

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 théorique et expérimentale de l'adsorption de
xanthate sur la pyrite (FeS₂)**

Présenté par :

BENAISSA Abdelghani

Devant le jury composé de :

Président : BENDJAOUHDOU Chaouki

Encadreur : NEDJAR Zohir

Examineur : MERZOUGUI Abdelkrim

Promotion Juin 2016

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. ABDELKRIM MERZOUGUI**
et le **Dr. BENDJAOUHDOU CHAOUKI** d'avoir accepté d'examiner
mon travail.*

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

A tous les étudiants de Génie Chimique

Sommaire

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : Etude bibliographique sur l'adsorption des sulfures

I.1. Généralités sur le procédé de flottation	2
I.1.1. Rappel historique	2
I.1.2. Principe de la flottation	2
I.1.3. Les différents types de flottation.....	4
I.1.3.1 Flottation naturelle	4
I.1.3.2. Flottation à l'air induit (FAI)	5
I.1.3.3. Flottation assistée.....	5
I.1.3.4. Flottation en colonne.....	6
I.1.3.4. Micro-Flottation	7
I.2. Réactifs de flottation	11
I.2.1. Collecteurs ou surfactants	11
I.2.1.1. Le concept de surfactant.....	11
I.2.2. Activant et déprimants	13
I.2.3. Agent modifiant pH	14
I.2.4. Moussants	14
I.2.5. Les conditions exigées aux réactifs de flottation	15
I.2.6. L'ordre d'adjonction des réactifs de la flottation	15
I.3. Flottation des sulfures métalliques	16
I.3.1 Minéralurgie ou concentration	16
I.3.2. Propriétés des sulfures	17
I.3.3. Réactifs de flottation	18
I.3.3.1. Collecteurs	18
I.4. Potassium éthyle xanthate (KEX)	21
I.4.1. Historique de l'utilisation de xanthate	21
I.4.2. Types des xanthates	22
I.4.3. Identité chimique.....	23
I.4.4. Propriétés physico-chimiques	23
I.4.4.1. Potassium Ethyle Xanthate (KEX).....	23
I.4.4.2. L'alcool éthylique	24
I.4.4.3. Sulfure de carbone	24

I.4.4.4. Méthodes d'analyses et détection.....	25
I.4.4.5. Décomposition des xanthates.....	26
I.4.4.6. Les facteurs de décomposition.....	26
I.4.4.7. Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures.....	27

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption sur la pyrite FeS₂

II.1. Introduction.....	28
II.2. Techniques et appareillage utilisés.....	28
II.2.1. Diffraction de rayons X (DRX).....	28
II.2.2. Spectroscopie infrarouge FTIR.....	29
II.3. Propriétés physique de la pyrite.....	29
II.4. Caractérisation de la pyrite par spectroscopie infrarouge.....	30
II.5. Caractérisation de la pyrite par rayons X :.....	31
II.6. Caractérisation de xanthate (KEX).....	32
II.7. Caractérisation de xanthate (KEX) par spectroscopie infrarouge :.....	
II.9. Détermination qualitative de l'adsorption de (KEX) sur la sphalérite :.....	33
II.10. Etude de l'adsorption de xanthate sur la pyrite.....	33
II.10.1. Protocole de l'adsorption de KEX sur la pyrite.....	34
II.10.2. Discussion des Résultats.....	34
II.11. Etude de l'effet de l'EDTA sur l'adsorption de xanthate par la surface minérale.....	36
II.11.1. Techniques et appareillages utilisés.....	37
II.11.2. Protocole de l'adsorption de KEX sur la pyrite traité par l'EDTA.....	37
II.11.3. Discussion des Résultats.....	37
Conclusion Générale.....	40

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Les minéraux pouvant être séparés par flottation -----	17
Tableau I.2 Principaux collecteurs des minéraux sulfurés(R=radical aliphatique) -----	19
Tableau I.3 Variation de la température en fonction de taux de décomposition de (KEX)-----	27

Liste des Figures

Figure I.1 Schéma de la flottation assistée-----	5
Figure I.2 Schéma d'une colonne de flottation -----	6
Figure I.3 Schéma du principe de fonctionnement d'une flottation à l'air dissous -----	9
Figure I.4 Schéma présente le diamètre de floc et de bulle-----	10
Figure I.5 Mode d'action d'un collecteur -----	12
Figure I.6 Classification des collecteurs-----	13
Figure I.7 Mode d'action d'un moussant-----	15
Figure I.8 Structure de xanthate potassium Ethyle Xanthate KEX-----	21
Figure I.9 Structure de l'alcool éthylique -----	24
Figure I.10 Décomposition de xanthate en fonction du temps -----	27
Figure II.1 Spectre FTIR de la pyrite pure-----	31
Figure II.2 Spectre RX de la pyrite pure -----	31
Figure II.3 Spectre FTIR de KEX -----	32
Figure II.4 Spectre RX de Xanthate KEX -----	33
Figure II.5 Spectre FTIR de FeS_2 activée par $\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ M}$ et traité par $\text{KEX } 5.10^{-2} \text{ M}$ -----	34
Figure II.6 Spectre FTIR de FeS_2 activée par $\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ M}$ et traité par $\text{KEX } 5.10^{-3} \text{ M}$ -----	35
Figure II.7 Spectre FTIR de FeS_2 activée par $\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ M}$ et traité par $\text{KEX } 5.10^{-4} \text{ M}$ -----	35
Figure II.8 Spectre FTIR FeS_2 activée par $\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ M}$ et traité par $\text{KEX } 5.10^{-2} \text{ M}$ et $\text{EDTA } 10^{-3} \text{ M}$ -----	37
Figure II.9 Spectre FTIR FeS_2 activée par $\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ M}$ et traité par $\text{KEX } 5.10^{-3} \text{ M}$ et $\text{EDTA } 10^{-3} \text{ M}$ -----	37
Figure II.10 Spectre FTIR FeS_2 activée par $\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ M}$ et traité par $\text{KEX } 5.10^{-4} \text{ M}$ et $\text{EDTA } 10^{-3}$ -----	38

Liste des tableaux et figures

Introduction Générale

Introduction Générale

Cette mémoire a été proposée dans l'axe de recherche sur le nouveau collecteur anionique xanthate de type Potassium éthyle xanthate (KEX).

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

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

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

Cette mémoire contient deux chapitres. Dans le premier, concernant la généralité sur la théorie de flottation, et on a cité les réactifs et les collecteurs de flottation des sulfures.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale, pour étudier la détermination qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la surface minérale de la pyrite (FeS_2) par les méthodes spectroscopiques : IR.

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

Chapitre I :
Généralités bibliographique sur la
flottation des sulfures

I.1. Généralités sur le procédé de flottation

I.1.1. Rappel bibliographique

Le procédé de flottation est très ancien puisque il a été appliqué dans l'industrie minière depuis le XIXème siècle : l'huile est utilisée comme collecteur pour séparer certains minéraux (ex. sulfite) de la gangue.

Au début du XXème siècle, la flottation a été utilisée dans le traitement des eaux pour récupérer des corps de densité inférieure à celle de l'eau (ex. huile, fibres de papier). A partir des années 1960, la flottation a été employée comme un procédé alternatif à la sédimentation dans le traitement d'eaux potables et d'eaux usées pour traiter des eaux peu turbides, colorées et concentrées en algues ou acides fulviques. Actuellement, la flottation est également utilisée de manière intensive pour l'épaississement des boues (Arora et al, 1995).

I.1.2. Principe de la flottation

La flottation est une opération unitaire utilisée pour séparer des particules solides ou liquides (phase dispersée) d'une phase liquide (phase continue). Le principe repose sur la capture de corps en suspension dans une pulpe à traiter, par des collecteurs flottants, le plus souvent des bulles d'air. Si les particules mises en contact avec les bulles sont captées par ces dernières, elles peuvent monter à la surface de la cellule, où ces agglomérats sont retenus dans une mousse qui est ensuite évacuée du procédé par déverse ou raclage. La séparation peut être sélective.

Ce procédé fait appel à la différence de masse volumique entre les deux phases en présence.[1]

En outre c'est une technique d'enrichissement des minerais basée sur la différence d'aptitude que présentent les corps à se laisser mouiller par l'eau. La première phase de cet enrichissement consiste à broyer le minerai jusqu' à une certaine finesse de sorte que les différents constituants soient libérés. Les particules sont ensuite mises en suspension dans l'eau sous forme d'une pulpe dans laquelle est injecté l'air.

En présence de la phase liquide et de la phase gazeuse, finement dispersés, les particules suivant leur nature, suivant leur « mouillabilité », choisissent l'élément qui les attire plus. Aussi celles qui ont peu d'affinité pour l'eau s'accrochent aux bulles d'air (ce sont des particules

hydrophobes) et sont transportées à la surface. Cette affinité pour l'air ou pour l'eau est modifiée par des réactifs chimiques, de sorte que la séparation sélective des constituants d'un minerai peut être opérée aisément.

Le jour où il fut découvert que les réactifs chimiques renforçaient le comportement naturel des particules solides, le procédé prit une importance énorme dans les techniques de concentration, au point que 85% des minerais métalliques extraits dans le monde, sont traités actuellement par flottation.

Le principe de la flottation des minerais est le suivant : les particules solides sont mises en suspension par agitation dans de l'eau après qu'un broyage en humide, plus ou moins poussé, ait libéré de la gangue l'espèce minérale valorisable. Ce mélange solide-eau (ou pulpe) est conditionné avec un réactif chimique appelé collecteur, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minéral à flotter, afin de lui conférer une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide.

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

Circuit simple de flottaison pour la concentration minérale. La direction numérotée d'exposition de triangles de l'écoulement de jet, de divers réactifs de flottaison sont ajoutées à un mélange du minerai et de l'eau appelés la pulpe, dans un réservoir de traitement.

Le débit et la taille de réservoir sont conçus pour donner aux minerais assez de temps d'être activé. La pulpe de conditionneur [17] est alimentée à une banque des cellules plus approximatives qui enlèvent la plupart des minerais désirés comme concentré. La pulpe plus rugueuse (Séparation de minerais. Recherché dessus 2007) passe à une banque des cellules d'extracteur où des réactifs additionnels peuvent être ajoutés.

La mousse de cellules d'extracteur (Gennes, P. et autres.2004) est habituellement retournée aux cellules plus approximatives pour le traitement additionnel, mais dans certains cas peut être envoyée aux cellules spéciales de décapant. La pulpe d'extracteur est habituellement assez stérile pour être jetée comme queues. Des circuits plus complexes de flottaison ont plusieurs ensembles des cellules plus propres et remoudre intermédiaire de la pulpe ou du concentré.

La pulpe ainsi conditionnée est introduite dans des réacteurs munis d'agitateurs aérés (cellules de flottation) ou d'injecteurs d'air (colonne de flottation) ou d'électrodes (électro flottation) générant des bulles d'air et les dispersant. Les particules rendues hydrophobes se fixent à la surface des bulles qui constituent un vecteur de transport grâce à leur mouvement ascensionnel vers la surface libre de la pulpe. On obtient ainsi une mousse.

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

- Conditionnement des surfaces des solides par des modificateurs de l'adsorption du collecteur ;
- Adsorption du collecteur sur la surface d'un solide déterminé ;
- Contact entre les particules solides et les bulles d'air ;
- Transport de l'ensemble bulles-particules vers la surface de la pulpe ;
- Formation et récupération de l'écume.

I.1.3. Les différents types de flottation

Dans la famille des procédés de flottation, plusieurs types peuvent être distingués suivant le diamètre des bulles utilisées pour effectuer la séparation.

I.1.3.1 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 (SS) même si leur densité est seulement de 0.7 ou 0.8 kg.l⁻¹. La flottation naturelle est améliorée si l'on injecte des bulles d'air dans la masse liquide.

La flottation aidée est particulièrement utilisée pour enlever les graisses qui sont contenues dans les liquides ayant une turbidité importante. Pour une élimination plus poussée d'huiles, on utilise des aérateurs mécaniques pour diffuser de fines bulles d'air. L'effet de transport de l'air dû aux bulles permet de pousser les particules à la surface du liquide dans le but de favoriser leur accumulation.[2]

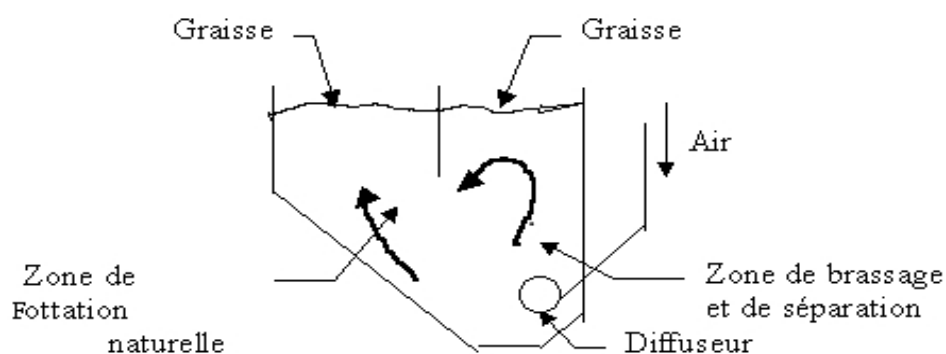
I.1.3.2. Flottation à l'air induit (FAI)

Ce procédé est surtout utilisé en minéralurgie, mais pas couramment dans le domaine du traitement des eaux, excepté dans le domaine pétrolier et dans les traitements primaires d'eaux résiduelles. La dispersion d'air sous forme de bulles peut être réalisée par :

- **Agitation mécanique** : l'air est introduit dans la cellule sous le rotor d'une turbine par une conduite. Une forte agitation turbulente peut créer des bulles de 0.2 à 2 mm de diamètre. La vitesse ascensionnelle est d'environ 200 mm.s^{-1} (Degremont, 2005) ;
- **Distributeurs poreux** : l'air est introduit en traversant des orifices, par exemple des membranes souples percées ou des matériaux céramiques poreux. Les bulles créées sont relativement grosses ($d_b = 2 - 4 \text{ mm}$).[1]

I.1.3.3. Flottation assistée

Ce procédé concerne en particulier la séparation des graisses (particules solides) d'eaux résiduelles.



d'après « Mémento technique de l'eau Tome 1 »

Figure I.1 Schéma de la flottation assistée

- Pour un dégraissage sommaire, l'air est insufflé par des diffuseurs à bulles moyennes (2 à 4 mm 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.1.3.4. Flottation en colonne

La colonne de flottation, telle que nous la connaissons, a été inventée par Pierre Boutin [3] et Rémi Tremblay [4] au début des années 60 au Canada. Cependant, il a fallu attendre le début des années 80 pour que son utilisation soit plus répandue. Depuis 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, phosphate, carbonate, etc.).

Cet appareil est en principe un simple tuyau avec une hauteur plus grande que l'aire de sa surface transversale. Il n'y a pas de partie mobile à l'intérieur de la colonne. Celle-ci se présente en deux zones différentes : la zone de collection et la zone d'écume. Ces deux zones se trouvent séparées par l'interface pulpe-écume, laquelle détermine la longueur de chacune d'elles. Elles se différencient de plus par leur contenu d'air (10 à 25% pour la zone de collection et supérieur à 60% pour la zone d'écume). Les colonnes industrielles ont généralement une hauteur de 9 à 15m et un diamètre de 0.5 à 3m. La zone de collection est approximativement de 75 à 90% de la longueur totale. Un système de génération de bulles d'air est inclus à la base de la colonne et un débit d'eau de lavage est additionné au sommet pour pouvoir effectuer un nettoyage de la mousse (concentré).[5]

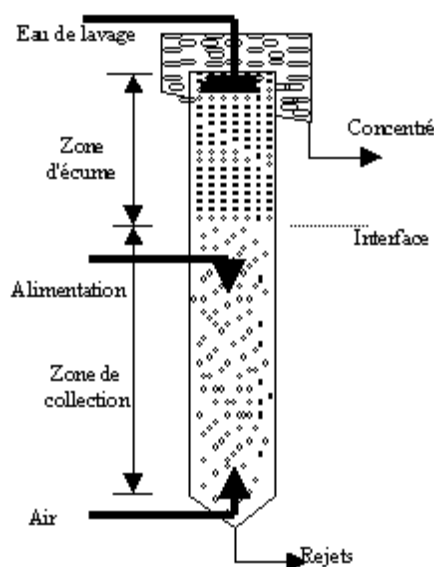


Figure I.2 Schéma d'une colonne de flottation

I.1.3.4. Micro-Flottation

Comme son nom l'indique, ce procédé repose sur la production de fines bulles afin d'augmenter la concentration en bulles et de garder une faible vitesse ascensionnelle des bulles. D'après Gregory & Zabel (1990), à cette condition, le rendement de séparation est maximal. Les fines bulles peuvent être produites par les méthodes suivantes [1]:

a. Flottation à air dissous (FAD)

La flottation à air dissous est une technique qui permet d'extraire des matières en suspension ou de l'huile contenue dans l'eau par l'utilisation de microbulles d'air. Comme son nom l'indique, ces microbulles sont formées par dissolution d'air dans l'eau (mise sous pression). Cette eau est ensuite mélangée à l'eau usée dans la flottation sous pression atmosphérique. L'air dissous dans l'eau s'échappe alors sous forme de très fines bulles qui peuvent s'accrocher aux matières contenues dans les eaux usées. Les boues flottantes sont ensuite évacuées au moyen d'un pont racleur.

Les microbulles ($d_p = 40-80 \mu\text{m}$), c'est à dire d'un diamètre 100 fois inférieur à celles produites en FAI sont obtenues par détente d'une solution enrichie en air dissous sous une pression de quelques bars. Les procédés de flottation à air dissous peuvent fonctionner à une grande vitesse superficielle comprise entre $5-12 \text{ m.h}^{-1}$.

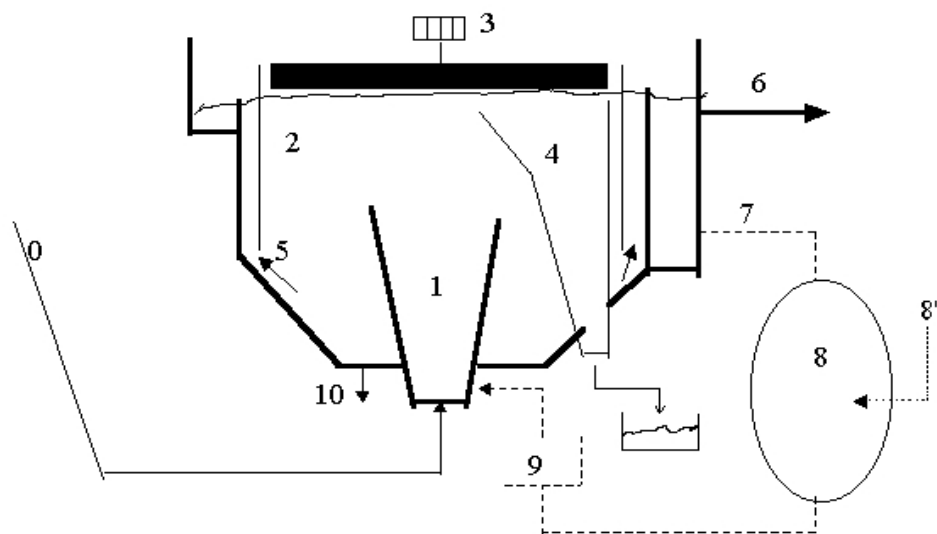
a.1. Les applications

- La flottation peut être utilisée aussi bien en tant qu'unique étape de traitement, en tant que prétraitement avant une autre étape de traitement, en tant qu'étape de séparation des boues après un traitement physico-chimique ou en tant qu'étape de finition après un décanteur. Une flottation à air dissous est nettement plus compacte qu'un décanteur classique et permet de récupérer les boues à une teneur en matières sèches plus élevée (2 - 4 %). En comparaison avec un décanteur conventionnel, l'inconvénient principal d'une flottation est son caractère plus énergivore.
- 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.

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



- 0 : arrivée d'eau à traiter (éventuellement floculée au préalable)
 1 : chambre de mélange 2 : zone de séparation entre l'eau et l'attelage « particule-bulle »
 3 : système de raclage des boues formées 4 : goulotte de récupération des boues
 5 : cloison siphonoïde où l'eau clarifiée est reprise 6 : évacuation de l'eau clarifiée
 7 : pressurisation indirecte (prise d'eau traitée)
 8 : ballon de pressurisation 8' : arrivée d'air sous pression
 9 : détendeur (l'eau pressurisée est détendue avant son introduction dans la chambre de mélange)
 10 : pour les grosses installations, un racleur de fond évacue les boues déposées

Figure I.3 Schéma du principe de fonctionnement d'une flottation à l'air dissous

a.2. Dimension et vitesse des bulles :

Équation de la vitesse ascensionnelle d'une bulle de gaz seule en régime laminaire :
Elle est donnée par l'équation de Stokes.

$$V = \left(\frac{g}{18}\right) \times (1 - g) \times d^2 \dots\dots\dots(1)$$

- **d** : diamètre de la bulle : viscosité dynamique.
- **l** : masse volumique du liquide g : masse volumique du gaz

Équation de la vitesse ascensionnelle d'un attelage "particule-bulle" :
On raisonne par floc équivalent.

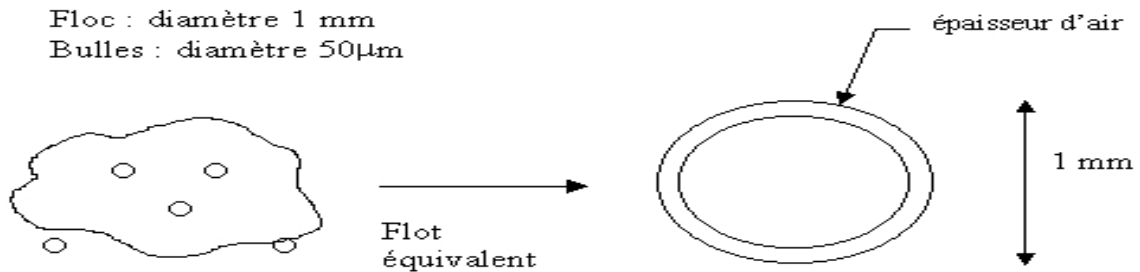


Figure I.4 Schéma présente le diamètre de floc et de bulle

- Floc : diamètre 1 mm
- Bulles : diamètre 50m

L'équation de Stokes est toujours valable avec d = diamètre de l'attelage "particule-bulle"

- **g** : remplacé par s masse volumique de l'attelage.

Remarque :

Le facteur de forme de l'ensemble " particule-bulle " doit être pris en compte. Volume minimal de gaz pour assurer la flottation d'une particule :

$$\frac{V_g}{S} = \frac{(s - g)}{((1 - g) \times g)} \dots\dots\dots(2)$$

- **V_g** : volume minimal de gaz
- **S** : masse de la particule

- l : masse volumique du liquide
- g : masse volumique du gaz
- s : masse volumique de la particule (Bogdanov O.S.1980).

b. Flottation électrique

Cette technique repose sur l'électrolyse de l'eau. Les fines bulles ($d_p = 10 - 40 \mu\text{m}$) d'hydrogène et d'oxygène sont générées au niveau des électrodes.

c. Flottation chimique

Elle est souvent utilisée pour le traitement des eaux usées. Suivant la nature de l'effluent, les bulles peuvent être obtenues à partir de la fermentation des matières organiques ou de l'acidification d'une solution de carbonates ou de bicarbonates.

I.2. Réactifs de flottation

Les réactifs de flottation représentent une partie importante des coûts du processus de traitement et sont utilisés à différentes étapes du procédé pour assurer la séparation. Selon la composition du minerai à traiter, les stratégies d'addition des réactifs peuvent être très diversifiées.

La flottation fait appel à 5 types de réactifs : le collecteur, l'activant, le déprimant et les régulateurs de pH agissent à la surface des minéraux, alors que le moussant agit sur l'hydrodynamique du système pulpe-écume

I.2.1. Collecteurs ou surfactants

Les collecteurs confèrent l'hydrophobicité à la surface des minéraux à récupérer de façon à permettre leur séparation des minéraux de gangue. Les collecteurs sont des produits chimiques aux molécules complexes. Ils comportent une première composante responsable de l'attachement du produit à la surface de la particule soit par réaction chimique ou par attraction électrostatique. La deuxième partie est une chaîne organique immiscible dans l'eau qui induit l'hydrophobicité à la particule.

Ce sont des tensioactifs organiques, comme le dithiophosphate ou le xanthate, donnant l'hydrophobicité aux surfaces de certains minéraux.[6]

I.2.1.1. 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 un groupe polaire hydrophile. Grâce à cette double nature, les molécules tensioactives forment des agrégats moléculaires en solution aqueuse connus sous le terme de micelles. Dans ces derniers, les groupes polaires sont orientés de manière à avoir un contact maximal avec l'eau, tandis que la partie polaire est éloignée le plus possible des molécules d'eau [7].

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

Les tensioactifs permettent de stabiliser les bulles. Si nous soufflons dans un verre d'eau avec une paille, la bulle, lorsqu'elle atteint la surface, crève. Et si nous mettons du sirop dans l'eau, lorsqu'elle atteint la surface, la bulle reste. L'augmentation de surface due à la présence de la bulle ne provoque pas une grande augmentation d'énergie car la tension superficielle est faible. Donc la bulle est stable.[8,9]

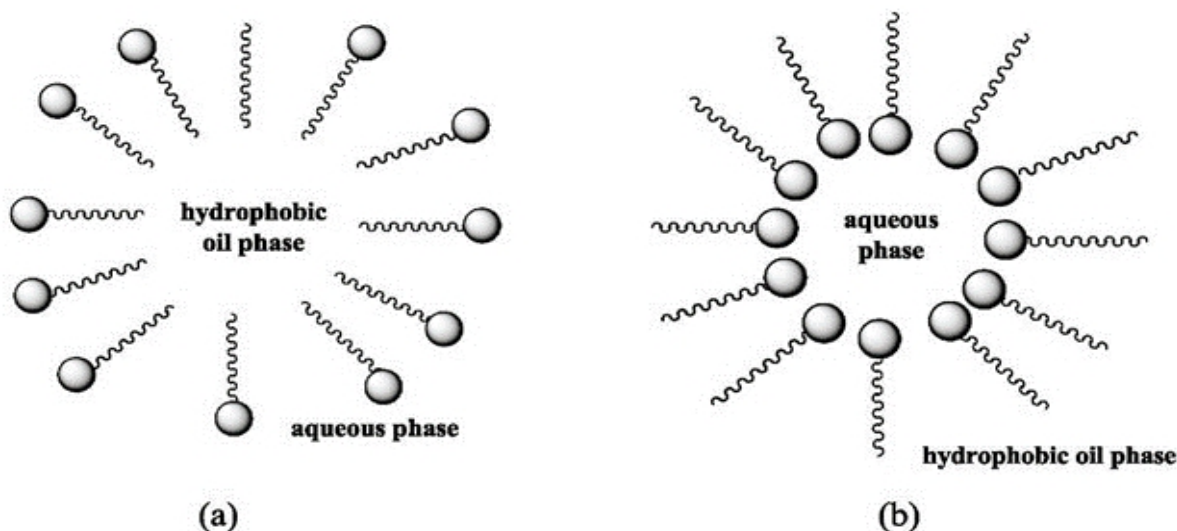


Figure I.5 Mode d'action d'un collecteur

b. Classification des collecteurs

La classification des collecteurs peut être résumée sur le schéma suivant :

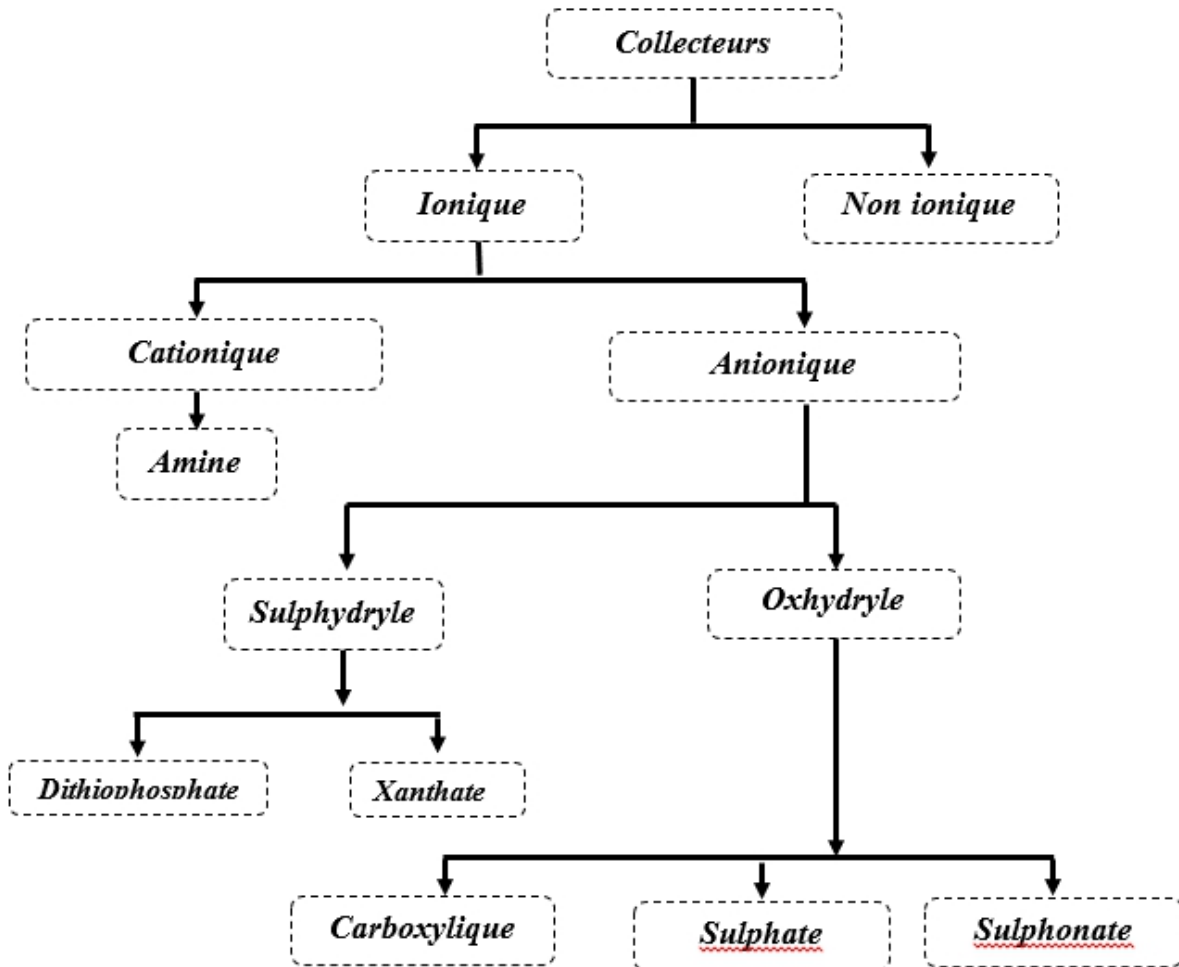


Figure I.6 Classification des collecteurs[8]

I.2.2. Activant et déprimants

Les activateurs et déprimeurs sont utilisés pour modifier la réactivité de la surface des particules vis-à-vis du collecteur. Lorsque les collecteurs ne réagissent pas avec la surface des minéraux cibles, la séparation est impossible. Un activateur permet de modifier la nature chimique de la surface de ce minéral favorisant l'adsorption du collecteur. Contrairement à l'activateur, le déprimeur empêche le collecteur de réagir avec la surface d'une particule de gangue qui conserve ainsi son caractère hydrophile.[6]

I.2.3. Agent modifiant pH

Les modificateurs de pH font partie des produits utilisés pour modifier les interactions minéraux/collecteur. Selon l'alcalinité de la pulpe de nouveaux composés se forment à la surface des minéraux et réduisent ou activent l'adsorption des collecteurs. En règle générale, la flottation des sulfures est effectuée en milieu alcalin car la plupart des collecteurs y sont plus stables en plus de minimiser les problèmes de corrosion des équipements. La chaux et le bicarbonate de sodium sont fréquemment utilisés comme modificateurs de pH.[6]

I.2.4. Moussants

Le moussant est un réactif, peu soluble dans l'eau, possédant une chaîne organique assez longue qui permet de diminuer la tension de surface de l'eau. L'addition de moussant favorise la production de bulles d'air fines et d'une écume stable. Idéalement le moussant ne doit pas réagir avec la surface des particules.[6]

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 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 adsorption 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) pseudo 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 Figure (I.7).[2,10]

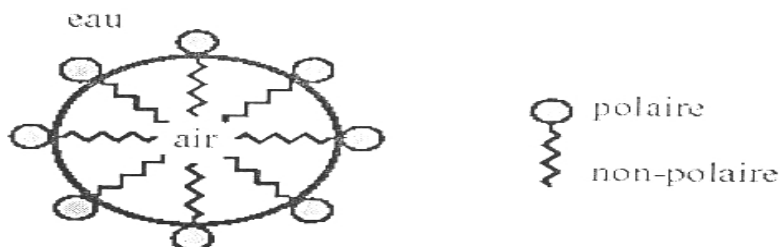


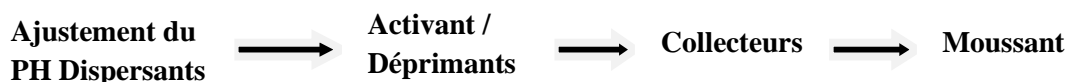
Figure I.7 Mode d'action d'un moussant [24]

I.2.5. Les conditions exigées aux réactifs de flottation

- Sélectivité d'action (le réactif doit être sélectif) ;
- La quantité des réactifs doit être standardisé ;
- Le prix doit être économique;
- Ils doivent être stables pendant le stockage;
- Ils doivent être soluble dans l'eau ;
- Ils doivent être non toxique ;
- Ils doivent être respectés à la protection de l'environnement [12]

I.2.6. L'ordre d'adjonction des réactifs de la flottation

Les différents réactifs de flottation peuvent être ajoutés simultanément dans réservoir de conditionnement. Cependant, l'efficacité de la flottation est accrue lorsque l'addition de chaque réactif est effectuée par étapes successives. L'ordre dans lequel ces étapes doivent être effectuées est présenté comme suit :



L'addition des réactifs peut être accomplie en différent point du circuit de flottation Comme dans les réservoirs de conditionnement ou directement dans les conduites d'alimentation. Lors de l'ajout d'un collecteur, d'un déprimant ou d'un activant, le temps de conditionnement doit être suffisamment long afin de permettre aux différentes réactions chimiques d'avoir lieu .il s'agit d'une pratique courante qui permet de réduire le temps de flottation. [11]

I.3. Flottation des sulfures métalliques

1.3.1 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.

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

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

D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents collecteurs : des déprimants augmentent le mouillage, des 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.

Le tableau (I.1) résume les principaux minéraux pouvant être séparés par flottation :

Tableau I.1 Les minéraux pouvant être séparés par flottation [12]

<i>Galène</i>	<i>PbS</i>
<i>Sphalérite</i>	<i>ZnS</i>
<i>Marmatite</i>	<i>MoS₂</i>
<i>Molybdénite</i>	<i>MoS₂</i>
<i>Pentlandite</i>	<i>Ni_{1-x}Fe_xS</i>
<i>Chalcocite</i>	<i>Cu₂S</i>
<i>Covellite</i>	<i>CuS</i>
<i>Chalcopyrite</i>	<i>CuFeS₂</i>
<i>Bornite</i>	<i>Cu₅FeS₄</i>
<i>Enargite</i>	<i>Cu₃AsS₄</i>
<i>Tennantite</i>	<i>(Cu, Fe)₁₂As₄S₁₃</i>
<i>Tétrahédrite</i>	<i>FeS₂</i>
<i>Pyrite</i>	<i>FeS₂</i>
<i>Pyrhotite</i>	<i>Fe_{1-x}S</i>
<i>Mispickel</i>	<i>FeAsS</i>

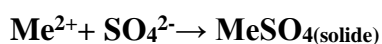
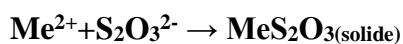
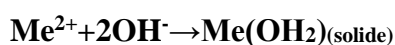
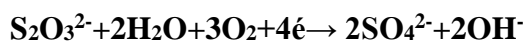
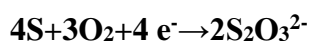
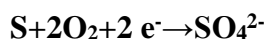
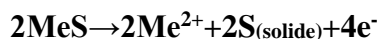
I.3.2. Propriétés des sulfures

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 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).[12]

I.3.3. Réactifs de flottation

I.3.3.1. Collecteurs

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

Les collecteurs sont généralement des composés hétéropolaires. Comme il est possible de le constater la partie polaire est adsorbée à la surface de la particule tandis que la partie non polaire est orientée vers l'extérieur afin d'exposer une surface hydrophobe (Kelly, E.G ;John Wiley & Sons ;1982).

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'aéofloats, respectivement. Les groupements alkyles sont en général entre C_2 (éthyle) et C_8 (hexyle).

Le Tableau (I.2) représente les principaux collecteurs utilisés dans la flottation des sulfures.

Tableau I.2 Principaux collecteurs des minéraux sulfurés(R=radical aliphatique)

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

Les propriétés les plus importantes des réactifs thiols sont :

- Leur solubilité relative est élevée pour les concentrations rencontrées en flottation (sauf pour les deux dernières familles citées tableau (I.2)).
- Les thiols sont des acides relativement faibles, avec des valeurs de pKa de l'ordre de 3.

En raison de la faible longueur des chaînes hydrocarbonées des thiols utilisés couramment dans l'industrie (C₂ à C₅), ces réactifs n'ont pas de propriétés de surfactants à l'interface liquide/gaz et ne sont pas des moussants. [13]

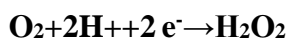
b. Adsorption des collecteurs sur les sulfures

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 (MoS₂) et de la stibine (Sb₂S₃) ;
- 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;
- Pour la pyrite et la plupart des sulfures, à l'exception de la pyrite et de la blende, l'adsorption peut résulter :
 - Soit d'une réaction du thiol avec les composés oxydés du sulfure de type échange d'ions, par exemple entre RS⁻ et carbonate ou thiosulfate de Pb dans le cas de PbS ;

- Soit d'une réaction du thiol sur le sulfure en présence d'oxygène dissous, conformément à la théorie électrochimique qui donnerait :

- ❖ une réaction cathodique (réduction de l'oxygène),



- ❖ une réaction anodique (oxydation de sulfure),



Mais la présence de soufre élémentaire S^0 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 RSSR [13].

I.3.3. Activant et déprimant

Les activateurs et dépresseurs sont des réactifs chimiques permettant la sélectivité de l'hydrophilisation 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.4. Potassium éthyle xanthate (KEX)

I.4.1. Historique de l'utilisation de xanthate

Des xanthates habituellement, le 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 de flottation 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 (R) et un groupe polaire de sulfure (S) ; une réaction chimique ce produit entre les minerais de sulfure et le groupe polaire ; cette réaction forme un film répulsif de l'eau sur la surface minérale et ceci permet aux particules minérales d'être portées par des bulles d'air sur la surface.

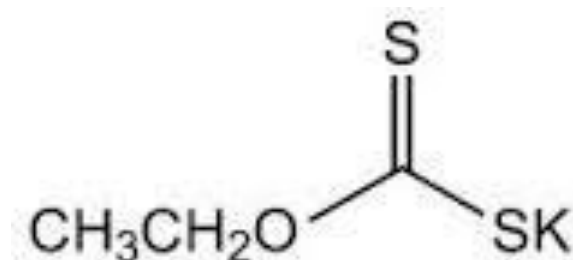


Figure (I.8) : Structure de potassium Ethyl (KEX)

D'autres noms pour des xanthates incluent des xanthogenates, des carbondithioates, des dithiocarbonates et des sels de sodium ou de potassium des acides xanthanic (ou dithiocarbonic).

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

Des xanthates peuvent être produits à partir du bisulfure de carbone (CS₂), et sont employés comme agents de flottation dans le traitement des minerais. Ils sont des produits chimiques hydrosolubles qui sont employés principalement dans l'industrie minière.

Les xanthates sont les réactifs chimiques utilisés généralement pendant le traitement des minerais métalliques dans les cellules de flottation. Ils sont ajoutés au minerai qui a été écrasé et rectifié dans un particulaire fin et mélangé avec de l'eau. Ils enduisent les particules minérales valables, rendant ils produisent hydrofuge et promotion de ce fait leurs Adhérence aux bulles d'air qui sont soufflés dedans du base des cellules de flottation [13].

La précipitation de xanthate est une technologie relativement nouvelle comparée à d'autres méthodes de précipitation. Les xanthates sont les composés organiques sulfonâtés.

Le xanthate agit en tant que matériel d'échange ionique, où des ions de métaux lourds sont remplacés par le sodium et le magnésium.

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

Les xanthates de butyle (isobutylique, normal, le butyle secondaire), propyliques (isopropyle, propylique normal) et amyliques le butyle (amylique amylique et secondaire isoamylique et normal), sous les formes sèches, telles que la poudre, les granules, les granules, les comprimés ou les flocons. Le xanthate est le nom commun pour les réactifs chimiques utilisés dans la flottation et les métaux précieux, tels que l'or, cuivrent, mènent des minerais, des minerais non-valables, tels que la pierre à chaux ou le quartz (gangue)(Murugappan St, Ullagaram, India.2001).

I.4.2. Types des xanthates

- 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 iso amyl xanthate (KIAX).

I.4.3. Identité chimique

Le xanthate éthylique de potassium est énuméré dans les inventaires australiens du produit chimique substances(AICS) comme :

- acide de carbonodithioïque, ester de sodium ;
- acide d'éthyle xanthique, sel de sodium ;
- éthyle xanthogénate de sodium ;
- xanthogénate de sodium;
- La formule moléculaire de xanthate éthylique de potassium: $C_2H_5OCS_2K$;
- De poids moléculaire 160.30g/mole.

I.4.4. Propriétés physico-chimiques

I.4.4.1. Potassium Ethyle Xanthate (KEX)

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

- *Couleur* : jaune ;
- *Odeur* : désagréable d'odeur due à la présence du sulfure de carbone ;
- *Point d'ébullition* : 182-256°C ;
- *Densité* : 1.263 ;
- *Solubilité dans l'eau* : 450g/l à 10°C ;
- *Hydrolyse en fonction de pH* : xanthate hydrolysé très rapidement dans les conditions acide ;
- *Adsorption* : potassium éthyle xanthate adsorbe fortement aux minerais de sulfures ;
- *Constante de dissociation* : l'acide de potassium éthyle xanthate de $pK_a=1.6$ et $pK_b=12.4$;
- *Inflammabilité* : inflammable (solide) ;
- *Produit de combustion* : Na_2S ; SO_2 ; CO_2 ; H_2O ;
- *Température de décomposition* : supérieure à 25°C.

- *Produits de décomposition* : en présence de l'humidité le potassium éthyle xanthate se décompose en sulfure de carbone ; alcool éthylique ; carbonate de sodium et tri thiocarbonate.

I.4.4.2. L'alcool éthylique

L'éthanol, ou alcool éthylique, est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives.

- *Formule* : $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$;
- *Densité* : $789,00 \text{ kg/m}^3$;
- *Point d'ébullition* : $78,37 \text{ }^\circ\text{C}$;
- *Point de fusion* : $-114 \text{ }^\circ\text{C}$;
- *Masse molaire* : $46,06844 \text{ g/mol}$;
- *Pression de vapeur* : $5,95 \text{ kPa}$;
- *Classification* : Alcool ;
- *Structure* :

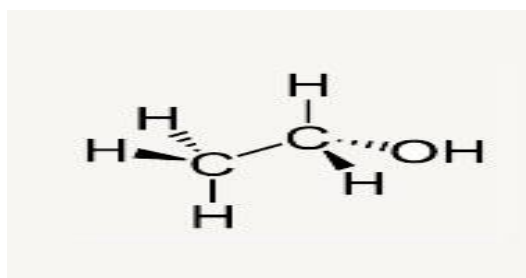


Figure (I.9) : Structure de l'alcool éthylique

I.4.4.3. Sulfure de carbone

- *Poids moléculaire* : 76.14 g/mole ;
- *Point d'ébullition* : $46.5 \text{ }^\circ\text{C}$ à 760 mmHg ;
- *Point de congélation* : $-111.5 \text{ }^\circ\text{C}$;
- *Densité* : 1.263 à $20 \text{ }^\circ\text{C}$;
- *La densité relative à la vapeur* : 2.670 (air = 1) ;
- *Solubilité dans l'eau* : 2.1 g/l à $20 \text{ }^\circ\text{C}$;
- *Réactivité / stabilité* : sulfure de carbone réagit vigoureusement avec les agents d'oxydation [16].

I.4.4.4. Méthodes d'analyses et détection

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

- Spectroscopie infrarouge ;
- Spectroscopie ultraviolet ;
- RX cristallographie.

Les données spectrales :

- Spectre ultraviolet : 300 nm ;
- Spectre infrarouge : (1000.02 ,1076.21 ,1136 ,1345.22 ,1208.32) cm^{-1} .

a. Les méthodes analytiques

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

b. Les 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. La 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. La méthode électrométrique

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

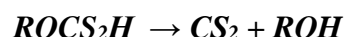
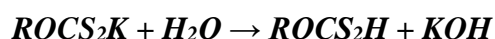
Parmi les méthodes électrométriques on a :

- la méthode potentiométrique ;
- la méthode polagraphique.

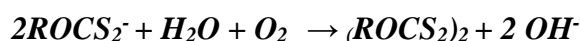
I.4.4.5. Décomposition des xanthates

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

- **Solide** : le potassium 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.



I.4.4.6. Les facteurs de décomposition

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

- **la concentration** : La figure (I.10) montre les taux de décomposition de potassium éthylique de potassium (10 % ,25 %).

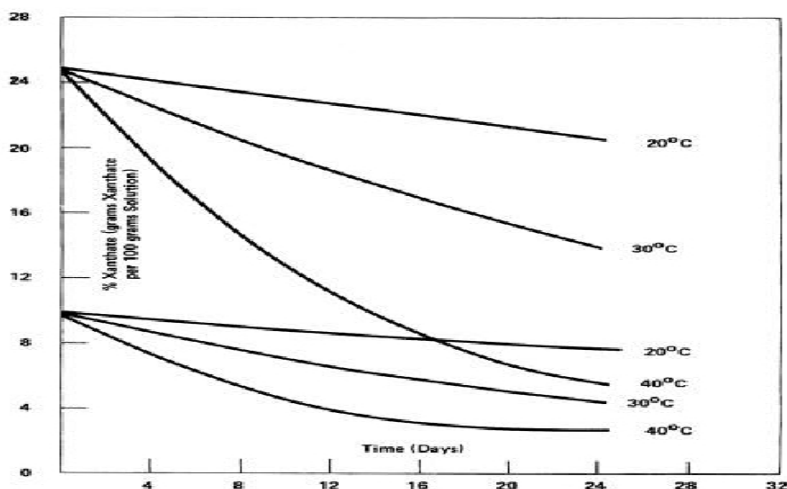


Figure (I.10): Décomposition de xanthate en fonction du temps

- la température :** Le tableau (I.3) montre l’effet de la température sur la décomposition de xanthate éthylique de potassium (10 % à pH =10) et indiquent que le taux de décomposition augmente avec l’augmentation de la température.

Tableau (I.3): Variation de la température en fonction de taux de décomposition de (KEX)

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

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) [15].

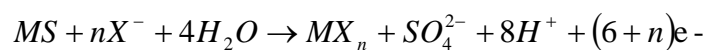
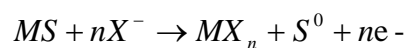
I.4.4.7. Mécanisme d'adsorption de xanthate sur les sulfures

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

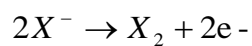
1. adsorption chimique pour l'ion xanthique X^-



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 minérale



Partie Expérimentale
Etude de l'adsorption sur la
pyrite FeS_2

II.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la l'étude qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate (KEX) sur la surface minérale de la pyrite (FeS_2) dans les conditions de flottation.

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

II.2. Techniques et appareillage utilisés

II.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)

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

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

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

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

II.2.2. Spectroscopie infrarouge FTIR

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

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

Notre produit est examiné sous forme de pastille. Ce dernier est broyé finement dans un mortier d'agate est ensuite conservé dans une étuve à une température de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 17 heures pour l'élimination de l'humidité.

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

Avant et pendant l'application de la pression, on évacue l'air en reliant la matrice à une pompe à vide, ceci pour éviter l'apparition de fissures dans la pastille obtenue qui doit être soit transparente soit translucide. [1]

II.3. Propriétés physique de la pyrite

- Système: cubique
- Densité: $d=4,95-5,10$
- Propriétés: moyennement dure, lourde.
- Clivage: faible à (100) et (110)
- Couleurs: jaune parfois avec des reflets multi couleurs.
- Eclat : métallique, brillant.
- Utilisation: principale minerai de fer.

II.4. Caractérisation de la pyrite par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la pyrite **Figure.1** indique l'apparition d'une bande d'absorption à 1037 cm⁻¹ attribuée à la vibration de la liaison de Fer avec l'oxygène (FeO₄). Une autre bande d'absorption à 1450 cm⁻¹ attribuée à la vibration de la liaison Fe avec les carbonates CO₃²⁻. D'autres bandes d'absorption à 1636 cm⁻¹ est attribuées aux vibrations des liaisons Fe-OH, dit eau de structure.

Une autre bande d'absorption à 3447 cm⁻¹ qui caractérise les groupements OH de l'eau d'hydratation [3].

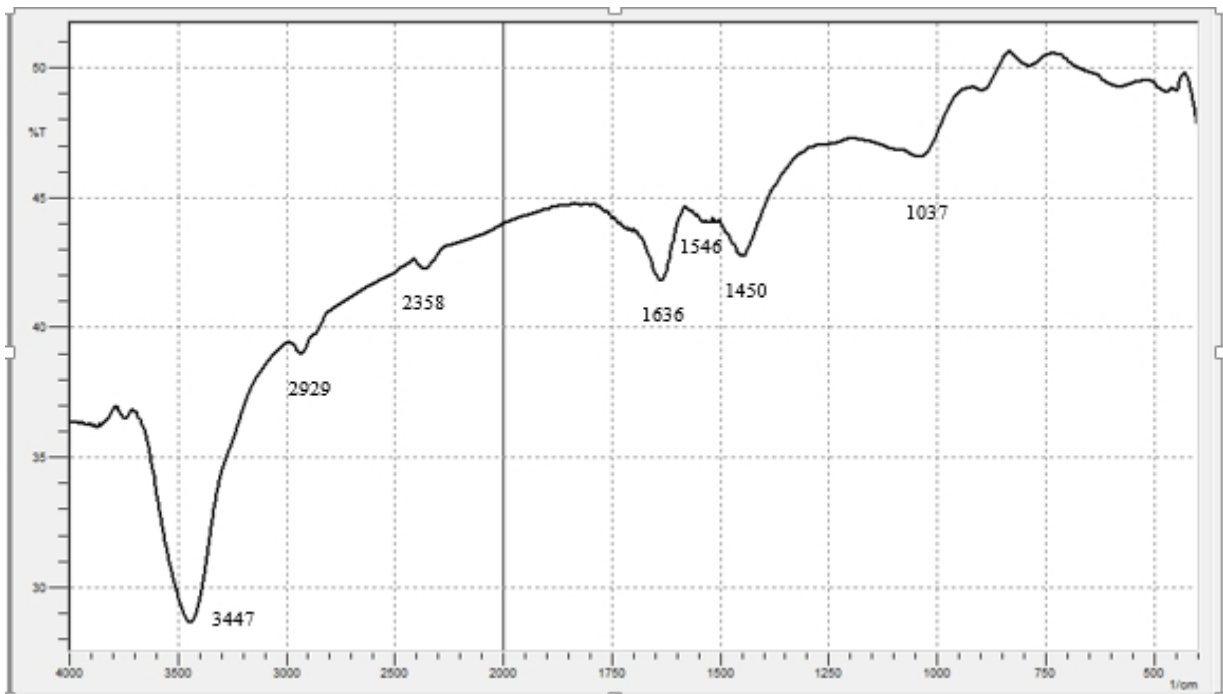


Fig.1 Spectre FTIR de la pyrite pure

II.5. Caractérisation de la pyrite par rayons X :

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

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

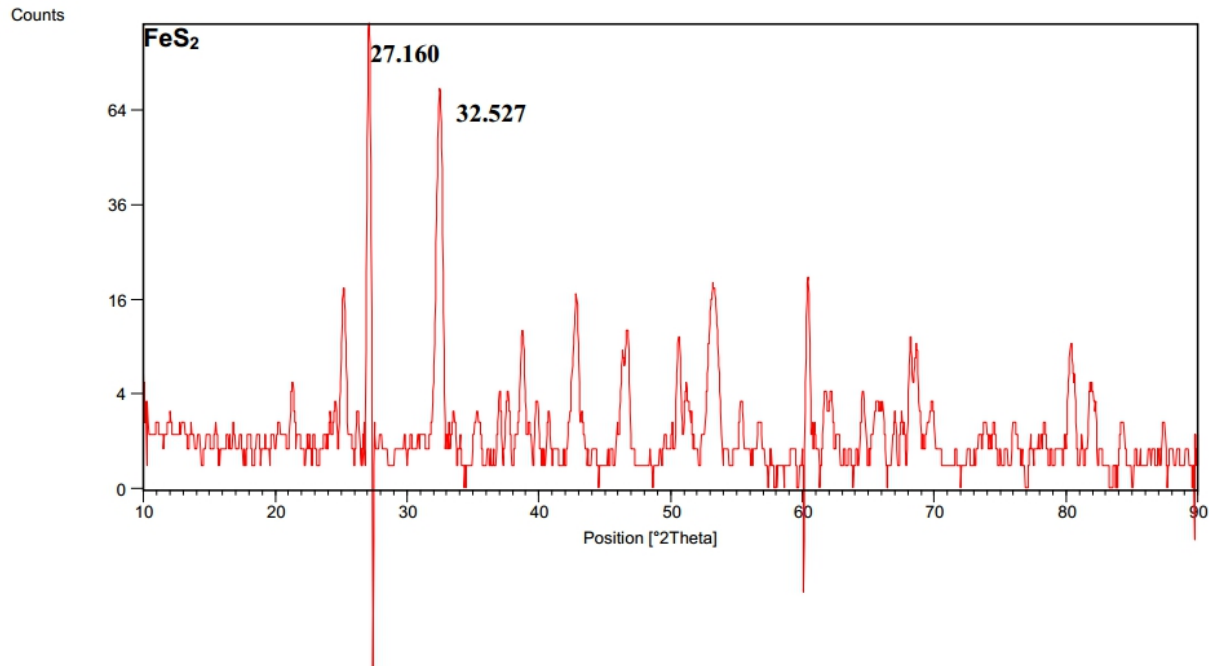


Fig.2 Spectre RX de la pyrite pure

II.6. Caractérisation de xanthate (KEX)

- Formule moléculaire : C₂H₅OCS₂K ;
- Poids moléculaire : 160.30 g/mole ;
- Couleur : jaune pale ;
- Odeur : désagréable due à la présence de sulfure de carbone ;
- point d'éclair : 225-226 °C ;
- Densité : 1.558.

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

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

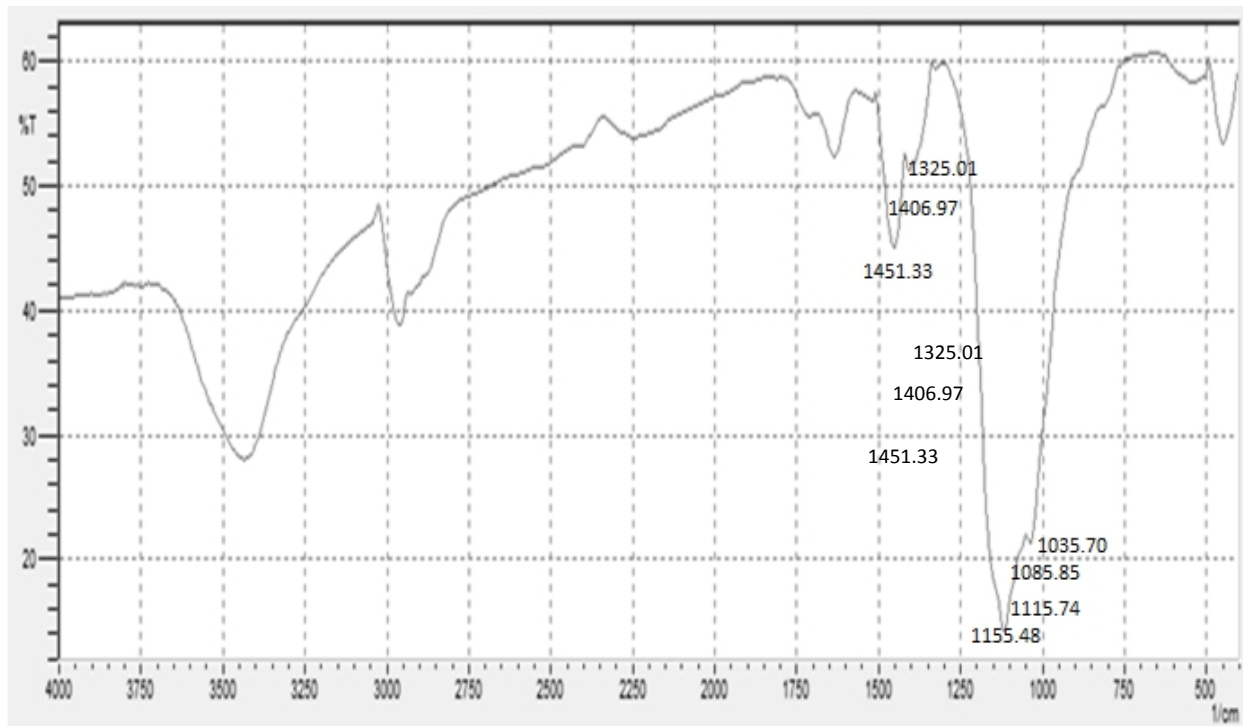


Fig.3 Spectre FTIR de KEX

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

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

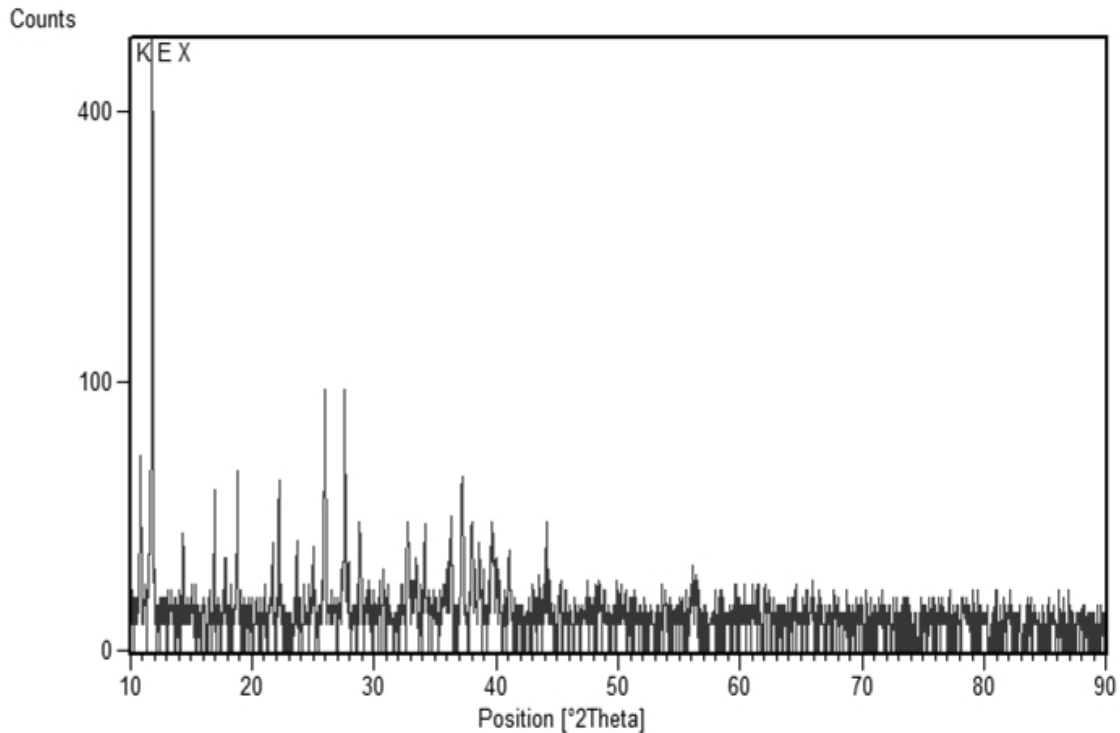


Fig.4 Spectre RX de Xanthate KEX

II.9. Détermination qualitative de l'adsorption de (KEX) sur la pyrite (FeS₂) :

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

II.10. Etude de l'adsorption de xanthate sur la pyrite

L'étude de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la surface minérale de la pyrite. On réalise plusieurs expériences à différents concentrations de (5×10^{-2} , 5×10^{-3} et 5×10^{-4} M) en milieu acide pH 5.2 et pour ajuster le pH on utilisé (HCl et NaOH) 10^{-1} M, [7].

II.10.1 Protocole de l'adsorption de KEX sur la pyrite

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fine de la pyrite avec 50 ml de l'eau distillé ;
- Addition des gouttes de HCl 10⁻¹ M pour ajuster le pH à 5,2 ;
- On ajoute 50 ml de sulfate de cuivre 10⁻³ M pour activer la surface minérale de la pyrite ;
- On ajoute 50 ml de KEX au mélange ;
- Agitation pendant 10 min ;
- Filtration et séchage à l'air libre.

L'étude qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la surface minérale de la pyrite a nécessité la préparation des solutions de collecteur KEX à des concentrations différentes (5×10⁻², 5×10⁻³ et 5×10⁻⁴ M).

II.11. Discussion des Résultats

- **Etude par le spectroscopie infrarouge de l'adsorption de KEX sur FeS activée**

Les trois figures (Figure.5 ; Figure.6 et Figure.7) représentent successivement les spectres infrarouges de la pyrite activée par CuSO₄ 10⁻³ M et traité par KEX de concentration (5×10⁻², 5×10⁻³ et 5×10⁻⁴ M) à pH 5,2.

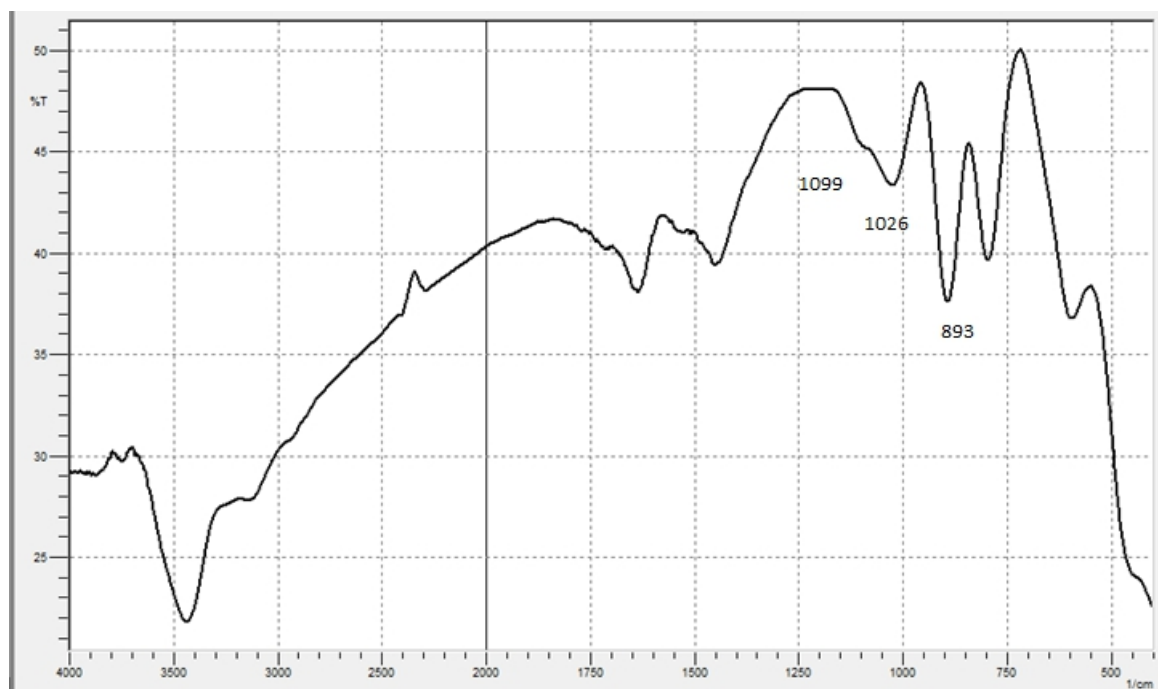


Fig.5 Spectre FTIR de la pyrite activée par CuSO_4 10^{-3} M et traité par KEX 5.10^{-2} M

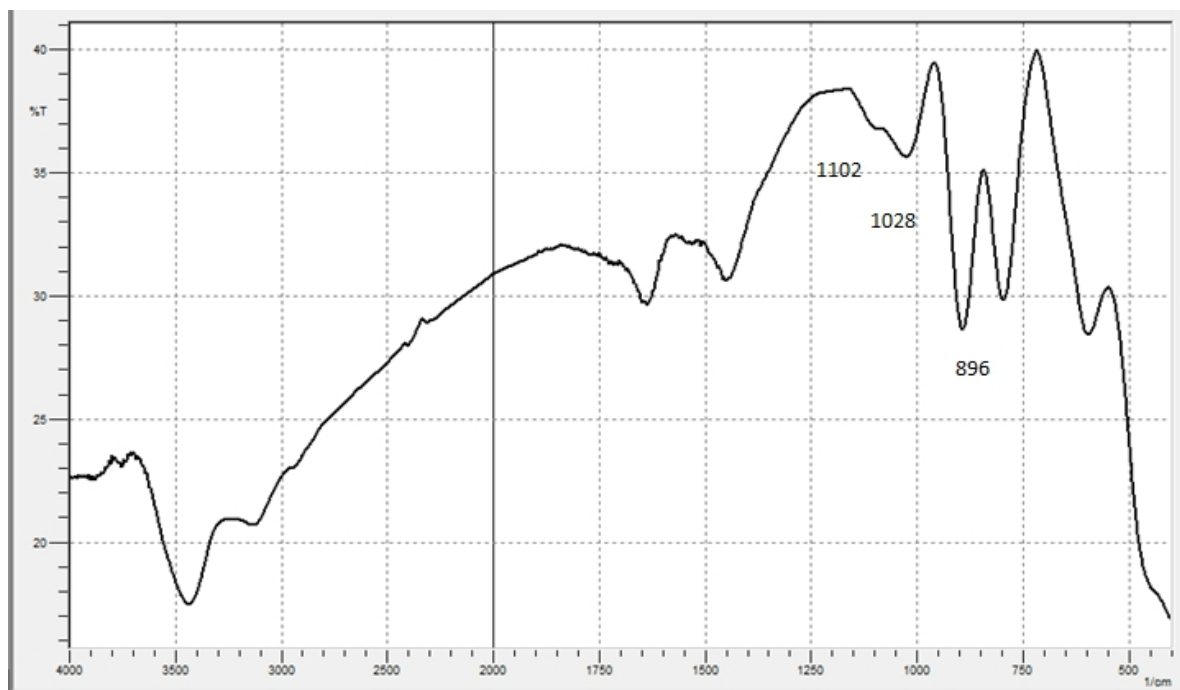


Fig.6 Spectre FTIR de la pyrite activée par CuSO_4 10^{-3} M et traité par KEX 5.10^{-3} M

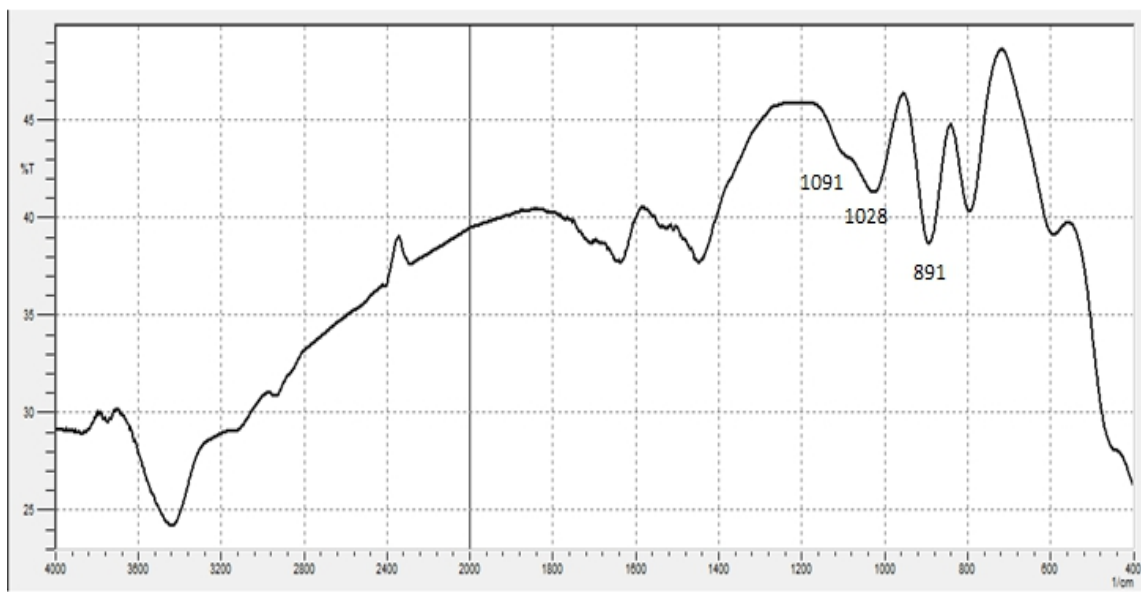


Fig.7 Spectre FTIR de la pyrite activée par CuSO₄ 10⁻³ M et traité par KEX 5.10⁻⁴ M

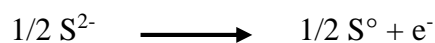
Après 10 minutes d'agitation, on observe sur les trois figures l'apparition des bandes d'absorption (1026-1099) cm⁻¹; (1028-1102) cm⁻¹ et (1028-1091) cm⁻¹ attribuée à la vibration de la liaison (Fe-EX), explique clairement l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale de la pyrite.

II.12. Etude de l'effet de l'EDTA sur l'adsorption de xanthate sur la pyrite

Le but de l'addition de l'EDTA dans le phénomène de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la pyrite a pour but d'éliminer quelques hydroxydes comme le Fe(OH)₂ et le Cu(OH)₂ (composés hydrophiles). Ces espèces peuvent être d'abord physiquement adsorbées ou précipitées, puis chimiquement adsorbées sur la surface minérale de la pyrite par la réaction de réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺ selon les réactions suivantes [8] :



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



II.12.1. Techniques et appareillages utilisés

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

II.12.2. Protocole de l'adsorption de KEX sur la pyrite traité par l'EDTA

- Pour avoir une pulpe, on doit mélanger 3g de la poudre des particules fine de la pyrite avec 50 ml de l'eau distillé ;
- Addition des gouttes de HCl 10^{-1} M pour ajuster le pH à 5,2 ;
- On ajoute 50 ml de sulfate de cuivre pour activer la surface minérale de la pyrite ;
- On ajoute 50 ml de l'EDTA 10^{-3} , pour éliminer les hydroxydes;
- On ajoute 50 ml de KEX au mélange ;
- Agitation pendant 10 min ;
- Filtration et séchage à l'air libre.

II.12.3. Discussion des Résultats

- **Etude par le spectroscopique infrarouge de l'adsorption de KEX sur la pyrite activée et traité par l'EDTA**

Les trois figures (Figure.8, Figure.9 et Figure.10) représentent successivement les spectres infrarouges de la pyrite activée par CuSO_4 10^{-3} M et traité par EDTA 10^{-3} M et KEX de concentration (5×10^{-2} , 5×10^{-3} et 5×10^{-4} M) à pH 5,2 en présence par de l'EDTA 10^{-3} M.

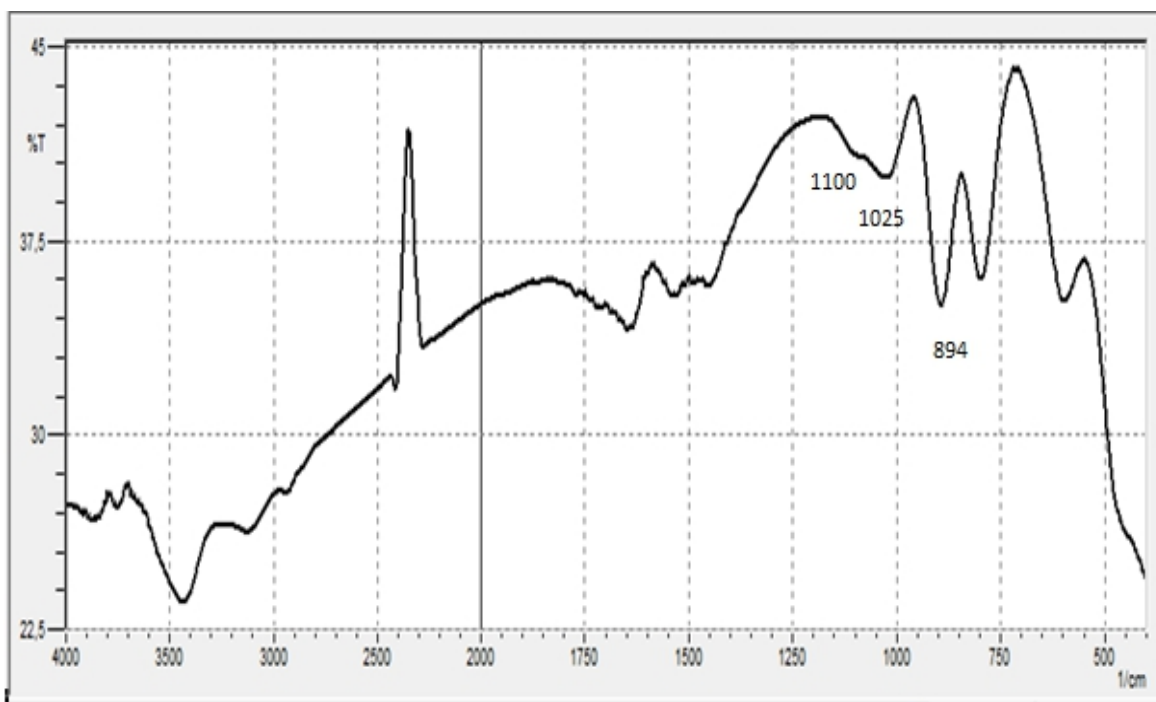


Fig.8 Spectre FTIR de la pyrite activée par CuSO₄ 10⁻³ M et traité par KEX 5.10⁻² M et l'EDTA 10⁻³ M.

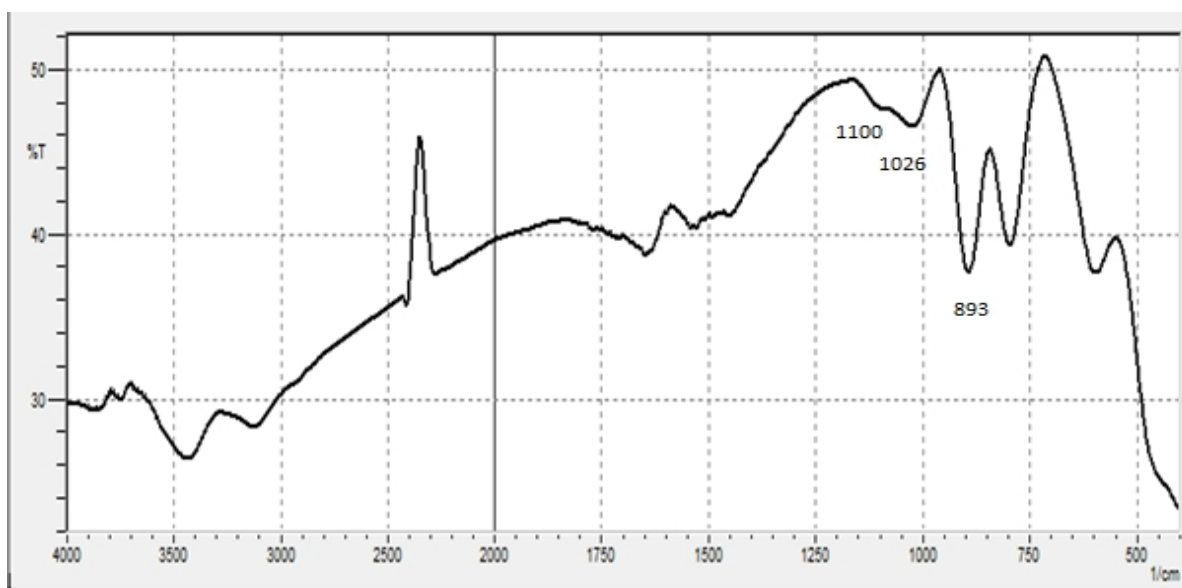


Fig.9 Spectre FTIR de la pyrite activée par CuSO₄ 10⁻³ M et traité par KEX 5.10⁻³ M et l'EDTA 10⁻³ M.

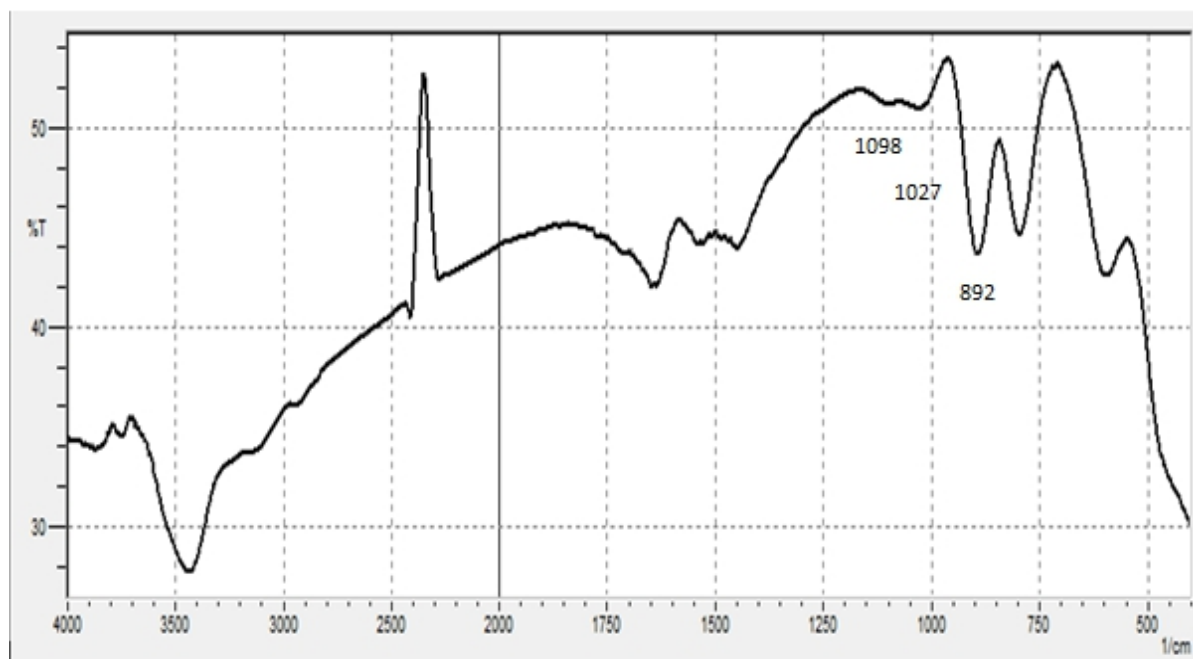


Fig.10 Spectre FTIR de la pyrite activée par CuSO_4 10^{-3} M et traité par KEX 5.10^{-4} M et l'EDTA 10^{-3} M.

Après 10 minutes d'agitation, l'apparition d'une bande d'absorption à ($1027\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) attribuée à la vibration de la liaison (Fe-EX). Explique clairement l'adsorption de xanthate KEX sur la surface minérale de la pyrite.

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

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail nous a permis de réaliser la détermination qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate sur la surface minérale de la pyrite dans les conditions de flottation de collecteur anionique type potassium éthyle xanthate (KEX) 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 la pyrite par le sulfate de cuivre (10^{-4}M) et un facteur essentiel de l'adsorption de xanthate KEX
- Le xanthate KEX s'adsorbe sur la surface minérale de la pyrite de concentration optimale de 10^{-2} M .
- Ces résultats sont justifiés par l'apparition de la bande qui caractérise le métal KEX sur le spectre de la pyrite (Fe-EX : 1078 cm^{-1})
- L'addition de l'EDTA 10^{-3} M favorise qualitativement l'adsorption de KEX sur la pyrite à des bandes d'absorption vers $(1027 - 1098)\text{ cm}^{-1}$.

Références

Bibliographique

References bibliographique

- [1] Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation par HUANG Zhujun l'institut national des sciences appliquées de Toulouse 10 décembre 2009.
- [2] 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.
- [3] P. Boutin. Colonne de Flottation Chapitre 1. François-Olivier, p.l. 2006
- [4] R.J. Tremblay. Colonne de Flottation Chapitre 1, François-Olivier, p.l, 2006
- [5] J. Bouchard. R.D. Villar, V. Aubé, A. Desbiens, On-line bias and froth depth measurement in flotation columns: a promising tool for automatic control and real-time optimization metallurgical and materials engineering, p. 1-8, 2002.
- [6] M. Proulx, Amélioration du rendement des particules grossières par la stratégie d'addition des réactifs dans un banc de flottation, Mémoire d'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.), Université LAVAL Canada, décembre 2000.
- [7] J.L.Salager., Surfactifs types et usages, Laboratoire de formulation, Interfaces rhéologie et procédés, Los Andes, Faculté des Ingénieurs Mérida-Vénézuéla, 2002.
- [8] 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 characterized through contact angle measurement, Desalination, 146, pp. 149-154, 2002.
- [9] Jean -Louis Salager. Surfactifs types et usages, laboratoire de formulation, interfaces rhéologie et procédés, los Andes, Faculté des Ingénieurs Merida; Venezuela, 2002.
- [10] Pierre Blazy, El Aid Jdid, Flottation Aspects Pratiques. Technique de l'ingénieur, France, J 3360, 1966.
- [11] B. Fares, Revalorisation des rejets barytiques issues des jigs et impact environnemental : cas de la mine d'AIN MIMOUNE/KHENCHLA, Mémoire magistère en mines, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, 2011/2012.
- [12] Choubov L.Y ; Ivankov S.I. Réactifs de flottation dans les procédés d'enrichissement des minerais. Tom 13 p.79-91 ; Moscou (Nedra) .1990.
- [13] Glembotski V.I., Flottation des sulfures, p.101-110, Moscou, "Nedra",1973.

- [14] Bounouala, M., Mehri, D. Baccouche, M., Comportement du minerai de zinc et de pyrite au traitement par flottation. Mine, Chaabat-el-hamra. Algérie. Premier congrès arabe de mécanique. 1-3 juin, série, pp 112 - 118. 1997.
- [15] Pierre Gosselin, xanthates de toutes qualités, sous forme sèche ou liquide, Al'exclusion, de cellulose, Originaires ou exportés république populaire de chine, Canada, 2003.
- [16] P.M.Claesson., Science 239, 390, 1988.
- [17] Beychok, Milton R. (1967). Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemicals Plants. 1st edition. John Wiley & Sons. LCCN 67019834.
- [18] J. Leppinen., K. Laajalehto.,L Kartio.. et E. Souminen. FTIR and XPS studies of surface chemistry of pyrite in flotation, Int. Miner. Process. Congr. XIXth Soc. Min. Métal. Explor., Littleston, Vol. 3; p. 35-38; 1995.
- [19] Plousnina I. L. Spectres infrarouges des minéraux. Moscou, p. 175, 1977.
- [20] 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.
- [21] A.M.Goudin, Flottation, Memorial Volume, p.110-112, New York, 1976.
- [22] A.ROUIDJA et B.MAHROUGUI, Etude de l'adsorption de xanthate synthétisée(KEX) sur les matériaux (PbS-FeS) en vue de leur élimination par flottation, université Mohamed kheider-BISKRA, juin 2008.
- [23] R.C. Smart., Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide minerai flotation. Scanning Microscopy, Volume 12, N°4, p.553-583., 1998.
- [24] Gill, C.B. Materials Benefication. New York: Springer-Verlag; 1991; p.245.
(Zongfu D; John Ralston.1999). (gangue)(Murugappan St, Ullagaram, India.2001).
- [25] (Mukendi Kongolo ; Mostafa Benzaazoua ; Philippe de Donato ; Benoît Drouet, Odile Barrès.2003).

Résumé

Résumé

Dans cette mémoire, nous sommes intéressés à la détermination qualitative de l'adsorption de potassium éthyle xanthate KEX (5.10^{-2} , 5.10^{-3} et 5.10^{-4} M) sur la surface minérale de la pyrite (FeS_2 ; fe-EX : 1028-1091) activé par $CuSO_4 10^{-3}$ M, traité dans la condition de flottation (PH=5,2) par spectroscopie IR a permis de donner une information direct du la forme d'adsorption.

Mots clés : Xanthate KEX ; Adsorption; Sulfures; pyrite(FeS_2) ; spectroscopie FTIR.

ملخص

في هذه المذكرة، نحن مهتمون بالتحديد النوعي لامتنصاص البوتاسيوم إيثليل زانتات

KEX (5.10^{-2} , 5.10^{-3} et 5.10^{-4} M) على سطح معدن البيريت (FeS_2 . FE-EX: 1028- 1091) منشط باستعمال $CuSO_4 10^{-3}$ M ومعالج في حالة الطفو (PH=5,2) من خلال التحليل الطيفي باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء مما سمح بإعطاء معلومات مباشرة على شكل ونوعية الامتنصاص.

الكلمات المفتاحية : زانتات KEX. الامتنصاص. الكبريتات. بيريت (FeS_2) ؛ الأشعة الطيفية FTIR.