

FLOTTATION DES MINERAIS

CHAPITRE III : REGIMES ET TECHNOLOGIE DE FLOTTATION

Introduction

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

On obtient une action sélective du collecteur en faisant appel à des modificateurs, les déprimants et les activants, qui modifient son affinité pour certaines surfaces minérales. Il s'agit alors du procédé de flottation différentielle, permettant par exemple la séparation des sulfures, des oxydes, des silicates, des sels. La pulpe ainsi conditionnée est introduite dans des réacteurs munis d'agitateurs aérés (cellules de flottation) ou d'injecteurs d'air (colonne de flottation) ou d'électrodes (électroflottation) générant des bulles d'air et les dispersant. Les particules rendues hydrophobes se fixent à la surface des bulles qui constituent un vecteur de transport grâce à leur mouvement ascensionnel vers la surface libre de la pulpe. On obtient ainsi une mousse surnageante chargée en solides, appelée **écume**.

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.

III. 1. REGIMES DE FLOTTATION

1.1. Flottation des sulfures

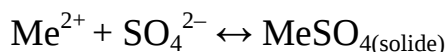
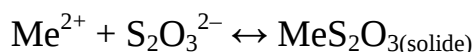
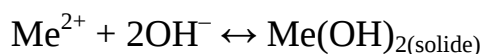
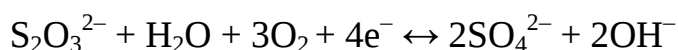
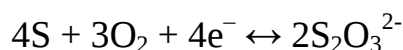
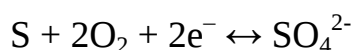
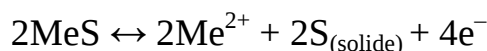
FLOTTATION DES MINERAIS

1.1.1 Propriétés des sulfures

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

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

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



sont toutes possibles et conduisent à envisager (suivant le pH, le type de sulfure et la solubilité des espèces MeS_2O_3 ou MeSO_4) une composition de surface des sulfures, après oxydation par l'oxygène dissous, comportant des espèces telles que soufre, thiosulfate, sulfate, hydroxyde. En raison de la présence de gaz carbonique dissous et en fonction de la solubilité relative des carbonates par rapport aux sulfates, thiosulfates, hydroxydes, etc., le composé de surface peut se transformer, par un mécanisme d'échange d'ions, en un carbonate de surface.

1.1.2. Principaux collecteurs

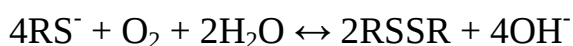
Les collecteurs actuels appartiennent à la famille des **thiols** RS et les plus répandus sont les **dithiocarbonates** et les **dithiophosphates**, plus connus respectivement sous leur dénomination de **xanthates** et d'**Aerofloats**. Les groupements alkyls sont généralement courts [C2 (éthyl) à C8 (hexyl)]. Les produits commerciaux sont généralement des sels de sodium ou de potassium. Les propriétés les plus importantes des réactifs thiols sont les suivantes :

FLOTTATION DES MINERAIS

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



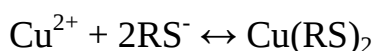
Les composés du type RSSR sont des huiles hydrophobes insolubles dans l'eau. Les potentiels standards de ces réactions dépendent du thiol et, apparemment, de la longueur de sa chaîne. Pour les xanthates et les dithiophosphates, les valeurs sont, respectivement, de l'ordre de -0,08 V et + 0,2 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), pour des chaînes en C₂ à C₅, habituellement utilisées. La réaction globale s'écrit :



- c) Les thiols sont des **acides** relativement faibles, avec des valeurs de pK_a 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 °C).

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



FLOTTATION DES MINERAIS

f) En raison de la faible longueur des chaînes hydrocarbonées des thiols utilisés couramment en industrie (C_2 à C_5), 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).

1.1.3. Adsorption des collecteurs sur les sulfures

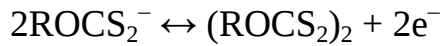
La flottation des sulfures fait appel à des collecteurs de la famille des thiols (xanthates, thiophosphates...) dont la chaîne hydrocarbonée est courte et dont les concentrations utilisées industriellement sont très faibles. [8]. Plusieurs théories cherchent à rendre compte de ces observations.

a) La théorie la plus ancienne est basée sur la stabilité des sels métal-thiol [9]. Plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus le complexe formé sur la surface est stable et plus la récupération des espèces minérales est facilitée. Autrement dit, le phénomène de flottation résulterait d'une adsorption chimique du surfactant ionique, le revêtement collecteur le moins soluble, donc le plus stable, donnant les meilleurs résultats en flottation.

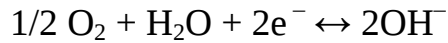
b) La théorie de l'oxydation préalable du sulfure tient compte du fait que la présence d'oxygène est nécessaire pour assurer l'adsorption des réactifs de type thiol [10]. Le mécanisme nécessiterait que la surface soit préalablement oxydée en oxysulfure, qui s'échangerait avec l'ion du collecteur pour donner un composé superficiel métal-collecteur.

c) La **théorie électrochimique** [11] est une application de la théorie de la corrosion selon laquelle pour qu'un système soit électriquement neutre, la somme des vitesses des réactions d'oxydation doit être égale à la somme des vitesses des réactions de réduction. L'application de cette théorie au système de flottation des sulfures exige que la réaction d'oxydation anodique du xanthate (ou du dithiophosphate) en dixanthogène :

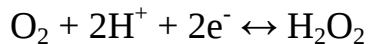
FLOTTATION DES MINERAIS



soit compensée par la réduction cathodique de l'oxygène selon :



Ou



cette dernière relation étant favorisée cinétiquement, car elle ne nécessite pas la dissociation des liaisons oxygène.

d) La théorie de l'adsorption du xanthate [13] [3] a pour avantage d'éclairer ce type de relation : ainsi, pour de la galène PbS broyée dans un broyeur en acier inox, à pH basique, on distingue, en utilisant comme collecteur de l'amylxanthate, un processus impliquant deux étapes, comme le montre l'observation des produits réactionnels par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Durant une première étape, il se forme, pour les faibles concentrations de xanthate, une couche mixte stœchiométrique 1:1 de xanthate de plomb et de dixanthogène. Cette stœchiométrie disparaît pour des concentrations croissantes. Dans une deuxième étape, il se forme du dixanthogène quand tous les ions plomb ont été consommés. On assiste donc à une disparition préjudiciable du xanthate de plomb qui, cependant, peut réapparaître pour de fortes concentrations en xanthate. Autrement dit, on observe successivement une précipitation de xanthate de plomb suivie de l'oxydation des molécules adsorbées. Pour la pyrite FeS_2 , l'adsorption du xanthate et la formation de dixanthogène est aussi liée à la concentration en collecteur: il y a formation de xanthate ferrique puis de dixanthogène à mesure que la concentration en xanthate augmente.

Indépendamment des théories plus ou moins complémentaires sur les mécanismes de l'adsorption des thiols, qui ont été exposées ci-dessus, l'action de ces derniers répond aux **règles pratiques** suivantes :

FLOTTATION DES MINERAIS

— 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 (MoS_2) et de la stibine (Sb_2S_3) ;

— les sulfures n'adsorbent pas les thiols en milieu réducteur et la flottation est impossible ;

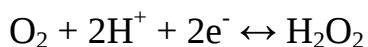
— tous les sulfures (sauf la blende) adsorbent fortement les thiols à courte chaîne en présence d'oxygène de l'air ; la flottation est possible et même facile. L'hydrophobicité de surface conférée ainsi aux sulfures par un film adsorbé, correspondant en général à moins d'une couche moléculaire, est relativement importante et tient aussi bien à l'hydrophobicité des composés adsorbés qu'à la très faible affinité de la surface des sulfures pour l'eau ;

— pour la galène et la plupart des sulfures, à l'exception de la pyrite et de la blende, l'adsorption peut résulter :

➤ soit d'une réaction du **thiol avec les composés oxydés du sulfure** de type échange d'ions, par exemple entre 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 n'est pas mise en évidence expérimentalement, celui-ci étant logiquement oxydé ;

— pour la pyrite, l'arsénopyrite, la molybdénite et la pyrrhotite, il s'agirait de l'adsorption physique (réversible) du dixanthogène RSSR .

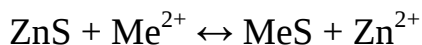
FLOTTATION DES MINERAIS

1.1.4. Activants et déprimants

Les thiols à courte chaîne (jusqu'à C5 ou C6) n'ont aucune action sur les minéraux autres que les sulfures et les métaux natifs (or, argent, platine, cuivre). Cependant, quelques autres minéraux naturellement hydrophobes peuvent accompagner les sulfures : éléments natifs tels que le graphite et le soufre ; silicates tels que le talc. La difficulté essentielle est, toutefois, d'atteindre une sélectivité entre différents sulfures de façon à obtenir des concentrés répondant aux exigences industrielles de qualité (teneur en métal de valeur, absence d'éléments pénalisants...). Cette action sélective est assurée par les activants ou les déprimants.

§ Activation des sulfures : cas de la blende

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



avec Me métal.

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

§ Dépression des sulfures

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

a) Une oxydation poussée et sélective de certains sulfures, dont la surface est transformée en un composé oxydé, est un moyen de les déprimer.

b) Étant donné que O_2 est nécessaire à la flottation des sulfures par les thiols, une maîtrise du pouvoir oxydant de la pulpe permet de moduler l'adsorption. La faible conductivité de la blende se prête mal à ce type de contrôle, car les réactions électrochimiques de surface sont difficiles, que ce soit des réactions de réduction de

FLOTTATION DES MINERAIS

l'oxygène et d'oxydation du sulfure, ou des réactions d'adsorption des thiols (avec oxydation des sulfures ou des thiols).

c) Les composés de surface métal-thiol ou RSSR peuvent être détruits à pH très acide.

d) Il est possible, dans le cas de la pyrite, de bloquer la réaction de formation de RSSR, ce qui revient à déprimer la pyrite.

e) Il est enfin possible d'utiliser le cyanure pour déprimer la blende, en se plaçant à un pH basique. Le cyanure complexe le cuivre, qui est l'activant naturel de la blende comme on vient de le voir précédemment, que ce dernier se trouve en solution dans la pulpe ou adsorbé sur la surface.

1.2. flottation des oxydes et des silicates

Ces deux familles de minéraux ayant des comportements semblables en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques de l'interface minéral/solution aqueuse, répondent donc aux mêmes types de réactifs par des mécanismes voisins.

1.2.1 Principaux collecteurs

Les surfactants utilisés en pratique industrielle pour la flottation des ces minéraux ont des propriétés assez homogènes. Ils appartiennent aux familles suivantes :

— les acides alkylcarboxyliques (acides gras), RCOOH et leurs sels (alkylcarboxylates) ;

— les alkylsulfonates..... RSO_3Na ;

— les alkylsulfates ROSO_3Na ;

— les alkylhydroxamates ;

— les amines et les sels d'amines (chlorhydrate, par exemple), avec $R > \text{C}_{10}$ et R' une chaîne méthyl :

• primaires RNH_3Cl

• secondaires $\text{RR}'\text{NH}_2\text{Cl}$

FLOTTATION DES MINERAIS

- tertiaires $R(R')_2NHCl$
- ammoniums quaternaires..... $R(R')_3NCl$
- amines oxyéthylées
- étheramines..... $CH_3(CH_2)_xO(CH_2)_3NH_2$
- les aminoacides $R-NH-CH_3-COOH$

Les amines sont cationiques, alors que les quatre premiers types sont anioniques. Les aminoacides ont la propriété d'être anioniques à pH basique et cationiques à pH acide [35]. Pour des raisons de coût, ces réactifs sont en général dérivés de produits naturels (acides gras saturés et insaturés), de résidu de l'industrie du bois (tall oil), de résidus de l'industrie du pétrole (sulfonâtes, sulfates), etc. Les produits le plus couramment utilisés ont des chaînes voisines de C_{12} (pour les produits venant de l'huile de coprah), C_{18} (pour les dérivés de l'acide oléique) et C_{16} à C_{18} (pour les dérivés du suif).

1.2.2 Adsorption des collecteurs sur les surfaces des oxydes et des silicates

Dans le cas de la flottation, on fait appel à des surfactants ioniques ayant une forte affinité pour les surfaces, de sorte qu'il existe une liaison forte adsorbat-adsorbant.

Celle-ci est d'origine électrostatique [5].

L'adsorption conduit à la formation d'une monocouche de collecteur sur la surface minérale pour les fortes valeurs de sous-saturation, c'est-à-dire pour des concentrations très inférieures à la concentration de saturation ou concentration micellaire critique (CMC), à partir de laquelle se forment des agrégats d'ions par association entre les chaînes hydrocarbonées.

les surfaces des oxydes et des silicates adsorbent des surfactants dont la charge de la partie polaire est opposée à celle de la surface. Pour de très faibles concentrations, les ions du surfactant se comportent comme des contre-ions dont l'adsorption est réglée par **interaction électrostatique adsorbat-adsorbant**. Ensuite, au fur et à mesure du remplissage des sites homogènes, les interactions entre chaînes créent

FLOTTATION DES MINERAIS

une condensation bidimensionnelle dont le terme définitif est la formation d'une première couche. À partir de cette première couche, la croissance devient tridimensionnelle, et comme la tête polaire du surfactant est tournée vers la phase liquide, on confère théoriquement une hydrophilie au système (bien que l'excédent de collecteur aille préférentiellement se fixer à l'interface solution-air). Il faut donc veiller à ce que la concentration du collecteur reste suffisamment basse pour assurer de bonnes conditions de flottation.

1.2.3. Déprimants et activants

L'adsorption des collecteurs implique une attraction électrostatique de l'ion du collecteur par la surface de l'oxyde ou du silicate, le **pH** ou des **ions multivalents** sont en mesure d'activer ou de déprimer le minéral. À ces actions, il faut ajouter l'action de **réactifs complexants** sur les surfaces ou agissant par dissolution de la surface.

a/ Cations multivalents

Les cations multivalents abaissent l'électronégativité des surfaces des oxydes et des silicates pour des pH où ces surfaces sont négatives. Comme les cations tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{3+} sont toujours présents dans l'eau utilisée en flottation, ils viennent modifier les propriétés superficielles à des pH nettement inférieurs au pH de précipitation des hydroxydes, par simple adsorption électrostatique. Pour des pH légèrement inférieurs, ils donnent des complexes hydroxo tels que CaOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, qui réagissent avec les surfaces négatives des minéraux conduisant à un accroissement de leur charge de surface.

b/ Colloïdes organiques hydrophiles

Ces réactifs complexants ont pour effet de déprimer les oxydes et les silicates. Ils appartiennent aux familles suivantes :

— **les amidons** (issus de végétaux tels que le blé, le maïs, le tapioca, la pomme de terre, etc.) qui sont constitués de 15 à 25 % d'amylose et de 75 à 85 %

FLOTTATION DES MINERAIS

d'amylopectine. L'amylose est composée de longs enchaînements de glucose avec peu de ramifications, alors que l'amylopectine présente beaucoup de ramifications. Le degré de polymérisation varie de 200 à 6000 pour l'amylose et de 103 à 109 pour l'amylopectine. Les dextrines sont des amidons dégradés par pyrogénéation et présentent des enchaînements moins longs ;

— **les tannins**, avec des dérivés complexes des acides tanniques, tels que le sulfonâtes de lignine, et avec le quebracho extrait du schinopsis (arbre provenant d'Argentine et du Paraguay), dont le degré de polymérisation est inférieur à 200 et dont la nature fortement hydrophile des groupes polyphénols paraît évidente ;

— **la carboxyméthylcellulose** dont le degré de polymérisation est de l'ordre de 500 à 1 000 ;

— les macromolécules de synthèse à masses moléculaires allant de 50000 à 100000, de type **polyacrylamides** et **polyacrylates**.

1.3. Flottation des sels solubles

La plupart des minéraux industriels, encore appelés minéraux utiles par opposition aux minéraux métalliques, sont des sels, bien que quelques-uns soient des silicates ou des oxydes. On distingue la flottation des minéraux peu solubles de celle des minéraux solubles.

1.3.1 Minéraux peu solubles

Ces minéraux sont des sels de métaux multivalents et, en grande majorité, divalents. Ils appartiennent aux familles des **carbonates**, **sulfates**, **fluorures**, **tungstates**, **vanadates**, **chromites**, **phosphates**.

§ Solubilité des sels

La solubilité est une propriété importante car, elle détermine la composition de la phase aqueuse et la charge caractéristique de l'interface minéral/solution. Quand un sel est en contact avec l'eau, les espèces constitutives passent en solution jusqu'à ce

FLOTTATION DES MINERAIS

que les potentiels chimiques des espèces communes dans le solide et la solution s'équilibrent.

1.3.1. a. Principaux collecteurs

Les collecteurs des minéraux de type sels sont les mêmes que ceux des oxydes et des silicates:

— les réactifs cationiques qui s'adsorbent sur les surfaces électronégatives, mais ne permettent pas d'envisager une flottation sélective. Le mode d'**adsorption** est **électrostatique** avec croissance bidimensionnelle du revêtement collecteur ;

— les réactifs anioniques qui s'adsorbent aussi sur les sels, bien que leur tête polaire soit de même signe que la surface.

1.3.1.b. Adsorption des collecteurs sur les minéraux de type sels

La flottation des sels faiblement solubles tels que l'apatite, la calcite, la magnésite, la barytine et la fluorine, est contrôlée à la fois par des critères de solubilité et de réactions chimiques entre le collecteur anionique (acides gras, sulfates, sulfonâtes) et le cation métallique. Les modèles thermodynamiques impliquent des phases tridimensionnelles infinies, car les mesures d'adsorption du collecteur montrent que l'on peut largement dépasser la capacité de la surface pour fixer une seule monocouche.

Dans le cas de la fluorine CaF_2 , la dissolution du minéral provoque la mise en solution d'ions fluor et calcium. Si l'on utilise un surfactant ionique, l'ion F^- peut entrer en concurrence pour s'adsorber sur les sites positifs de la surface minérale et les ions Ca^{2+} peuvent précipiter le surfactant pour donner un savon d'acide gras. Toutefois, les impuretés et les conditions de pH entraînent de grandes variations dans les valeurs du produit de solubilité du complexe surfactant-calcium [14] [15] et, de ce fait, il est difficile de déterminer les mécanismes d'adsorption pour de faibles concentrations. La charge de surface de la fluorine paraît être le facteur contrôlant l'adsorption. Certains auteurs trouvent une valeur de -35 mV [16], tandis

FLOTTATION DES MINERAIS

que d'autres donnent une valeur de -15 mV [14]. En utilisant de l'oléate de sodium comme surfactant, le champ électrique de surface fortement négatif dans le premier cas (-35 mV) s'oppose à la chimisorption. Les cations Na^+ et Ca^{2+} peuvent être adsorbés comme contre-ions. Dans le deuxième cas (-15 mV), l'adsorption du collecteur devient difficile et les ions Na^+ sont peu adsorbés.

Dans le cas de la calcite CaCO_3 , des phénomènes d'adsorption semblables sont interprétés par certains auteurs [17] comme la chimisorption d'un sel résultant de l'interaction de l'adsorbant anionique et des ions calcium de la surface pour former une première couche. Sur celle-ci, il y aurait formation d'une deuxième couche physisorbée, dont la cohésion est assurée par liaisons entre chaînes hydrocarbonées.

Les minéraux de type sels peuvent aussi adsorber des amines. L'adsorption de ces collecteurs sur la calcite, l'apatite, la barytine, a été considérée d'abord comme le résultat d'un échange d'ion avec formation d'un sel insoluble composé de l'anion minéral et du collecteur cationique [20]

1.3.1.c. Déprimants et activants

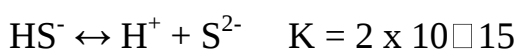
Les phénomènes d'activation et de dépression ont été étudiés empiriquement. L'activation a lieu généralement sur des sels de métaux lourds (Pb, Cu, Zn) tandis que la dépression se produit sur des sels constitutifs des gangues tels que les carbonates.

❖ Activation par les sulfures (sulfodisation)

Les réactions sont du type :



où Me est un métal lourd (Pb, Cu, Zn...). L'activation par le sulfure de sodium Na_2S ou l'hydrogénosulfure de sodium NaHS , dépend étroitement de l'ionisation de l'hydrogène sulfuré suivant les équations :



FLOTTATION DES MINERAIS

Le pH contrôle donc la dissociation. On admet que, dans les conditions industrielles, l'ionisation est complète car le pH est basique. La réaction est semblable à celle de l'activation de la blende et conduit à la formation d'un sulfure sur un carbonate ou un sulfate, en prenant la précaution d'utiliser des quantités pas trop élevées de Na_2S , pour éviter d'empêcher la fixation du xanthate [36]. Cette action est certainement due à une compétition entre les ions S^{2-} et HS^- et les thiols [1].

À température ambiante, seule la cérusite (PbCO_3) est aisément activée puis flottée à l'amyloxanthate. Les carbonates de zinc (smithsonite), de cuivre (malachite) nécessitent un conditionnement à une température de l'ordre de 80 °C et flottent mal aux xanthates. Par contre, après sulfuration, la malachite est flottée aux acides gras et la smithsonite aux amines. Dans tous les cas, la flottation est sensible aux très fines particules et nécessite un déschlammage vigoureux éliminant les fines inférieures à 10-15 μm .

❖ Activation par les métaux lourds

On sait depuis longtemps que les sulfates et nitrates de métaux lourds activent la calcite, vraisemblablement par adsorption du cation du métal lourd sur les sites négatifs de la calcite si l'on emploie des acides gras comme collecteur dont la chaîne contient plus de sept atomes de carbone [8]. De même, les sels d'aluminium employés à faible concentration sont des activants des carbonates.

❖ Dépression par les macromolécules

Les colloïdes hydrophiles s'adsorbent sur la surface des sels de calcium étant donné la forte affinité que les parties polaires de ces molécules ont pour les ions calcium de la surface du solide, ce qui assure une liaison entre la macromolécule (tannins, quebracho, ligno-sulfonâtes) et la surface du minéral. Les macromolécules forment un barrage à l'action du collecteur.

❖ Dépression par le silicate de sodium (verre liquide)

FLOTTATION DES MINERAIS

Le silicate de sodium, de formule générale Na_2SiO_3 , se présente en fait sous forme d'une famille de réactifs pour lesquels on peut faire varier la composition molaire. En solution aqueuse, on obtient des agrégats colloïdaux de polysilicates, dont le degré de polymérisation est fonction d'un assez grand nombre de paramètres : pH, présence de divers cations pouvant réagir avec les ions silicates, composition molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

L'action du silicate de sodium sur des minéraux de type sels n'est pas bien élucidée à l'heure actuelle. On sait seulement qu'il s'adsorbe sur certains minéraux de manière plus intense que sur d'autres (par exemple sur la calcite beaucoup plus que sur la fluorine). Il a également pour fonction, en raison de son caractère d'ion déterminant le potentiel sur les silicates, de conférer une charge négative très élevée à ces minéraux et donc d'empêcher l'adsorption physique de surfactants anioniques.

1.3.2 Minéraux solubles

Les minéraux très solubles (chlorures) tendent rapidement à donner des solutions saturées dans lesquelles la force ionique est très élevée.

La séparation par flottation de la **sylvinite (KCl)** et de la **halite (NaCl)**, aux propriétés très voisines, est cependant réalisée industriellement. Les surfactants de la sylvinite les plus employés sont les amines avec des longueurs de chaînes hydrocarbonées en C_8 à C_{18} . En solution saturée, il est probable que l'adsorption sélective des amines à la surface de la sylvinite soit rendue possible en raison de la dimension très voisine de la partie polaire du surfactant et des ions K^+ . Avec une concentration de l'ordre de 5×10^{-4} mol/l en cétylamine ou en tétradécylamine, on obtient une flottation pratiquement complète de la sylvinite et pratiquement nulle de la halite. Des amines éthoxylées, dont la propriété essentielle est la forte solubilité, ont donné de bons résultats avec des longueurs de chaîne $> \text{C}_{16}$. On peut à l'inverse flotter la halite par des acides gras employés conjointement avec des métaux lourds.

1.4. Flottation ionique et flottation de précipité

FLOTTATION DES MINERAIS

La flottation ionique et la flottation de précipité se rattachent aux techniques de séparation par adsorption sur bulles [39] [40] [41], qui utilisent les différences des activités de surface des espèces présentes en solution. Ces espèces peuvent être ioniques, moléculaires, colloïdales, cristallines..., mais, dans tous les cas, elles doivent être tensioactives à l'interface liquide-gaz, et donc pouvoir s'adsorber sélectivement à la surface des bulles qui traversent la solution. Cela permet leur séparation et leur concentration dans un faible volume de liquide résultant des mousses après leur abattage.

Quand une espèce n'est pas tensioactive, on peut lui conférer ces propriétés en ajoutant dans la solution un ion tensioactif : soit pour la complexer, si elle est soluble, sous forme d'un composé qui peut être un complexe soluble ou un précipité, soit pour s'adsorber à sa surface quand il s'agit d'une espèce solide. On obtient alors, dans tous les cas, un composé hydrophobe capable de s'adsorber à l'interface liquide-gaz pour être ainsi séparé par flottation.

La base fondamentale qui régit les méthodes de séparation par adsorption sur bulles est l'équation de Gibbs.

Le domaine d'application des techniques de flottation ionique et de flottation de précipité se situe généralement dans des concentrations allant de l'ordre de 1 ppm à quelques centaines de ppm. Cela revient à dire qu'elles sont susceptibles de concurrencer les techniques d'extraction par résines dont le champ d'application, en termes de teneurs, se situe dans le domaine des concentrations inférieures à 500 ppm, dans la plupart des cas. Toutefois, elles peuvent aussi jouer un rôle complémentaire aux techniques de séparation existantes (extraction liquide-liquide, résines, précipitation...). Leur développement est étroitement lié aux normes de pollution exigées pour la protection de l'environnement, à la valorisation des minerais pauvres, dont l'exploitation n'est rentabilisée que par une lixiviation en tas ou in situ et à la nécessité de fournir à la métallurgie extractive des solutions limpides ou très pures.

FLOTTATION DES MINERAIS

1.4.1. Définitions

Les premières définitions de ces techniques ont été données par Sebba pour la flottation ionique [42] [43] et par Baarson et Ray pour la flottation de précipité [44]. Ensuite, Mahne et Pinfeld [45] ont introduit une deuxième variante de la flottation de précipité, dite de deuxième espèce. Enfin Jdid [46] a revu ces définitions en fonction des propriétés des composés lors de la flottation. La figure 13 donne les schémas de principe de ces deux techniques.

1.4.2. Flottation ionique

On introduit dans la solution un ion tensioactif (collecteur) pour former avec l'ion à flotter un complexe soluble ou sous forme de précipité. Ensuite, en faisant passer à travers la solution un flux de bulles de gaz ascendantes (air, azote...), le composé « ion à flotter-collecteur », qui est hydrophobe, s'adsorbe sur les bulles et remonte à la surface où il est recueilli dans les mousses sous forme solide [42] [47].

1.4.3. Flottation de précipité

L'ion à séparer est d'abord précipité par un agent de précipitation inorganique ou organique non tensioactif. Le précipité obtenu est hydrophile et la flottation se fait alors en ajoutant dans la solution un collecteur. Celui-ci va s'adsorber à la surface du précipité pour le rendre hydrophobe et l'ensemble « précipité-collecteur » se fixe à la surface des bulles ascendantes qui traversent la solution pour être entraînées dans les mousses.

1.5. Références bibliographiques

- [1] BLAZY (P.). – La valorisation des Minerais. Presses Universitaires de France 1970, 416.
- [2] CASES (J.M.), CANET (D.), DOERLER (N.) et POIRIER (J.E.). – Adsorption at the gas-solid and solid-liquid interface. ROUQUEROL (J.), SING (K.S.W.), Elsevier Publishers Amsterdam 1982 p. 21.
- [3] CASES (J.M.) et VILLIERAS (F.). – Thermodynamic Model of Ionic and Non ionic Surfactant Adsorption. Abstraction on heterogenous Surfaces. American Chemical Society 1992 pp. 1251-1264.
- [4] LEVITZ (P.), VAN DAMME (H.) et KRAVIS (D.). – Solid-Liquid interaction in porous media. Cases J.M. Technip Publisher Paris 1985 p. 473.

FLOTTATION DES MINERAIS

- [5] CASES (J.M.), DOERLER (N.) et FRANÇOIS (M.). – Influence of different types of fine grinding on structural and superficial properties of minerals. XVth Int. Miner. Proc. Cong. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam FORSBERG (E.) Cannes 2-9 juin 1985 pp. 1477-1487.
- [6] FUERSTENAU (D.W.) et RAGHAVAN (S.). –Some aspects of the Thermodynamics in Flotation. Fuerstenau M.C. AIME Publisher New York 1976 p. 21.
- [7] CASES (J.M.), LEVITZ (P.), POIRIER (J.E.) et VAN DAMME (H.). – Adsorption of ionic and non ionic surfactants on mineral solids from aqueous solutions. In : Advances in Mineral Processing. Somasundaran P. SME Publisher Littleton 1986 pp. 171-188.
- [8] GAUDIN (A.M.). – Flotation. Mc Graw-Hill New York 1957 Chapter 9. [9] KAKOVSKY (I.A.). – Physicochemical Properties of some Flotation Reagents and their Salts with ions of heavy non-ferrous Metals. vol. IV Proc. 11nd Int. Cong. Surf. Act. London, 1957 pp. 225-237.
- [9] KAKOVSKY (I.A.). – Physicochemical Properties of some Flotation Reagents and their Salts with ions of heavy non-ferrous Metals. vol. IV Proc. 11nd Int. Cong. Surf. Act. London, 1957 pp. 225-237.
- [10] PLAKSIN (I.N.). – Study of superficial layers of flotation reagents on minerals and the influence of the structure of minerals on their interaction with reagents. Int. Min. Proc. Congress London IMM 1960 pp. 253-268.
- [11] WOODS (R.). – Electrochemistry of Sulfide Flotation. FUERSTENAU (M.C.) AIME Publisher New York 1976 p. 298.
- [12] HARRIS (P.J.) et FINKELSTEIN (N.P.). – Interactions between Sulphide Minerals and Xanthates. The Formation of monothiocarbonate at Galena and Pyrite Surfaces. Int. J. Min. Proc. 2 1975 pp. 77-100.
- [13] CASES (J.M.), DE DONATO (Ph.), KONGOLO (M.) et MICHOT (L.). – An infrared Investigation of Amylxantate adsorption on pyrite after wet grinding at natural and acid pH. Coll. and Surf. (36) 1989 pp. 323-328.
- [14] RAO (K.H.), CASES (J.M.) et FORSSBERG (K.S.E.). – Mecanism of oleate interaction on salt type Minerals. Part IV. Adsorption, electrokinetic and diffuse reluctance FT-IR studies of natural fluorite in the presence of sodium oleate. J. Colloid Interface Sci. 145 1991 p. 314.
- [15] JACQUIER (Ph.). – Études physicochimiques d'un système phosphate-solutions aqueuses : application à la flottation d'un minéral de phosphate sédimentaire à gangue carbonatée. Thèse de Docteur Ingénieur INPL Nancy 1982.
- [16] SIVAMOHAN (R.). – The problem of recovering very fine particles in mineral processing. A review. Int. J. Min. Proc. 28 (3/4) 1990 p. 247.
- [17] HANNA (H.S.). – Adsorption of Anionic Surfactants on Precipitated CaCO₃ and calcite. 4th Arab. Chem. Conference National Research Center Cairo, 1975 14 p.
- [18] FUERSTENAU (M.C.) et MILLER (J.D.). – The Role of the Hydrocarbon Chain in Anionic Flotation of Calcite. Trans AIME vol. 238 no 2 1967 pp. 153-160.
- [19] SOMASUNDARAN (P.) et AGAR (G.E.). – Further Streaming Potential Studies on Apatite in Inorganic Electrolytes. Trans SME/AIME vol. 252 1972 pp. 348-352.
- [20] TAGGART. – Handbook of mineral dressing. New York Mc Graw-Hill 1954, 12 pp. 42-46.
- [21] KLASSEN (V.J.) et MOKROUSEV (V.A.). – An introduction to the Theory of Flotation. London Butterworths 1973.
- [22] CASES (J.M.), GOIJON (G.) et SMANI (S.). –Adsorption of N. Alkylamine Chlorides on

FLOTTATION DES MINERAIS

Heterogenous Surfaces. Advances in Interfacial Phenomena of Particulate Solution/Gas Systems, Application to Flotation Research.

SOMASUNDARAN (P.) and GRIEVES (R.B.) AICHE Symposium Series vol. 71 no 150 1975 pp. 100-109.

[23] SCHUBERT (H.) et SCHNEIDER (W.). – Über die wirkungsweise unpolarer und nichtionogener polar – unpolarer zusatzstoffe bei den flotation. Proc. IX IMPC Prag 1970 vol. 1 pp. 189-196.

[24] KRAUSE (J.M.). – Alkenylbernsteinsäurehalbester- Flotationssammler für apatit. In : Tagungsband Kolloquium 8 : Sortieren von Abfällen und mineralischer Rohstoffe. XL VI. Berg-und Hüttenmännischer Tag, 14-17 juin 1995 Freiberg.

[25] RAO (K.H.) et FORSBERG (K.S.E.). – Solution chemistry of mixed cationic/anionic collectors and flotation separation of feldspar from quartz. Proc. XVIII IMPC Sydney 1993, vol. 4

pp. 837-844.

[26] CHENG (Z.), LU (W.), TANG (J.) et SUN (B.). – Study on the separation of silicate minerals from quartz with feldspar. Proc. XIX IPMC San Francisco 1995 vol. 3 pp. 263-266.

[27] HELBIG (C.) et BALDAUF (H.). – Studies on efficiency and adsorption mechanism of mixtures of anionic and cationic reagents in flotation. Proceedings of the XX IMPC Aachen 21-26 sept. 1997 vol. 3 pp. 331-342.

[28] BRADSHAW (D.J.) et O'CONNOR (C.T.). – The flotation of pyrite using mixtures of dithiocarbamates and other collectors. Miner. Engng. 7, 5-6 1994 pp. 681-690.

[29] WAKAMATSU (T.) et NUMATA (Y.). – Fundamental study on the flotation of minerals using two kinds of collectors. SUMASUNDARAN (P.) Fine particle processing 1979 pp. 787-801.

[30] YOON (R.H.) et BASILIO (C.I.). – Adsorption of thiol collectors on sulphide minerals and precious metals – a new perspective. Proceedings of the XVIII IMPC Sydney 1993 pp. 611-617.

[31] DOERLER (N.). – Influence du broyage sur les propriétés massiques et superficielles du quartz et de la biotite : conséquences sur l'adsorption des tensioactifs ioniques. Thèse Doctorat ès Sciences INPL (Nancy) 1981.

[32] YVON (J.), CASES (J.M.), DE DONATO (Ph.), KONGOLO (M.) et MICHOT (L.). – Conséquences superficielles et structurales de la fragmentation mécanique. Les techniques III-IV/

96 Rev. Soc. Ind. Minérale Supplément à nov. 1996 pp. 18-26.

[33] CASES (J.M.), KONGOLO (M.), DE DONATO (Ph.), MICHOT (L.) et BURNEAU (A.). – Influence de différents types de broyage fin sur les propriétés superficielles des minéraux. Conséquence sur la collection et la flottabilité de la galène. Rev. Ind. Min. Les Techniques, Août-Sept. 1989 pp. 3-11.

[34] MARABINI (A.M.). – New Reagents in sulphide mineral flotation. Int. J. Mineral Processing 1991 33 p. 291.

[35] BLAZY (P.), HOUOT (R.), JOUSSEMET (R.) et TRACEZ (J.). – Procédé d'enrichissement par flottation de minerais à gangue carbonatée et/ou silicate par des réactifs amphotères. French Pat 81/00052 (1/5/1981) Extension aux USA-URSS-JAPON-BRESIL.

FLOTTATION DES MINERAIS

- [36] FUERSTENAU (D.W.), SOTILLO (F.) et VALDIESO (A.). – Sulfidization and Flotation Behavior of Anglesite, Cerusite and Galena. Proc. XVth Int. Min. Proc. Cong. Cannes 1985, pp. 74-86.
- [37] LEKKI (J.) et LASKOWSKI (J.). – A new concept of frothing in flotation systems and general classification of flotation frothers. Proc. 11th Int. Min. Proc. Cong. Cagliari 1975 p. 427.
- [38] RIGGS (W.F.). – Frothers : an operator's guide. Chemical Reagents in the Mineral Industry MALHOTRA (D.) et RIGGS (W.F.) SME Inc. Littleton 113 1986.
- [39] KARGER (B.L.), GRIEVES (R.B.), LEMLICH (R.), RUBIN (A.J.) et SEBBA (F.). – Nomenclature recommendations for adsorptive bubble separation methods. Sep. Sci. vol. 2 1967 pp. 401-404.
- [40] LEMLICH (R.). – Adsorptive bubble separation methods. Ind. & Eng. Chem. vol. 60 no 10, 1968 p. 16.
- [41] LEMLICH (R.). – Adsorptive bubble separation techniques. Academic Press Inc. 1972.
- [42] SEBBA (F.). – Concentration by ion flotation. Nature vol. 184 1959 p. 1062.
- [43] SEBBA (F.). – Ion flotation. American Elsevier New York 1962.
- [44] BAARSON (R.E.) et RAY (C.L.). – Precipitate flotation, a new metal extraction and concentration technique. Met. Soc. Conf. (Proc.), vol. 24, 1963, p. 656.
- [45] MAHNE (E.J.) et PINFOLD (T.A.). – Selective precipitate flotation. Chem. & Ind. july 23 1966 pp. 1299-1300.
- [46] JDID (E.A.). – Flottation ionique en milieux acides concentrés. Nouveaux procédés de récupération de l'uranium et d'élimination du cadmium contenu dans l'acide phosphorique industriel. Thèse de Doctorat ès Sciences INPL Nancy 1985.
- [47] PINFOLD (T.A.). – Adsorptive bubble separation techniques. In R. LEMLICH, Academic Press Inc. New York 1972.
- [48] RABRENOVIC (R.). – Ion flotation of uranium from diluted solutions. Rudy vol. 18 1970 p. 139.
- [49] JUDE (E.). – Recovery of uranium compounds in mine water by ion flotation. Rev. Minelor. vol. 22 no 2 1971 p. 107.
- [50] SHAKIR (K.). – Studies on the low gas flowrate separation of uranium (VI) from sulfate media. Sep. Sci. vol. 8 no 3 1973 p. 345.
- [51] BESSIERE (J.), BRUANT (M.), JDID (E.A.) et BLAZY (P.). – Flottation ionique du cadmium et de l'arsenic par un dithiophosphate dans les solutions concentrées en acide phosphorique. Int. J. Min. Processing 16 1986 pp. 63-74.
- [52] TAKAHASHI (T.), MATSUOKA (I.) et SHIMOIZAKA (A.). – Study on the removal of cadmium ion from mine water by flotation method utilizing xanthate as selective precipitant. Technology Reports Tohoku Univ. vol. 36 no 2 1971 pp. 203-212.
- [53] ZUNDEL (J.P.). – Adsorption et précipitation du Na-paraocetylbenzènesulfonate de sodium sur une kaolinite, une chlorite et une illite. Thèse Univ. de Haute-Alsace 1982.
- [54] CLARKE (A.N.) et WILSON (D.J.). – Foam flotation. Theory and applications. Marcel Dekker Inc. New York 1983.
- [55] SHEIHAM (I.) et PINFOLD (T.A.). – Precipitate flotation III. Parameters of precipitate flotation of the first kind. J. Appl. Chem. vol. 18 1968 p. 217.