

## Mise en valeur des minerais de phosphate par flottation

Aissam BOUKRAA\* et Mustapha BOUHENGUEL

*Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux (LCATM),  
Université Larbi BenH'idi Oum El-Bouagui, Algérie*

\* Correspondance, courriel : [Aissam.boukraa@hotmail.fr](mailto:Aissam.boukraa@hotmail.fr)

### Résumé

La flottation est une méthode de séparation des solides qui utilise les différences de propriétés des interfaces entre les solides, une solution aqueuse et un gaz généralement l'air. Ce procédé est favorisé par l'introduction de réactifs spécifiques appelés les collecteurs.

Dans notre travail, on tient à déterminer les formes d'adsorption des collecteurs sur les surfaces minérales des carbonates (calcite et dolomite) et le quartz en utilisant la spectroscopie IR et la spectrométrie à gamme visible. Les acides gras fractions C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> jouent le rôle de collecteurs anioniques dans la flottation des carbonates alors que le triazine est utilisé comme collecteur cationique pour flotter le quartz.

Le concentré de phosphate obtenu pourra être utilisé pour la fabrication de l'acide phosphorique et de superphosphate en qualité d'engrais.

**Mots-clés :** *flottation, adsorption, carbonates, collecteurs, quartz, spectrométrieFTIR.*

### Abstract

#### Development of phosphate minerals by flotation method

Flotation is a separation method of solids which uses the differences properties of interfaces between the solid, an aqueous solution and a gas usually air. This process is facilitated by the addition of reagents called collectors. In our work, we wished to determine the shapes of the manifolds of adsorption on the surfaces of carbonates (calcite, dolomite) and quartz using IR spectroscopy and spectrometry in visible range. Fatty acids C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> fractions play the role of anionic collectors in the flotation of carbonates when triazines are used as cationic collectors in the flotation of quartz. The phosphate concentrate obtained can be used for the manufacture of phosphoric acid and superphosphate used as a fertilizer.

**Keywords :** *flotation, adsorption, carbonates, collectors, quartz, spectrometryFTIR.*

### 1. Introduction

Dans le cadre de la valorisation des minerais de phosphate dont notre pays est l'un des producteurs, on a eu recours à une méthode très efficace par rapport aux méthodes anciennes dont le rendement était bas. Cette méthode s'appelle la flottation.

La flottation utilise les différences de propriétés des interfaces entre les solides, une solution aqueuse et un gaz, généralement l'air. La séparation s'appuie sur le caractère hydrophobe créée par l'introduction de réactifs spécifiques appelés collecteurs.

Le but du présent travail est de faire des essais d'adsorption de deux acides gras sur la surface minérale de la calcite considérée comme le composé principal du minerai de phosphate.

Les acides gras utilisés sont des collecteurs anioniques qui assurent l'hydrophobicité lors de l'interaction avec le minéral en question dans des conditions bien précises de concentration, de  $P^H$  et du type de l'acide gras utilisé. Pour le triazine, on l'utilise pour flotter le quartz dans un milieu basique.

La calcite et la dolomite ainsi que le quartz rentrent dans la composition du minerai de phosphate à des teneurs bien déterminées et sa présence influe très fortement sur la qualité des concentrés de phosphate destinés à la fabrication des engrais et de l'acide phosphorique. Donc, il est nécessaire de l'éliminer par flottation. On peut définir plusieurs opérations élémentaires lors du processus de flottation :

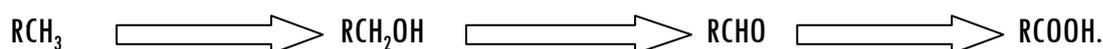
- Conditionnement des surfaces des solides par modificateurs de l'adsorption du collecteur
- Adsorption du collecteur sur la surface du solide déterminé
- Contact entre les particules solides et les bulles d'air
- Transport de l'ensemble bulle-particules vers la surface de la pulpe
- Formation et récupération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

## 2. Réactifs et méthodes

### 2-1. Réactifs

#### 2-1-1. Acides gras fractions $C_{10}$ - $C_{16}$

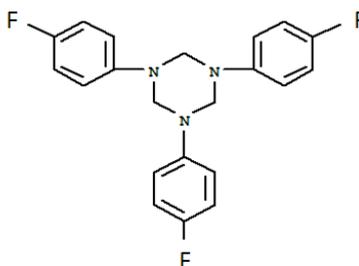
Ces acides, sans désignation exacte, sont synthétisés à partir de l'huile de paraffine par oxydation catalytique en présence de permanganate de potassium selon le schéma suivant:



Dans notre travail, ces acides jouent le rôle d'un collecteur anionique qui flotte bien les carbonates qui sont la calcite et la dolomite.

#### 2-1-2. Triazine

Ici, on utilise le 1, 3, 5-tri (4 fluorophenyl)-1, 3, 5 - triazacyclohexane ayant la structure:



Ce composé est utilisé comme collecteur cationique pour flotter le quartz.

### **2-1-3. Acide Phosphorique ( $H_3PO_4$ )**

Cet acide joue le rôle de régulateur de  $P^H$  et il est considéré comme un bon déprimant aidant à bien flotter les carbonates.

### **2-1-4. Bleu de méthylène**

C'est un complexe agent de surface utilisé dans l'étude quantitative de l'adsorption des acides gras sur les surfaces minérales des carbonates.

### **2-1-5. Méthyl orange**

C'est un complexe agent de surface utilisé dans l'étude quantitative de l'adsorption de triazine sur la surface minérale de quartz.

## **2-2. Méthodes**

### **2-2-1. Etude qualitative de l'adsorption des collecteurs sur les minéraux par spectroscopie IR**

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

L'hydrophobicité de surface nécessaire à la flottation est obtenue en raison de la grande longueur de chaîne hydrocarbonée des collecteurs utilisés dont la concentration doit rester suffisamment basse pour éviter la formation des micelles de surface [1-5].

En effet, s'il se forme une deuxième couche sur la surface solide, elle présentera vers l'extérieur la partie polaire du collecteur et donnera initialement une hydrophobie de surface au solide. Cette hydrophobie de surface pourra disparaître mais les conditions de flottation resteront mauvaises.

Au cours de la flottation anionique, la charge de surface minérale doit être positive afin d'obtenir une sélectivité entre les divers minéraux présents.

En flottation anionique, on utilise des solutions d'acide gras, qui est l'acide oléique, pour la séparation des carbonates présents dans les minerais de phosphate.

L'étude qualitative de l'adsorption de l'acide oléique sur les surfaces minérales des carbonates a nécessité la préparation d'une solution standard de concentration 1g/L. Pour cela, on prend 250 mg d'acide gras dans un bécher et on ajoute 10ml d'eau distillée à 80°C puis on ajoute 2 mL de solution de NaOH à 10 %. Après refroidissement, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au niveau 250 mL.

Pour l'étude de l'adsorption de l'acide oléique sur les surfaces des carbonates, on réalise une expérience à une concentration de 500 mg/L et dont le  $P^H$  est égale à 4.8.

Il faut signaler ici que la flottation est favorisée par le milieu acide assuré par l'ajout de l'acide phosphorique qui a le rôle d'un régulateur du milieu ainsi que son rôle de déprimant.

Les carbonates traités dans les conditions citées ci-avant avec ou sans lavage par l'eau chaude subissent une filtration puis séchage à la température ambiante suivis d'un examen spectroscopique infrarouge.

En ce qui concerne le triazine et son adsorption sur le quartz, il faut savoir que ce composé est soluble dans l'eau c'est pour cela la manipulation, ici, est plus facile que celle des acides gras. Dans ce cas, le milieu basique est garanti par le quartz lui-même [6-8].

### **3-2. Etude quantitative de l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite et la dolomite**

Cette étude repose sur la formation d'un complexe extractible par un solvant organique ; elle est basée sur le dosage spectrophotométrique d'un complexe agent de surface-bleu de méthylène. On a recours, donc, à introduire, dans une ampoule à décantier, 5 mL de solution 0.1 M de NaOH, 5 mL de bleu de méthylène (0.025 %) en ajoutant 10 mL de chloroforme. On secoue pendant 2 minutes et on laisse reposer pour extraire la solution de chloroforme. Cette extraction par portions de 10 mL de chloroforme se répète encore deux fois jusqu'à la formation d'une portion chloroformique incolore. Dans une deuxième ampoule à décantier, on introduit la prise d'essai tout en ajoutant 50 mL d'eau distillée, du sel pour extraire l'acide gras, 40 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 % et enfin 10 mL de chloroforme. On agite le contenu et on laisse reposer. On sépare, après, la couche inférieure de chloroforme dans un bécher de 100 mL en ajoutant Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour bien laver la solution de chloroforme. On doit procéder à deux extractions supplémentaires de chloroforme et les récupérer dans le bécher de 100 ml. La quantité récupérée est traitée par la phase chloroformique de la première ampoule. On secoue bien pendant 5 minutes puis on récupère la phase chloroformique dans une fiole jaugée de 25 mL contenant 2 mL d'acétone. Après l'agitation, on procède à la lecture en spectrophotomètre à la longueur d'onde 650 nm.

### **3-3. Etude quantitative de l'adsorption de triazine sur le quartz**

Cette méthode est basée sur le dosage spectrométrique d'un complexe agent de surface qui est le méthylorange. Pour cela, on introduit dans une ampoule à décantier l'échantillon à étudier puis on introduit 15 mL de solution de méthylorange avec 5 mL de chloroforme. Après avoir secoué l'ampoule régulièrement pendant 2 minutes on laisse reposer jusqu'à l'apparition d'une phase inférieure de couleur jaune qu'on récupère dans une fiole jaugée de 25 mL. On renouvelle deux fois chacune des extractions avec 10 mL de chloroforme puis on effectue les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde 580 nm.

## **3. Résultats et discussion**

### **3-1. Caractérisation des objets de recherche utilisés**

#### ***3-1-1. Caractérisation de quartz pur par spectroscopie IR (Figure 1)***

Le spectre infrarouge de quartz pur est caractérisé par une large bande intense entre 1250 et 800 cm<sup>-1</sup> et deux pics à 775 et 694 cm<sup>-1</sup> caractérisant les oscillations asymétriques  $\nu_{as}$  (OSiO), et cela est en corrélation avec les travaux de recherche de Keller.

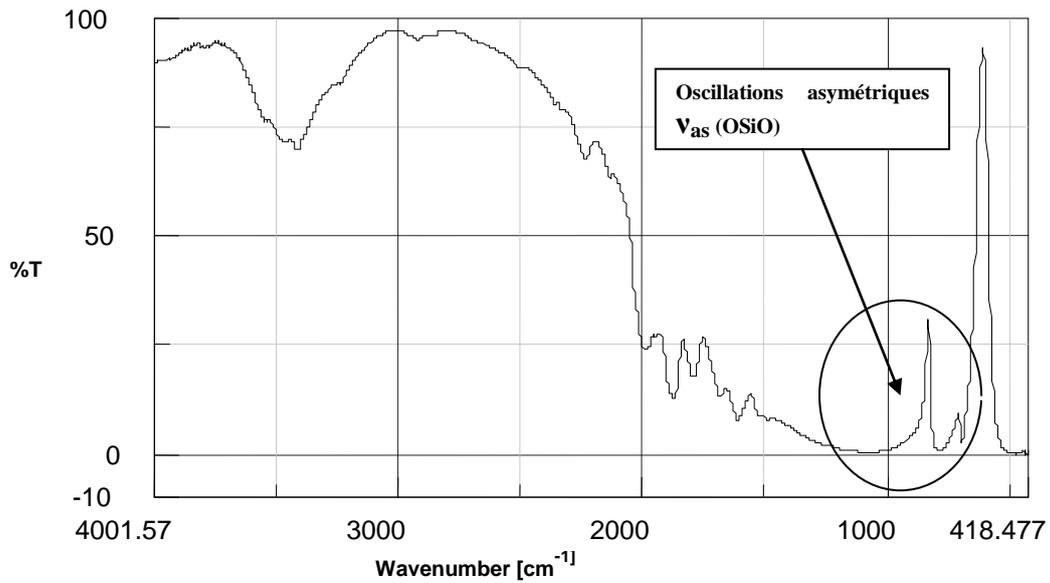


Figure 1 : Spectre FTIR de quartz pur

**3-1-2. Caractérisation de dolomite pure par spectroscopie IR (Figure 2)**

Le spectre IR de dolomite présente des pics dans l'intervalle 700-1500 cm<sup>-1</sup> caractérisant les carbonates. Un large pic à 1400 cm<sup>-1</sup> et deux autres intenses et étroits à 728 cm<sup>-1</sup> et 880 cm<sup>-1</sup> caractérisent les carbonates hexagonaux et rhomboédriques. C'est ce que coïncide avec notre spectre.

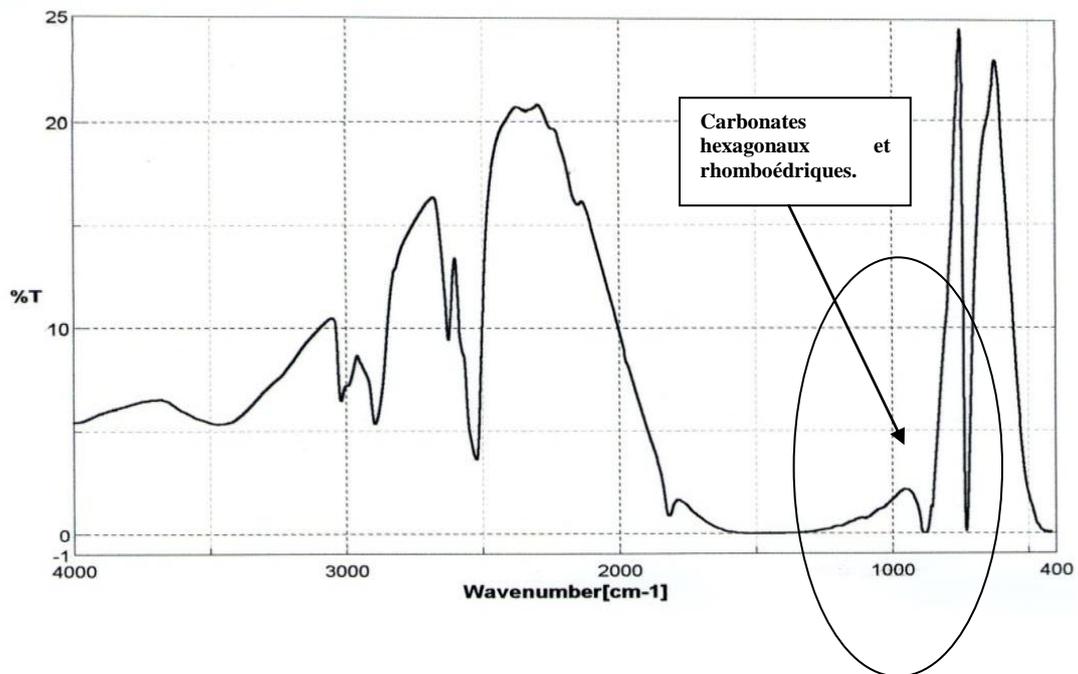


Figure 2 : Spectre FTIR de dolomite pure

### 3-1-3. Caractérisation de calcite pure par spectroscopie IR (Figure 3)

Les carbonates hexagonaux et rhomboédriques donnent une large absorption intensive dans la zone 1400-1560  $\text{cm}^{-1}$ . Dans l'intervalle 670-730  $\text{cm}^{-1}$ , les carbonates hexagonal et rhomboédrique donnent des raies d'absorption intensives et étroites.

Le doublet 871  $\text{cm}^{-1}$  et 848  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent l'aragonite ayant la composition chimique et structure cristalline analogues à celles de la calcite.

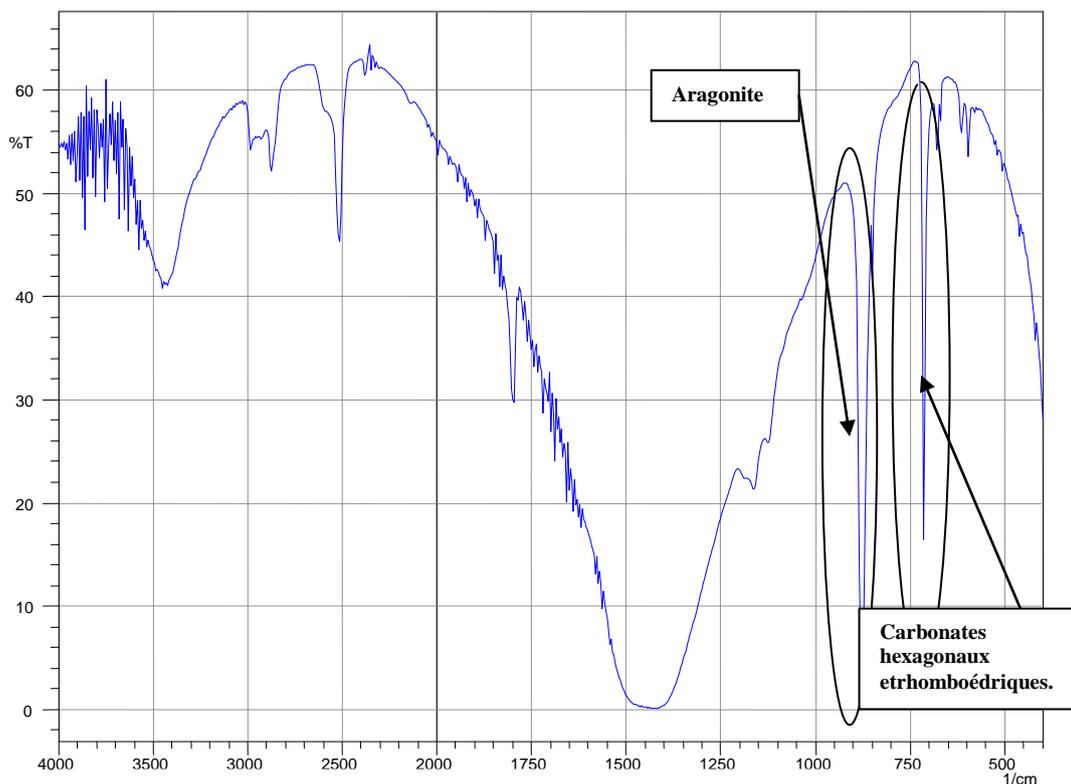


Figure 3 : Spectre FTIR de calcite pure

### 3-1-4. Caractérisation des acides gras par spectroscopie IR (Figure 4)

Les dimères acides carboxyliques montrent une absorption large et intensive due à l'élongation du lien O-H entre 2500 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ ; la bande est centrée sur 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes C-H plus faibles sont souvent superposées à la bande du lien O-H large entre 2855 et 2950  $\text{cm}^{-1}$ .

Le dimère carboxylique possède un centre de symétrie et il n'y a pas que le mode d'élongation du lien CO qui absorbe en IR. Les ponts hydrogène et la résonance affaiblissent la liaison CO, ce qui entraîne une absorption des fréquences inférieures par rapport au monomère. Le groupe CO dans les acides carboxyliques dimérisés absorbe entre 1706 et 1720  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est notre cas, où le spectre présente un pic intense à 1706  $\text{cm}^{-1}$ .

L'ion carboxylate donne naissance à deux bandes : une forte bande d'élongation asymétrique 1650 et 1550  $\text{cm}^{-1}$  et une bande symétrique plus faible vers 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

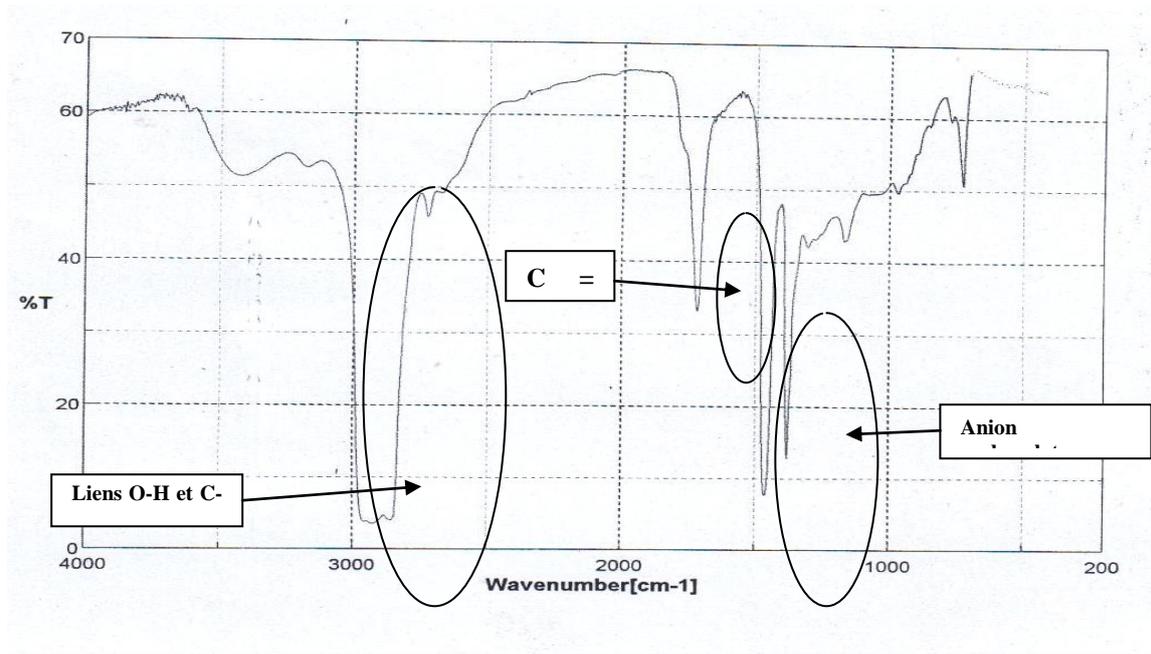


Figure 4 : Spectre FTIR des acides gras fractions C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>.

3-1-5. Caractérisation de triazine par spectroscopie IR (Figure 5)

Le spectre IR de triazine présente une bande à 2900-2850 cm<sup>-1</sup> et d'autres bandes à 1600-800 cm<sup>-1</sup> qui peuvent être attribuées respectivement aux vibrations N-CH<sub>2</sub>-N du cycle 1,3,5 triazacyclohexane et NC aromatique. Les bandes 2950, 2856,4, 3016,5, 3058,9cm<sup>-1</sup> caractérisent l'élongation des CH aliphatiques.

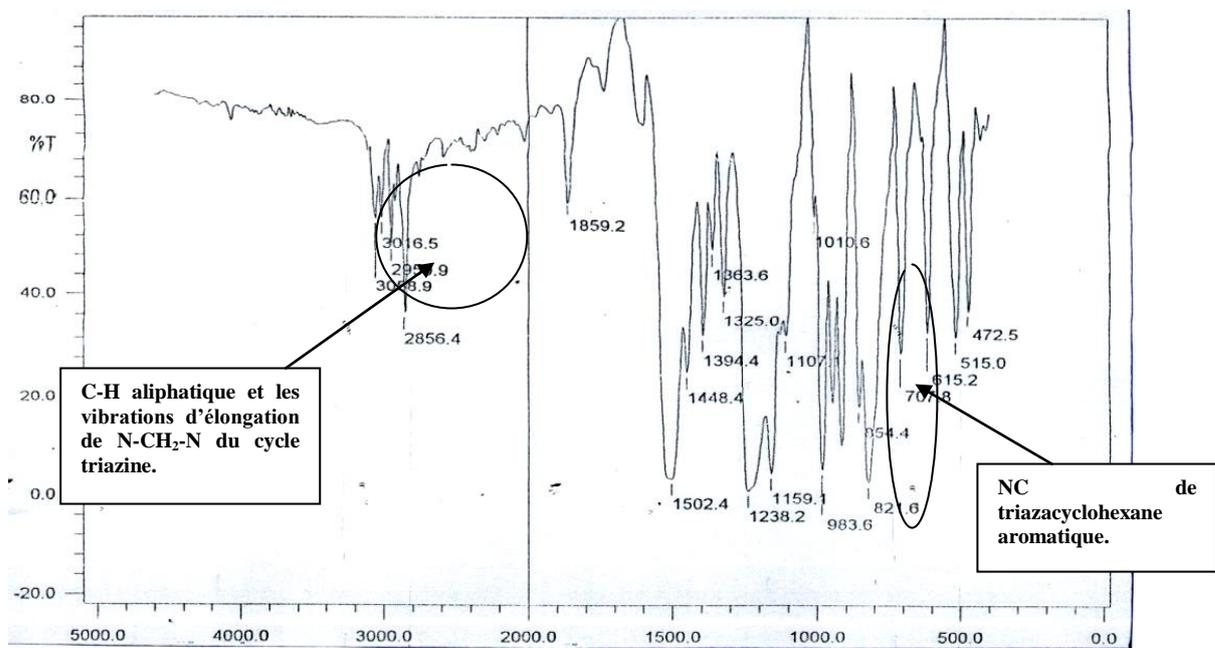
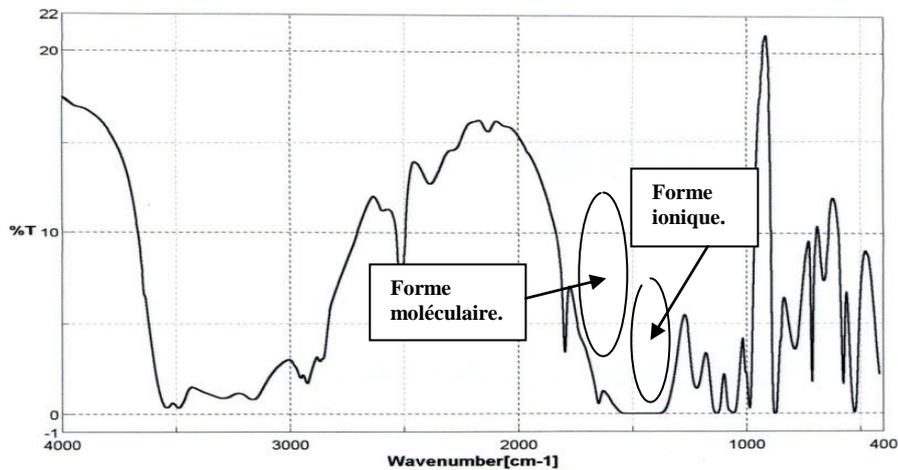


Figure 5 : Spectre FTIR de 1, 3, 5-tri(4 fluorophenyl)-1, 3, 5 - triazacyclohexane

### 3-2. Détermination qualitative de l'adsorption des acides gras fractions $C_{10}$ - $C_{16}$ sur la calcite

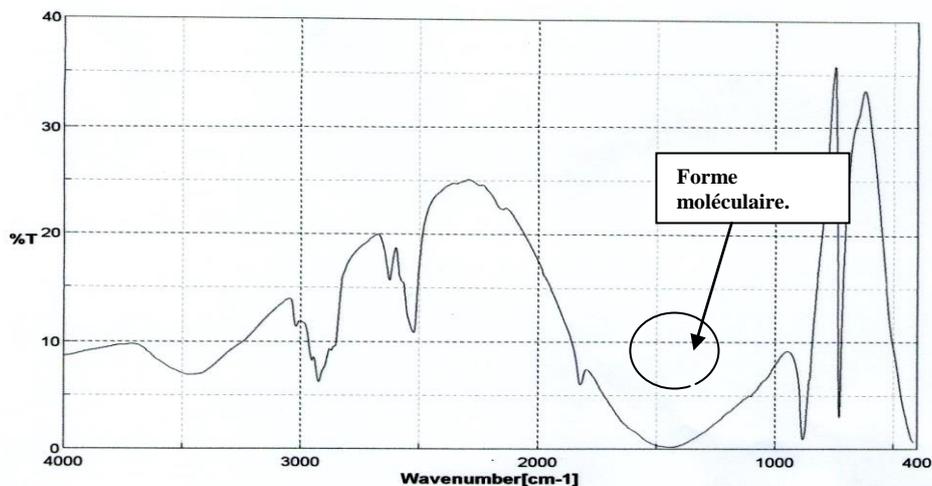
Le diagnostic par spectroscopie IR révèle la présence du groupe C=O aux alentours de  $1700\text{ cm}^{-1}$  prouvant l'existence de la forme moléculaire et une autre raie à  $1650\text{ cm}^{-1}$  prouvant l'existence de la forme ionique. Ce résultat laisse à supposer que la calcite flotte en premier lieu puis revient la flottation de dolomite [9] (**Figure 6**).



**Figure 6 :** Adsorption des acides gras fractions  $C_{10}$ - $C_{16}$  sur la calcite  $C = 500\text{ mg/L}$ ,  $P^H = 4.8$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ .

### 3-3. Détermination qualitative de l'adsorption des acides gras fractions $C_{10}$ - $C_{16}$ sur la dolomite

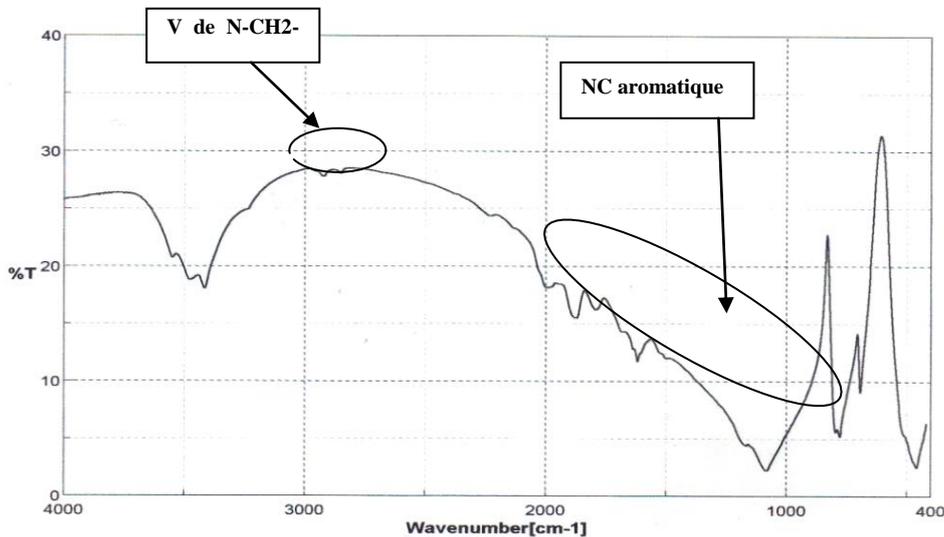
L'analyse du spectre IR de la dolomite traitée par les acides gras montre l'existence d'une raie d'absorption aux alentours de  $1660\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la bande de CO ou la forme moléculaire des acides R-COOH [10-13] (**Figure 7**).



**Figure 7 :** Adsorption des acides gras fractions  $C_{10}$ - $C_{16}$  sur la dolomite.  $C = 500\text{ mg/L}$ ,  $P^H = 4.8$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ .

### 3-4. Détermination qualitative de l'adsorption de 1-3-5-tri (4-fluorophenyl) -1-3-5-triazacyclohexane sur le quartz

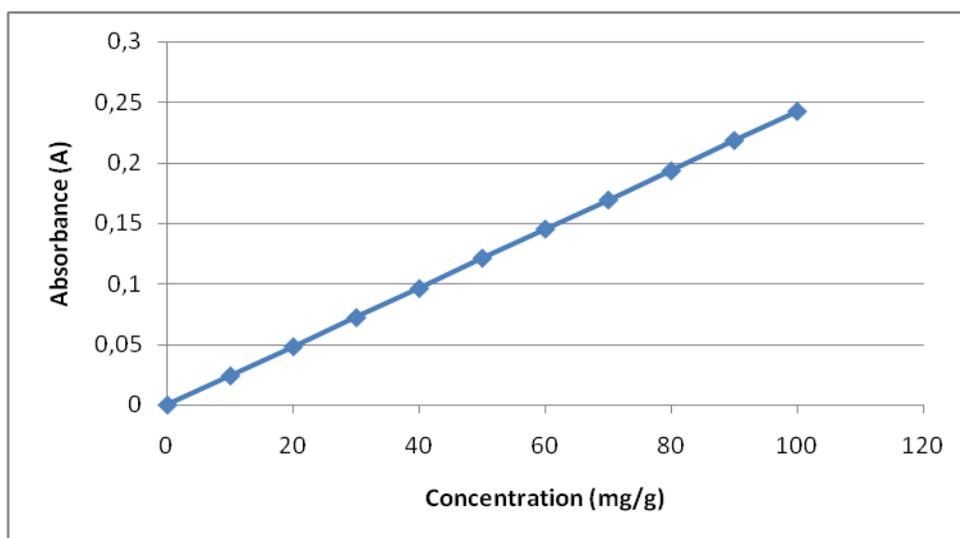
L'étude de l'adsorption sur le quartz montre un doublet d'intensité très faible à 2850-2900  $\text{cm}^{-1}$  attribués aux vibrations N-CH<sub>2</sub>-N du cycle 1-3-5 triazacyclohexane. Les raies dans la région 800-1600  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux CN aromatiques (**Figure 8**).



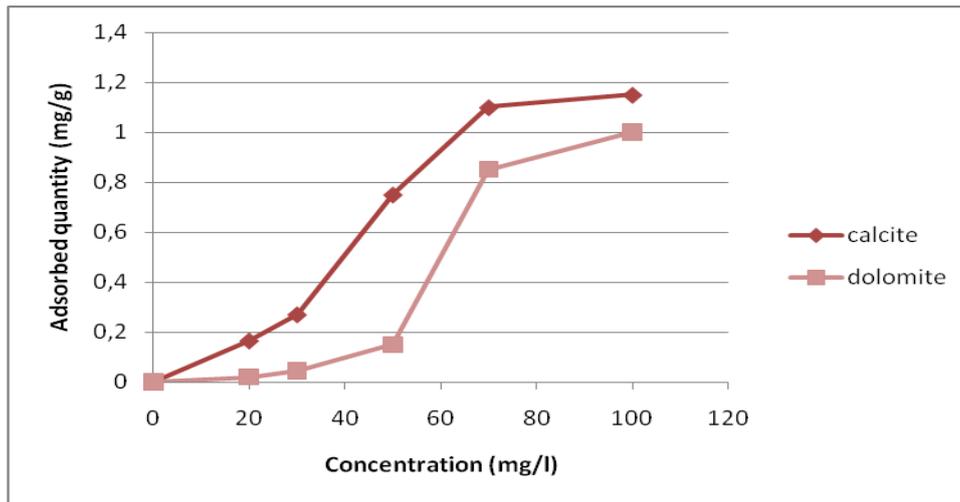
**Figure 8 :** Adsorption de triazine sur le quartz: (V: vibration du cycle triazine)  $C = 1\text{g/L}$ ,  $P^H = 8$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ .

### 3-5. Détermination quantitative de l'adsorption des acides gras sur la calcite et la dolomite

La courbe d'étalonnage nous conduit facilement à établir la courbe qui nous montre la cinétique de l'adsorption des acides gras fractions C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> sur la calcite et la dolomite (**Figures 9 et 10**).



**Figure 9 :** Courbe d'étalonnage



**Figure 10 :** Courbe d'adsorption des acides gras sur la calcite et la dolomite

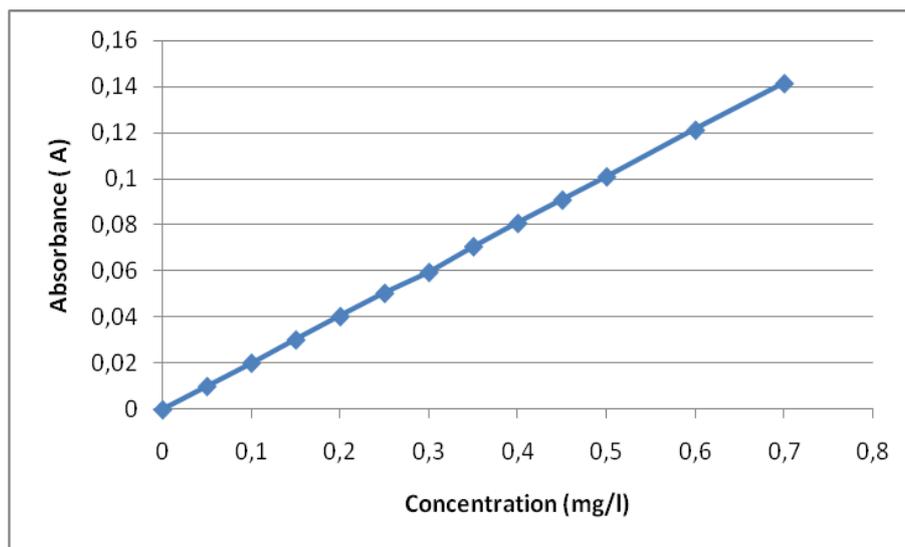
### 3-6.-Discussion de la courbe d'adsorption

En examinant les résultats obtenus, on peut confirmer que l'adsorption des acides gras sur la calcite est supérieure à celle de la dolomite et cela est grâce à la combinaison des deux formes d'adsorption : ionique et moléculaire.

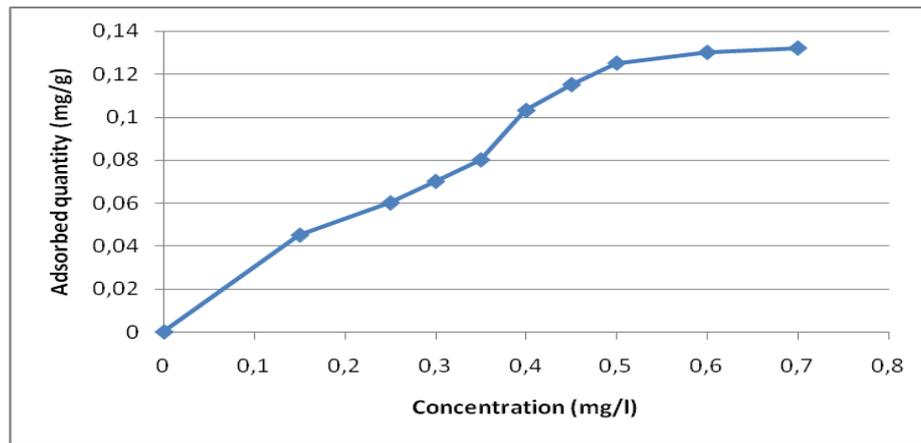
Ces résultats sont en parfaite concordance avec les résultats de l'étude qualitative par IR.

### Détermination quantitative de l'adsorption de triazine sur le quartz

La courbe d'étalonnage nous conduit facilement à établir la courbe qui nous montre la cinétique de l'adsorption des acides gras fractions  $C_{10}$ - $C_{16}$  sur la calcite et la dolomite (**Figures 11 et 12**).



**Figure 11 :** Courbe d'étalonnage



**Figure 12 :** *Courbe d'adsorption de triazine sur le quartz*

### 3-7. Discussion de la courbe d'adsorption

Les résultats indiquent que l'adsorption de triazine augmente en fonction de la concentration et peut atteindre son maximum entre 55 et 70 mg/L ce qui est en faveur de la flottation du quartz.

## 4. Conclusion

D'après les études sur l'adsorption des acides gras synthétisés à partir de l'huile de paraffine sur les surfaces minérales des carbonates ainsi que le triazine sur le quartz, on peut confirmer que ces composés doivent intervenir dans le procédé de flottation comme collecteurs, d'une part parce qu'ils flottent bien les minéraux en question et d'autre part, ils n'ont aucun impact négatif sur l'environnement. Enfin, ces collecteurs flottent bien les carbonates et le quartz dont la présence dans les minerais de phosphate à des teneurs bien déterminés influent la qualité des produits conditionnés de phosphate destinés à l'utilisation comme engrais.

## Références

- [1] - E. B ADAMOV, Evaluation technologique des ressources minérales - méthodes de recherche, Moscou, (1990.)
- [2] - N. I. OUTKIN, Non ferrous metallurgy, Moscou, (1990) p.56-126.
- [3] - R. E. SNOW, Flotation of phosphate ores containing dolomite, (U.S. 1982.)
- [4] - B. J. MOUDGIL, Flotation of Florida phosphate rocks using anionic collectors, (FIPR publication 91)
- [5] - Zellars-Williams Co, Anionic flotation of Florida phosphate, (FIPR, 1989.)
- [6] - J. R. LEHR, and S. S. HSIEH, Benefication of high carbonate phosphate ores, (U.S, 1981.)
- [7] - L. D. RATOBYLSKAYA, Valorisation de phosphates minéraux pauvres à gangue carbonate, Inter. Congr. Mineral processing.
- [8] - T. A. B. LAWENDY, et Al., Benefication of phosphate: Theory and practice, (SME Golden, Co, 1993.)
- [9] - P. SOMASUNDARAN, Adsorption starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions, C.I.S, New York, (1969) p. 557-565.

- [10] - Vijaya KUMAR, and G. BHASKAR, Adsorption of oleic acid at sullivanite/ water interface, J.C.I.S, , Elsevier science, Madras center, India, (2002.) p 275-281.
- [11] - O. S. BOGDANOV, Maximov, Théorie et technologie de flottation des minerais, (Moscou, 1990.)
- [12] - O. S. BOGDANOV, A. K. PODNEK, (Inter. Congr. Mineral processing, Sao Paolo, Brazil, 1977.)
- [13] - Ratobylskaya et L.D., Boika N.I., Quelques lois physico-chimiques en flottation sélective de glauconite selon la spectroscopie IR, centre de recherche des ressources minérales, Moscou, (1977.)