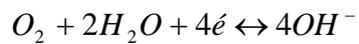


On peut expliquer le mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures par les figures suivant :

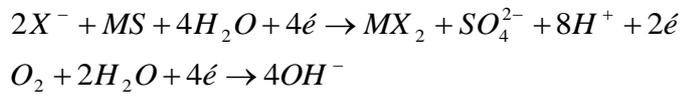
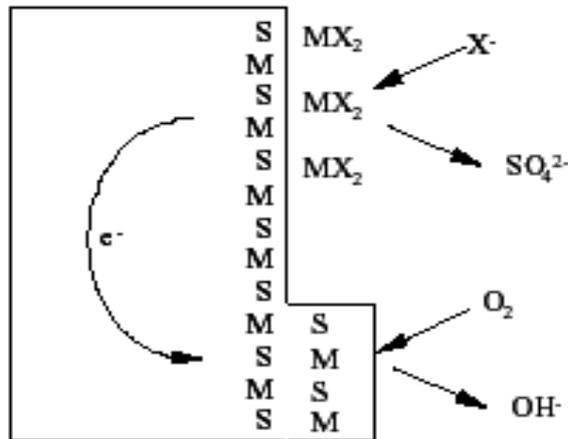
**a- Adsorption chimique:**



-----



**b- Formation de métal – xanthate:**



**c - Formation de dixantogène :**

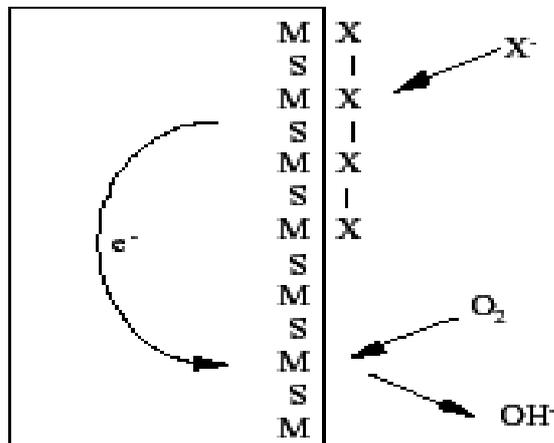
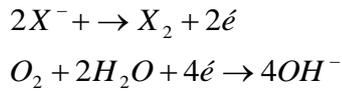


Figure I.5: Mécanisme d'adsorption de xanthate sur sulfures.

**CHAPITRE (II):**

**Partie Expérimentale**

**Étude de la Flottation des  
Sulfures Par des Xanthates  
de Types KBX**

## Introduction

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

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

## II.1- Étude de la Flottation des Sulfures Par des Xanthates de Types KBX

### II.1.1-Méthodes physico-chimiques utilisées

#### II.1.1.1-Description du montage

Lors de la synthèse des xanthates on a utilisé le xanthateur, un bain marie, un réfrigérant à reflux, un agitateur, une burette et un thermomètre. Dont le xanthateur est un ballon à tri-cols ; Dans le col large on installe l'agitateur à travers le bouchon hermétique à glycérine, alors que dans les deux autres cols, on installe le réfrigérant à reflux, le thermomètre et la burette.

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

#### II.1.1.2- Spectroscopie d'adsorption infrarouge (FTIR)

Cette technique est basée sur le fait que l'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques coïncide avec l'énergie des photons de la région centrale de l'infrarouge  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet à ces molécules d'absorber ces photons et donner lieu à des phénomènes de résonance qui peuvent être exploités pour l'identification de leur structures.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude est de marque SHIMADZU FTIR 8400S avec une résolution  $4\text{ cm}^{-1}$  et une accumulation automatique des spectres.

- Notre produit est examiné sous forme de pastille dopée par du KBr. Ce dernier est broyé finement dans un mortier d'agate est ensuite conservé dans une étuve à une température de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 17 heures pour l'élimination de l'humidité.
- Un mélange de 3 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 la pression, on évacue l'air en reliant la matrice à une pompe à vide, ceci pour éviter l'apparition de fissures dans la pastille obtenue qui doit être transparente et translucide. [33]

### II.1.1.3- Diffraction des rayons X

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

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

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

Les diagrammes des échantillons ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre D8BRUKER. L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre fine formée de cristaux que l'on a obtenus après un broyage dans un mortier en agate. Cette poudre est déposée sur une lame de verre sous forme d'une couche mince d'épaisseur inférieure à 0,1mm.

## II.1.2- Mode opératoire

### II.1.2.1- Synthèse des xanthates de types KBX

Dans cette synthèse opératoire, nous avons procédé la voie discontinue pour réaliser la Synthèse de xanthate de types KBX.

Pendant le procédé intermittent, dans la solution basique d'alcool, se composait d'une mole de butylique alcool, une mole d'eau et d'une mole d'hydroxyde de potassium, une mole de disulfure de carbone ( $CS_2$ ) qui a été ajouté lentement. Après cela, nous séparons le dépôt de xanthate.

L'équation suivante détermine ce qui précède :



Le xanthate a été synthétisé selon le mode opératoire suivant :  
Des quantités équimolaires d'alcool et d'hydroxyde de potassium sont dissoutes dans l'eau et placées dans un ballon tri-col muni, d'un thermomètre gradué et une burette contient de bisulfure de carbone. On ajoute doucement le bisulfure de carbone, ensuite on refroidit le mélange à une température ambiante. Le produit solide obtenu est alors filtré à l'air libre.

## II.2- Etude de xanthate KBX par rayon x et par spectroscopie infrarouge

### II.2.1- Caractérisation de KBX par rayon X

Cette méthode est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

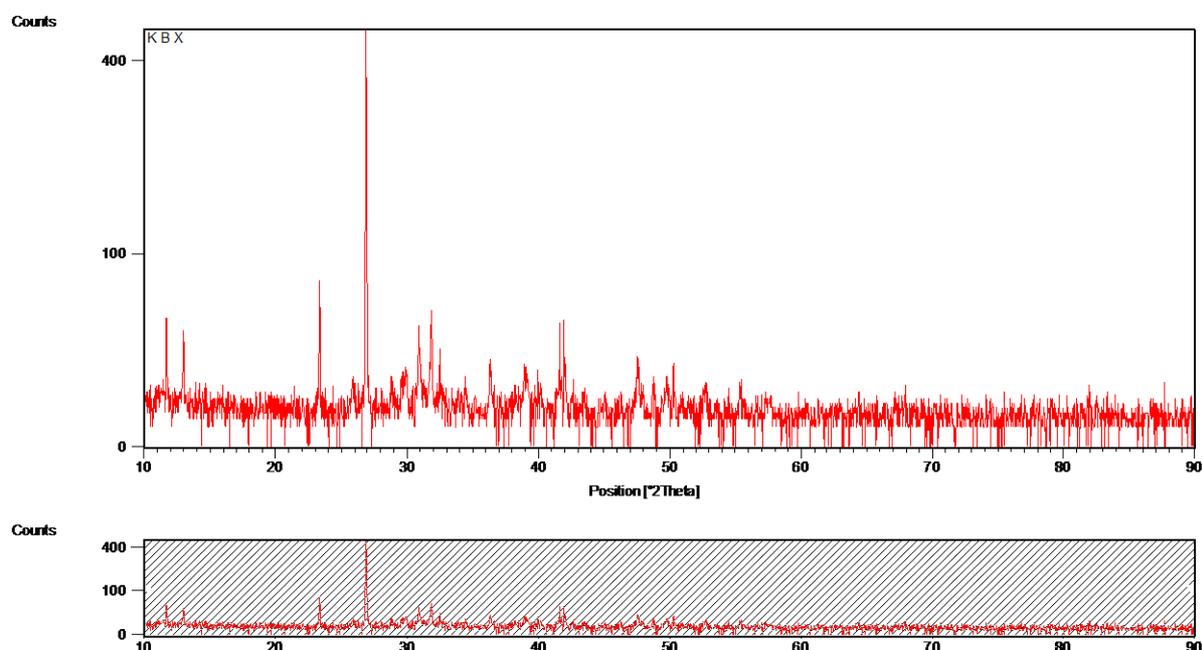


Figure (II.1): DRX de Xanthate KBX synthétisé

### II.2.2- Caractérisation de KBX par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de potassium butyle xanthate (KBX) présenté par la figure (II.2) indique l'apparition d'une bande d'absorption à  $1139\text{ cm}^{-1}$  et d'autres bandes à  $1448\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations des liaisons (C=S) et (O-CS).

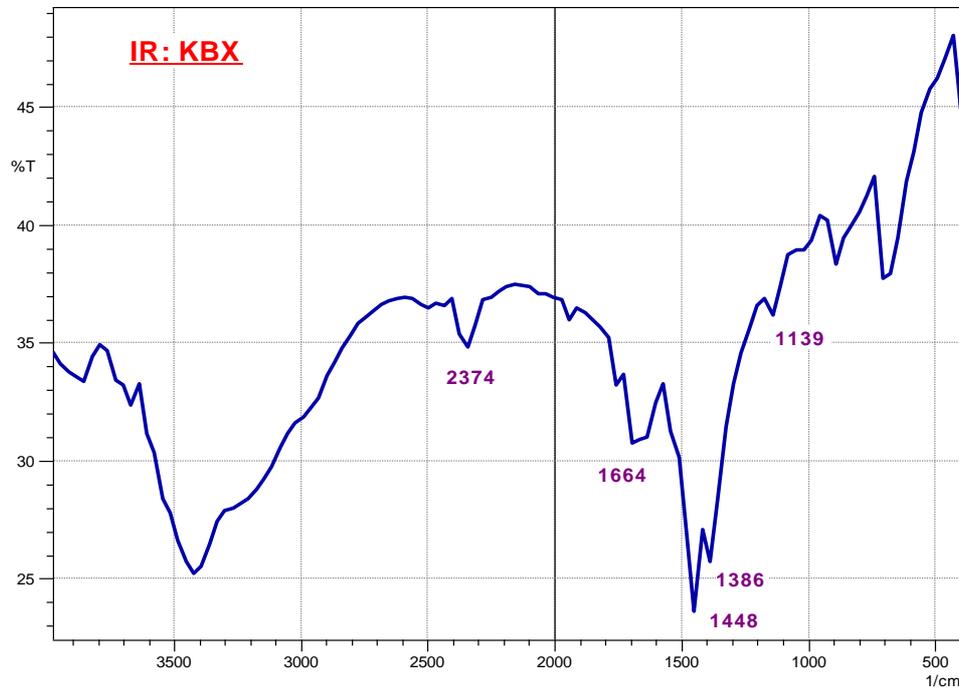


Figure (II.2) : Spectre FTIR de KBX synthétisé

## II.3- Étude de la Flottation des Sulfures Par le Xanthate de Type KBX

### II.3.1- Caractéristiques de la pyrite, la sphalérite et la galène

#### II.3.1.1- Propriétés physique de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ )

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.

### II.3.1.2-Propriétés physique de la sphalérite (ZnS)

Système : cubique

Densité :  $d=3,5-4,2$

Propriétés : moyennement dure, lourde, très fragile

Clivage : parfait (12faces)

Couleurs : jaune à brun rougeâtre

Transparence : transparent à translucide

Utilisation : principale minerais de zinc.

### II.3.1.3- Caractérisation de la galène (PbS)

Système cubique.

Densité :  $d=7,5 - 7,6$ .

Propriétés : tendre, très lourde.

Clivage : très parfait.

Couleurs : gris métallique vif.

Transparence : opaque.

Utilisation : principale minerais de plomb.

### II.3.2- Protocole de l'adsorption de KBX sur la pyrite $FeS_2$

\* Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fines de la pyrite avec 100 ml de l'eau distillé.

\* Addition des gouttes de HCl ( $10^{-1}M$ ) pour ajuster le pH à 5,5.

\* On ajoute 50 ml de sulfate de cuivre  $10^{-4}M$  pour activer la surface minérale de la pyrite.

\* On ajoute 50 ml de potassium butyle xanthate KBX au mélange.

\* Agitation pendant 5 min.

\* Filtration et séchage à l'air libre.

L'étude qualitative de l'adsorption de potassium butyle xanthate sur la surface minérale de la pyrite a nécessité la préparation de solution de collecteur KBX à une concentration de ( $10^{-2}M$ ).

### II.3.3- Protocole de l'adsorption de KBX sur la sphalérite ZnS

\*Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fine de la sphalérite avec 100 ml de l'eau distillé.

\*Addition des gouttes de HCl ( $10^{-1}$ M) pour ajuster le pH à 6,8.

\*On ajoute 50 ml de sulfate de cuivre ( $10^{-4}$ M) pour activer la surface minérale de la sphalérite.

\*On ajoute 50 ml de potassium butyle xanthate au mélange.

\*Agitation pendant 5 min.

\*Filtration et séchage à l'air libre.

L'étude qualitative de l'adsorption de potassium butyle xanthate sur la surface minérale de la sphalérite a nécessité la préparation des solutions de collecteur KBX à une concentration de ( $10^{-2}$ M).

### II.3.4- Protocole de l'adsorption de KBX sur la galène PbS

\*Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fine de la galène avec 100ml de l'eau distillé.

\*Addition des gouttes de NaOH ( $10^{-1}$ M) pour ajuster le pH à 9,5.

\*On ajoute 50ml de sulfate de cuivre ( $10^{-4}$ M) pour activer la surface minérale de la galène.

\*On ajoute 50ml de potassium butyle xanthate au mélange.

\*Agitation pendant 5 min.

\*Filtration et séchage à l'air libre.

L'étude qualitative de l'adsorption de potassium butyle xanthate sur la surface minérale de la galène a nécessité la préparation des solutions de collecteur KBX à concentration ( $10^{-2}$ M)

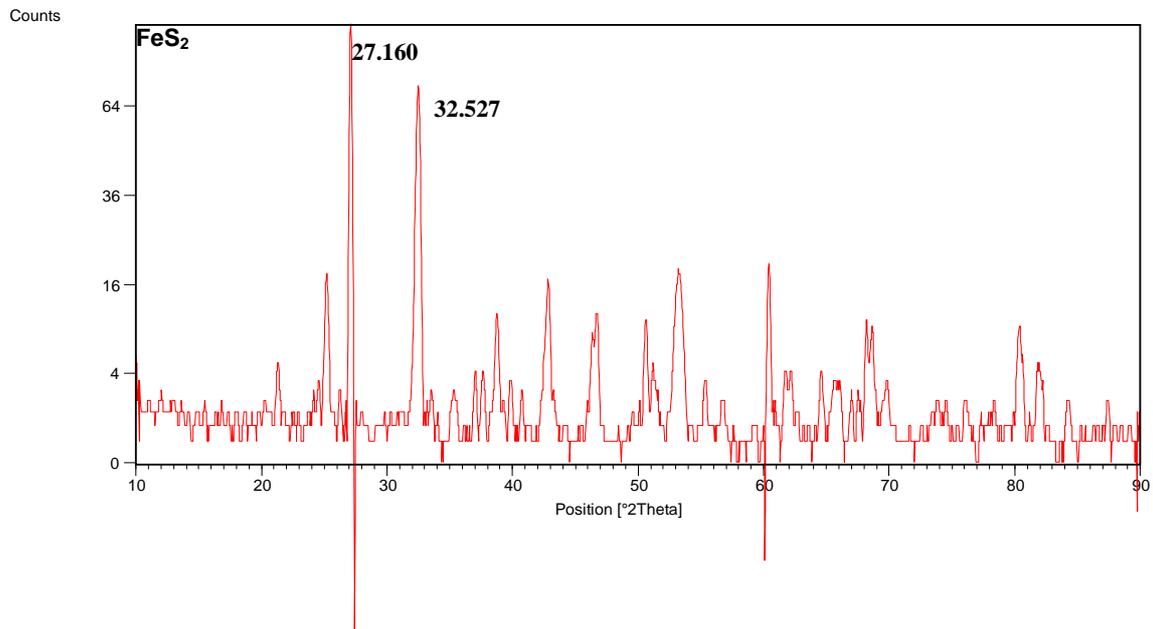
## II.4- Discussion des résultats

### II.4.1- Etude de l'adsorption de xanthate KBX sur FeS<sub>2</sub>

#### II.4.1.1- Caractérisation de la pyrite par rayon X

Cette méthode est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

D'après la figure (II.3) on a obtenu un diamètre  $d_1 = 3,280$  et  $d_2 = 2,750$  ; l'angle  $2(\text{Théta})_1 = 27,160$  et  $2(\text{Théta})_2 = 32,527$  (Confondu aux fiches ASTM).



**Figure (II.3) : DRX de la pyrite pure**

#### **II.4.1.2- Caractérisation de la pyrite par spectroscopie infrarouge**

Le spectre infrarouge de la pyrite (figure II.4) indique l'apparition d'une bande d'absorption à  $885\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Fe avec l'oxygène ( $\text{FeO}_4$ ), une autre bande d'absorption à  $1445\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Fe avec les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ .

La bande d'absorption à  $1637\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations des liaisons Fe-OH de l'eau de structure.

Une autre bande d'absorption à  $3440\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les groupements OH de l'eau d'hydratation [34].

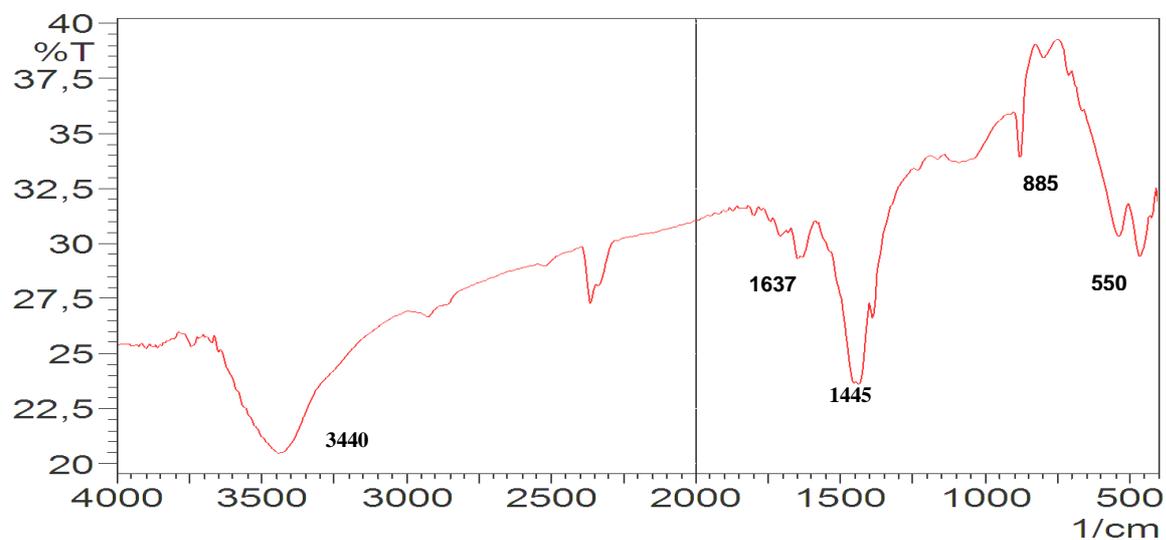


Figure (II.4): Spectre FTIR de la pyrite pure

#### II.4.1.3- Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KBX sur FeS<sub>2</sub> activée

La figure (II.5) représente le spectre infrarouges de la pyrite activée par CuSO<sub>4</sub> (10<sup>-4</sup>M) et traitée par KBX de concentration (10<sup>-2</sup> M) à pH 5,5.

Après 5 minutes d'agitation, on observe l'apparition d'une bande d'absorption à 1078 cm<sup>-1</sup> ce qui en faveur de l'adsorption de KBX sur la surface minérale de la pyrite.

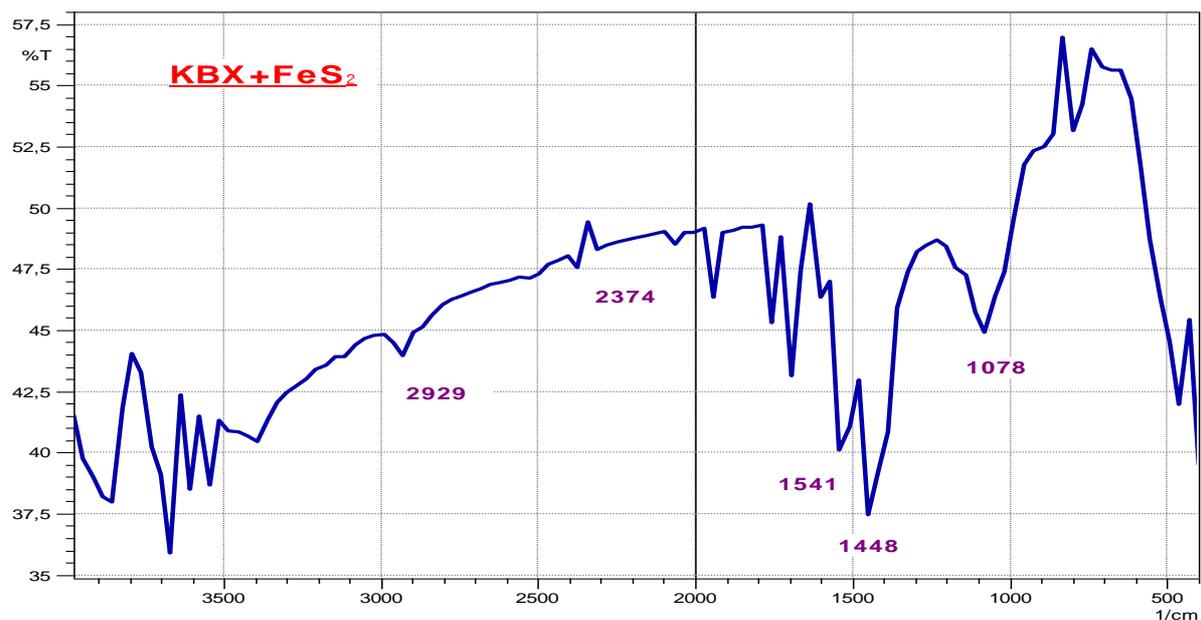
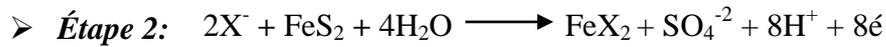


Figure (II.5) : Spectre FTIR de FeS<sub>2</sub> activée par CuSO<sub>4</sub> (10<sup>-4</sup>M) et traitée par KBX (10<sup>-2</sup> M)

On peut conclure qu'à des fortes concentrations du xanthate l'adsorption est incomplète, qui s'explique par les deux étapes suivantes :

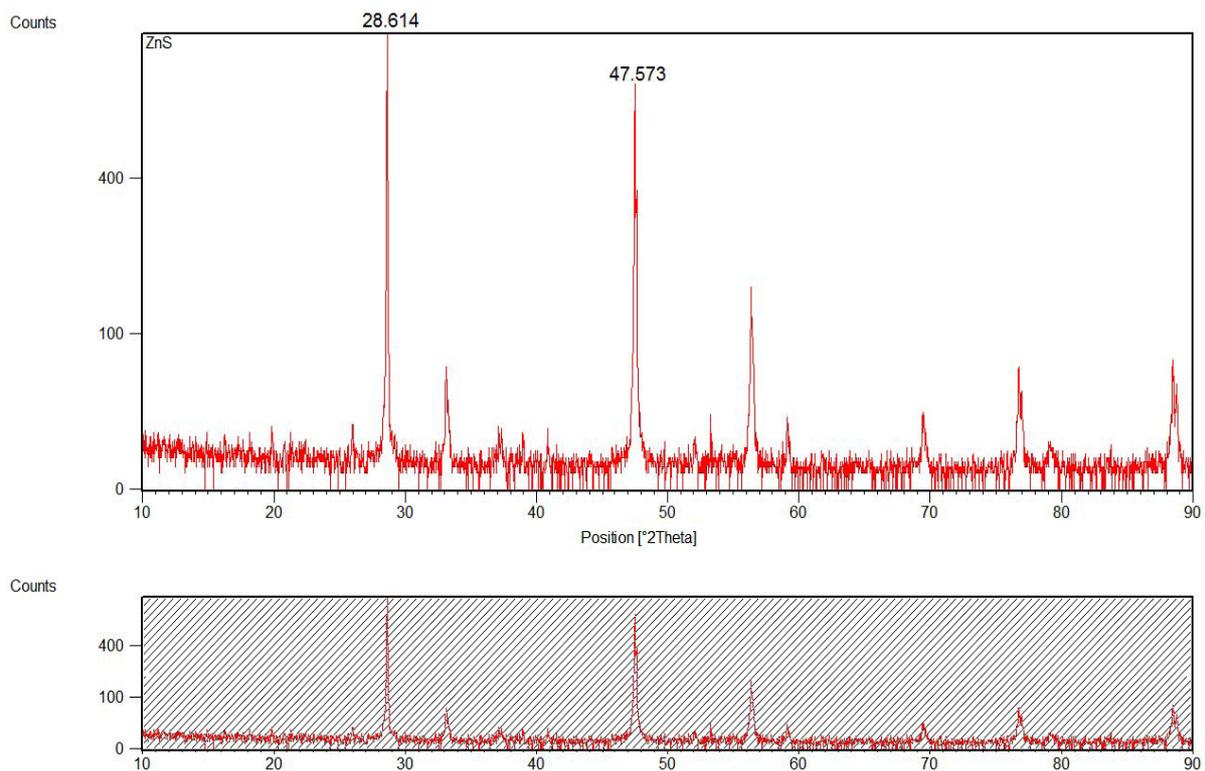


## II.4.2- Etude de l'adsorption de xanthate KBX sur ZnS

### II.4.2.1- 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.6) on a les distances  $d_1 = 3,116$  et  $d_2 = 1,909$  ; l'angle  $2(\text{Théta})_1 = 28,614$  et  $2(\text{Théta})_2 = 47,573$  (Confondu aux fiches ASTM).



**Figure (II.6) : DRX de la sphalérite pure**

### II.4.2.2- Caractérisation de la sphalérite par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la sphalérite (figure II.7) indique l'apparition d'une bande d'adsorption à  $1103\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Zn avec l'oxygène ( $\text{ZnO}_4$ ), une autre bande d'absorption à  $1530\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Zn avec les carbonates  $\text{CO}_3^{-2}$ . La bande d'adsorption à  $1635\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des liaisons Zn-OH, de l'eau de structure. Une autre bande d'absorption à  $2924\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les groupements OH de l'eau d'hydratation [35].

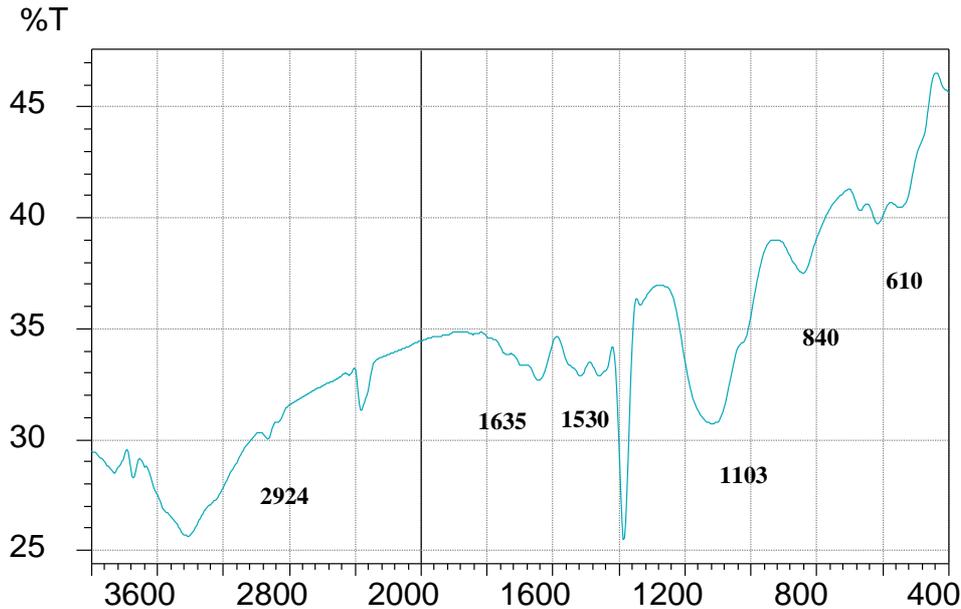
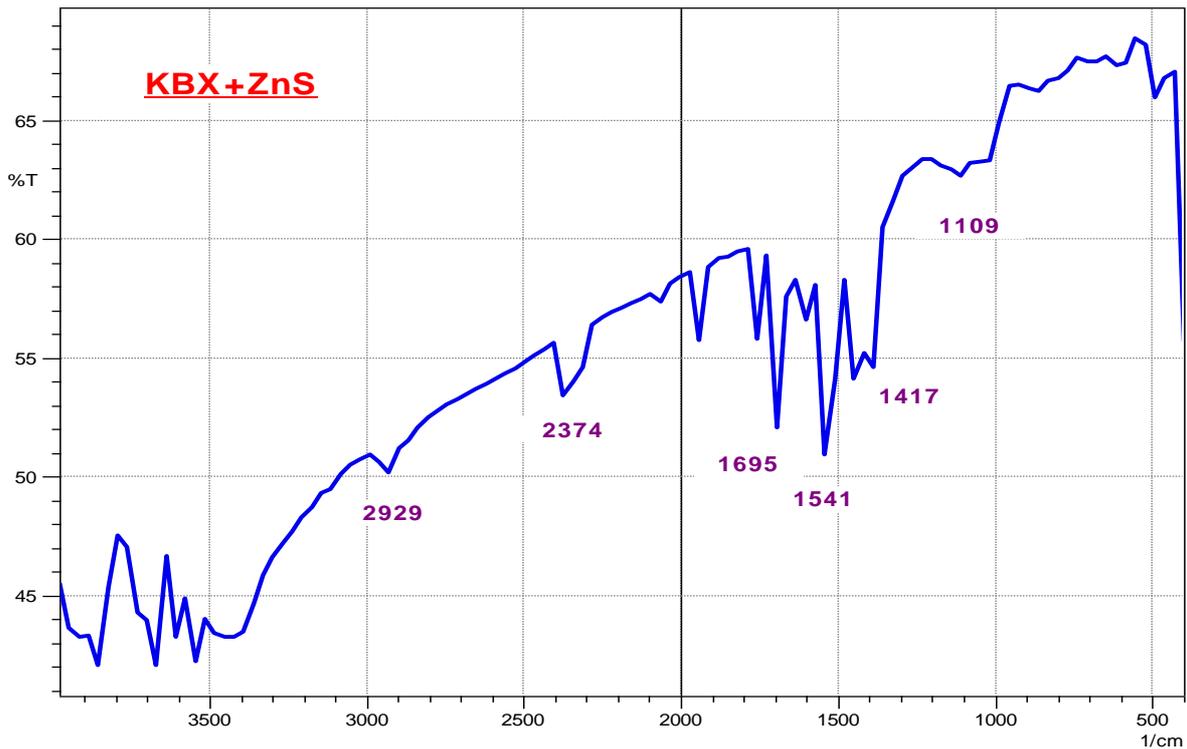


Figure (II.7) : Spectre FTIR de ZnS pure

### II.4.2.3- Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KBX sur ZnS activée

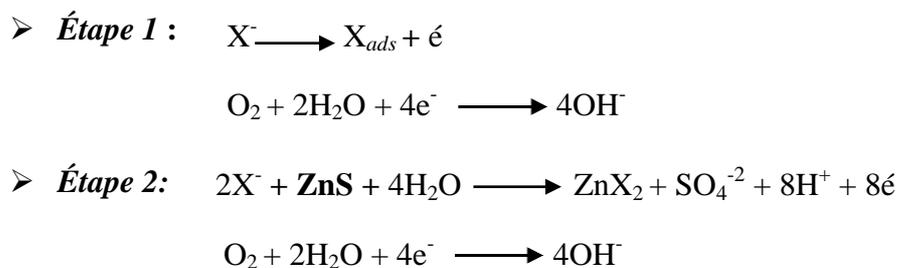
La figure (II.8) représente le spectre infrarouge de la sphalérite activée par  $\text{CuSO}_4$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) et traitée par KBX de concentration ( $10^{-2}\text{ M}$ ) à pH 6,8.

Après 5 minutes d'agitation, on observe l'apparition d'une bande d'absorption à  $1109\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison (Zn-BX) ce qui est en faveur de l'adsorption de KBX sur la surface minérale de la sphalérite.



**Figure (II.8): Spectre FTIR de ZnS activée par  $\text{CuSO}_4$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) et traitée par KBX ( $10^{-2}\text{M}$ )**

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



### II.4.3- Étude de l'adsorption de xanthate KBX sur PbS

#### II.4.3.1- Caractérisation de la galène par rayon X

Cette méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. D'après la figure (II.9) on a les distances  $d_1 = 3,306$  et  $d_2 = 4,23$  ; l'angle  $2(\text{Théta})_1 = 26,94$  ;  $2(\text{Théta})_2 = 20,94$  ; (Confondu aux fiches ASTM).

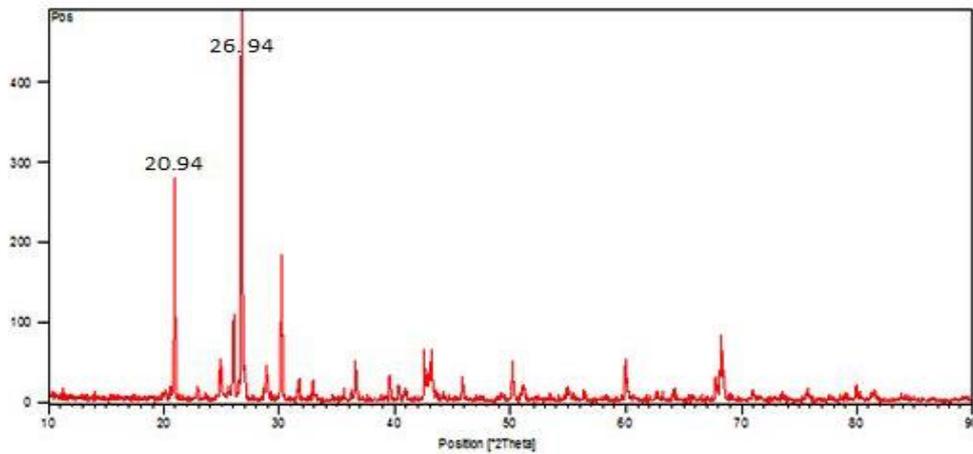


Figure (II.9) : DRX de la galène pure

#### II.4.3.2- Caractérisation de la galène par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la galène (figure II.10) indique l'apparition d'une bande d'absorption à  $420\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Pb avec l'oxygène ( $\text{PbO}_4$ ), une autre bande d'absorption à  $460\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Pb avec les carbonates  $\text{CO}_3^{-2}$ .

D'autres bandes d'absorption à  $520\text{ cm}^{-1}$  est attribuées aux vibrations des liaisons Pb-OH, dit eau de structure.

Une autre bande d'absorption à  $1384\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les groupements OH de l'eau d'hydratation [64].

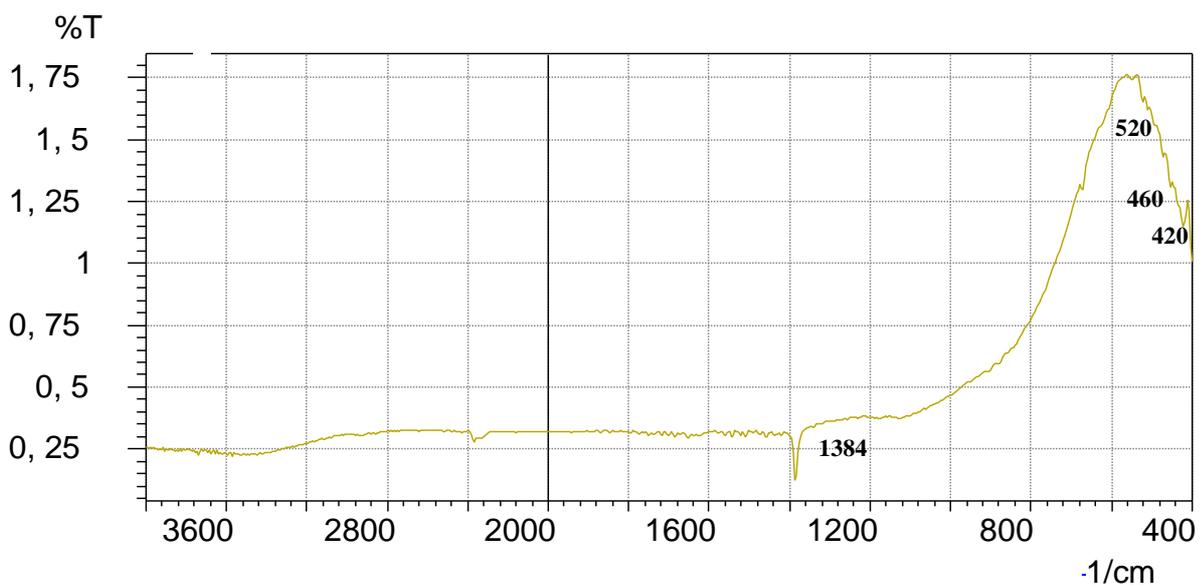
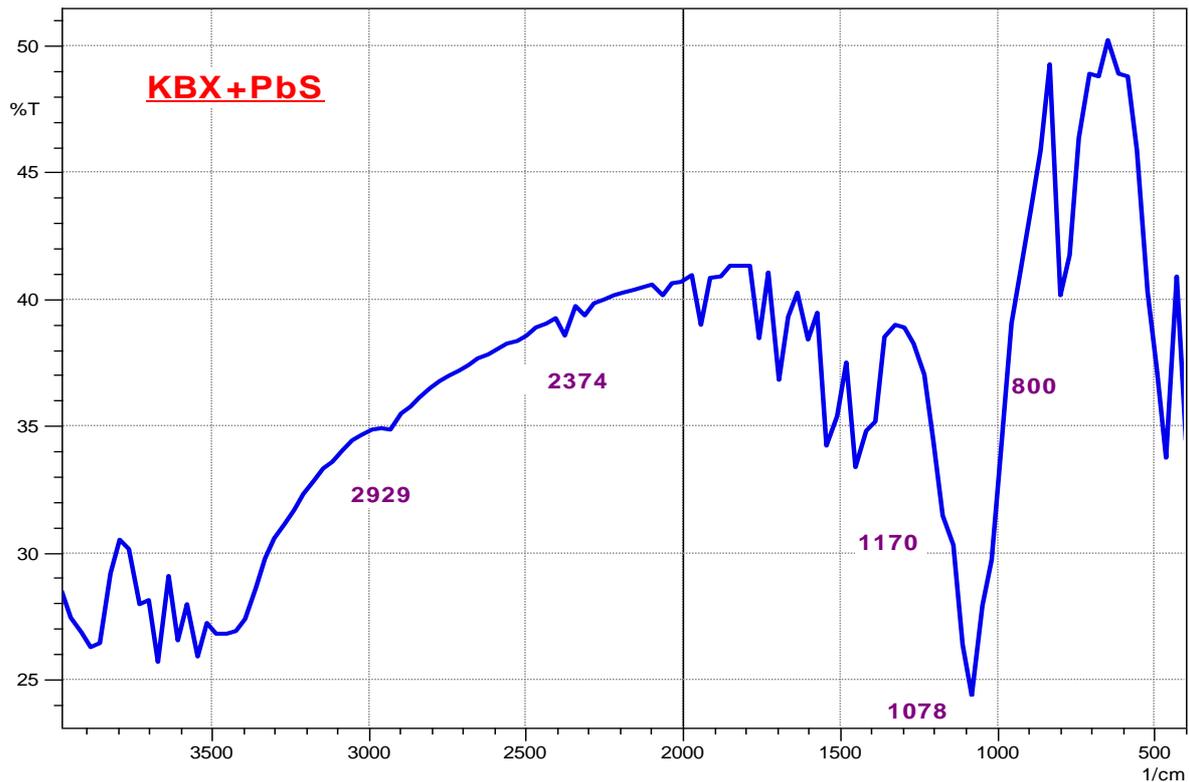


Figure (II.10) : Spectre FTIR de PbS pure

### II.4.3.3- Etude par la spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KBX sur PbS activée

La figure (II.11) représente le spectre infrarouge de la galène activée par  $\text{CuSO}_4$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) et traitée par KBX de concentration ( $10^{-2}\text{M}$ ) à pH 9,5.

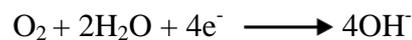
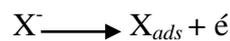
Après 5 minutes d'agitation, on observe l'apparition d'une bande d'absorption à  $1078\text{ cm}^{-1}$  et d'autres bandes à  $1170\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison (Pb-BX) ce qui est en faveur de l'adsorption de KBX sur la surface minérale de la galène.



**Figure (II.11) : Spectre FTIR de PbS activé par  $\text{CuSO}_4$  et traité par KBX ( $10^{-2}\text{M}$ )**

On peut expliquer les deux étapes d'adsorption par les équations suivantes :

- **Étape 1** : adsorption de xanthate (Adsorption chimique).



- **Étape 2**: adsorption de xanthate sur la surface minérale de la galène.



# **Conclusion Générale**

## **Conclusion générale :**

Ce travail nous a permis de réaliser la synthèse organique de collecteur anionique type potassium butyle xanthate (KBX) dans des conditions bien déterminées et l'importance de l'utilisation des xanthates dans la flottation des sulfures.

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

- L'activation de la surface minérale de galène, sphalérite et la pyrite par le sulfate de cuivre ( $10^{-4}M$ ) et un facteur essentiel de l'adsorption de xanthate KBX
- Le xanthate KBX s'adsorbe sur la surface minérale de la galène, la sphalérite et la pyrite de concentration optimale de  $10^{-2} M$ .
- Ces résultats sont justifiés par l'apparition de la bande qui caractérise le métal KBX sur le spectre de la pyrite (Fe-BX :  $1078\text{ cm}^{-1}$ ), la sphalérite (Zn-BX :  $1109\text{ cm}^{-1}$ ) et de la galène (Pb-BX :  $1170\text{ cm}^{-1}$ ).

# **Bibliographie**

- [1]. Pierre Blazy ; El Aid Jdid, Flottation-Mécanismes et Réactifs ; Technique d'ingénieur, France, j3350, p.2-7, 1996
- [2] S.Kouachi., etude et simulation par modeles mathematiques des etapes elementaires lors du contact particule – bulle en flottation, these doctorat en science, Universite El Arbi Ben M'hidi, Oum Elbouaghi, Algerie, 2010.
- [3] P. Blazy., flottation- mecanismes et reactifs ; technique d'ingenieur, france, j3350, p.2-7,1966.
- [4] P. Blazy, flottation aspects pratiques, technique de l'ingenieur, p.132, J 3360, 1966.
- [5] J.L.Salager., surfactifs types et usages, laboratoire de formulation, interfaces rheologie et procedes, los andes, faculte des ingenieurs Merida-Venezuela, 2002.
- [6] P. Blazy ; El Aid Jdid., Flottation- mecanismes et reactifs; technique d'ingenieur, france, j22 [j3350, j3360], p.2-9, p10-17,1966.
- [7] M. Gaykazyan., bases physicochimique en theorie de flottation. moscou, P.22-50,1983.
- [8] B.V.Derjaguin., Effect of contact deformations on the adhesion of particles, surface and colloid.science, volume 53, P.314-326, 1975.
- [9] S.S.Dukhin., Non-Equilibrium electric surface phenomena, surface and colloid.science, volume 44, p.1-134, 1993.
- [10] G. Gillies, M. Kappl, Hans-Jargen Butt Direct measurements of particle – bubble interactions advances in colloid and interface science, P. 260-268, 2005.
- [11] B.V.Deryaguin., Electro kinetic phenomena, surface and colloid.science, volume 7, p.49-272, 1974.
- [12] S.S.Dukhin., Electro kinetic phenomena, surface and colloid.science, volume 7, p.49-272, 1974.
- [13] K. Malysa, M. Krasowska, M. Krzan Influence of surface active substances on bubble motion and collision with various interfaces advances in colloid and interface science p.114–115, 2005.
- [14] L.Wark., The influence of the electric field on the adsorption of neutral molecules, z phys., vol. 35, p. 792. 1926.

- [15] B.Kabanov, N. Ivanishenko, Acta physicochim. urss 6 (1937) 701; c.a. 32 (1938) 48559.
- [16] A.N.Frumkin., The influence of the electric field on the adsorption of neutral molecules, Z phys., vol. 35, p. 792. 1926.
- [17] A.N.Frumkin A. N., Electroanal. Chem. 18 (1968) 328.
- [18] W.J Trahar., L.J. Warren., The flotability of very fine particules – a review. international journal of mineral processing. no. 3. p.103-131, 1976.
- [19] L.W. Wark., The Influence of collioids in flotation. principales of flottation. australasian instinite of mining and metallurgy. P.188-302,1938.
- [20] G.I. Jamson., Physical Aspect of fine particule flotation. symposium jones n.h. austr. inst. min. met. symposium serie no. 40, p. 215-232, 1984.
- [21] Z. Dai. D. Fornasiero, And J. Ralston., Particle – bubble attachment in mineral flotation` journal of colloid and interface science, volume. 217, P. 70-76, 999.
- [22] 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.
- [23] A. Jowet., Formation and Disruption Of Particule bubble ssgregates in flotation. fine particules processing. ed. p. somasundaran. american institute of mining, metallurgical and petroleum engineers. p.721-751. 1980.
- [24] P.N. Holtham., T.W. Cheng., Study of propability of detachment of particles from bubbles in flotation. trans. inst min. met, p.147-153, 1999.
- [25] C.Hubert, R. Schimann, Force and energy measurement of bubble-particle detachment masters of sciences in mining and minerals engineering, blacksburg, virginia, 2004.
- [26] Documents et Rapports d'activite mitteleuropa, peripole, 94126 fontenay sous bois cedex, p118, 1990.
- [27] K. Neeraj. Mendiratta, Kinetic., Studies of sulfide mineral oxidation and xanthate adsorption ;blacksburg, virginia , p.25-28, may 2000.

- [28] L.Y. Choubov., S.I. Ivankov., reactifs de flottation dans les procedes d'enrichissement des minerais, tom 1, p.79-91, moscou "Nedra", 1990.
- [29] L.Y. Choubov., S.I Ivankov., reactifs de flottation dans les procedes d'enrichissement des minerais, tom 2, p.180-231., Moscou "Nedra",1990.
- [30] V.I. Glembotski., Flottation des sulfures,tom 1, p.101-110, mouscou, "nedra", 1973.
- [31] Full Public Report, Sodium Ethyl xanthate. priority exiting chemical n°5.australian government publishing service .canberra, P.1-8, May 1995.
- [32] Full Public Report, Sodium Ethyl xanthate. priority exiting chemical n°5.australian government publishing service .canberra, P.9-16, May 1995.
- [33] sodium éthyle xanthate. Chapitre 6, d'autre technique de précipitation. Fin de support 1110-4012. , p. 116-120, 15 novembre 2001.
- [34] I.I. Plousnina., Spectres Infrarouges des Minéraux, Moscou, p.175, 1977.