



**HAL**  
open science

# Fine particles flotation : Application to mine tailings containing rare earth bearing minerals

Anthony Geneyton

► **To cite this version:**

Anthony Geneyton. Fine particles flotation : Application to mine tailings containing rare earth bearing minerals. Geochemistry. Université de Lorraine, 2019. English. NNT: 2019LORR0100. tel-02394134

**HAL Id: tel-02394134**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02394134>**

Submitted on 7 Sep 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Flottation des particules fines :**  
**Application aux résidus miniers contenant des minéraux**  
**porteurs de terres rares**

**THÈSE**

présentée et soutenue publiquement le 06/09/2019

pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE**

Mention : « Géosciences »

par Anthony GENEYTON

Membres du jury :

|                         |   |   |
|-------------------------|---|---|
| Rapporteurs :           | Éric Pirard<br>Bernard Humbert                            | Professeur, Université de Liège (GeMMe)<br>Professeur, Université de Nantes (IMN)   |
| Examineur.trice.s :     | Valérie Bosse<br>Alain Celzard<br>A.-M. Seydoux-Guillaume | Maître de Conf., Univ. Clermont-Auvergne (LMV)<br>Professeur, Université de Lorraine (IJL)<br>Chargée de Recherche, Univ. de Lyon (LGL-TPE) |
|                         | «   | «   |
| Directeur de thèse :    | Lev Filippov  | Professeur, Université de Lorraine (GeoRessources)  |
| Co-Encadrant de thèse : | Noureddine Menad  | Docteur, BRGM   |
|                         | «   | «   |
| Membre invité :         | Jean-Marc Montel  | Professeur, Université de Lorraine (CRPG)   |



# RÉSUMÉ DE LA THÈSE

Flottation des particules fines :  
application aux résidus miniers contenant des minéraux porteurs de terres rares

La flottation des particules fines est un challenge technique que l'industrie minière doit relever pour pouvoir exploiter de manière optimale certains types de gisement dont les minerais présentent des textures particulièrement fines. Cette problématique revêt une importance particulière avec la diminution des ressources minérales considérées comme conventionnelles du point de vue de la maille de libération des minéraux d'intérêt. Il existe deux manières d'optimiser les procédés de flottation pour un minerai, la recherche des paramètres de fonctionnement optimaux des équipements de flottation existants et l'élaboration de nouveaux réactifs de flottation. Les travaux des dernières décennies ont mis en évidence qu'en raison de leurs hauts régimes hydrodynamiques favorisant le contact entre les bulles et les particules, les techniques de flottation intensive étaient beaucoup plus adaptées pour le traitement des fines que les dispositifs de flottation mécanique. Cependant, en raison du temps de résidence très court au sein de ces dispositifs de flottation, il est nécessaire que la surface des minéraux d'intérêts soit rendue particulièrement hydrophobe. En ce sens, l'amélioration des performances de flottation, pour les minerais à granularité réduite, par des techniques de flottation intensive requiert l'élaboration de réactifs de flottation plus efficaces et plus sélectifs.

L'objet d'étude qui a été choisi est un résidu fin produit à l'issue des différentes étapes nécessaires à l'extraction de l'or et du tellure à partir du minerai de la mine de Kankberg en Suède. Ce résidu à granularité fine possède une faible teneur en terres rares présentes sous la forme de monazite, un minéral de type phosphate. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit consistaient à développer un réactif permettant d'améliorer l'adsorption d'un collecteur sur la surface de la monazite pour faciliter sa récupération lors de la flottation intensive. Il ressort de ces études que les ions lanthane peuvent améliorer significativement l'adsorption des collecteurs de type carboxylate sur la surface de la monazite et donc améliorer la flottabilité de cette dernière.

Les connaissances actuelles concernant les propriétés de surface de la monazite et les mécanismes d'adsorption des collecteurs anioniques sur la surface de ce minéral sont relativement limitées. Il paraissait donc judicieux de contribuer au cours de cette thèse à l'amélioration de ces connaissances. Une étude a été menée pour évaluer l'hydroxylation de surface de la monazite qui est largement considérée dans la littérature comme influençant l'adsorption du collecteur.

La manipulation de monazite peut conduire à une exposition aux radiations en raison de la radioactivité émise par la chaîne de désintégration des actinides souvent présents en quantité significative dans le réseau cristallin de la monazite. Au cours de ce projet doctoral, la synthèse de matériaux indurés analogues à la monazite a également été étudiée dans le but de faciliter le déroulement des expérimentations qui nécessitent l'utilisation de monazite. Un protocole de synthèse de poudre de monazite suffisamment indurée pour être agitée a été développé. Des mesures de mobilité électrophorétiques ont par ailleurs montré que les propriétés de surface de ces monazites de synthèse sont identiques à celles d'une monazite naturelle à composition complexe démontrant par ailleurs que la présence de nombreuses substitutions atomiques dans le réseau cristallin de la monazite n'avait pas d'influence sur sa mobilité électrophorétique.

**Mots clés :** Flottation, fines, terres rares, lanthanides, monazite, surface, carboxylates, chlorure de lanthane, adsorption, activation, potentiel zêta, adhésion, synthèse



# THESIS ABSTRACT

Fine particles flotation :  
application to mine tailings containing rare earth bearing minerals

The flotation of fine particles is a technical challenge that the mining industry must address to efficiently exploit certain types of deposit whose ores are finely textured. This issue is of particular importance with the depletion of mineral resources considered as “conventional” with regards to the liberation mesh of minerals of interest. There are two basic approaches to optimise the flotation process for a particular ore, the research for the best working parameters of existing flotation devices and the development of new flotation reagents.

The research works in the past decades highlight that, owing to their high hydrodynamic regimes, intensive flotation technologies are more adapted to the treatment of fine particles than conventional mechanical flotation devices. However, due to the short residence time in intensive flotation cells, it is essential that the surface of the minerals of interest has been particularly hydrophobised. In this sense, the improvement of the flotation performance for fine grained ores implies both the use of new flotation technologies and the development of more efficient and more selective flotation reagents.

The selected object of studies is a fine grained residue produced after the extraction of gold and tellurium out of the ore from the Kankberg mine which is located in Sweden. This fine material contains low amounts of rare-earth elements, in the form of monazite, a phosphate mineral. The thesis works presented in this manuscript consists of developing a reagent that improves the adsorption of the collector on the surface of monazite to facilitate its recovery throughout intensive flotation. The conducted studies emphasise that lanthanum ions significantly promote the adsorption of carboxylate-type collectors on the monazite surface thereby increasing the floatability of this mineral.

Current knowledge regarding the surface properties of monazite and the mechanism of anionic collectors adsorption on the monazite surface are relatively limited. Therefore, it seems wise to contribute to improving this knowledge during this thesis. A study was carried out to assess the hydroxylation of the monazite surface which is largely considered in the literature as a phenomenon influencing the collector adsorption.

The handling of monazite may cause radiation exposure because of the radioactive decay chains of the actinide elements naturally present in the monazite crystal lattice. During this thesis, the synthesis of indurated monazite analogue materials was also investigated to facilitate the conduct of experiments. A protocol of synthesis of monazite powder sufficiently indurated to be mechanically stirred has been developed. Electrophoretic mobility measurements highlight that the surface properties of the synthetic monazite materials were similar to those of natural monazite with complex chemistry showing, in addition, that the presence of several atom substitutions in the monazite crystal lattice has no influence on its electrophoretic mobility.

**Keywords:** Flotation, fines, rare-earths, lanthanides, monazite, surface, carboxylates, lanthanum chloride, adsorption, activation, zeta potential, adhesion, synthesis



# CADRE DE LA THÈSE

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement d'une collaboration scientifique entre le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM), le CNRS, et l'Université de Lorraine dans le cadre d'une action InterCarnot ICEEL-BRGM

Les travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire GeoRessources (UMR 7359 – Université de Lorraine, INSU CNRS, CREGU) à Nancy, sous la direction du Professeur Lev Philippov, et au sein du BRGM à Orléans, sous l'encadrement de Nouredine Menad.

Ces travaux de recherche ont été financés par les Instituts Carnot ICEEL et BRGM par le biais de l'action Inter-Carnot TERRAFINE (Carnot-ICEEL n°118-IC et IC-BRGM n°2013-01), et ont également bénéficié d'une contribution financière significative de la part du LabEx RESSOURCES21 (contrat Investissements d'Avenir n°ANR-10-LABX-0021).



# REMERCIEMENTS

Mes remerciements les plus chaleureux vont naturellement aux encadrants de mes travaux, mon directeur de thèse, le professeur Lev Filippov et mon co-encadrant de thèse, Noureddine Menad. Je tiens à remercier Valérie Bosse, Alain Celzard, Bernard Humbert, Éric Pirard, et Anne-magali Seydoux-Guillaume d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie Jean-marc Montel d'avoir accepté d'être membre invité du jury lors de ma soutenance de thèse.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans le financement des Instituts Carnot ICEEL et BRGM, et son déroulement aurait été bien différent sans le support financier du LabEx RESSOURCES21. À ce titre, je tiens à remercier ces différentes organisations.

Je remercie les membres du BRGM, les membres des différents laboratoires de l'Université de Lorraine (GeoRessources, LCPME, CRPG, Institut Jean Lamour) et les étudiants de l'École Nationale Supérieure de Géologie qui ont apporté leurs soutiens scientifiques, techniques ou logistiques. Je tiens à remercier en particulier Lionel Aranda, Frédéric Diot, Nicolas Dupuis, Cécile Fabre, Inna Filippova, Eric Gehin, Hubert Haas, Robert Joussemet, Élodie Melou, Yannick Menard, Jean-Marc Montel, Marie Nicolle, Antonin Richard. Je remercie plus largement les membres de la plateforme technique STEVAL, la STation Expérimentale de VALorisation des matières premières et des substances résiduelles, de m'avoir permis de bénéficier de ses équipements et pour l'aide quotidienne, apportée par son équipe technique, dans les différentes tâches de préparation des échantillons ou de traitement des minerais.

Je souhaite également remercier chaleureusement les coauteurs des différents articles publiés au cours de cette thèse ou en cours de préparation : Nathanaël Buaron, Yann Foucaud, Thomas Heinig, Pierrick Hubert, Martine Mallet, Aurélien Renard.

Une partie significative des travaux de thèse ont été réalisés à partir d'un résidu minier provenant du traitement du minerai extrait de la mine de New Kankberg, une mine d'or et de tellure exploitée par l'entreprise Boliden Minerals AB et située en Suède dans le complexe minier de Boliden. Je remercie cette compagnie minière et en particulier son interlocuteur, Nils-Johan Bolin, de nous avoir fourni les échantillons utilisés dans ce projet doctoral et nous avoir autorisés à publier nos travaux liés à la valorisation de la monazite contenue dans ce résidu minier. Ces travaux de recherche n'auraient pu être aussi aboutis sans la collaboration avec Jens Gutzmer et Thomas Heinig de l'Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology (HZDR). Je les remercie de tout cœur pour leurs disponibilités et l'intérêt qu'ils ont manifesté vis-à-vis de mes travaux de recherche.

Je remercie mes collègues pour les échanges scientifiques, les dépannages pour les montages de dispositifs expérimentaux, et surtout les bons moments partagés ensemble. Et enfin, je voudrais remercier celle qui m'aura tant soutenu au cours de ces trois dernières années, merci Lauriane.



# VALORISATION DES TRAVAUX DE THÈSE

## **Publications dans les revues à comité de lecture**

Effects of atom substitutions and carbonate species on monazite electrophoretic mobility – Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 570, pp. 141-146, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.005>

Geneyton A., Filippov L.O., Menad N.E. (2019)

Advances in carboxylate collectors adsorption on monazite surface: Part 1 – Assessment of the hydroxylation and carbonation of surface lanthanide ions – Applied Surface Science, Vol. 485, pp. 283-292, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.017>

Geneyton A., Filippov L.O., Renard A., Mallet M., Menad N.E. (2019)

## **Publications en préparation pour des revues à comité de lecture**

A new approach in the flotation of monazite using a lanthanum salt as a catalyser of the carboxylate collectors adsorption

Geneyton A., Foucaud Y., Menad N.E., Renard A., Filippov L.O., (2019)

Towards more efficient flotation of low amounts of monazite from silicate-rich tailings with carboxylate collectors using a lanthanum salt as selective phosphate activator

Geneyton A., Filippov L.O., Heinig T., Buaron N., Menad N.E.

Synthesis of indurated monazite-(Ce) materials for surface physico-chemistry and microflotation studies

Geneyton A., Filippov L.O., Hubert P., Menad N.E.

## **Communications internationales avec actes**

Influence of monazite chemistry and carbon dioxide on zeta potential and fatty acids collectors adsorption. Proceedings of the 29th International Mineral Processing Council (IMPC 2018), Moscow, Russia, 17-21 September 2018, Paper 237

Geneyton A., Filippov L.O., Menad N.E. (2018)

A new approach in the flotation of monazite using a lanthanum salt as a catalyzer of the carboxylate collector adsorption. Proceedings of the 1st Hi-Tech Metals conference (Hi-Tech Metals '18), Cape Town, South Africa, 22-23 November 2018

Geneyton A., Filippov L.O., Menad N.E. (2018)



# TABLE DES MATIÈRES

|  |     |
|--|-----|
| <b>RÉSUMÉ DÉTAILLÉ DE LA THÈSE</b> .....   | 2   |
| <b>JUSTIFICATION DU CHOIX DE L'OBJET D'ÉTUDE :</b> .....   | 10  |
| <b>ÉTAT DE L'ART</b> .....   | 20  |
| FLOTTATION DES PARTICULES FINES .....  | 22  |
| CONCEPTS DE LA FLOTTATION INTENSIVE .....  | 30  |
| ADSORPTION DES CARBOXYLATES ET HYDROXAMATES SUR LES SELS DE TERRES RARES<br>SEMI-SOLUBLES.....   | 42  |
| <b>RÉSULTATS</b> .....   | 52  |
| CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX INDURÉS ANALOGUES À LA MONAZITE PERMETTANT<br>DES ÉTUDES SUR POUDRE DE MONAZITE.....  | 54  |
| CHAPITRE 2: EFFETS DES SUBSTITUTIONS ATOMIQUES ET DES ESPÈCES CARBONATÉES SUR LA<br>MOBILITÉ ÉLECTROPHORÉTIQUE DE LA MONAZITE .....  | 86  |
| CHAPITRE 3: DÉVELOPPEMENT D'UN APPAREIL DE MESURE DE L'ADHÉSION ENTRE UNE BULLE<br>ET DES PARTICULES .....   | 100 |
| CHAPITRE 4: NOUVELLE APPROCHE POUR LA FLOTTATION DE LA MONAZITE EN UTILISANT UN<br>SEL SOLUBLE DE LANTHANE COMME CATALYSEUR DE L'ADSORPTION DES COLLECTEURS DE<br>TYPE CARBOXYLATE.....                            | 118 |
| CHAPITRE 5: AVANCÉES SUR LES MÉCANISMES D'ADSORPTION DES COLLECTEURS DE TYPE<br>CARBOXYLATE SUR LA SURFACE DE LA MONAZITE – PARTIE 1.....  | 138 |
| CHAPITRE 6: AVANCÉES SUR LES MÉCANISMES D'ADSORPTION DES COLLECTEURS DE TYPE<br>CARBOXYLATE SUR LA SURFACE DE LA MONAZITE – PARTIE 2.....  | 162 |
| CHAPITRE 7: UTILISATION D'UN SEL DE LANTHANE COMME ACTIVATEUR SÉLECTIF DES<br>PHOSPHATES POUR AMÉLIORER LA FLOTTATION DE FAIBLES QUANTITÉS DE MONAZITE<br>CONTENUES DANS DES RÉSIDUS FINS ET RICHES EN SILICE..... | 174 |
| <b>DISCUSSION GÉNÉRALE</b> .....   | 198 |
| PROBLÉMATIQUE DE LA VALORISATION DES TERRES RARES CONTENUES DANS LES RÉSIDUS<br>MINIERS ET RAPPEL DE L'APPROCHE CHOISIE POUR LES TRAVAUX DE THÈSE.....   | 200 |
| DÉVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU RÉACTIF POUR LA FLOTTATION DE LA MONAZITE .....   | 206 |
| AMÉLIORATION DES CONNAISSANCES SUR LES PROPRIÉTÉS DE SURFACE DE LA MONAZITE ET<br>LES MÉCANISMES D'ADSORPTION DES COLLECTEURS DE TYPE CARBOXYLATE.....   | 216 |
| <b>CONCLUSIONS</b> .....   | 224 |
| <b>RÉFÉRENCES</b> .....  | 230 |



# LISTE DES TABLEAUX

|  |     |
|--|-----|
| Table 1: Effect of temperature, P:Ce ratio and acid concentration on the nature of the precipitated cerium phosphate .....                             | 63  |
| Table 2: Measured IEP values of monazite reported in the literature .....  | 89  |
| Table 3: Electron microprobe analysis of the monazite monocrystal reproduced from Richard et al. (2015) .....  | 90  |
| Table 4: Composition of the monazite surface after treatment in lanthanum chloride solutions (expressed in atomic per cent).....                       | 129 |
| Table 5: Influence of the coverage of $\text{LaClCO}_3$ on the adsorption energy per molecule.....   | 131 |
| Table 6: Reaction constants used in this study. Data source: (Kragten and Decnop-Weever, 1987) .....   | 144 |
| Table 7: Equations for calculating the bulk chemistry at thermodynamic equilibrium .....   | 147 |
| Table 8: Assignments of the different vibrational bands visible on the FTIR spectra of monazite-(La) presented in this study .....                     | 151 |
| Table 9: Effects of pH conditions on the XPS-derived atomic ratios of monazite-(La) samples treated under various pH conditions.....                   | 155 |
| Table 10: Gibbs standard free energies of formation used to construct the Pourbaix diagrams .....  | 160 |
| Table 11: Back-calculated hydroxylation reaction constants used to construct the Pourbaix diagrams .....   | 160 |
| Table 12: Major and trace elements concentrations in the Kankberg cyanide leaching residue (determined by ICP-MS and ICP-AES analyses) .....           | 182 |
| Table 13: Modal mineralogy of the Kankberg cyanide leaching residue, which was used as flotation feed material, as determined by MLA measurements..... | 183 |
| Table 14: Averaged rare-earth element content in the feed material.....  | 184 |
| Table 15: Distribution of mass, $\text{P}_2\text{O}_5$ and REE by size fractions in the studied materials .....  | 184 |



# LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figure 1: Évolution de la production mondiale d'oxydes de terres rares en kilotonnes (Naumov, 2008) .....  | 13 |
| Figure 2: Évaluation de criticité des métaux pour la France révisée en 2018 par le BRGM .....  | 14 |
| Figure 3: Vue schématique d'une collision ou évitement de particules avec une bulle.....   | 23 |
| Figure 4: Profil des lignes de courants dans une cellule de flottation mécanique avec une turbine classique d'après (Shen et al., 2019) .....  | 32 |
| Figure 5: Vue schématique de la cellule de Bahr (tiré de Fuerstenau et al. (2007)).....  | 36 |
| Figure 6: Vue schématique d'une cellule Pneufлот modifiée d'après une brochure du fabricant.....   | 37 |
| Figure 7: Vue schématique de l'Imhoflot V-cell d'après une brochure du fabricant .....   | 38 |
| Figure 8: Vue schématique de la cellule Imhoflot G-cell et photographie du vortex formé dans le séparateur (Battersby et al., 2005).....   | 39 |
| Figure 9: Vue schématique du quatrième modèle (Mark IV) de cellule Jameson ainsi que d'un downcomer d'après une brochure du fabricant .....  | 40 |
| Figure 10: X-ray diffractograms of the synthetic materials after drying at 105°C.....  | 64 |
| Figure 11: TGA/DTA analyses of rhabdophane-(Ce) powder .....   | 65 |
| Figure 12: Influence of temperature on the evolution of the crystalline structure of the initial cerium hydrated orthophosphate material. All data are X-ray diffractograms.....   | 66 |
| Figure 13: Influence of temperature and heating time on the transformation of the dried CHP gel during the thermal treatment. All data in the upper box are X-ray diffractograms.....  | 67 |
| Figure 14: X-ray diffractogram of the mixed precipitate of rhabdophane and CHP after drying at 105 °C and after heating at 1450 °C for 24 hours.....   | 68 |
| Figure 15: Polished section of the thermally treated dried CHP gel showing the spherical voids generated by an active gas release.....   | 70 |
| Figure 16: Disappearance of its “wrinkled paper” texture of the dried CHP gel after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h. All black and white images are SEM secondary electron images.....   | 71 |
| Figure 17: Polished section of the dried CHP gel (left) and the mixed precipitate of CHP and rhabdophane (right) after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h. All images are SEM secondary electron images.....  | 71 |
| Figure 18: SEM secondary electron image (left) and back-scattered electron image (right) showing the growth monazite crystals that occurs during a thermal treatment at 1450 °C that last 24 h of the dried CHP gel. The bright phase is monazite and the dark phase is cerium tri-metaphosphate. .... | 72 |
| Figure 19: SEM secondary electron image (left) and back-scattered electron image (right) of the grains obtained by crushing dried CHP gel thermally treated at 1450 °C for 24 h. The bright phase is monazite and the dark phase is cerium tri-metaphosphate.....                                      | 72 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 20: Polished section of the dried CHP gel after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h (left) and 100 h (right). All images are SEM secondary electron images.....  | 73  |
| Figure 21: Influence of the synthesis protocol on the mouldability of the moist precipitates and on the microtexture of the materials obtained after drying at 105 °C. All black and white images are SEM secondary electron imagery..... | 74  |
| Figure 22: Comparison of the texture of the materials obtained after thermal treatment of the different “rhabdophane-rich” precipitates. All images are SEM secondary electron images.....  | 76  |
| Figure 23: X-ray diffractograms of the rhabdophane-rich precipitates after thermal treatment at 1250 °C for 20 min .....  | 77  |
| Figure 24: Close-up on the appearance of a local polyphasic microtexture after thermal treatment at 1250 °C for 20 minutes of a rhabdophane precipitate presented in Figure 22. All images are SEM secondary electron images .....        | 77  |
| Figure 25: Evolution of the particle size distribution of a monazite powder and a calcite powder throughout the first (up) and second (bottom) stirring mechanical tests.....   | 79  |
| Figure 26: Influence of the route of synthesis of a precipitate mainly composed of rhabdophane, on the induration of the powders obtained after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h and a manual crushing.....                        | 80  |
| Figure 27: Influence of the route of synthesis of a precipitate mainly composed of CHP, on the induration of the powders obtained after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h and a manual crushing.....                                | 81  |
| Figure 28: Comparison of the stirring mechanical resistance of a calcite powder and the powders of the materials obtained after thermal treatment at 1450 °C for 24 h of the CHP-rich and rhabdophane-rich precipitates .....             | 81  |
| Figure 29: SEM secondary electron (left) and back-scattered electron image (right) of the grains obtained by crushing a synthetic monazite material obtained under the conditions detailed in the top-right area of the Figure 26 .....   | 82  |
| Figure 30: X ray diffractograms of the synthetic monazite materials.....  | 91  |
| Figure 31: Schematic drawing of the glass reactor used in this study .....  | 92  |
| Figure 32: Effect of the chemical composition of synthetic monazites and treatment temperature on the evolution of zeta potential as a function of pH in an electrolyte solution equilibrated with air .                                  | 93  |
| Figure 33: Effect of the complex chemical composition of the natural monazite on the evolution of zeta potential as a function of pH in an electrolyte solution equilibrated with air and at a room temperature of 20 °C.....             | 94  |
| Figure 34: Effect of the exchanges with the atmosphere during the treatment on the evolution of zeta potential of synthetic monazite as a function of pH and at a room temperature of 30 °C .....   | 95  |
| Figure 35: Carbonate species concentrations (left) and related speciation diagram (right) in the case of an aqueous solution equilibrated with the atmosphere.....  | 96  |
| Figure 36: Vue globale du dispositif de mesure du temps d’attache.....  | 103 |
| Figure 37: Vue éclatée en coupe du système de mouvement de la bulle.....  | 104 |
| Figure 38: Profil de déplacement typique induisant une distorsion de la bulle.....  | 109 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 39: Imagerie à haute vitesse de la distorsion de la bulle en absence de système d'amortissement (1000 images/s- 93 $\mu$ s temps d'ouverture – dosage MIBC: 10 mg/L) .....  | 109 |
| Figure 40: Comptage du nombre de particules attachées sur la bulle.....  | 112 |
| Figure 41: Variabilité de la mesure d'adhésion.....  | 113 |
| Figure 42: Mesure du diamètre critique de contact entre une bulle et la surface d'un slab.....   | 114 |
| Figure 43: Measure of the number of particles collected (bubble load) by lowering of particle bed, detaching particles by shock and counting using a high-speed camera.....  | 122 |
| Figure 44: Effect of lanthanum chloride on the number of monazite (Ce) grains collected by a bubble .....  | 125 |
| Figure 45: Side view of the monazite-(Ce) (100) facet with highlighted surface oxygen atoms under-coordinations.....   | 126 |
| Figure 46: High-resolution XPS La 3d and Cl 2p core level spectra and intensity-normalised Ce 3d, O 1s, C 1s and P 2p spectra of monazite after treatment in lanthanum chloride solutions.....   | 128 |
| Figure 47: Detailed view of the peak assigned to the presence of carbonate species on the high resolution XPS C 1s core level spectra .....  | 129 |
| Figure 48: Speciation diagram of lanthanum species in an aqueous solution equilibrated with the air. Total lanthanum concentration: 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> .....   | 129 |
| Figure 49: Monazite surface with one LaClCO <sub>3</sub> molecule (left) and monazite surface fully coated with LaClCO <sub>3</sub> molecules (right) after 30 ps of AIMD simulation followed by a DFT relaxation .....  | 131 |
| Figure 50: Sodium octanoate adsorbed on bare monazite surface (up), monazite surface with one LaClCO <sub>3</sub> molecule (bottom left), and monazite fully coated with LaClCO <sub>3</sub> (bottom right) after 30 ps of AIMD simulation followed by a DFT relaxation..... | 133 |
| Figure 51: X-ray diffractograms of the lanthanum monazite material obtained via thermal treatment of synthesised rhabdophane material.....   | 142 |
| Figure 52: Speciation diagram of lanthanum species in aqueous solution. Total lanthanum concentration: 0.1 $\mu$ M .....   | 145 |
| Figure 53: Lanthanum species concentrations (left) and related speciation diagram (right) in the case of an equilibrated monazite-(La)/H <sub>2</sub> O system.....  | 147 |
| Figure 54: Lanthanum species concentrations (left) and related speciation diagram (right) in the case of an equilibrated monazite-(La)/H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> system (open atmosphere).....  | 148 |
| Figure 55: Carbonate species concentrations (left) and related speciation diagram (right) in the case of an equilibrated monazite-(La)/H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> system (open atmosphere).....  | 148 |
| Figure 56: Phosphate species concentrations in the case of an equilibrated monazite-(La)/H <sub>2</sub> O system (left) and monazite-(La)/H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> system (open atmosphere) (right) .....  | 148 |
| Figure 57: LaPO <sub>4</sub> solubility as a function of pH.....   | 149 |
| Figure 58: Ball-and-stick model of a monazite-(La) (100) facet with exposed truncated lanthanide enneaoxide polyhedrons (La: green, O: red, P: purple) .....   | 150 |
| Figure 59: FTIR spectrum of the synthetic monazite-(La) reference sample.....  | 151 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 60: FTIR spectra of synthetic monazite-(La) treated with deionised water under different pH conditions .....  | 153 |
| Figure 61: FTIR spectra of synthetic monazite-(La) treated with Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solution under different pH conditions .....   | 153 |
| Figure 62: High-resolution XPS La 3d (left) and O 1s (right) core level spectra of monazite-(La) treated under various pH conditions. Note that the spectra were normalised in intensity .....   | 154 |
| Figure 63: High-resolution XPS C 1s core level spectra of monazite-(La) treated under various pH conditions. Note that the spectra were normalised in intensity .....  | 156 |
| Figure 64: High-resolution XPS C 1s (left) and Na 1s (right) core level spectra of monazite-(La) treated with Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solutions. Note that only the C 1s core level spectra were normalised in intensity .....   | 156 |
| Figure 65: Pourbaix diagram of lanthanum in aqueous media .....  | 160 |
| Figure 66: Modèle de la facette (100) d'une monazite-(Ce) avec mise en évidence de la troncature des atomes de cérium (gauche) et des atomes d'oxygène des groupements phosphate (droite) présents sur la surface de la monazite .....   | 164 |
| Figure 67: Influence de la présence d'oléate de potassium sur la mobilité électrophorétique de deux types de monazites .....   | 168 |
| Figure 68: Gold and tellurium extractive metallurgy operation .....  | 180 |
| Figure 69: Association diagrams for monazite, apatite, rutile, topaz, andalusite, corundum, quartz and muscovite as determined by MLA measurements.....  | 185 |
| Figure 70: Evolution of REE recovery and yield throughout flotation: (A) with 50 g t <sup>-1</sup> of sodium oleate, and (B) with 100 g t <sup>-1</sup> of sodium oleate.....  | 187 |
| Figure 71: Correlation between rare-earth elements recovery and P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> recovery indicating similar flotation behaviour of monazite and apatite.....   | 188 |
| Figure 72: Influence of the use of lanthanum chloride on the REE, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O enrichment factors throughout the roughing flotation tests .....  | 189 |
| Figure 73: Main gangue minerals recovery back-calculated from the MLA measurements.....  | 190 |
| Figure 74: Mixed lanthanum chloride/sodium oleate solutions for the flotation tests that require a sodium oleate dosage of 100 g t <sup>-1</sup> and lanthanum dosages of 0/0.1/1/10 g t <sup>-1</sup> (from left to right)..  | 191 |
| Figure 75: Evolution of the yield and, REE recovery and P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> recovery as a function of flotation time when sodium oleate was premixed with lanthanum chloride: (A) with 50 g t <sup>-1</sup> of sodium oleate, and (B) with 100 g t <sup>-1</sup> of sodium oleate..... | 192 |





# LISTE DES ABBRÉVIATIONS

AIMD : Ab Initio Molecular Dynamics  
ATD / DTA : Analyse Thermo-Différentielle / Differential Thermal Analysis  
ATG/TGA : analyse thermogravimétrique / thermogravimetric analysis  
BSE : Back-Scattered Electrons  
CHP : Ceric Hydrogen Phosphate  
CMD : Classical Molecular Dynamics  
DFT : Density Functional Theory  
DRIFT : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform  
DRX / XRD : Diffractométrie de Rayons X / X-ray Diffraction  
EDL : Electrical Double Layer  
EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy  
FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy  
GGA : Generalised Gradient Approximation  
IEP : Iso-Electric Point  
ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy  
ICP-MS : Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry  
IR : infrarouge  
IRM : Imagerie par Résonance Magnétique  
LC50 : concentration létale pour 50 % de la population  
LREE : Light Rare Earth Elements  
MD : Molecular Dynamics  
MLA : Mineral Liberation Analyser  
PAW : Projector-Augmented Wave  
PNEC : Predicted No Effect Concentration  
PZC : Point of Zero Charge  
REE : Rare Earth Elements  
SEM : Scanning Electronic Microscopy  
VASP : Vienne Ab initio Simulation Program  
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

# LISTE DES MINÉRAUX

Actinolite :  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$   
Albite :  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$   
Andalousite :  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$   
Apatite :  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$   
Arsénopyrite :  $\text{FeAsS}$   
Baryte/Barytine :  $\text{BaSO}_4$   
Bastnaésite :  $\text{REE}(\text{CO}_3)\text{F}$   
Biotite :  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{Cl})_2$   
Calcite :  $\text{CaCO}_3$   
Cassitérite :  $\text{SnO}_2$   
Cérite :  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})_9(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{SiO}_4)_6(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH})_3$   
Chlorite :  $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$   
Chloritoïde :  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Mn})_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$   
Chrysocolle :  $(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
Corindon :  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Dravite :  $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$   
Fluorite :  $\text{CaF}_2$   
Gadolinite :  $\text{REE}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$   
Hémimorphite :  $\text{ZnSi}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
Ilménite :  $\text{FeTiO}_3$   
Kaolinite :  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   
Monazite :  $\text{REEPO}_4$   
Muscovite :  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$   
Pérovskite :  $\text{CaTiO}_3$   
Phlogopite :  $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{FOH})_2$   
Pyrite :  $\text{FeS}_2$   
Quartz :  $\text{SiO}_2$   
Rhabdophane :  $\text{REEPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
Rutile :  $\text{TiO}_2$   
Scheelite :  $\text{CaWO}_4$

Sillimanite :  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Sphalérite :  $\text{ZnS}$

Spodumène :  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

Topaze :  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$

Tourmaline :  $\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$

Xenotime :  $\text{YPO}_4$

Zoisite :  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$



# RÉSUMÉ DÉTAILLÉ DE LA THÈSE



# CONTEXTE GÉNÉRAL

Les ressources minières actuellement exploitées sont de plus en plus complexes à traiter du fait de la décroissance continue des teneurs en métaux, de l'augmentation de la complexité et de la diversité des associations minérales, et surtout du fait de l'accroissement de la finesse des textures minérales. C'est cette diminution de la taille des textures minérales qui avait conduit, dès le début du 20<sup>e</sup> siècle, à l'émergence du procédé de séparation par flottation et son établissement comme étape minéralurgique incontournable. Pour autant, à cause de cette baisse continue de la taille des minéraux porteurs de métaux d'intérêt, mais aussi à cause de la complexité des associations minérales, les techniques conventionnelles de flottation se montrent de plus en plus inaptes à traiter les volumes grandissants de minerais complexes.

En raison de la raréfaction des ressources métalliques dites conventionnelles, il devient donc vital de développer des techniques séparatives innovantes et alternatives ou d'améliorer l'efficacité des techniques conventionnelles existantes. L'élaboration de nouveaux réactifs peut permettre d'améliorer l'efficacité de la flottation et surtout la sélectivité de la séparation, ce qui permet de traiter des minerais à plus basse teneur ou des minerais à paragenèse plus complexe. En revanche, le traitement de minerais présentant des textures minérales plus fines requiert l'élaboration de nouveaux réactifs de flottation plus efficaces mais aussi le développement de nouvelles technologies de flottation. De nombreux travaux de recherche ont été faits en ce sens dès les années 1970 et ont abouti au développement de nouvelles techniques de flottation dites intensives. Ces technologies ont prouvé leur efficacité et sont utilisées industriellement, notamment pour la valorisation du charbon, des métaux de base ainsi que des minéraux industriels.

Le fait que certaines techniques de flottation intensive permettent de traiter plus efficacement les fractions granulaires fines peut être bénéfique aux opérations existantes. En effet, cela permet de diminuer la maille de coupure et donc de limiter les pertes en métal qui augmentent lorsque la maille de libération dictée par la texture du minerai se rapproche de la maille de coupure imposée par les techniques séparatives employées.

Ces techniques de flottation intensive pourraient permettre de développer de nouvelles sources d'approvisionnement, notamment de métaux critiques, à partir de minerais fins et/ou à basses teneurs qui ne pourraient être valorisés avec les techniques conventionnelles. C'est par exemple le cas des terres rares, dont la production européenne est bien trop faible pour satisfaire la demande des industriels, et qui pourraient être récupérées à partir de résidus miniers, c'est-à-dire à partir de stériles francs, de stériles de sélectivité ou de résidus de la concentration de métaux ou de minéraux industriels. Bien que les concentrations en terres rares soient très faibles en comparaison avec les super-gisements primaires, l'emploi de techniques de flottation intensive et de nouveaux réactifs de flottation plus performants pourrait cependant permettre la faisabilité économique et technique d'une telle valorisation.



# PROJET DE THÈSE

Ce projet de thèse a été élaboré avec l'objectif de mettre en place de nouvelles techniques de séparation par flottation permettant la récupération des terres rares contenues dans des résidus miniers fins et à faibles teneurs.

Deux axes d'étude prioritaires ont été soulevés, le premier consiste à développer un appareil de flottation intensive et le second consiste à développer de nouveaux réactifs de flottation qui améliorent spécifiquement la flottabilité des minéraux porteurs de terres rares afin de faciliter leur récupération lors de la flottation intensive. Une unité automatisée de flottation intensive de type réacteur-séparateur a été développée au cours de la thèse, mais les résultats obtenus avec ce dispositif n'atteignant pas les objectifs ambitieux qui étaient fixés, les travaux effectués ne seront pas abordés dans ce manuscrit. Par conséquent, nous nous sommes focalisés sur la description des différents travaux de recherche qui ont permis d'aboutir à la formulation d'un nouveau réactif de flottation.

Dans les résidus miniers qui sont les objets d'étude de cette thèse, la monazite est généralement le principal porteur de terres rares. Cela s'explique par le fait que la monazite est un minéral ubiquiste contrairement aux autres principaux minéraux porteurs de terres rares comme la bastnaésite que l'on retrouve surtout dans les contextes de roches carbonatitiques. Pour cette raison, les travaux de thèse se sont orientés sur l'amélioration de la flottabilité de la monazite et non pas les autres minéraux porteurs de terres rares. Les acides gras déprotonés (carboxylates) sont des collecteurs couramment utilisés pour la flottation des minéraux porteurs de terres rares. Un des avantages des acides gras est leur soutenabilité étant donné qu'ils peuvent être produits à partir de sources végétales, n'ont pas d'impact significatif sur l'environnement et sont biodégradables. Cependant, ces surfactants ne sont pas très sélectifs vis-à-vis des minéraux porteurs de terres rares, et un des objectifs de la thèse consistait en l'amélioration de la sélectivité des carboxylates et plus particulièrement de l'oléate vis-à-vis de la monazite.

En raison de la radioactivité naturelle de la monazite, il était compliqué d'utiliser une quantité importante de monazite naturelle pour effectuer des essais de flottation. Une partie des travaux de thèse a donc été consacrée à la synthèse de matériaux analogues à la monazite d'un point de vue cristallographique et résistance mécanique. Les tout premiers essais ne furent pas concluants, car on observait rapidement, lors d'une agitation en bécher, la formation d'une quantité importante de colloïdes, puis une diminution progressive de la taille des particules en suspension. Un tel comportement empêchait d'effectuer des essais de micro-flottation avec de la monazite pure ou des essais de flottation avec un minerai synthétique. Nous avons réussi, en toute fin de thèse, à concevoir une méthode de synthèse d'une poudre de monazite suffisamment indurée pour être agitée de manière vigoureuse sans que les grains de monazite se brisent. Grâce à cette méthode de synthèse, l'attrition de la surface des grains, bien que supérieure à leurs analogues naturels, est fortement réduite, ce qui permet d'envisager des études de micro-flottation ou des études de physico-chimie de surface sur des poudres grossières agitées de manière modérée ou sur des poudres fines. Cette étude de synthèse de monazite sera décrite dans le chapitre 1.

Des mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées mettant en évidence le fait que les propriétés de surface des monazites de synthèse sont similaires à celles d'une monazite naturelle. Ainsi, les monazites synthétiques sont des matériaux analogues aux monazites naturelles et adaptés

aux études de propriétés de surface. Ces mesures furent effectuées sur les premières monazites de synthèses obtenues et dont la fragilité mécanique n'était pas problématique pour ces mesures faites sur des matériaux intensément porphyrisés. Ces mesures permirent également de montrer que le potentiel zêta de la monazite n'était pas influencé par les nombreuses substitutions atomiques qui affectent le réseau cristallin de la monazite naturelle étudiée. Cette observation est importante, car de nombreuses études prétendent que les propriétés de surface de la monazite dépendent fortement des nombreuses substitutions qui peuvent affecter son réseau cristallin. En revanche, il est apparu que la concentration en espèces carbonatées présentes en solution affectait fortement la mobilité électrophorétique de la monazite. Cette étude de la mobilité électrophorétique de la monazite est détaillée dans le chapitre 2.

En raison de la fragilité des premières monazites de synthèse obtenues, il était impossible d'effectuer des essais de micro-flottation dans des dispositifs conventionnels. Ces mesures étant essentielles pour les études fondamentales entreprises au cours de cette thèse, l'utilisation de dispositifs qui ne reposent pas sur une suspension mécanique de grains a été envisagée. Bien que peu décrits dans la littérature, les appareils de mesure du temps d'attache entre une bulle et une particule semblaient être une alternative prometteuse. Deux prototypes ont été développés et il est apparu que malgré toutes les optimisations techniques effectuées, il n'était pas possible de mesurer un temps d'attache. Plus précisément, ces travaux de développement ont permis de comprendre que l'attache n'est pas déterminée par le temps de contact entre la bulle et la particule, mais plutôt par l'énergie d'adhésion entre ces dernières. Le dispositif expérimental fut donc adapté pour mesurer qualitativement l'adhésion entre une bulle et une particule rendue très légèrement hydrophobe par l'ajout de surfactants. Tous les travaux de développement d'un dispositif de mesure du temps d'attache et de mesure de l'adhésion sont détaillés dans le chapitre 3.

Différentes solutions furent envisagées dès le début de la thèse pour améliorer la sélectivité des carboxylates vis-à-vis de la monazite. La piste de travail qui fut jugée la plus intéressante consistait à utiliser des sels de lanthane pour promouvoir l'adsorption des carboxylates sur la surface des minéraux phosphatés. Cette idée est née du fait que les ions lanthane sont connus pour avoir une très forte affinité pour les carboxylates et pour les espèces phosphatées. Il paraissait donc judicieux de rajouter en solution des ions qui ont à la fois une forte affinité pour le groupement fonctionnel du collecteur et potentiellement pour les groupements phosphate présents sur la surface de la monazite. Des sels de métaux de base sont fréquemment utilisés pour diminuer l'adsorption du collecteur sur les minéraux de gangue et augmenter l'adsorption sur les minéraux d'intérêts. De nombreuses études ont montré que dans ces situations, les ions de métaux mis en solution jouent un rôle de pont chimique entre le collecteur et la surface du minéral. Une étude d'évaluation de l'effet des ions lanthane sur l'adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite a été réalisée et est décrite dans le chapitre 4. Cette étude a permis de mettre en évidence que les ions lanthane peuvent s'adsorber sur la surface de la monazite en établissant des liaisons avec les atomes d'oxygène de la surface, formant de nouveaux sites d'adsorption ayant une très forte affinité pour les collecteurs de type carboxylate.

Ces résultats soulèvent de manière générale la question du rôle des cations ponts dans l'adsorption des collecteurs de type carboxylate sur la surface de la monazite. Bien que les facteurs influençant l'adsorption des carboxylates sur la surface des minéraux porteurs de terres rares soient connus et bien décrits dans la littérature, le mécanisme d'adsorption du collecteur, et notamment le rôle primordial de l'hydroxylation de la surface de la monazite, n'est pas très bien compris. L'hydroxylation de la surface de la monazite n'ayant jamais été démontrée de manière expérimentale, une étude de la spéciation de surface de la monazite a été réalisée. Cette étude, décrite au chapitre 5, confirme qu'au pH de flottabilité maximale de la monazite, la surface est hydroxylée ce qui n'est pas le cas dans des conditions acides. Une seconde étude a donc été initiée pour comprendre à la fois le

rôle de l'hydroxylation de la surface et des cations ponts dans l'adsorption de ces collecteurs sur ce minéral. Cette étude, qui s'est avérée particulièrement complexe, n'aura pas été menée à son terme. Plusieurs hypothèses de travail ont été formulées et dans une optique de poursuite de ces travaux par un tiers, ces hypothèses sont décrites dans le chapitre 6.

Des tests de flottation ont été effectués pour récupérer de faibles quantités de monazite contenues dans un résidu minier, en utilisant en plus de l'oléate comme collecteur, de très faibles dosages de chlorure de lanthane. Ces essais ont permis de montrer que la flottabilité de la monazite, et plus largement des phosphates, pouvait être significativement modifiée par l'ajout de sels de lanthane. En fonction des dosages en collecteurs, on note que l'ajout modéré de chlorure de lanthane au cours de l'étape de dégrossissage peut améliorer la récupération des phosphates, la cinétique de flottation des phosphates, et la sélectivité de la séparation. Pour autant, l'objet d'étude s'est avéré peu adapté à l'utilisation de sels de lanthane en raison de l'activation de la topaze, du corindon et de l'andalousite présents en très grande quantité dans le résidu étudié. Cette étude est décrite dans le chapitre 7.



JUSTIFICATION DU CHOIX DE L'OBJET  
D'ÉTUDE :

PERTINENCE DE LA VALORISATION DES  
TERRES RARES EN TANT QUE  
SOUS-PRODUITS

# 1. Principales occurrences de terres rares et minéraux porteurs

Les éléments du groupe des terres rares, plus communément appelés terres rares, sont un ensemble de 17 éléments partageant des propriétés chimiques proches. Il s'agit des lanthanides, du scandium et de l'yttrium. Les terres rares peuvent également être classées, en fonction de leurs poids atomiques, dans deux sous-groupes : les terres rares légères (du cérium à l'euporium en incluant le scandium) et les terres rares lourdes (du gadolinium au lutécium en incluant l'yttrium).

En dépit de leurs noms, à l'échelle de la partie supérieure de la croûte continentale, certaines terres rares comme le cérium sont présents en plus grande quantité (63ppm) que certains métaux de base comme le cuivre (28ppm) ou le plomb (17ppm) (Rudnick and Gao, 2003). La dénomination « terres rares » tire son origine du fait que l'identification de ces éléments chimiques a nécessité de les isoler à partir de cristaux de cérite et de gadolinite, deux minéraux qui eux sont rares et furent décrits, respectivement par Cronstedt en 1751 à partir d'échantillons de la carrière de Bastnäs en Suède, et par Arrhenius en 1787 à partir d'échantillons de la mine d'Ytterby également en Suède (Krishnamurthy and Gupta, 2016; Moissan, 1904).

Les terres rares sont présentes dans une large variété d'environnements géologiques et il est possible de regrouper les occurrences de terres rares en quelques catégories majeures (British Geological Survey, 2011):

➤ Gîtes primaires

- Contexte carbonatitique (Carbonatite related)
- Contexte de roches ignées alcalines (Alkaline Igneous rock associated)
- Gisements de fer et de terres rares de type IOCG (Iron oxide-copper-gold)
- Contexte hydrothermal (mais non associé à un environnement alcalin)

➤ Gîtes secondaires

- Placers marins
- Placers alluviaux
- Paléoplacers
- Latéritique (comme le cas d'Araxà au Brésil)
- Argiles ioniques (Ion adsorption clays) riches en terres rares adsorbées sous forme ionique

Bien que présents dans des environnements géologiques divers, les minéraux porteurs de terres rares sont la plupart du temps des minéraux accessoires. De plus, en raison d'un niveau d'enrichissement trop faible et d'une valorisation complexe, les concentrations économiquement exploitables sont peu fréquentes et ne sont pas distribuées de manière homogène sur terre. Si l'on exclut les argiles ioniques (ion-adsorption clays), source de terres rares lourdes présente uniquement dans les provinces du sud de la Chine comme le Jiangxi, les terres rares sont principalement extraites à partir de trois minéraux porteurs : la bastnaésite, la monazite et le xénotime.

La bastnaésite est un fluorocarbonate de terres rares de formule  $(\text{REE})\text{CO}_3\text{F}$ . Les principales terres rares contenues dans ce minéral sont le cérium, le lanthane, le praséodyme et le néodyme. En raison du fait que ce minéral est beaucoup moins stable chimiquement et résistant mécaniquement que la monazite et le xénotime, il ne se trouve que dans des gîtes primaires.

La monazite est un phosphate de terres rares de formule  $\text{REEPO}_4$ . Les principales terres rares contenues dans ce minéral sont le cérium, le lanthane, le praséodyme et le néodyme. Contrairement à la bastnaésite qui contient en général de faibles quantités de thorium, de l'ordre de 0.2–0.4 wt%  $\text{ThO}_2$ , et des quantités négligeables d'uranium, la monazite contient généralement des teneurs en

thorium de l'ordre de 4.5–9.5% ThO<sub>2</sub> et des teneurs en uranium de l'ordre de 0.2–0.4 wt% UO<sub>2</sub> (Pillai, 2007) avec parfois des teneurs beaucoup plus importantes (31.5 wt% ThO<sub>2</sub> et 15.6 wt% UO<sub>2</sub> (Clavier et al., 2011)).

Le xénotime est un phosphate d'yttrium de formule YPO<sub>4</sub> avec des teneurs variables en terres rares lourdes présentes en substitution de l'yttrium (Gupta and Krishnamurthy, 2005, 1992). Le xénotime est souvent extrait dans des gisements secondaires, en tant que sous-produit de la valorisation de la monazite, avec laquelle il est fréquemment associé. Dans ce contexte, les teneurs en xénotime sont généralement 20 à 200 fois plus faibles que les teneurs en monazite (Jordens et al., 2013).

## 2. Contexte économique, stratégique et environnemental

Les éléments du groupe des terres rares sont essentiels pour l'industrie moderne, notamment pour les industries pétrolières, automobiles et aérospatiales, ainsi que pour l'imagerie médicale, et la production d'électricité. Les terres rares ont également un nombre incalculable d'applications dans la chimie et l'électronique. En dépit de ces applications très nombreuses, la consommation mondiale d'oxydes de terres rares est relativement faible.

Historiquement, les terres rares ont été extraites, à partir de la monazite et à moindre titre du xénotime, dans des placers de sables à minéraux denses présents dans différents lieux du monde. Comme indiqué sur la Figure 1, depuis le milieu des années 1960, les exploitations de gisements de classe mondiale, où les terres rares sont principalement exprimées sous la forme de bastnaésite dans des roches massives, représentent le plus gros de la production de terres rares.

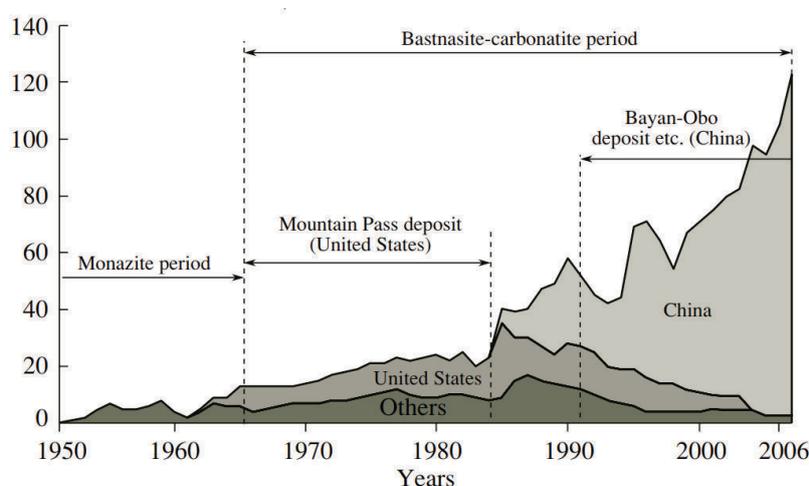


Figure 1: Évolution de la production mondiale d'oxydes de terres rares en kilotonnes (Naumov, 2008)

La production actuelle se concentre sur quelques sites majeurs d'extraction, comme les provinces du sud de la Chine (Jiangxi, Guangdong...) qui représentaient plus de 90% de la production mondiale de terres rares lourdes en 2012 (Merriman, 2013) et la mine de Bayan Obo près de Baotou en Chine (Mongolie inférieure) qui représentait près de 40 % de la production mondiale de terres rares en 2008 (British Geological Survey, 2011; U.S. Geological Survey, 2009). À elle seule, malgré l'instauration de quotas de production de 105 kt d'oxydes de terres rares, et en raison d'une production illégale estimée à 45 kt, la Chine représentait 91% de la production mondiale en 2016 (MineralInfo, 2017).

Cette situation de monopole est due à l'inondation du marché, dans le début des années 1990, par des terres rares produites à bas coût par la Chine. L'effondrement du cours des terres rares induit par cette concurrence agressive a entraîné la fermeture progressive des sites de production situés dans les pays occidentaux comme la mine de Mountain Pass en Californie en 2002 qui était jusqu'alors le principal producteur de terres rares.

La baisse progressive, par la Chine, de ses quotas d'exportation des terres rares à partir de 2006 et notamment la baisse drastique en 2010, a entraîné une crainte de pénurie à l'échelle mondiale, une flambée des prix, et une prise de conscience sur la criticité de certaines matières premières minérales. Cette mise en place de quotas drastiques avait notamment pour objectif, selon certains observateurs, d'imposer aux entreprises étrangères dans le secteur des technologies de pointe, le transfert de leur production vers la Chine et donc le transfert de leurs technologies.

Bien qu'après les condamnations de l'Organisation Mondiale du Commerce, la Chine a supprimé ses quotas d'exportation, en raison de ce monopole d'approvisionnement et de l'importance stratégique de ces métaux pour l'industrie, les terres rares sont toujours considérées comme des métaux critiques par l'Europe et les autorités françaises (Figure 2).

La criticité est variable en fonction des terres rares. On peut noter que le néodyme, le praséodyme et le dysprosium, et à moindre titre le lanthane, le cérium, le terbium et l'yttrium sont considérés comme des métaux à forte criticité par le bureau de recherche géologique et minière (BRGM). Selon certaines estimations, 73 % de la production de praséodyme produit, 89 % de la production de néodyme, et 98 % de la production de dysprosium est utilisé actuellement pour la fabrication de certains aimants permanents (Hetzl and Bataille, 2016). En raison de la forte demande de ces trois terres rares pour satisfaire la fabrication d'aimants permanents, composants clés de la transition énergétique (production d'énergies renouvelables et de véhicules électriques), les prix de ces trois terres rares sont beaucoup plus élevés et leurs criticités plus importantes.

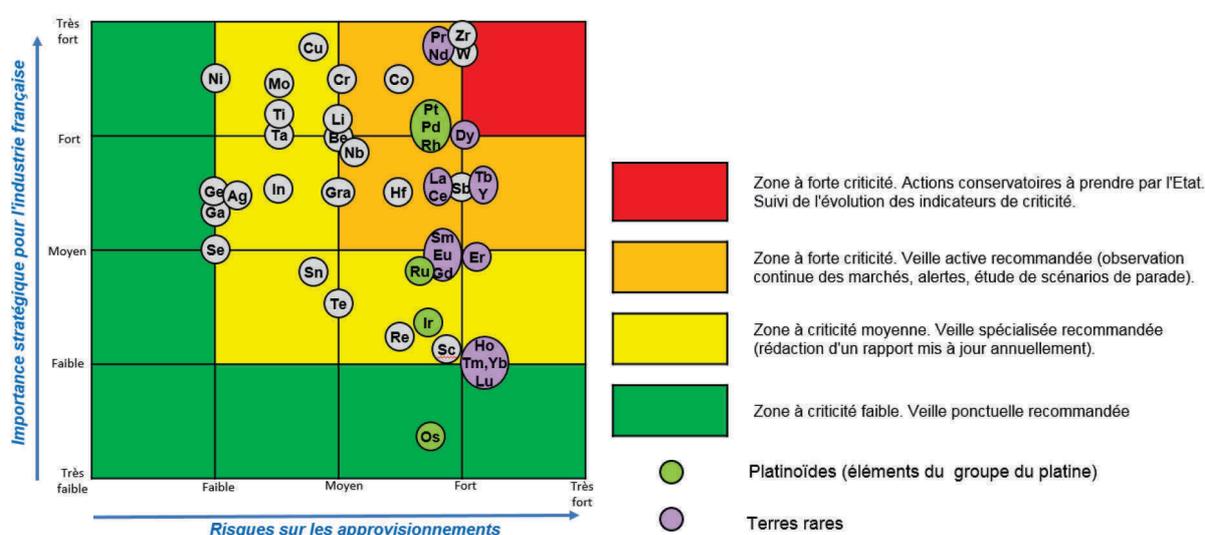


Figure 2: Évaluation de criticité des métaux pour la France révisée en 2018 par le BRGM

Ce risque d'approvisionnement lié au monopole chinois nécessite la mise en exploitation de gisements de terres rares, en dehors de ce territoire et à même de répondre aux besoins croissants en terres rares. Les cours des terres rares et notamment du néodyme, du praséodyme et du dysprosium rendent de nouveau économiquement viable l'exploitation de gisements les plus riches en terres rares en dehors de la Chine. Par ailleurs, la situation est propice à ce type d'investissement en raison des perspectives de consommation en terres rares soutenues par l'accélération de la transition énergétique, mais surtout en raison de la volonté du gouvernement chinois de durcir les réglementations environnementales, de lutter contre la production illégale et d'instaurer des quotas de production dès 2020 (Pitron, 2018).

Cette situation plus clémente a relancé l'exploration minière et les demandes de permis d'exploitation (Ganguli and Cook, 2018) tout en permettant une montée en puissance des opérations existantes. C'est le cas de la mine de Mount Weld en Australie, opérée par la société Lynas depuis 2011, et qui, soutenu par la hausse des cours des terres rares, a augmenté sa capacité de production de 4000 tonnes d'oxydes de terres rares en 2014 à 18000 tonnes en 2018 (Lynas Corporation Ltd, 2018, 2014). Ainsi, avec une production nationale de 20000 tonnes en 2018 (U.S. Geological Survey, 2019), l'Australie est devenue un producteur de terres rares de premier plan.

Tout comme les mines de Bayan Obo, Mountain Pass et Mount Weld, les principaux projets à l'étude concernent des contextes de roches massives qui nécessitent des étapes de comminution pour libérer

les minéraux porteurs de terres rares. Une des spécificités des minéraux de terres rares dans ces contextes est la maille de libération réduite (Jordens et al., 2013; Thompson et al., 2011). Pour cette raison, la flottation, qui est communément employée pour valoriser les terres rares contenues dans les roches massives (Zhang et al., 2016), est une méthode de séparation cruciale pour subvenir aux besoins en terres rares.

### 3. Intérêt environnemental et économique de la valorisation des terres rares en tant que sous-produits

La production mondiale de terres rares est de plus en plus décriée pour son impact sur l'environnement. Cette contestation est liée principalement à la pollution induite par l'exploitation du super-gisement de Bayan Obo, mais aussi par la pollution associée à l'extraction illégale de terres rares à partir des argiles ioniques qui est effectuée dans des conditions sociales et environnementales dramatiques dans les provinces du sud de la Chine comme le Jiangxi (Yang et al., 2013).

Le cas du gisement de Bayan Obo illustre bien les problèmes environnementaux engendrés par la production de terres rares à partir d'un super-gisement de roches massives présentant des teneurs élevées. La pollution engendrée par la valorisation de ce gisement a plusieurs origines. Il s'agit des émissions de poussières riches en terres rares dans les zones résidentielles à proximité de la mine de Bayan Obo (Tian et al., 2018), des émissions de poussières liées aux usines sidérurgiques qui transforme le concentré de fer de la mine de Bayan Obo dans la ville voisine de Baotou (Wang et al., 2018), et les rejets toxiques des procédés hydrométallurgiques d'extraction et de purification des terres rares à partir du concentré de bastnaésite et de monazite, effectués dans les nombreuses usines à Baotou (Le Monde, 2012; Schreiber et al., 2016).

Étant donné que la production mondiale de terres rares provenait récemment encore à 40 % de la mine de Bayan Obo et donc des usines de Baotou (British Geological Survey, 2011; U.S. Geological Survey, 2009), la pollution est massive notamment à cause du volume de minerai traité, de la surconcentration de cette industrie et de normes environnementales peu contraignantes (Bailey Grasso, 2011). Dans cette situation, il y a un réel intérêt écologique à employer ou développer des techniques de lixiviation et de purification plus écoresponsables, et à disperser géographiquement l'extraction et la purification des terres rares à partir de concentrés de minéraux porteurs.

On peut également soulever l'intérêt environnemental d'exploiter des gisements à plus basse teneur pour limiter la pollution aux terres rares induite par l'extraction d'un minerai très riche comme celui de Bayan Obo. Cette décision serait un contresens économique et même écologique si l'on considère le volume plus important de minerai à extraire et à traiter, à moins que les terres rares puissent être valorisées en co-produits ou en sous-produits de la production d'autres métaux ou minéraux industriels. Dès lors, il apparaît judicieux, à l'échelle européenne, pour des motivations environnementales, mais aussi pour sécuriser l'approvisionnement de ces métaux stratégiques, de développer des sources alternatives en terres rares en s'appuyant sur le tissu minier existant.

En effet, certains rejets miniers ou résidus d'opérations hydrométallurgiques, produits actuellement en Europe contiennent des volumes significatifs de terres rares. À titre d'exemple, une étude récente utilisant une approche géométallurgique a montré l'intérêt de la valorisation des métaux critiques comme les terres rares, contenus dans certains rejets de la production de minéraux industriels à partir de granites à métaux-rares (Dehaine et al., 2019). Une autre étude a montré que la production d'acide phosphorique par lixiviation de concentrés d'apatite, un minéral qui incorpore fréquemment jusqu'à 2 % de terres rares, génère un résidu de lixiviation très riche en terres rares (17.5 %) (Soltani et al., 2019).

Les techniques de concentration des minéraux porteurs de terres rares ont historiquement été optimisées pour des minerais à teneurs très élevées, comme les minerais extraits à Mountain Pass et Bayan Obo où les teneurs en oxydes de terres rares sont de l'ordre de 6-8 %. La valorisation des terres rares contenues dans les rejets miniers, beaucoup moins riches, implique de développer de nouvelles approches de concentration. Étant donné que les teneurs sont faibles et que les minéraux porteurs de terres rares sont souvent concentrés dans les fractions granulaires les plus fines, la

flottation est une technique de séparation incontournable. Il est donc intéressant, pour valoriser ces flux de terres rares, de développer des méthodes de flottation plus adaptées aux particules fines, mais également des réactifs de flottation plus efficaces et plus écoresponsables.





## ÉTAT DE L'ART



# FLOTTATION DES PARTICULES FINES

## 1. Introduction

### 1.1. Problèmes associés à la présence de particules fines

La flottation est une des méthodes de séparation des minerais les plus courantes depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle. Cette technique, qui a été développée initialement pour le traitement de particules dont la taille est de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$ , est très affectée par la présence de particules fines. On distingue deux problématiques liées à la présence de particules fines.

Pour les minerais à granularité inférieure à 30 $\mu\text{m}$ , ces techniques de séparation deviennent moins efficaces et sont généralement totalement inefficaces pour les minerais à granularité inférieure à 15  $\mu\text{m}$  (Battersby et al., 2011). Ainsi, lorsque la maille de libération est réduite, une comminution excessive peut entraîner une baisse drastique de la flottabilité des particules fines de minéraux d'intérêt.

Lorsque les minéraux d'intérêt sont majoritairement dans les fractions granulaires intermédiaires ou même grossières, la présence de particules fines constituées de minéraux de gangue peut également être problématique pour les opérations de flottation. Ce phénomène, qui est bien connu, a plusieurs origines :

- En raison de l'anisotropie de charge des surfaces basales et de tranche des argiles, les particules fines d'argiles recouvrent, par attraction électrostatique, les surfaces des particules de minéraux d'intérêts, ce qui diminue leur flottabilité (Arnold and Aplan, 1986a)
- La surface des bulles peut également être recouverte par des particules fines hydrophobes (Tao et al., 2010a)
- L'augmentation de la viscosité du fluide qui peut être significative lorsque les particules fines sont constituées de phyllosilicates en augmentant la viscosité du fluide (Zhang and Peng, 2015)
- En raison de leur surface spécifique plus grande, les particules fines peuvent entraîner une surconsommation de réactifs (Taner and Onen, 2016)
- Par entrainement mécanique de ces fines, diminuer la sélectivité de la flottation (Chen and Peng, 2018)

Ainsi, lorsque les minéraux d'intérêt sont présents dans des fractions plus grossières, une opération de déschlammage, c'est-à-dire une élimination des particules fines, est souvent réalisée. Seulement avec la diminution de la granularité des minerais, les minéraux d'intérêt sont de plus en plus présents dans les fractions granulaires fines augmentant la perte en métal lors du rejet des particules fines. Il y a donc un réel intérêt à améliorer sélectivement la flottabilité des particules fines contenant des métaux d'intérêts tout en diminuant l'impact global des particules fines, notamment de gangue, sur le procédé de flottation.

## 1.2. Généralités sur la collecte des particules

La collecte ou la capture des particules hydrophobes par les bulles est un des principaux sous-processus de la flottation. La capacité d'une particule à être capturée par une bulle peut être exprimée d'un point de vue probabilistique (Dobby and Finch, 1987; Luttrell and Yoon, 1992; Yoon and Luttrell, 1990):

$$P = P_c \times P_a \times (1 - P_d)$$

Avec  $P$ , la probabilité de collecte d'une particule,  $P_c$ ,  $P_a$ , et  $P_d$ , les probabilités de collision, d'attache et de détachement.

Comme cela est décrit à la Figure 3, une particule, de rayon  $R_p$ , lorsqu'elle est sur la trajectoire d'une bulle, de rayon  $R_b$ , va voir son mouvement soumis à l'influence des lignes de courant qui contourne la bulle. En fonction du poids de la particule, de son inertie et de sa trajectoire initiale, la particule contournera la bulle en suivant une ligne de courant ou rentrera en collision directe avec la bulle, avant de glisser le long de la bulle sous l'influence de la gravité (Verrelli et al., 2012).

Lorsque la particule suit une ligne de courant qui contourne une bulle, la collecte de la particule peut tout de même avoir lieu si cette ligne de courant la maintient éloignée de la bulle d'une distance  $R_f$  qui est inférieure au rayon de la particule. Dans cette situation, la particule va glisser le long de la surface de la bulle et l'attache peut avoir lieu (Verrelli et al., 2011).

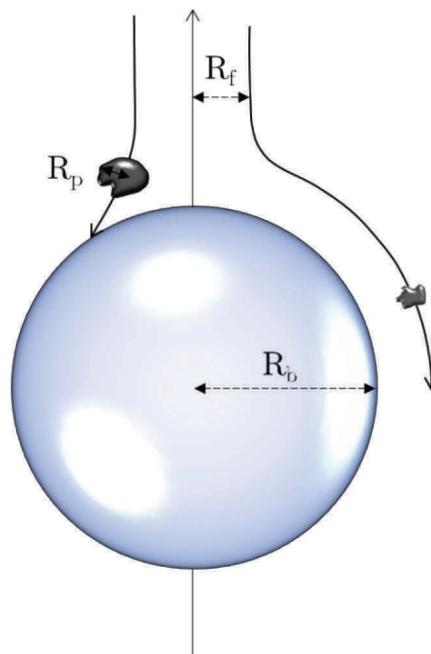


Figure 3: Vue schématique d'une collision ou évitement de particules avec une bulle

On considère qu'une particule s'attache sur une bulle lorsque la particule réussit à amincir le film liquide qui le sépare de la bulle, à le rompre et instaurer, par déplacement de ce film, une surface de contact entre le solide et l'air qui est suffisante pour que la particule reste accrochée à la bulle (Albjanic et al., 2010). L'attache d'une particule sur une bulle va donc dépendre fortement de l'hydrophobicité de sa surface et également de la nature du contact entre la bulle et la particule. Une collision directe d'une particule favorise l'amincissement, la rupture et le déplacement du film fin. En revanche, lorsque la particule a plutôt un mouvement tangentiel et glisse le long de la surface de la bulle, le temps de contact va avoir une influence importante sur la rupture du film fin et l'attache.

Ce temps de contact va dépendre du diamètre de la bulle, du diamètre de la particule, et de la vitesse tangentielle du flux de courant auquel la particule est soumise (Luttrell and Yoon, 1988).

De nombreuses études suggèrent que l'on peut définir et quantifier un temps de contact minimum requis pour amincir et rompre le film fin et le déplacer suffisamment pour que la particule reste accrochée à la bulle. Ce temps est communément appelé le temps d'attache (Ye et al., 1989). Bien que les deux grandeurs soient souvent confondues dans la littérature, le temps d'attache est différent du temps d'induction qui correspond sensu stricto au temps requis pour amincir et rompre le film fin. De nombreux dispositifs ont été mis en place pour mesurer le temps d'attache (Verrelli and Albijanic, 2015; Xing et al., 2017). Les mesures effectuées avec ces dispositifs ont démontré que le temps d'attache dépendait de nombreux paramètres tels que la forme des particules, la taille des bulles et des particules, leurs trajectoires et leurs vitesses (Albijanic et al., 2010; Verrelli et al., 2014, 2011).

## 2. Amélioration de la flottabilité des particules fines

En raison de leurs poids plus faibles, de leurs tailles plus petites et de l'énergie cinétique plus faible qu'elles peuvent emmagasiner, les particules fines n'ont pas une inertie de mouvement très forte et ne rentrent donc que très rarement en collision directe avec une bulle. De plus, dans un dispositif conventionnel de flottation, ces particules fines contournent généralement les bulles sans rentrer en contact avec la surface de la bulle.

À titre d'exemple, dans une cellule de flottation mécanique, on estime que la collision entre une bulle et une fine particule a principalement lieu à proximité du rotor en raison du taux de dissipation d'énergie qui est suffisamment élevée pour assurer une fréquence de collision importante et un taux d'attache net important (Koh and Smith, 2011). Dans cette situation, la récupération des particules fines est limitée ce qui implique d'augmenter le temps de résidence pour compenser la faible probabilité de collision. Il existe cependant différentes méthodes pour améliorer la flottabilité des particules fines.

### 2.1. Amélioration de la flottabilité des particules fines par la diminution de la taille des bulles

La probabilité de collecte,  $P$ , peut être définie comme étant fonction du ratio entre le rayon de la particule et le rayon de la bulle selon l'équation suivante où  $Re$  est le nombre de Reynolds de la bulle (Weber and Paddock, 1983) :

$$P = \frac{3}{2} \times \left(\frac{R_p}{R_b}\right)^2 \times \left[1 + \frac{(3/16) \times Re}{1 + 0.249 \times Re^{0.56}}\right]$$

Cette équation est en accord avec les nombreuses études qui ont montré que la récupération des particules fines pouvait être améliorée en utilisant des bulles plus fines (Hewitt et al., 1995; Yoon and Luttrell, 1986). Il y a plusieurs raisons qui expliquent ce phénomène. Tout d'abord, dans les cellules mécaniques et les colonnes de flottation, la diminution de la taille des bulles permet de diminuer la vitesse d'ascension des bulles (Miettinen et al., 2010) ce qui permet d'augmenter le temps de résidence des bulles et donc le nombre de trajectoires de particules que la bulle va croiser lors de son ascension. Par ailleurs, en réduisant la vitesse d'ascension des bulles, les lignes de courant qui la contournent sont moins puissantes ce qui favorise la collision. La dernière explication est le fait qu'avec la diminution de la taille des bulles, il y a, à débit d'air constant, une augmentation significative de la surface spécifique des bulles, ce qui augmente la capacité des bulles à collecter des particules.

En revanche, l'utilisation de bulles plus fines peut engendrer des inconvénients. La force de traction diminue avec la taille des bulles ce qui peut limiter la récupération dans les fractions granulaires les plus importantes, ce qui est d'autant plus vrai quand les minéraux d'intérêt sont denses. De plus, la présence de microbulles engendre une teneur importante en eau dans la mousse (Schwarz and Grano, 2002), ce qui limite l'évacuation des particules hydrophiles résiduelles par drainage du liquide interstitiel (Trahar and Warren, 1976).

Il existe différentes méthodes pour diminuer la taille des bulles. L'amélioration du design du rotor et du stator des cellules de flottation mécanique peut permettre la diminution de la taille des bulles (Miettinen et al., 2010). Mais c'est surtout l'utilisation de générateurs de bulles dans les cellules pneumatiques, comme les colonnes de flottation ou les cellules de flottation intensives, qui permet de produire de fines bulles. De nombreux systèmes d'aération, reposant notamment sur la cavitation hydrodynamique, ont été développés pour ces appareils de flottation. La cavitation hydrodynamique

consiste en la genèse de bulle par dépression d'un fluide. Ce processus est souvent effectué avec un tube venturi. L'intérêt de la cavitation est double, il permet la précipitation de fines bulles par sursaturation de l'air lors de la détente du fluide (Peng and Xiong, 2015, 2013; Zhou et al., 1994), mais il permet également la nucléation locale de très fines bulles sur la surface des particules ce qui améliore grandement la probabilité d'attache lors d'une collision avec une bulle de taille conventionnelle (Fan et al., 2010a, 2010b). Ce phénomène d'attache combinée par précipitation de l'air dissous avait déjà été mis en évidence dans des cellules de flottation mécanique, mais il n'a lieu qu'à proximité de la turbine d'aération où l'énergie de dissipation est particulièrement forte (Schubert and Bischofberger, 1998). L'utilisation de générateurs de bulles plutôt que l'utilisation de turbines d'agitation permet donc d'amplifier l'importance de ce phénomène d'attache combinée.

Il est également possible de produire des bulles plus fines en utilisant un gaz autre que l'air comme le  $N_2$  et le  $CO_2$ . L'usage d'autres gaz peut également modifier l'efficacité et la sélectivité de la flottation (Berglund and Forssberg, 1989; Martin et al., 1989; Poorkani and Banisi, 2005). Bien que de nombreuses études aient été réalisées sur le sujet, les applications industrielles sont limitées en raison du coût prohibitif de l'usage de gaz autre que l'air. L'électrolyse de l'eau peut permettre la production de fines bulles de  $O_2$  et de très fines bulles de  $H_2$ . Lorsque l'électrolyse de l'eau est utilisée pour engendrer un flux d'air pour la flottation, on parle d'électro-flottation. Cependant, cette technique est surtout utilisée pour le traitement des eaux, notamment usées ou industrielles (Kyzas and Matis, 2016; Santiago Santos et al., 2018).

## **2.2. Amélioration de la flottabilité des fines par l'amélioration de la probabilité de collision**

Afin d'améliorer la probabilité de collision des particules fines, il est possible d'intensifier le procédé de flottation en augmentant la turbulence des régimes hydrodynamiques en jeu, en augmentant la teneur en air dans la pulpe, et en réduisant la taille des bulles. Les travaux les plus significatifs réalisés dans ce domaine concernent le développement des technologies de flottation intensive, qui est l'objet de la Partie 2 de cet état de l'art

## **2.3. Amélioration de la flottabilité des fines par l'agglomération sélective des particules fines**

La flottabilité des particules minérales diminue selon le carré du ratio ( $R_{particule}/R_{bulle}$ ) (Reay and Ratcliff, 1973; Yoon and Luttrell, 1990). Il y a donc deux approches pour améliorer la flottabilité des particules fines : diminuer la taille des bulles ou augmenter la taille et la masse des particules fines en formant des floes ou des agrégats constitués des particules que l'on souhaite flotter. Cette approche de flottation des floes (*floc flotation* en anglais) est bien connue des industriels et permet d'augmenter significativement la récupération (Barani and Kalantari, 2018; Peng et al., 2005; Ucbeyiay and Ozkan, 2014).

Il est possible de séparer les techniques d'agrégation en trois groupes : la floculation sélective, la coagulation et l'agrégation hydrophobe (Miettinen et al., 2010).

La floculation sélective consiste en la physisorption ou la chimisorption de polymères à longue chaîne spécifiquement sur la surface des minéraux d'intérêt. Grâce à la capacité de pontage des polymères à longue chaîne, il y a formation de floes entre les particules fines sur lesquelles le polymère s'est adsorbé.

La coagulation des particules fines peut également être effectuée en utilisant des électrolytes en solution qui vont diminuer la répulsion électrostatique entre les particules chargées. Cependant, cette technique engendre souvent une hétérocoagulation (Miettinen et al., 2010), c'est-à-dire l'adhésion d'objets particuliers de nature minéralogique différente (Derjaguin, 1993). Cette méthode de coagulation, couramment employée pour purifier l'eau en retirant de manière indifférenciée les particules en suspension, ne peut donc pas être utilisée pour les applications où la sélectivité est cruciale comme la flottation.

L'agrégation hydrophobique est une des techniques les plus étudiées pour améliorer les performances de flottation. Avec cette méthode, les particules fines sont sélectivement rendues hydrophobes en utilisant des collecteurs standards. L'agrégation des particules se produit par action des forces hydrophobes, ce qui requiert une agitation très intense pour assurer la rencontre inter-particulaire (Chen et al., 2017), c'est pour cela que cette technique se nomme souvent shear-flocculation (Forbes, 2011). De nombreuses études ont montré que l'ajout d'huiles non-polaires, et notamment l'ajout de kérosène, permettait d'augmenter la cohésion des agrégats formés (H. Li et al., 2018; Song et al., 2001). Il est également possible d'agréger les particules fines sur des particules plus grossières, de nature minérale identique ou différente, qui sont plus facilement collectées par les bulles. Cette méthode est appelée la flottation par minéral porteur (*carrier flotation* en anglais) (Liang et al., 1999; Sivamohan, 1990).

### 3. Diminution de l'effet négatif des particules fines sur la récupération

Lorsque les minéraux d'intérêt sont majoritairement dans les fractions granulaires intermédiaires ou même grossières, mais que la présence de particules fines dans le minerai a un impact significatif sur les performances de flottation, il est nécessaire d'éliminer ces particules fines ou d'atténuer leurs effets néfastes.

À titre d'exemple, la présence d'argiles peut engendrer différents problèmes comme :

- Une surconsommation de réactifs (Farrokhpay and Bradshaw, 2012)
- Une diminution de la récupération des minéraux d'intérêt en raison de l'augmentation de la viscosité de la pulpe (Basnayaka et al., 2017; Patra et al., 2012; Zhang and Peng, 2015) et du recouvrement de la surface des particules (Oats et al., 2010; Xu et al., 2003)
- Une baisse de la sélectivité en raison de l'entraînement mécanique des particules fines argileuses dans la mousse (Wang and Peng, 2013; Wang et al., 2015) et en raison de la stabilisation de la mousse par ces particules fines ce qui limite le drainage du liquide interstitiel et donc leurs évacuations (Forbes et al., 2017; Taner and Onen, 2016)

La gestion des effets néfastes des minéraux argileux est une problématique industrielle majeure en raison de l'appauvrissement général des réserves et de la teneur croissante en argiles des minerais traités. De nombreuses études ont été réalisées sur le sujet et ont permis des avancées notables. On peut ainsi énumérer plusieurs manières de diminuer les effets néfastes des argiles :

- Éliminer les argiles avant les étapes de flottation (Oats et al., 2010; Quast et al., 2008)
- Utiliser des modificateurs de viscosité (Chen and Peng, 2018)
- Nettoyer la mousse avec des diffuseurs d'eau pour lessiver les matières hydrophiles mécaniquement entraînées (Ireland et al., 2007)
- Diminuer la densité de la pulpe (Bulatovic, 1997)
- Utiliser des moussants qui sont moins sensibles aux argiles, comme les alcools cycliques (Bulatovic, 2007)
- Effectuer une coagulation sélective des argiles pour les éliminer avant la flottation ou pour limiter leur effet de recouvrement ou leur entraînement mécanique (Tao et al., 2010b, 2007)
- Diminuer le recouvrement par les argiles en modifiant la chimie de l'eau de traitement (Arnold and Aplan, 1986b), en utilisant des dispersants (Wei et al., 2013; Yu et al., 2017), en travaillant en régime turbulent (Chen and Peng, 2018), ou en générant par cavitation hydrodynamique ou acoustique (ultrasons) de fines bulles à la surface des particules (Celik et al., 1998; Ozkan, 2012; Videla et al., 2016; Zhou et al., 2009)



# CONCEPTS DE LA FLOTTATION INTENSIVE

## 1. Introduction

### 1.1. Étapes majeures dans le développement de la séparation par flottation

Afin de comprendre l'émergence relative des technologies de flottation intensive, il est nécessaire dans un premier temps de resituer l'apparition et le développement de ces technologies dans le cadre plus global du développement du procédé de séparation par flottation.

L'émergence industrielle de la flottation a lieu entre 1901 et 1925 grâce au développement de différents procédés de flottation (en anglais : *froth flotation*, *film flotation*, *vacuum flotation*) et des cellules de flottation associées (Fuerstenau et al., 2007). C'est au cours de cette période que se formalise le concept d'utilisation conjointe d'air sous la forme de bulles et de différentes catégories de réactifs pour changer les propriétés de surface des minéraux et structurer l'air (collecteurs, activateurs, déprimants, moussants...), qui est la base de l'actuelle flottation par mousse (*froth flotation* en anglais). Entre 1925 et 1960, seuls des progrès furent faits au niveau de l'utilisation des réactifs chimiques et les principales avancées technologiques apparurent dans la seconde moitié du 20<sup>e</sup> siècle avec le développement des unités de flottation pneumatiques : les colonnes de flottation et les cellules de flottation intensive. Le terme «pneumatique» est impropre et bien que signifiant littéralement que de l'air est employé, ce qui est évidemment une caractéristique commune de toutes les technologies de flottation par mousse, il réfère au fait que l'air est introduit par des générateurs de bulles plutôt que par une dispersion mécanique.

Bien que certains prototypes furent développés dans les années 1960, comme la cellule Davera développée à Broken Hill, la première cellule de flottation intensive ayant eu un impact industriel notable a été inventée en 1974 par le Professeur Bahr de l'Université Technique de Clausthal en Allemagne. La principale caractéristique de la cellule de Bahr est la compartimentation du système d'aération de la pulpe et de la cuve de flottation utilisée ainsi comme zone de séparation des matériaux flottés et non flottés. Cette compartimentation de la zone d'aération et de la zone de séparation est l'élément clé des « réacteurs-séparateurs », un sous-groupe de dispositifs de flottation intensive. La flottation intensive repose sur l'optimisation de la collision et de l'attache des particules hydrophobes sur les bulles en utilisant des régimes hydrodynamiques hautement intensifs. Grâce à cette intensification, la taille de la cellule de Bahr est significativement réduite comparativement aux colonnes de flottation dont la hauteur est importante pour compenser la faible probabilité de collision.

S'inspirant de ce concept novateur initié par le professeur Bahr, de nombreux modèles de réacteur-séparateur ont émergé et ont été commercialisés, les plus notables étant les cellules Pneufлот, Ekofлот, Allfлот et Imhofлот. Enfin, en 1986, le Professeur Jameson de l'Université de Newcastle inventa un nouveau modèle de réacteur-séparateur pour répondre au besoin spécifique du complexe minier de charbon de Mount Isa Mines situé dans le Queensland en Australie. Ce modèle fut par la suite amélioré et commercialisé pour des minerais non-charbonneux.

D'autres appareils permettant l'intensification de la flottation ont été développés sans cette compartimentation caractéristique du réacteur-séparateur. C'est le cas notamment de l'« Air-Sparged Hydrocyclone » breveté en 1981 par le Professeur Miller de l'Université de l'Utah et reposant sur l'utilisation des forces centrifuges pour améliorer la collision entre les bulles et les particules.

## **1.2. Concept de la flottation intensive**

### **1.2.1. Caractéristiques communes des technologies de flottation intensive**

Dans les systèmes de flottation mécanique, les conditions hydrodynamiques sont turbulentes au niveau du rotor et sont calmes dans le reste de la cellule de flottation. En raison de ces différences de régimes hydrodynamiques, l'efficacité de la collision entre une bulle et une particule n'est pas identique en tout point de la cellule. En effet, l'efficacité de la collision est maximale au niveau du rotor et diminue fortement en s'éloignant du rotor (Darabi et al., 2019). D'un point de vue global, la probabilité de collision entre les bulles et les particules dans une cellule de flottation mécanique est faible ce qui nécessite d'avoir de longs temps de résidence de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes (Harbort et al., 2003) et pouvant même atteindre une heure avec certaines anciennes technologies de flottation mécanique (Imhof, 1988). En conséquence, les volumes de cellules de flottation industrielles ou le nombre de cellules de flottation sont significatifs.

Bien que de nombreuses technologies de flottation intensives existent, elles partagent certaines caractéristiques communes. Le design des cellules intensives et notamment le design des systèmes d'aérations de la pulpe a été optimisé pour avoir un régime hydrodynamique qui apporte une haute probabilité de collision entre les particules et les bulles (Jameson, 2000). Le temps de résidence dans ces unités de flottation est donc drastiquement réduit à quelques dizaines de secondes ou quelques minutes (Harbort et al., 2003).

### **1.2.2. Caractéristiques des réacteurs-séparateurs**

Les réacteurs-séparateurs sont les technologies de flottation intensive les plus utilisées industriellement. Avec ce design, il y a une séparation spatiale de la zone d'aération de la pulpe et de la zone de séparation des matériaux. Le principal avantage de cette compartimentation est de pouvoir associer un régime hautement intensif dans le réacteur pour maximiser la probabilité de collision bulle/particule, à un régime hydrodynamique peu intense dans le séparateur pour minimiser la probabilité de détachement et l'entraînement mécanique. Ce double régime permet d'avoir une probabilité de flottation drastiquement meilleure que dans les cellules de flottation mécaniques ou les colonnes de flottation ce qui permet une efficacité de séparation importante malgré un temps de résidence réduit.

## 2. Avantages des systèmes de type réacteur-séparateur

Étant donné que les systèmes de type réacteur-séparateur représentent une large majorité des cas industriels de flottation intensive, la suite de cette étude bibliographique ne considèrera que ces systèmes de flottation intensive.

### 2.1. Avantages apportés par la dissociation de la zone de réaction et de séparation

Avec les cellules conventionnelles de flottation, la pulpe préconditionnée est injectée dans une cuve agitée contenant un faible ratio air/pulpe et où l'efficacité de collision est seulement optimale à proximité de la turbine d'agitation et d'aération (*impeller* en anglais) (Darabi et al., 2019). Pour autant, les modèles CFD (Computational Fluid dynamics) indiquent que les constantes d'attache entre les bulles et les particules sont particulièrement importantes dans ce type de cellule, ce qui signifie que la surface des bulles se charge rapidement de particules (Koh and Schwarz, 2006). Les constantes de récupération dans les cellules mécaniques observées expérimentalement sont beaucoup plus faibles que les constantes d'attache déterminées par les modèles CFD. Cette différence significative est due au fait que la récupération d'un agrégat entre une bulle et des particules nécessite son transport jusqu'à l'interface pulpe/mousse (Koh and Schwarz, 2006). En effet, dans la plupart des cellules de flottation mécanique, le mouvement très rapide du rotor, nécessaire pour la formation des fines bulles, induit des lignes de courants de forme tourbillonnaires (Koh and Schwarz, 2011; Shen et al., 2019). Ces lignes de courant rendent complexe le transfert des agrégats bulle/particules dans la mousse. Ainsi l'utilisation de cellules de flottation mécanique implique d'avoir un temps de résidence étendu pour une bonne récupération des agrégats bulle/particules.

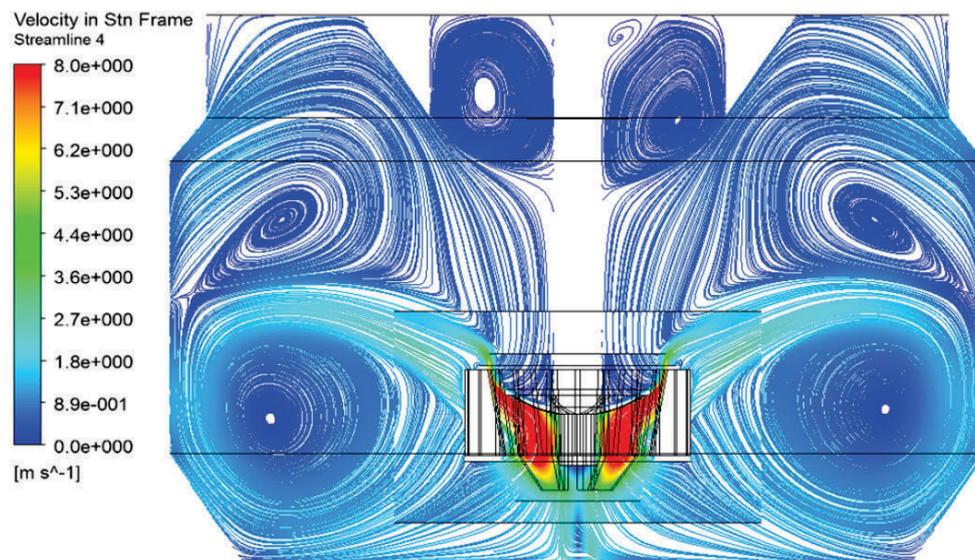


Figure 4: Profil des lignes de courants dans une cellule de flottation mécanique avec une turbine classique d'après (Shen et al., 2019)

À l'inverse, les appareils de type réacteur-séparateur sont conçus de telle sorte que l'attache des particules sur les bulles a lieu dans une zone de réaction et l'extraction des agrégats bulle/particules à partir de la pulpe a lieu dans un contenant appelé séparateur au sein duquel le mélange triphasique

(solide/liquide/air) est injecté après son passage dans le réacteur. La compartimentation entre la zone de réaction et la zone de séparation peut permettre de minimiser les turbulences ce qui facilite le transfert des agrégats bulle/particules dans la zone de mousse. C'est le cas notamment des systèmes de type Jameson, Pneufлот and Imhofлот V-cell où les bulles peuvent remonter librement à la surface développant une mousse qui est collectée alors que les autres particules de nature plutôt hydrophile sédimentent à la base du contenant (Jameson, 2000). Dans ces cas précis, l'absence de turbulences dans le séparateur peut également permettre de limiter le détachement de particules qui sont, d'un point de vue énergétique, faiblement attachées aux bulles, telles que les grains mixtes ou les particules fines. En comparaison avec des colonnes de flottation classiques, cette méthode de séparation des particules hydrophiles et des bulles chargées de particules hydrophobes permet de limiter l'entraînement mécanique de matériaux jusque dans la mousse et donc améliore la sélectivité de la séparation.

On peut cependant noter que pour certains systèmes de flottation intensive, les régimes hydrodynamiques sont intenses dans le séparateur, mais parfaitement contrôlés et optimisés pour obtenir les effets désirés sur le procédé de séparation. C'est le cas du système Imhofлот G-cell qui exploite les forces centrifuges pour accélérer la séparation des bulles du matériel hydrophile en suspension. Plus récemment, des études ont été menées sur un nouveau système de réacteur séparateur dit cellule à impact (*impact cell* en anglais), dans lequel le mélange triphasique en sortie du réacteur est injecté dans le séparateur par un jet à haute pression qui va rentrer en collision avec un déflecteur ou avec un second jet symétrique produit de l'autre côté du séparateur (Filippov et al., 2014). Grâce à cet impact, les particules légèrement attachées aux bulles se détachent et seules les particules avec une flottabilité très importante, qui sont donc d'un point de vue énergétique fortement attachées aux bulles, vont remonter librement au sommet du séparateur pour être collectées dans la mousse.

Au vu de cette diversité de mode de fonctionnement de ces cellules de flottation intensives, on comprend dès lors que l'intérêt principal de la compartimentation de la zone de réaction et de séparation est de pouvoir optimiser les paramètres opératoires pour chaque sous-processus de la flottation sans que cela induise des effets trop néfastes sur les autres sous-processus.

## **2.2. Avantages apportés par l'insertion des bulles par les générateurs de bulles**

Les systèmes de flottation intensive de type réacteur-séparateur sont par essence des systèmes de flottation pneumatique. En effet, la principale caractéristique de ces systèmes est l'injection d'air par des générateurs de bulles (diffuseurs d'air, jets à haute intensité...) plutôt que par dispersion mécanique.

L'efficacité de la flottation dans les cellules de flottation intensive, meilleure que dans les cellules mécaniques est grandement liée à une finesse des bulles plus accrue. En effet, dans les cellules mécaniques conventionnelles, le diamètre moyen des bulles qui sont produites par la turbine est de l'ordre de 0.8 à 2 mm (Chen et al., 2001; Ostadrahimi et al., 2019). Grâce aux progrès effectués sur les générateurs de bulles, le diamètre moyen des bulles, dans les systèmes de flottation pneumatique comme les cellules de flottation intensive, est bien inférieur. À titre d'exemple, il est de l'ordre de 300 à 600  $\mu\text{m}$  pour les cellules de type Jameson (Atkinson et al., 1993). Avec un diamètre des bulles significativement inférieur, pour le même ratio air/pulpe, la surface d'air exposée à la pulpe est bien supérieure à celle observée dans les systèmes conventionnels de flottation, ce qui augmente fortement les capacités de charge en particules hydrophobes. Associé à un régime hydrodynamique qui minimise

le risque de détachement dans le séparateur, cela permet d'améliorer grandement l'efficacité de la flottation des particules fines.

### 3. Principaux systèmes de type réacteur-séparateur

Les technologies de flottation intensive impliquent dans l'ensemble l'utilisation de bulles plus fines, un ratio air à pulpe élevé ainsi qu'un régime hydrodynamique qui améliore la collision des particules avec les bulles, réduisant significativement le temps de résidence.

La compartimentation entre la zone de réaction et la zone de séparation est la caractéristique fondamentale des systèmes de type réacteur-séparateur. Pour autant, les sous-processus de flottation tels que l'aération, la réaction, la séparation et la collecte de la mousse diffèrent significativement d'un système à l'autre. Afin de donner une vision concrète de la flottation avec un système de type réacteur-séparateur, seuls seront détaillés les principaux systèmes qui sont couramment utilisés industriellement notamment pour la récupération du charbon, des métaux de bases et des minéraux industriels.

#### 3.1. La cellule de Bahr et ses principaux dérivés

La cellule de Bahr est un système de flottation intensive de type réacteur-séparateur conçu en 1974 par le Professeur Albert Bahr de l'Université Technique de Clausthal. À partir de ce prototype précurseur, de nombreux autres systèmes de flottation intensive ont émergé et ont été commercialisés. C'est le cas des cellules de type Ekoflot, Pneuflot, Allflot et Imhoflot (Fuerstenau et al., 2007).

La cellule de Bahr consiste en une série d'unités de préaération disposées tout autour de la périphérie d'une cuve de flottation en forme de cône inversé. Avant d'être injectée dans cette cuve, la pulpe est divisée et chaque flux de pulpe va être orienté vers une unité d'aération qui est un tuyau d'alimentation à paroi poreuse et au travers de laquelle de l'air sous pression est introduit (Jameson, 2000). Ces tuyaux étant connectés à la partie inférieure de la cuve de flottation, la pulpe aérée est injectée dans la cuve de flottation après ce mixage avec l'air (Fuerstenau et al., 2007). On a donc une série d'injecteurs à la base de la cuve de flottation qui génère plusieurs jets de pulpe aérée, orientés vers le haut, ce qui assure un brassage complet de la cuve de flottation. En remontant jusqu'au sommet de la cuve de flottation, les bulles peuvent collecter des particules hydrophobes en suspension. La mousse formée dans la partie supérieure de la cuve est récupérée par débordement dans un dispositif d'évacuation du trop-plein (*froth launder* en anglais).

La Figure 5 schématise l'organisation d'une cellule de Bahr ainsi que le fonctionnement d'une unité d'aération. On comprend bien que, dans cette configuration, il n'y a pas une compartimentation totale de la zone de réaction et de la zone de séparation. Il paraît évident qu'une partie de la collecte des particules hydrophobes est tout de même opérée dans ces unités de préaération. C'est l'amélioration de ce système de préaération qui a conduit aux dérivés de la cellule de Bahr qui sont décrits ci-après. Tous les dérivés de la cellule de Bahr sont caractérisés par une probabilité de collision bulle/particule dans le système d'aération tellement élevée que la cuve de flottation est réduite à un simple rôle de séparateur des particules hydrophiles en suspension et de la mousse chargée de particules hydrophobes.

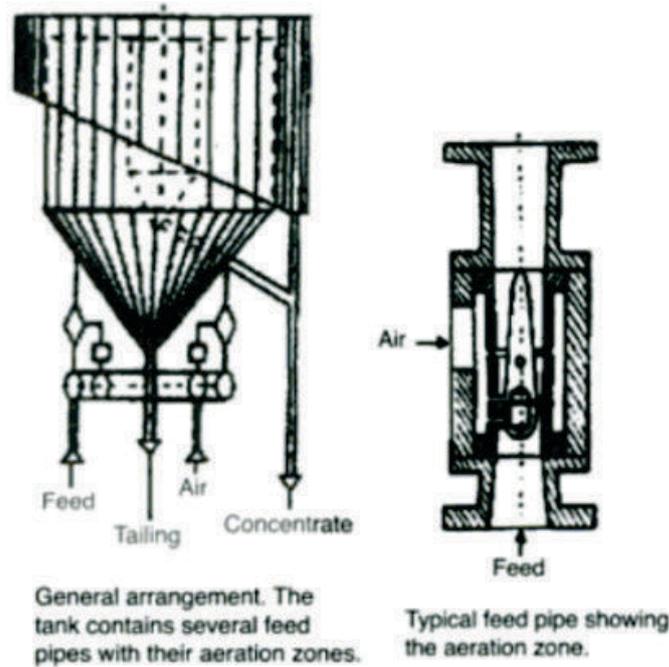


Figure 5: Vue schématique de la cellule de Bahr (tiré de Fuerstenau et al. (2007))

### 3.1.1. La cellule Pneufлот (Ekof)

La cellule de Bahr a été construite et testée à l'échelle industrielle par la société EKOF en Allemagne. Cette cellule à échelle industrielle a été depuis perfectionnée et suite à différents transferts technologiques et acquisitions, c'est actuellement le groupe MBE Coal & Minerals Technologie GmbH qui est chargé de la fabrication et la commercialisation, sous l'appellation Pneufлот, de la dernière version de cette cellule.

Dans sa version la plus récente, la cellule Pneufлот dispose d'une cuve de flottation dans laquelle la séparation a lieu, et d'un système d'alimentation verticale qui fait office de réacteur. Dans la partie supérieure du réacteur, l'aération de la pulpe circulante a lieu, ce qui permet l'attache des particules hydrophobes sur les bulles formées. La pulpe aérée est ensuite conduite vers la base du réacteur où elle est injectée dans la partie basale de la cuve de séparation au travers de buses en céramique, qui orientent le flux vers le haut, et qui sont réparties au niveau d'un distributeur annulaire. Les bulles d'air chargées de particules hydrophobes remontent dans la partie supérieure de la cuve de flottation pour former une mousse qui, comme pour la cellule de Bahr, est récupérée par débordement. Les particules hydrophiles sont évacuées dans la partie inférieure du séparateur. Le niveau de la transition mousse/pulpe peut être maintenu constant, soit par une sonde de niveau qui contrôle l'ouverture de la vanne de décharge, soit par un système de décharge en vases communicants qui est nommé « gooseneck discharge » et est représenté Figure 6.

Dans ce système, on a donc la réaction, c'est-à-dire la collecte des particules hydrophobes par les bulles, qui a lieu dans le circuit d'alimentation après injection de l'air. Dans le détail, au sein du système d'aération, la pulpe est mise en pression pour traverser des petites buses en céramique distribuées en cercle et pointant vers un large tube venturi. La circulation de la pulpe crée un vide et entraîne une auto-aspiration d'air. La présence de nombreuses buses d'injection et leur disposition

circulaire permettent de créer un flux hautement turbulent dans le réacteur, nécessaire pour une bonne probabilité de collision entre les bulles et les particules.

Ainsi, et contrairement à la cellule de Bahr, la collision et l'attache des particules sur les bulles ont uniquement lieu dans l'aérateur, la cuve de flottation ne servant que pour la séparation des particules hydrophiles en suspension et de la mousse chargée de particules hydrophobes. On a donc une configuration de type réacteur-séparateur avec une compartimentation des deux principaux sous-procédés de la flottation.

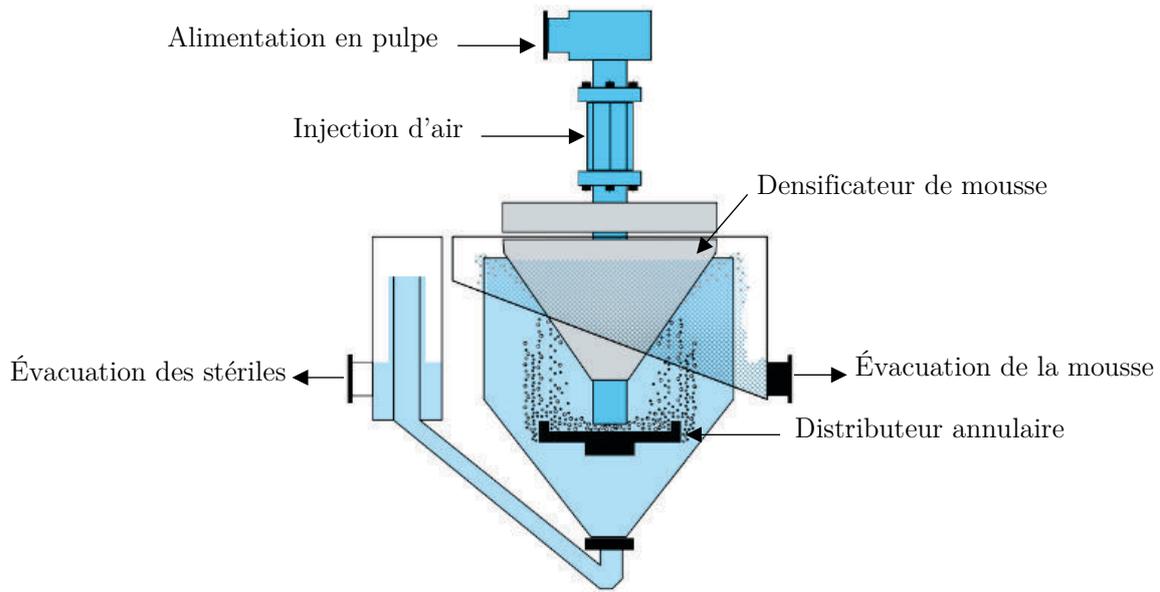


Figure 6: Vue schématique d'une cellule Pneufлот modifiée d'après une brochure du fabricant

### 3.1.2. La cellule verticale Imhoflot (Imhoflot V-cell)

La cellule verticale Imhoflot est un autre système de flottation intensive inventé par Dr. Rainer Imhof au début des années 1990 et actuellement développé et commercialisé par la société Maelgwyn Mineral Service. Tout comme la cellule Pneufлот, son fonctionnement est grandement inspiré des travaux du professeur Bahr.

Il y a donc des similitudes fortes entre la cellule verticale Imhoflot et la cellule Pneufлот. L'alimentation de la cuve de flottation est également effectuée verticalement au travers d'un tube dans lequel l'aération de la pulpe minérale a lieu (réacteur). Le système d'aération est positionné sur la partie supérieure de ce tube. Grâce au système venturi utilisé, la circulation du fluide entraîne une quantité importante d'air dans la pulpe qui est dispersé par cisaillement en fines bulles qui mesurent entre 10 et 1500  $\mu\text{m}$  pour une moyenne statistique de 300  $\mu\text{m}$  (Brown et al., 2001; Imhof et al., 2007). Ce système d'aération permet également de créer un régime hydrodynamique hautement cisailant avec de puissantes micro-turbulences qui permet une forte probabilité de collision entre les bulles et les particules hydrophobes (Sanchez-Pino et al., 2003). Après cette aération, la pulpe est injectée à la base de la cuve de flottation (séparateur) au travers de différentes buses placées sur un distributeur annulaire qui oriente le flux vers le haut. Alors que les bulles chargées de particules hydrophobes peuvent librement remonter en haut du séparateur, le stérile de flottation qui est constitué de particules hydrophiles sédimente et est évacué à la base de la cellule. La mousse formée est évacuée

par débordement dans un collecteur de trop-plein. Il est également possible de mettre en place une charge circulante pour augmenter la récupération.

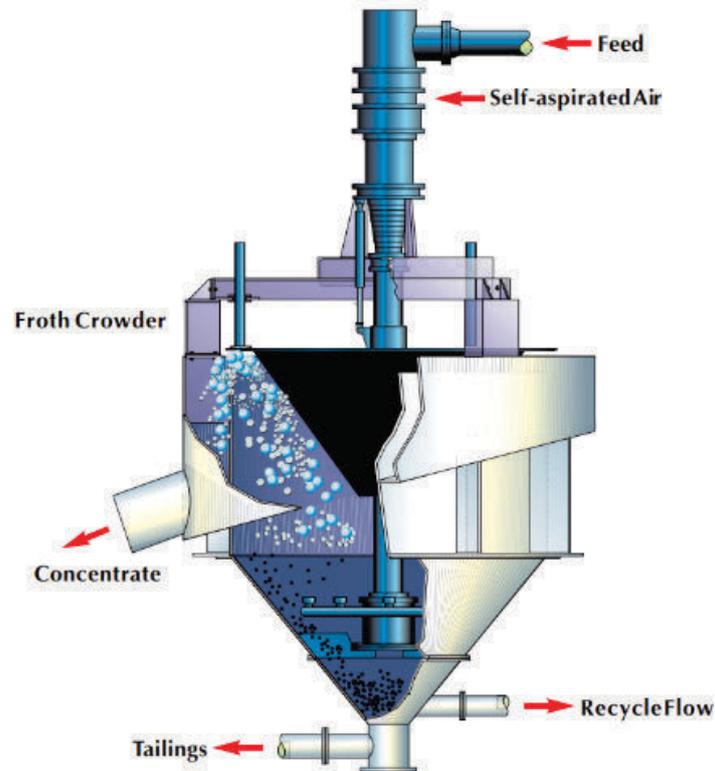


Figure 7: Vue schématique de l'Imhoflot V-cell d'après une brochure du fabricant

Un second modèle plus récent, l'Imhoflot G-cell, est également commercialisé. Ce second système possède le même système d'aération que la cellule verticale, mais la pulpe aérée en sortie de réacteur est injectée horizontalement, à mi-hauteur du séparateur, et de manière tangentielle aux parois de la cuve. Ce type d'injection permet d'induire un vortex dans le séparateur. Grâce aux forces centrifuges mises en jeu, la séparation de la mousse et du matériel hydrophile en suspension est accélérée, ce qui permet de réduire le temps de résidence qui est de 3 à 4 minutes pour le modèle vertical à 30 secondes pour ce modèle (Imhof et al., 2007). Les forces centrifuges qui s'appliquent sur la mousse permettent aussi un meilleur drainage du liquide interstitiel ce qui permet l'évacuation des particules hydrophiles résiduelles (Jameson, 2000).

En raison du vortex formé dans le séparateur, visible Figure 8, l'interface pulpe/mousse est inclinée vers le centre de rotation et la mousse est évacuée par simple écoulement dans un tuyau d'évacuation situé au centre du séparateur. Cette évacuation rapide de la mousse permet de limiter le détachement des particules hydrophobes et la baisse de la récupération.

En raison des régimes hydrodynamiques particuliers mis en œuvre dans le séparateur, du temps de résidence plus court, et de l'évacuation de la mousse plus rapide, la cellule Imhoflot G-cell est plus adaptée que la cellule Imhoflot V-cell pour le traitement des particules fines et ultrafines (Battersby et al., 2011).

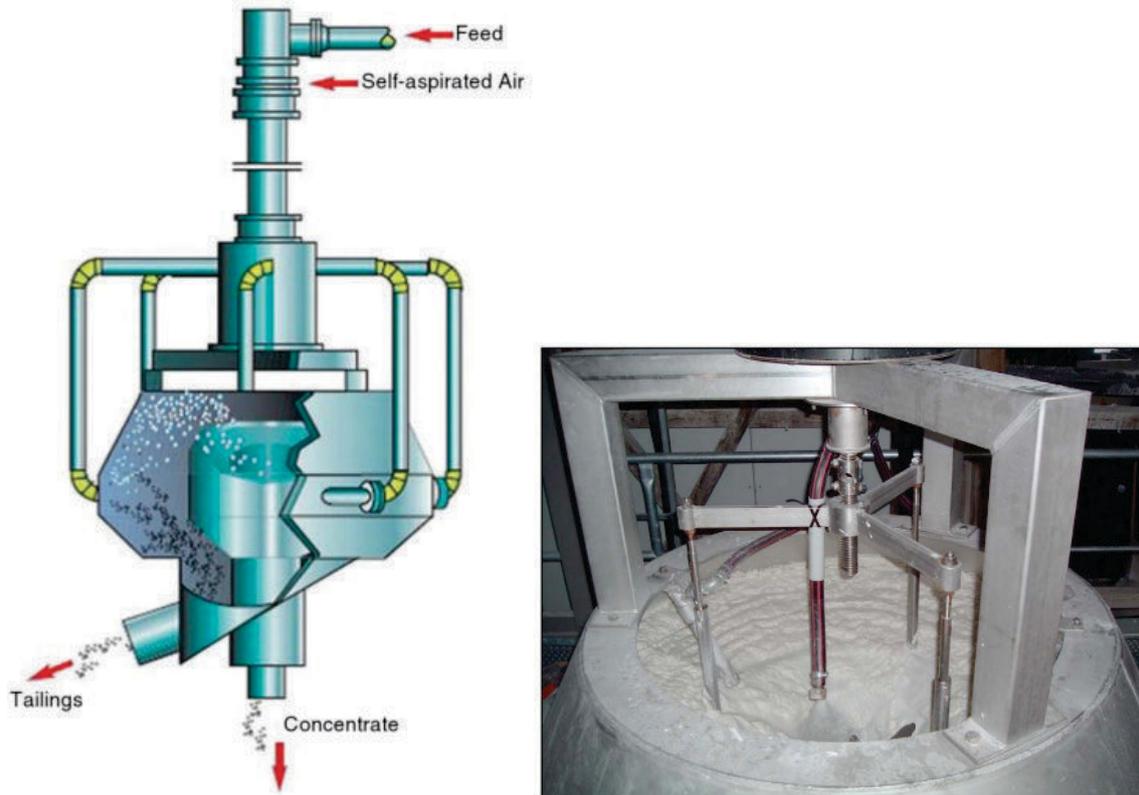


Figure 8: Vue schématique de la cellule Imhoflot G-cell et photographie du vortex formé dans le séparateur (Battersby et al., 2005)

### 3.2. La cellule Jameson

La cellule Jameson a été inventée en 1986 par le Professeur Jameson à l'Université de Newcastle en Australie et a été développée par la suite en collaboration avec la société Mount Isa Mines Limited. Ce système de flottation intensive est actuellement commercialisé dans sa quatrième version (Jameson Cell Mark IV) par la société Glencore Technology, filiale du groupe Glencore.

Ce système de flottation intensive qui est très proche de la cellule Pneufлот et de la cellule Imhoflot verticale se distingue notamment par son système d'aération et de réaction appelé conduit de descente (downcomer) ainsi que par la méthode d'injection de la pulpe dans la cuve de flottation qui joue le rôle de séparateur. Le contact entre les bulles et les particules hydrophobes s'effectue dans la partie supérieure du downcomer où la pulpe est injectée au travers d'un petit orifice ce qui produit un jet à haute pression. Ce jet de pulpe entraîne un flux d'air qui est dispersé dans la zone de mélange (mixing zone) en fines bulles par effet de cisaillement, créant une mousse compacte avec un ratio air/pulpe élevé de l'ordre de 50 à 60% (Jameson, 2000). Avec un tel ratio, la pulpe se distribue sous la forme de films fins entre les bulles dont le diamètre moyen est de l'ordre de 300 à 600  $\mu\text{m}$  (Atkinson et al., 1993). Lors de la traversée de la « pipe flow zone », cette ségrégation dynamique contraint les particules à se déplacer entre les surfaces des bulles, ce qui est très favorable à l'attache des particules sur les bulles. Le temps de résidence dans le downcomer est de l'ordre de 10s ce qui est suffisant pour avoir des récupérations très élevées en un seul passage.

Le mélange triphasique est ensuite déchargé à la base du downcomer dans la cuve de séparation où les bulles chargées peuvent librement remonter jusqu'à la zone de mousse. La mousse est récupérée par débordement alors que les particules non collectées sont évacuées par un tuyau placé à la base de

la cuve de séparation. Contrairement à la cellule Pneufлот et à la cellule Imhoflot verticale dans lesquelles le flux en sortie du réacteur est ascendant, ici, grâce à l'utilisation de buses d'injection, le flux en sortie du réacteur est descendant et est directement injecté dans la cuve.

Le temps de résidence dans la cuve de séparation est de l'ordre de 1 à 2 minutes. Ce temps de résidence court ainsi que les débits mis en œuvre expliquent pourquoi ce système de flottation intensive peut aisément remplacer une série de cellules mécaniques conventionnelles.

Dans sa quatrième version, représentée Figure 9, la cellule Jameson est composée d'une série de downcomers distribués en cercle au-dessus de la cuve de séparation. Une hausse substantielle du diamètre du downcomer entraîne une réduction drastique de la turbulence des régimes hydrodynamiques et donc de la probabilité de collision. Avec ce système multi-réacteur, cela permet d'augmenter fortement le débit d'alimentation sans compromis sur l'efficacité de la séparation.

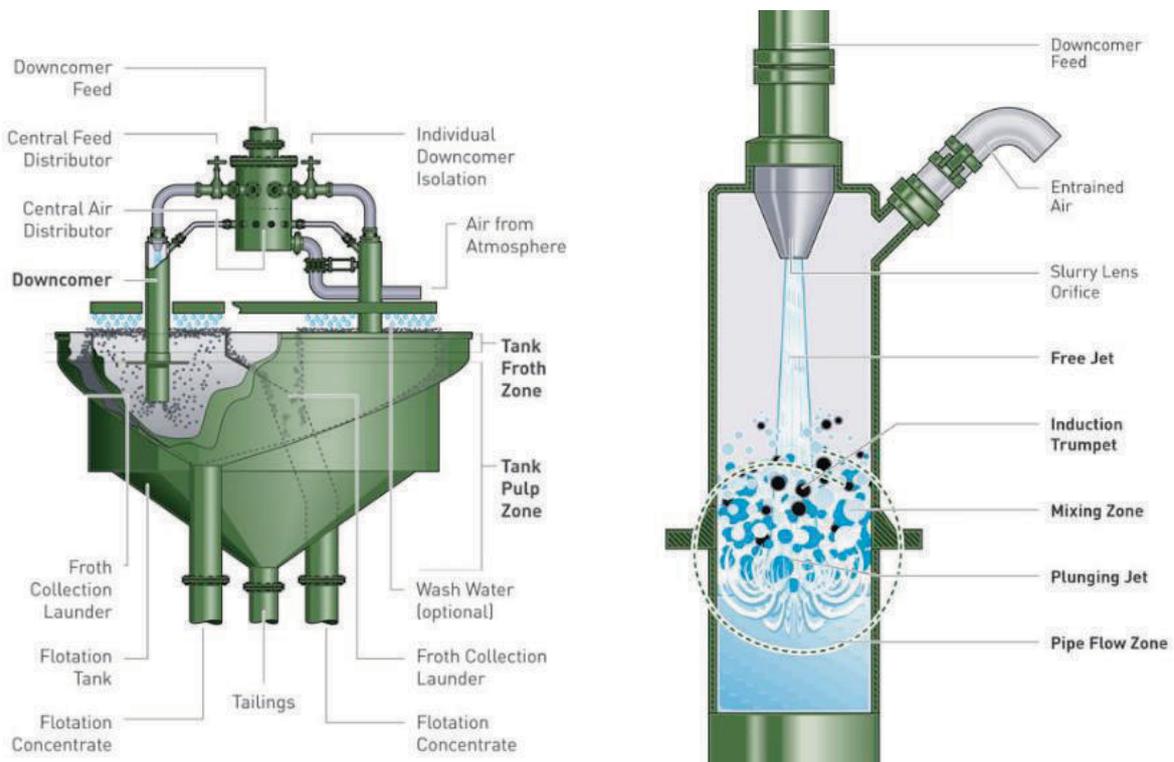


Figure 9: Vue schématique du quatrième modèle (Mark IV) de cellule Jameson ainsi que d'un downcomer d'après une brochure du fabricant



# ADSORPTION DES CARBOXYLATES ET HYDROXAMATES SUR LES SELS DE TERRES RARES SEMI-SOLUBLES

De nombreuses études ont été effectuées sur la flottation de la monazite, la bastnaésite et à moindre mesure, le xénotime. Ces minéraux porteurs de terres rares sont connus pour avoir des comportements au cours de la flottation très proches et pour flotter aisément en présence d'acides phosphoriques organiques, de carboxylates (acides gras déprotonés) et d'hydroxamates (Ferron et al., 1991; Jordens, 2016; Krishnamurthy and Gupta, 2016; Ren et al., 2003).

Bien que les carboxylates et les hydroxamates soient deux types de collecteurs communément utilisés pour la flottation des minéraux porteurs de terres rares, leurs mécanismes d'adsorption sur la surface des minéraux porteurs de terres sont méconnus. Sans une connaissance détaillée du mécanisme d'adsorption, il est donc complexe d'optimiser les performances de ces collecteurs, et a fortiori de développer des additifs améliorant leurs performances.

Ce chapitre résume les connaissances actuelles sur les mécanismes d'adsorption des carboxylates et des hydroxamates sur la surface de la monazite, la bastnaésite et le xénotime.

## 1. Introduction

La séparation des sels de terres rares semi-solubles (bastnaésite, monazite, xénotime) de leur gangue minérale par flottation s'effectue industriellement avec des collecteurs anioniques, principalement des hydroxamates et des carboxylates. Le manque de sélectivité de ces collecteurs vis-à-vis des minéraux porteurs de terres rares est un problème majeur. C'est particulièrement le cas lorsque la gangue du minerai est aussi constituée de sels semi-solubles (calcite, fluorite, baryte...), en raison de leurs comportements similaires au cours de la flottation (Nduwa-Mushidi and Anderson, 2017), mais aussi à cause de l'effet des espèces en solution formées par la dissolution de ces minéraux (Espiritu et al., 2018a; Zhang et al., 2017). Afin d'améliorer les performances de la flottation des sels de terres rares semi-solubles, différentes méthodes ont été explorées telles que l'utilisation de déprimants des minéraux de gangue (Chelgani et al., 2015; Houot et al., 1991), la complexation de certaines espèces chimiques issues de la dissolution des minéraux de gangue (Zhang and Honaker, 2018), l'utilisation de sels de métaux comme activateurs de la surface des minéraux porteurs de terres rares (Jordens et al., 2016; Xia et al., 2015b), l'ajout d'additifs non-ioniques (Filippov et al., 2016) ou encore la modification de la température du milieu (Bulatovic, 2010; Chelgani et al., 2015; Cross and Miller, 1988; Jordens et al., 2013; Pradip, 1981).

Comparativement à d'autres minéraux comme les minéraux calciques, seuls de rares études, qui ont émergé principalement ces dernières années, sont focalisées sur le ou les mécanismes d'adsorption des collecteurs anioniques. Ces études se focalisent souvent sur les collecteurs de type hydroxamate en raison de leur sélectivité, vis-à-vis des minéraux porteurs de terres rares, présumée supérieure à celle des carboxylates. Dans le détail, les essais de flottation à échelle labo réalisés par Fuerstenau et al. (1982) et par Pradip et Fuerstenau (1991) à partir d'échantillons provenant de Mountain Pass, un

gisement majeur de terres rares en contexte carbonatitique, leurs ont permis d'établir que les carboxylates étaient des collecteurs beaucoup moins sélectifs que les hydroxamates vis-à-vis des minéraux porteurs de terres rares. Bien que leurs travaux soient tous relatifs à ce gisement particulier, dominé par de la bastnaésite, leur découverte a été reprise par de nombreuses études ce qui a abouti à un consensus sur la mauvaise sélectivité des carboxylates comparativement aux hydroxamates. Cependant, ce postulat est discutable, car de nombreux travaux dissonants, relatifs à la flottation à échelle laboratoire de minerais provenant de différents contextes dont carbonatitiques ont été publiés (Abaka-Wood et al., 2018b; Anderson, 2015; Pavez and Peres, 1994). Par conséquent, il semble peu probable que les collecteurs de type hydroxamate soient systématiquement plus sélectifs que les collecteurs de type carboxylate vis-à-vis des minéraux porteurs de terres rares. Il est plus vraisemblable que la faible sélectivité parfois rapportée avec les collecteurs de type carboxylate découle de certains paramètres liés au minerai comme la minéralogie ou liés au procédé de traitement (température de la pulpe, chimie de l'eau, types et dosages en déprimants ou moussants...). Tous ces travaux paradoxaux sur la sélectivité des collecteurs de type carboxylate et hydroxamate illustrent le manque de connaissances générales en ce qui concerne les fondamentaux de la flottation des minéraux porteurs de terres rares.

## 2. Rôle de l'hydroxylation des cations de la surface sur l'adsorption des collecteurs anioniques

Au-delà de l'élaboration de nouveaux réactifs pour améliorer les résultats de la flottation quand des carboxylates et hydroxamates sont utilisés comme collecteurs, de nombreuses études ont été réalisées pour comprendre le mécanisme d'adsorption de ces collecteurs anioniques. Il en ressort que l'adsorption des carboxylates et l'adsorption des hydroxamates sont contrôlées par des facteurs communs. Les performances de ces collecteurs sont optimales dans des conditions légèrement alcalines, pour lesquels les ions lanthanides  $\text{Ln}^{3+}$ , libres en solution, s'hydroxyent. Pour cette raison, a émergé l'hypothèse selon laquelle, les espèces hydroxylées notamment  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ , contribuent à l'adsorption des carboxylates et hydroxamates (Cheng et al., 1993, 1994; Espiritu et al., 2018b; Espiritu and Waters, 2018; Pradip and Fuerstenau, 1983; Yang, 2017; Zhang and Honaker, 2017a), bien que le mécanisme de promotion ne soit pas très clair.

D'après le mécanisme le plus repris dans la littérature, qui a été formulé par Pradip et Fuerstenau (1983), des ions lanthanides sont libérés par dissolution des sels de terres rares semi-solubles, et s'hydroxyent pour former les espèces hydroxylées  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$  qui se réadsorbent ensuite sur la surface des minéraux porteurs de terres rares, formant des sites de surface hydroxylés qui favorisent l'adsorption des carboxylates et hydroxamates. Bien que l'influence positive sur les performances de flottation, de la présence d'ions lanthanides hydroxylés à la surface du minéral soit largement acceptée, le mécanisme d'hydroxylation de la surface peut être contesté en raison de la solubilité très réduite de certains sels de terres rares semi-solubles comme la monazite (Poitrasson et al., 2004). Il est bien plus probable que les ions lanthanides, qui sont sous-coordonnés à la surface des minéraux porteurs de terres rares (Zhang et al., 2017), s'hydroxyent directement dans certaines gammes de pH, par réaction avec des groupements hydroxyde présents en solution.

Toutes ces hypothèses à propos du rôle des ions lanthanides hydroxylés sur l'adsorption des collecteurs anioniques sont fondées sur les similitudes entre le pH de flottabilité maximale, déterminé expérimentalement, et le pH de première hydroxylation des ions lanthanides, déterminé par calcul d'équilibre thermodynamique (Cheng et al., 1994, 1993; Espiritu et al., 2018b; Yang, 2017). Ainsi, ce mécanisme d'adsorption des collecteurs repose sur l'analyse de diagrammes de spéciation qui indiquent les espèces de lanthanides prédominantes en solution en fonction du pH. Bien que les informations apportées par ces modèles thermodynamiques soient limitées, ce sont des outils pertinents pour identifier les potentielles réactions qui affectent les ions lanthanides qui sont sous-coordonnés sur la surface de la monazite et les autres minéraux porteurs de terres rares.

Dans le cas des minéraux carbonatés, il a été démontré que les ions de la surface minérale, bien que coordonnés avec d'autres ions du réseau cristallin, étaient sujets à des mécanismes réactionnels similaires à ceux qui affectent les mêmes ions lorsqu'ils sont libres en solution (Pokrovsky et al., 2000; Van Cappellen et al., 1993). Van Cappellen et al. (1993) ont également établis que les constantes de réactions étaient similaires dans les deux environnements. Cependant, cette approche d'évaluation de la spéciation de surface d'un minéral en se basant sur des diagrammes de prédominances d'espèces libres en solution, est hautement critiquable, et on peut soulever trois principales limites :

- L'utilisation de modèles ne considérant qu'un nombre limité d'espèces composées de lanthanides peut conduire à l'omission d'espèces prédominantes. Par exemple, bien que les ions lanthanides soient connus pour avoir une affinité plus forte pour les espèces carbonatées que pour les ions hydroxyde

(Kragten and Decnop-Weever, 1987), les (hydrogeno)carbonates de lanthanides ne sont pas intégrés dans ces modèles

- Avec cette approche thermodynamique, les cinétiques de réaction ne sont pas prises en compte, ce qui peut induire un biais significatif, surtout pour les sels modérément solubles comme la monazite
- Les ions présents sur la surface d'un minéral sont coordonnés avec les autres ions du réseau cristallin. Ainsi, bien qu'ils présentent des sites de coordination vacants, et donc un surplus ou un déficit d'électrons, la charge électrique de ces ions est réduite, ce qui limite le degré de certains mécanismes réactionnels, comme le nombre de groupements hydroxyles qui peuvent faire une liaison chimique avec un cation de la surface comparativement au même cation libre dans la solution

Bien que l'effet promoteur, de l'hydroxylation des cations de surface, sur l'adsorption des carboxylates et des hydroxamates ne soit pas encore compris, son existence est suggérée pour de nombreux oxydes et sels semi-solubles. Par exemple, l'hydroxylation des cations de la surface est suggérée comme mécanisme favorisant l'adsorption de carboxylate sur la surface de la fluorite, de la chrysocolle, de la sillimanite et du quartz (Jiang et al., 2017; Kumar et al., 2002; Marshall and Rochester, 1975; Schrödle et al., 2007). De même, l'hydroxylation des cations de surface est signalée comme activatrice de l'adsorption d'hydroxamate sur la barytine, la bastnaésite, la calcite, la chrysocolle, et l'oxyde de manganèse (Fuerstenau and Pradip, 1984; Natarajan and Fuerstenau, 1983; Palmer et al., 1975).

Les cations sous-coordonnés sur la surface du minéral sont largement considérés comme les sites actifs d'adsorption des collecteurs. Paradoxalement, si le collecteur s'adsorbe sous sa forme anionique sur un cation de surface hydroxylé, le collecteur va rentrer en compétition avec l'ion hydroxyde ce qui ne permet pas d'expliquer l'effet promoteur de l'hydroxylation de surface. Malgré le fait que l'effet promoteur de l'hydroxylation de la surface soit largement accepté, il n'y a donc pas actuellement d'explication crédible pour expliquer l'origine de ce phénomène.

### 3. Rôle des cations ponts sur l'adsorption des collecteurs anioniques

#### 3.1. Connaissances générales

Lorsque des surfactants anioniques comme les carboxylates et les hydroxamates sont utilisés pour le procédé de flottation, la sélectivité vis-à-vis des terres rares et la récupération totale en ces éléments rares sont significativement impactées par la dureté de l'eau, et plus précisément, par la présence d'espèces du calcium et magnésium qui s'adsorbent sur la surface des sels de terres rares semi-solubles (Espiritu et al., 2019, 2018a; Zhang et al., 2017). Par chélation des ions calcium avec de l'acide citrique ou de l'EDTA, Zhang et Honaker (2018) ont montré qu'il était possible de diminuer significativement l'effet négatif de la présence de calcium en solution sur l'adsorption des hydroxamates. La présence de calcium et de magnésium en solution n'affecte pas seulement l'adsorption des hydroxamates, mais aussi l'adsorption des carboxylates sur de nombreux minéraux comme l'apatite, la cassitérite, le quartz, et le spodumène (Feng et al., 2018; Liu et al., 2015; Ruan et al., 2018).

Au-delà du cas des alcalinoterreux, de nombreux travaux ont montré que la présence de nombreux autres métaux en solution pouvait modifier l'adsorption des collecteurs de type carboxylate et hydroxamate. À titre d'exemple, l'ajout de chlorure de fer (III) est également signalé comme améliorant l'adsorption du benzohydroxamate sur la surface de la cassitérite, et améliorant la récupération par flottation de cette dernière (M. Tian et al., 2018b). Les sels d'aluminium et de fer sont également connus pour affecter la flottabilité des minéraux calciques (Ruan et al., 2018).

En dépit des risques environnementaux, il est également possible, en utilisant des sels solubles de plomb, d'obtenir des améliorations notables de la flottabilité d'oxydes comme la cassitérite, la perovskite ou le rutile (Feng et al., 2017; Li et al., 2016; Meng et al., 2018; Ren et al., 2017; M. Tian et al., 2018c, 2018a; Tian et al., 2017; Zheng et al., 2018), ou de sels semi-solubles comme l'hémimorphite ou la scheelite (Han et al., 2018; Liu et al., 2016). En raison de l'efficacité plus prononcée des sels de plomb aux alentours de pH 8–9 (M. Tian et al., 2018a), de nombreuses études suspectent que la forme primo-hydroxylée du plomb,  $\text{PbOH}^+$ , soit l'espèce active qui améliore l'adsorption des collecteurs. Les sels de bismuth peuvent également augmenter l'adsorption des hydroxamates sur le rutile et améliorer la flottabilité de ce dernier (Xiao et al., 2018).

L'adsorption des carboxylates et des hydroxamates sur les minéraux porteurs de terres rares peut également être significativement modifiée par l'ajout de nombreux sels de métaux. Ces minéraux peuvent notamment être activés par les sels de plomb (Xia et al., 2015b) et les sels de lanthane (Sørensen and Lundgaard, 1966), ou peuvent être déprimés par les sels de fer ou d'aluminium (Cao et al., 2018). Il est également possible d'améliorer le contraste de séparation entre certains minéraux porteurs de terres rares comme la monazite et la bastnaésite en contrôlant finement le dosage en sels d'aluminium (Ren et al., 2000).

## 3.2. Propositions de mécanisme

L'influence de la composition de l'eau de traitement et de l'ajout de certains sels de métaux sur l'affinité d'un surfactant pour un minéral est bien connue. De nombreuses études ont été réalisées pour essayer de comprendre le mécanisme qui opère sur la surface du minéral. Ces études ont abouti à la découverte de deux mécanismes qui, bien que différents par certains points, aboutissent dans les deux cas à une configuration de cations faisant office de ponts chimiques entre la surface du minéral et le collecteur anionique.

### 3.2.1. Mécanisme 1 : Adsorption de cations sur la surface modifiant l'adsorption du collecteur

Le premier mécanisme, le plus souvent proposé pour expliquer l'effet de certains ions, et qui se fonde notamment sur des études XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), consiste en l'adsorption d'un métal  $Me^{+n}$  sur la surface d'un minéral, notamment sous sa forme primo-hydroxylée  $Me(OH)^{n-1}$  jouant ainsi le rôle de cation pont entre la surface du minéral et le collecteur, limitant ou promouvant l'adsorption de ce dernier (Ren et al., 2000, 2017; M. Tian et al., 2018a; Xia et al., 2015b; Xiao et al., 2018). Dans les études portant sur ce sujet, on peut dénombrer sur la surface des minéraux considérés, différents sites d'adsorption pour les ions du milieu : les anions sous-coordonnés sur la surface du minéral, comme l'oxygène (Ren et al., 2017; Zhang et al., 2017), mais aussi les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles des cations hydroxylés sur la surface du minéral (Li et al., 2016; Meng et al., 2018; Shiming et al., 2018; M. Tian et al., 2018a, 2018b).

Récemment, Feng et al. (2018) ont démontré que dans des conditions alcalines ( $pH > 10$ ), les ions magnésium s'adsorbaient sous leur forme hydroxylée sur des atomes d'oxygène présents sur la surface de la cassitérite et du quartz, limitant l'adsorption de l'oléate sur la surface de la cassitérite, et l'augmentant fortement sur la surface du quartz. Par ailleurs, il a été démontré que le magnésium n'affectait pas l'adsorption de l'oléate en conditions acides, ce qui sous-tend que le magnésium s'adsorbe seulement sous forme hydroxylée.

Par le biais de calculs DFT (Density Functional Theory), Zhang et al. ont étudié l'adsorption des ions  $Ca^{2+}$  et  $CaOH^+$  sur une surface de quartz partiellement hydroxylée (Zhang et al., 2018). Les résultats obtenus suggèrent que l'adsorption des ions  $Ca^{2+}$  sur les oxygènes de la surface ou les oxygènes des groupements hydroxyles est difficile alors que les ions  $Ca(OH)^+$  peuvent aisément s'adsorber en formant une liaison covalente entre l'atome de calcium et un atome d'oxygène de la surface ou en formant une liaison hydrogène entre le groupement hydroxyle lié à l'atome de calcium et celui lié à l'atome de silicium sur la surface du quartz. Cette étude propose ainsi une explication à l'adsorption supposée plus favorable de la forme primo-hydroxylée de certains cations. On peut également s'interroger sur l'influence de la sphère de solvatation sur la capacité d'un ion à s'adsorber sur une surface minérale, cette dernière étant assurément plus forte dans le cas des ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  que dans le cas de leurs formes primo-hydroxylées. L'hydroxylation du métal adsorbé peut aussi avoir un effet sur l'adsorption du collecteur. En effet dans cette même étude, Zhang et al. (2018) proposent également une configuration d'adsorption de l'oléate, énergétiquement très stable, où une liaison covalente est formée entre un des deux oxygènes de la fonction carboxylate et l'atome de calcium, et deux liaisons hydrogène sont formées entre les deux oxygènes du groupement carboxylate et l'hydrogène de l'ion hydroxyde associé au calcium.

Comme précisé précédemment, d'autres auteurs suggèrent que les sites actifs pour l'adsorption des ions du milieu sont les oxygènes des groupements hydroxyles liés aux cations de la surface lorsque les conditions de pH induisent leurs hydroxylations (Li et al., 2016; Meng et al., 2018; Shiming et al., 2018; M. Tian et al., 2018c, 2018a, 2018b). Cette proposition de mécanisme se base sur la distinction de ces deux oxygènes dans les résultats XPS. À titre d'exemple, Tian et al. ont montré, par technique XPS et par calculs DFT, que dans le cas de la cassitérite, les ions du plomb peuvent interagir à la fois avec les oxygènes de la surface et les oxygènes des groupements hydroxyles, bien que les interactions soient plus fortes avec ces derniers (M. Tian et al., 2018c).

Dans le cas des terres rares, récemment, Espiritu et al. (2018a) ont confirmé par calculs DFT que les carbonates de calcium et magnésium ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ), ainsi que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  peuvent s'adsorber sur la surface de la monazite par liaison covalente avec les ions oxygènes et lanthanides sous-coordonnés sur la surface minérale, jouant ainsi le rôle de sites actifs pour l'adsorption des hydroxamates. Pour autant, cette étude a montré que comparativement à l'adsorption des hydroxamates sur les ions lanthanides de la surface (surface nue), les énergies d'adsorption du collecteur sont diminuées lorsque le collecteur s'adsorbe sur ces nouveaux sites, ce qui explique l'effet négatif de la dureté de l'eau sur la flottation des minéraux porteurs de terres rares. Il est important de noter que l'effet des ions  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  n'a pas été testé dans cette étude.

### 3.2.2. Mécanisme 2 : Formation d'un complexe en solution et adsorption de ce dernier

Selon le premier mécanisme, l'influence de certains ions sur la modification de l'affinité d'un collecteur pour la surface d'un minéral est due à l'adsorption de ces ions sur la surface du minéral modulant l'adsorption du collecteur. Comme le collecteur peut vraisemblablement aussi interagir en solution avec ces ions, formant un complexe qui peut être plus ou moins stable, on peut donc s'attendre à obtenir un effet plus fort des sels de métaux lorsqu'ils sont ajoutés avant le collecteur. En réalité, les études réalisées sur le sujet comparent très rarement l'influence du mode d'ajout. Parmi ces études, rares sont celles mettant en évidence un effet plus fort des sels lorsqu'ils sont ajoutés avant le collecteur (Wang et al., 2019).

Parmi les quelques études dans lesquelles cette comparaison est effectuée, la plupart ont été publiées ces dernières années et se focalisent sur l'utilisation de sels de métaux avec du benzohydroxamate. Ces études ont démontré que pour de nombreux minéraux (cassitérite, scheelite, ilmenite...), certains sels de métaux comme le chlorure de fer ou le nitrate de plomb induisaient une flottabilité plus forte lorsqu'ils sont pré-mixés avec du benzohydroxamate plutôt que lorsqu'ils sont ajoutés avant ce collecteur (Fang et al., 2019; Han et al., 2018; M. Tian et al., 2018a; Tian et al., 2017; Zhao et al., 2019). Cette situation paradoxale a conduit certains auteurs à suggérer un second mécanisme de modification de l'adsorption par les sels de métaux, selon lequel les ions  $\text{Me}^{n+}$  et/ou leurs formes hydroxylées réagissent en solution avec le collecteur pour former un complexe qui peut ensuite, comparativement au collecteur seul, s'adsorber plus ou moins facilement sur la surface minérale (Meng et al., 2018; M. Tian et al., 2018b, 2018a). Récemment, Tian et al. ont mis en évidence par calculs DFT que l'adsorption du complexe Plomb/Benzohydroxamate sur la surface de la cassitérite était énergétiquement plus favorable que l'adsorption successive de l'ion  $\text{PbOH}^+$  solvaté et du benzohydroxamate (M. Tian et al., 2018a).

### 3.2.3. Validité supposée de ces deux mécanismes

On peut supposer que ces deux mécanismes de modification de l'activité du collecteur existent conjointement, mais, qu'en fonction du minéral, du métal en solution (et de sa spéciation), du collecteur, mais aussi de leurs concentrations respectives, un mécanisme domine sur l'autre. Il est donc intéressant de considérer l'existence de ces deux phénomènes, et par exemple, d'étudier l'effet d'un sel de métal en testant différents dosages et différents modes d'ajout : en séquence avant le collecteur, ou pré-mélangé avec ce dernier. Il est aussi judicieux d'étudier la stabilité d'un complexe en solution, car la formation d'un complexe très stable comme le dioléate de calcium ne va vraisemblablement pas s'adsorber et consommera le collecteur sans pour autant modifier l'affinité de l'oléate pour la surface du minéral.

Quel que soit le mécanisme en jeu, les espèces chimiques responsables d'une modification de l'adsorption du collecteur jouent le rôle de pont chimique entre le collecteur et les ions de la surface. Dans le détail, ce pont est assuré par un cation de métaux.





# RÉSULTATS



# CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX INDURÉS ANALOGUES À LA MONAZITE PERMETTANT DES ÉTUDES SUR POUVRE DE MONAZITE

En raison de la substitution fréquente des lanthanides par des actinides dans le réseau cristallin de la monazite, la plupart des échantillons de monazite présentent des niveaux d'émissions de radiations significatifs. Cette radioactivité rend complexes les études fondamentales ou les études appliquées sur des concentrés de monazite ou de gros cristaux de monazite.

C'est pourquoi il était primordial de développer une méthode de synthèse de matériaux analogues à la monazite et adaptés aux différentes études relatives au domaine de la flottation (micro-flottation, potentiel zêta, spectroscopie de surface, angle de contact, etc.). Différentes méthodes de synthèse de monazite à cérium, lanthane ou néodyme ont été testées dans un premier temps :

- Traitement thermique de poudres commerciales de phosphates de lanthanides hydratés, compression en pastilles dans une presse hydraulique puis frittage thermique
- Traitement thermique de pastilles de phosphates de lanthanides hydratés (méthode utilisée pour synthétiser les monazites utilisées dans le chapitre 4)
- Synthèse de phosphates de lanthanides hydratés, séchage, traitement thermique, broyage de la monazite obtenue puis compression en pastilles et frittage thermique (méthode utilisée pour synthétiser les monazites utilisées dans le chapitre 5)
- Synthèse de phosphates de lanthanides hydratés, séchage, broyage, compression en pastille et traitement thermique

Les grains de monazites de synthèse obtenus avec ces différentes méthodes se réduisaient en particules ultrafines après quelques minutes d'agitation en bécher. Nous avons supposé que la fragilité de ces matériaux était due à une porosité trop importante des pastilles compressées et qui ne pouvait pas être complètement supprimée lors de la transformation thermique ou lors du frittage thermique.

Au cours de l'étude décrite dans ce chapitre, nous avons cherché à développer une méthode de synthèse en voie aqueuse d'un matériau analogue à une monazite à cérium qui est suffisamment induré pour produire, après broyage, une poudre qui ne s'effrite pas lorsqu'elle est mise sous agitation. La méthode explorée consiste à former un précipité qui est un précurseur de monazite, à le mouler en un cylindre puis à le traiter thermiquement pour obtenir un matériel compact et induré sans étape de broyage et de pastillage dans une presse hydraulique.

Ce critère de résistance mécanique est primordial pour effectuer des études fondamentales sur les propriétés de surfaces de la monazite et étudier les interactions entre la surface de la monazite et certains surfactants. De nombreux travaux de synthèse en voie aqueuse de monazite, par précipitation directe de monazite ou par précipitation et traitement thermique d'un précurseur, ont déjà été réalisés et été publiés. Bien que la résistance chimique des monazites de synthèse ait largement été étudiée, peu d'études ont été réalisées sur l'induration de ces matériaux.

Dans la plupart des cas, les études de synthèse de monazite utilisent des sels de lanthane comme source de lanthanide. Contrairement au lanthane, le cérium possède la particularité de s'oxyder en solution ce qui peut conduire à la précipitation de composé cérique ne se transformant pas en monazite malgré un traitement thermique à haute température. Cette étude a donc permis de comprendre plus en détail les conditions expérimentales dans lesquelles des composés cériques sont formés et étudier l'évolution thermique de ces composés lors d'un traitement thermique à haute température.

Un article est en préparation et reprendra certains éléments décrits dans ce chapitre. Les auteurs de cet article (Anthony Geneyton, Lev Filippov, Pierrick Hubert et Nouredine Menad) souhaitent remercier Lionel Aranda (Institut Jean Lamour) pour la réalisation des mesures ATG-ATD, Andreï Lecomte (GeoRessources) pour son aide à l'utilisation du microscope électronique. Nous souhaitons également remercier Jean-Marc Montel (CRPG) pour les discussions constructives que nous avons eu concernant cette étude.

## ABSTRACT

Material induration is an essential requirement of fundamental studies in the field of flotation. In this study, we investigated the production of synthetic monazite materials to obtain a suitable analogue of natural monazite powder for these fundamental studies.

The aqueous synthesis of cerium phosphate by the reaction of cerium nitrates with phosphoric acid was explored as a route to form monazite precursors. Depending on the temperature and the phosphoric acid concentrations, cerous phosphate with the rhabdophane structure or a ceric hydrogen phosphate compound precipitate. While rhabdophane easily transformed into monazite after a short thermal treatment at 1250 °C, the ceric hydrogen phosphate transforms into cerium tri-metaphosphate which may not be totally converted into monazite, even after a thermal treatment at 1450 °C for 100 h, if present in a too significant amount.

Stirring experiments have shown that all the pure synthetic monazite powders produced in this study are sufficiently resistant to maintain relatively unchanged the particle size distribution during this treatment. However, compared with an optical calcite powder, the amount of colloids produced by the attrition of the surface of coarse monazite grains is not negligible. This phenomenon must be taken into account when using coarse synthetic monazite powder given that it may increase the surfactant consumption and prevent the mineral surface to be equilibrated with the media.

**Keywords:** Monazite, Synthesis, Rare earth minerals, Lanthanides, microflotation, surface physicochemistry, Ln: lanthanides

**Abbreviations:** EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Ln: lanthanides, NO<sub>x</sub>: Nitrogen Oxides, SEM: Scanning Electronic Microscopy, TGA/DTA: thermogravimetric analysis/Differential thermal analysis, XRD: X-Ray Diffraction

## 1. Introduction

Monazite is a major rare-earth bearing mineral which is essentially separated from its gangue using flotation separation method. Therefore, it is interesting to study the monazite floatability or the influence of certain flotation reagents, such as collectors or depressants, on the monazite surface properties. Fundamental studies in flotation, such as microflotation, electrophoretic mobility and spectroscopic studies are performed using pure mineral samples. However, due to the scarcity of large and pure monazite crystals, it may be difficult to find appropriate materials that may be reduced to obtain a pure monazite powder. Handling of monazite crystals and monazite concentrates also frequently cause problems of radiation exposure due to the common substitution of trivalent rare-earths by tetravalent actinides (Clavier et al., 2011; Gramaccioli, 1978; Lapidus and Doyle, 2015). Furthermore, due to numerous elements substitutions observed in the monazite crystal lattice, monazite has generally a complex chemical composition which frequently arose the question of the influence of the monazite chemistry on its surface properties (Cheng, 2000; Zhang et al., 2013). For all these reasons, there is a real interest to synthesise an actinide-free monazite material with standardised chemistry for fundamental studies.

The aim of this study is to obtain cerium orthophosphate materials which have the monazite structure and, more importantly, are mechanically-resistant to limit, when stirring, the attrition of the particle surface and the production of colloids that will consume the used surfactant and prevent the mineral surface to be equilibrated with the media.

Because of its chemical stability (Poitrasson et al., 2004), its ability to incorporate actinides in its structure (Clavier et al., 2011), and its unique radiation resistance (Seydoux-Guillaume et al., 2018), extensive studies have been conducted to synthesise advanced ceramics with the monazite crystalline structure for nuclear waste disposal. Two main synthesis routes have been explored: the solid-state synthesis or the aqueous synthesis.

The solid-state synthesis involves the reaction of monazite precursors at high temperature. More precisely, the solid-state synthesis requires the milling of the monazite precursors, a source of lanthanides such as lanthanide oxide and a source of phosphate, generally ammonium dihydrogen phosphate (Bregiroux et al., 2007). This finely ground powder is then raised to a high temperature to initiate a chain of reactions between the solid reagents that result in a complete transformation of the intermediate compounds into monazite (Montel et al., 2006).

The aqueous synthesis methods consist in the direct precipitation of anhydrous orthophosphate with the monazite structure  $\text{LnPO}_4$  (Ohtaki et al., 2016; Schatzmann et al., 2009), or in the precipitation of other lanthanide phosphates, such as hydrated orthophosphate with the rhabdophane structure  $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Glorieux et al., 2004), that required a thermal treatment to obtain the monazite structure (Glorieux et al., 2004; Neumeier et al., 2016). These chemical reactions mainly involve soluble lanthanides salts or lanthanum oxides, and a phosphorus source that may be an acid (such as phosphoric acid) or a base (such as ammonium phosphate) (Arinicheva et al., 2018a; Barrera-Villatoro et al., 2017; Chen and Mah, 1997). Precipitation of lanthanide phosphates occurs when their concentration in solution exceed their solubility that decreases with the increase of pH (Guo et al., 1996) and the increase of temperature (Firsching and Brune, 1991).

Comparatively to the chemical stability of the synthetic monazite materials (Arinicheva et al., 2018b; Gausse et al., 2018; Gysi et al., 2018), the mechanical properties of these materials have been

unexplored. In this study, the induration of the different monazite-(Ce) materials obtained through an aqueous synthesis of cerium phosphate followed by a thermal treatment was compared.

## 2. Methods

### 2.1. Precipitate preparation and thermal treatment

In every test performed in this study, cerium phosphate cylinders were made by pressing the filtered precipitates through a tube. These cylinders were then placed in a laboratory oven pre-heated at 105 °C and after 24 hours of drying at this temperature, they were transferred into an electrical muffle furnace in which the temperature was increased from the ambient temperature to the desired temperature. This thermal treatment was made using recrystallised alumina crucibles.

### 2.2. XRD

The dried precipitates and the dried and thermally treated precipitates were pulverised for two hours in an agate planetary ball mill (Fritsch Pulverisette). X-ray powder diffraction analyses were performed at the LIEC laboratory (Nancy, France) using a Bruker D8-Advance diffractometer equipped with a cobalt anticathode (35kV–45 mA) as an X-ray emitting source ( $\lambda=1.78897$  Å),  $\theta$ – $2\theta$  goniometer, and LynxEye energy-dispersive one-dimensional detector. X-ray diffraction data were collected with a  $2\theta$  angle ranging from 3° to 64°, step size of 0.034°, and acquisition time of 3 s. The crystalline phases were identified using the “Powder Diffraction File 2000” database.

### 2.3. SEM

The morphological aspects, the texture and the local chemical composition of materials were observed with a Tescan Vega 3 thermionic emission SEM system equipped with an EDS detector and detectors for secondary and back-scattered electron signals. SEM secondary electron images and back-scattered electrons images were taken at a voltage of 15 kV and a beam intensity of 10 (a.u.). EDS analyses were performed using a voltage of 15 kV and a beam intensity of 15 (a.u.).

### 2.4. TGA/DTA analyses

The TGA/DTA experiments were performed using a TG-ATD 92.16-18 instrument (SETARAM, France). 45 mg of sample was heated in a platinum crucible from 25 °C to 1200°C under air flow. A heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> was used.

### 2.5. Mechanical resistance tests

The mechanical resistance test consists of the monitoring of the evolution of the particle size distribution of monazite powders submitted to mechanical stirring. The monazite cylinders made in this study were manually crushed in an agate mortar and wet-sieved to obtain a  $-200 + 63$  µm powder. 1.5–2 g of this monazite powder was transferred into a 500 mL beaker filled with tap water and placed in the Hydro-EV wet dispersion unit of a Malvern Mastersizer 3000 particle size analyser. The dispersion unit module ensures a suspension of the monazite material and a loop flow between the beaker and the analytical room of the particle size analyser. The rotational speed of the dispersion unit motor was 2500 rpm.

The evolution of the particle size distributions of powders submitted to this vigorous stirring was followed for 2 h. In order to assess the resistance of these materials, the evolution of the particle size

distribution of the monazite powder was compared to that of a  $-200 + 63 \mu\text{m}$  sized calcite powder obtained by manual crushing of an optical calcite crystal.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Precipitation of monazite precursors and nature of the precipitates

When dissolving lanthanide nitrates in phosphoric acid, lanthanide phosphates are known to be formed. The precipitation kinetic is highly dependent on the experimental conditions and precipitation can take several hours to several days (Glorieux et al., 2004; Huittinen et al., 2017). An oversaturation of lanthanide phosphates and thus, a faster precipitation may easily be obtained with a base such as ammonium phosphate (Guo et al., 1996). In this study, we show that a simple quenching in a large volume of deionised water, and thus a slight increase of pH, was sufficient to cause a lanthanide phosphate oversaturation and precipitation.

The aqueous synthesis of lanthanide phosphates has mainly been explored using soluble lanthanum salts. Depending on the experimental conditions, when reacting lanthanum salts with phosphoric acid, a direct precipitation of anhydrous lanthanum phosphate with the monazite structure or a precipitation of hydrated lanthanum phosphate with the rhabdophane structure may occur (Schatzmann et al., 2009). When using lanthanum nitrates and phosphoric acid as reagents for lanthanum phosphate precipitation, no lanthanum phosphate compounds other than rhabdophane or monazite are reported to be formed. Although cerium and lanthanum atoms share common properties, their behaviours during these operations are reported to drastically differ. For instance, when dissolving cerium nitrate salt in phosphoric acid solution, a reduction of the nitric acid into NO<sub>x</sub> caused by the oxidation of the cerous ions into ceric ions may occur and form brown/red fumes (Guo et al., 1996). Although the aqueous synthesis of cerium rhabdophane is reported achievable with cerium salts (Lucas et al., 2004), very few studies deal with the aqueous synthesis of cerium phosphates and the experimental conditions that lead to the formation of ceric phosphates instead of cerous phosphates (rhabdophane or monazite) are not well understood. Hence, different precipitation tests using cerium nitrates and phosphoric acid will be performed to study the precipitation of ceric and cerous phosphates, their thermal transformation into monazite and the characteristics of the obtained monazite materials.

Cerium nitrates with the formula  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and USP grade phosphoric acid were used respectively as a source of cerium and phosphates. Cerium nitrate (99 wt% purity) was supplied by Sigma Aldrich. For each precipitation test, 5.5g of cerium nitrate is added in a concentrated (85 wt%) or diluted (55 wt%) phosphoric acid solution. If heating of the phosphoric acid solution is performed, cerium nitrate was immediately added after reaching the desired temperature. Red fumes emanations may occur indicating a reduction of the formed nitric acid into NO<sub>x</sub> (Guo et al., 1996). Once the dissolution of cerium nitrates and the eventual red fumes emanations are finished, the solution is immediately quenched in a beaker containing 200 mL of deionised water, which causes the formation of a precipitate. After a ripening that last 30 min, the suspension was filtrated several times, using Grade 589/3 ashless filter paper, until the filtrate became clear. The precipitate was then thoroughly rinsed with deionised water and dried at 105 °C for 24 hours.

The first series of test was performed using a P:Ce molar ratio of 100 while a ratio equal to 10 was used in the second series. The effect of the temperature of the leaching and quenching solutions was also studied. It is important to note that no precipitation tests were performed using diluted phosphoric acid heated to a temperature above 100°C to avoid a significant water evaporation and thus acid concentration. The compositions of the dried precipitates, summarised in Table 1, were

obtained from the analysis of the X-ray diffractograms presented in Figure 10. It shows that depending on the experimental conditions, rhabdophane-(Ce) material or a semi-amorphous material was formed. Precipitation tests highlight that this semi-amorphous compound may be formed as a gel or as a mixed precipitate with rhabdophane. After drying the gel significantly shrink into a brittle material with a bright yellow colour, characteristics of the ceric compounds. The peaks observed at  $2\theta=9^\circ$  and at around  $2\theta=20^\circ$  on the X-ray diffractograms of the semi-amorphous compounds are characteristic of the layered structure of the partly-amorphous ceric hydrogen phosphate gels (Hayashi et al., 1997; Shekunova et al., 2016; Yorov et al., 2018). While the ceric phosphates such as cerium diphosphate  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  have been well-studied, the ceric hydrogen phosphates are relatively unknown and only a few of them such as  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  have been fully characterised (Nazaraly et al., 2007). EDS analyses performed on these semi-amorphous compound indicates a P:Ce ratio of 2:1 and an O:Ce ratio of 7:1. Although it is not sufficient to determine the nature of the precipitate, these ratios orientate the identification towards a cerium hydrogen phosphate phase having the formula  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . The precipitation of this compound, in its crystalline form, has already been described by Alberti et al. (1968) who reported the main diffraction peak for a d-value of 10.95  , which corresponds to the diffraction peak we observed at  $2\theta=9^\circ$  (see for example diffractogram #1 in Figure 10).

From the data summarised in Table 1, a few findings on the formation of this ceric hydrogen phosphate compound (CHP) may be formulated:

1. Its precipitation does not seem to occur when diluted phosphoric acid is used
2. The heating of concentrated phosphoric acid at a temperature above  $110^\circ\text{C}$ , which induces a significant water removal, promotes the precipitation of CHP to the detriment of rhabdophane, even if the solution is cooled before quenching (see diffractograms #4 and #10)
3. This compound is also formed at ambient temperature when concentrated phosphoric acid is used. However, while the dissolution of cerium nitrates in hot and concentrated acid takes a few seconds, the dissolution at ambient temperature in concentrated phosphoric acid takes 30 minutes with a P:Ce molar ratio of 10 and 2 hours with a P:Ce molar ratio of 100. Considering the progressive yellowing of the solution and emanation of red fumes, this higher kinetics of dissolution likely promotes the oxidation of cerium and thus the formation of CHP.

During the tests that result in the precipitation of significant amounts of CHP, the phosphoric acid solution became systematically orange to yellow after cerium nitrate addition and red fumes emanations even occur. It is likely that nitric acid or nitrate ions that are strong oxidant agents, oxidise cerous ions into ceric ions, forming nitrogen oxides. Therefore, we propose that the formation of CHP is induced by the oxidation of cerium, whose extent is controlled by the reaction time, the temperature and the water content in the phosphoric acid solution.

**Table 1: Effect of temperature, P:Ce ratio and acid concentration on the nature of the precipitated cerium phosphate**

| Ref   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>concentration | Temperature (°C)     |                       | Precipitate            | Crystalline phases      |
|---|---|----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
|   |   | Leaching<br>solution | Quenching<br>solution |                        |                         |
| <i>First series – P:Ce molar ratio of 100</i> |   |                      |                       |                        |                         |
| #1  | 85 wt%  | 25                   | 25                    | Gel / Fine suspension* | CHP/ Rhabdophane*       |
| #2  | 85 wt%  | 110                  | 80                    | Fine suspension        | Rhabdophane             |
| #3  | 85 wt%  | 130                  | 80                    | Coarse suspension      | Rhabdophane / CHP       |
| #4  | 85 wt%  | 130=>25**            | 25                    | Gel / Fine suspension* | CHP / Rhabdophane*      |
| ---   |   |                      |                       |                        |                         |
| #5  | 55 wt%  | 25                   | 25                    | Fine suspension*       | Rhabdophane*            |
| #6  | 55 wt%  | 85                   | 25                    | Fine suspension        | Rhabdophane             |
| #7  | 55 wt%  | 85                   | 80                    | Fine suspension        | Rhabdophane             |
| <i>Second series – P:Ce molar ratio of 10</i> |   |                      |                       |                        |                         |
| #8  | 85 wt%  | 25                   | 25                    | Fine suspension        | Rhabdophane / Trace CHP |
| #9  | 85 wt%  | 130                  | 80                    | Coarse suspension      | Rhabdophane / CHP       |
| #10   | 85 wt%  | 130=>25              | 25                    | Coarse suspension      | Rhabdophane / CHP       |
| ---   |   |                      |                       |                        |                         |
| #11   | 55 wt%  | 25                   | 25                    | Fine suspension        | Rhabdophane             |
| #12   | 55 wt%  | 85                   | 80                    | Fine suspension        | Rhabdophane             |

Notes:

\* means that the precipitation only starts after a second quenching in another 800mL and requires a few hours to be completed

\*\* means that after cerium nitrate dissolution, the solution is cooled to ambient temperature before quenching

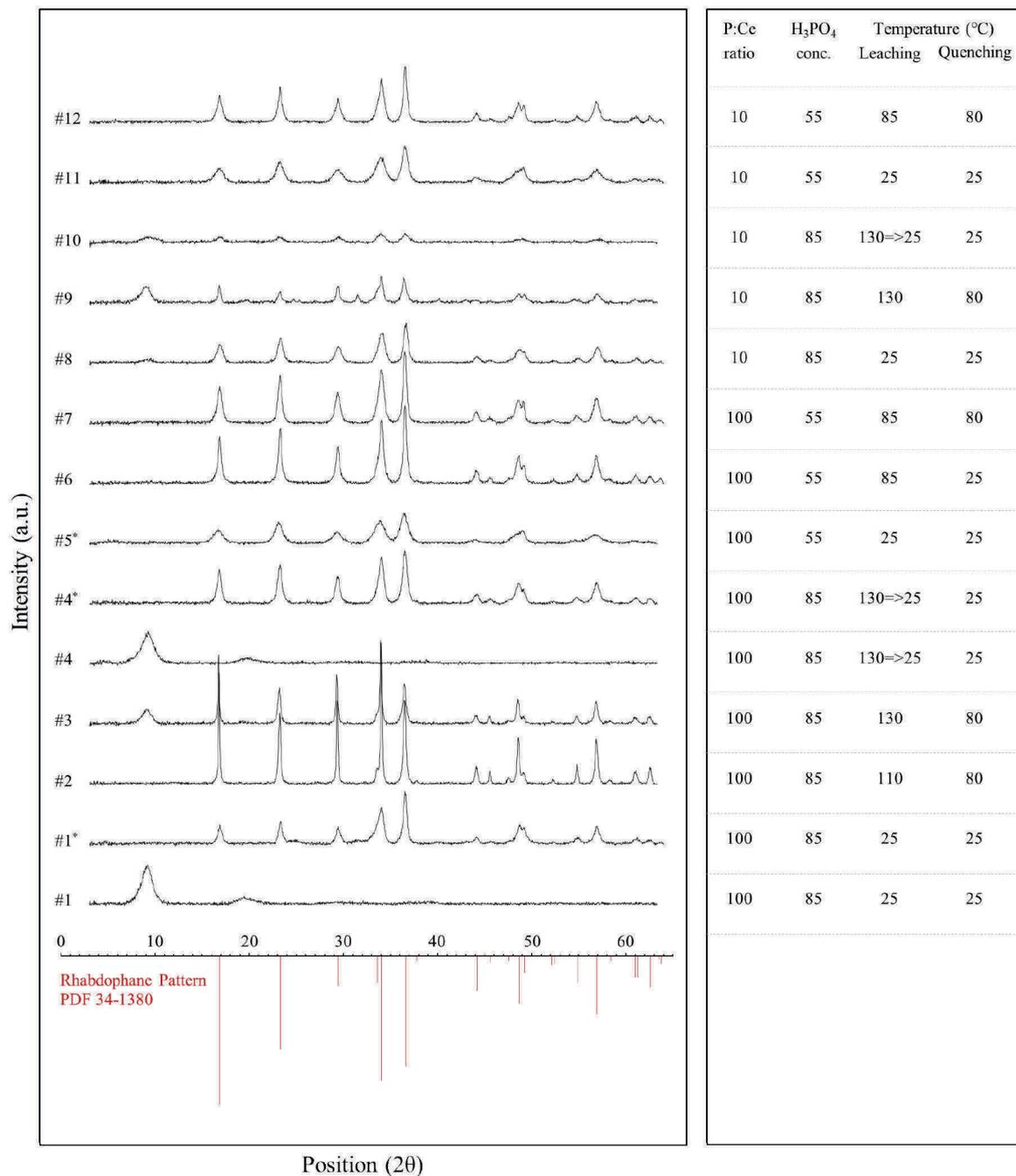


Figure 10: X-ray diffractograms of the synthetic materials after drying at 105°C

Note: \* means that this material is obtained after a second quenching in another 800mL and precipitation requires a few hours to be completed

## 3.2. Thermal transformation into monazite

### 3.2.1. Thermal conversion of rhabdophane into monazite

Cerium phosphate supplied by Alfa-Aesar (99 wt% purity) and identified with XRD as hydrated orthophosphate with the rhabdophane structure was used to investigate the thermal treatment required for a transition from the rhabdophane structure to the monazite structure. TGA/DTA results presented in Figure 11 indicates a succession of endothermic reactions associated with a decrease of the sample weight assumed to be a loss of free water up to 110 °C and then a loss of crystal water up to 250 °C. The X-ray diffractograms of rhabdophane material treated at 350 °C, 850 °C or 1250 °C for 20 minutes were acquired and are presented in Figure 12. The X-ray diffractograms of the sample treated at 350 °C and 850 °C indicates the formation of a transitional dehydrated rhabdophane phase before a transition to the monazite structure probably associated with the exothermic reaction observed at around 600 °C. This exothermic transition from a dehydrated hexagonal rhabdophane structure to a monoclinic monazite structure at this thermal range is well described in the literature (Jonasson and Vance, 1986; Glorieux et al., 2004; Lucas et al., 2004). The X-ray diffractograms also indicate a higher crystallinity after treatment at 1250°C. Therefore, it is presumed that the exothermic reaction observed at around 1100 °C is associated with monazite recrystallisation.

Considering the existence of these phase transitions, the rhabdophane precipitates obtained in this study will successively be heated at 350 °C, 850 °C, and 1250 °C for 20 min at each temperature to ensure total conversion of hydrated orthophosphates with the rhabdophane structure into dehydrated orthophosphates with the monazite structure.

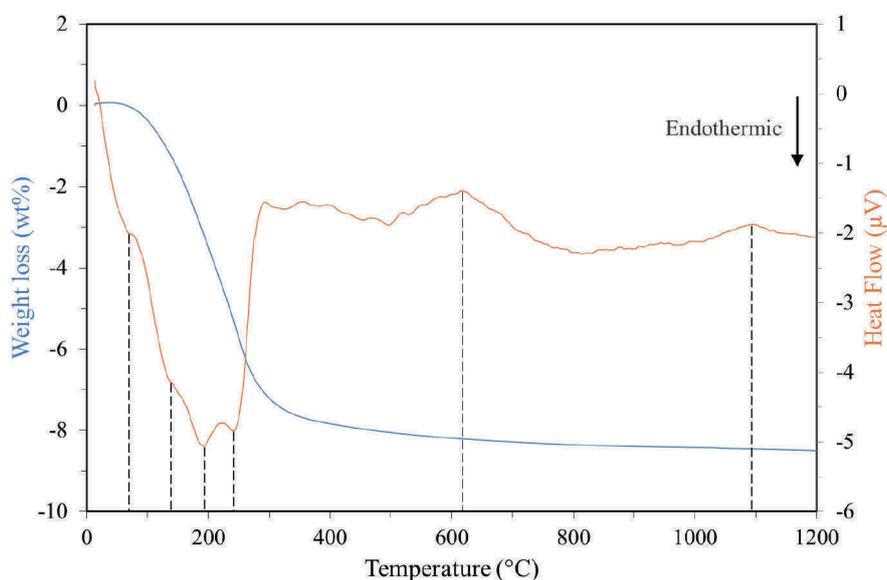


Figure 11: TGA/DTA analyses of rhabdophane-(Ce) powder

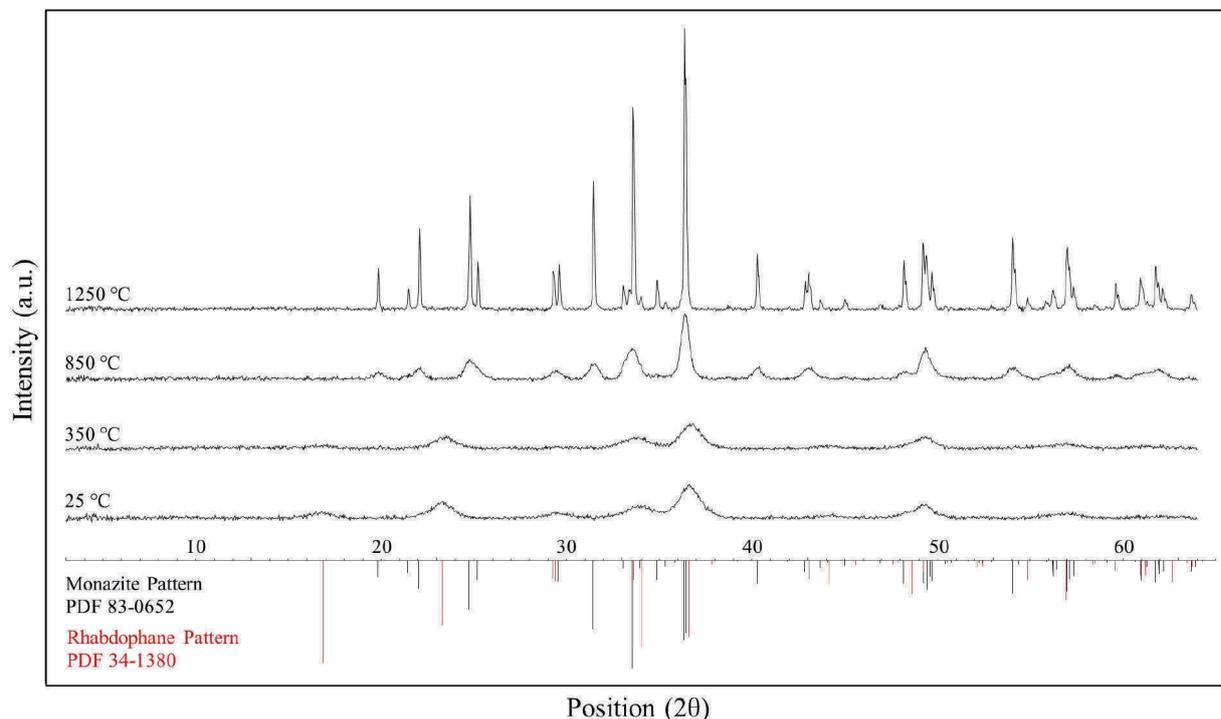


Figure 12: Influence of temperature on the evolution of the crystalline structure of the initial cerium hydrated orthophosphate material. All data are X-ray diffractograms

### 3.2.2. Thermal conversion of CHP into monazite

For the purpose of establishing if the CHP compound is a monazite precursor, a gel was formed under test #4 conditions (see Figure 13 for detailed experimental conditions), filtered, rinsed and filtered again until obtaining a malleable paste. After forming a cylinder with this paste, it was dried and thermally treated at 1450°C for 20 minutes. The X-ray diffractogram presented in Figure 13 indicates the presence of both monazite and cerium tri-metaphosphate  $\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$ . The absence of ceric phosphates after this thermal treatment was expected since the cerium (IV) ions spontaneously reduce into cerium (III) ions in presence of phosphate species (Popa et al., 2007). After a thermal treatment of the dried CHP gel at 1450°C for 24 hours, only traces of cerium tri-metaphosphate were detected by X-ray diffraction. This slight detection of cerium tri-metaphosphate may indicate that it has almost totally transformed into monazite, as suggested by certain studies (Bregiroux et al., 2006; Hirai et al., 2004). However, the melting temperature of cerium tri-metaphosphate is reported to be around 1250–1400 °C (Rygel et al., 2011; Szczygieł and Znamierowska, 1989). Therefore, it is not clear if cerium tri-metaphosphate has been transformed into monazite or has been vitrified during this thermal treatment.

These experiments were repeated with a mixed precipitate of rhabdophane and CHP formed under test #9 conditions (see Figure 14 for detailed experimental conditions). The X-ray diffractogram of the materials obtained after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h was found similar to the one obtained for the dried CHP gel after the same thermal treatment.

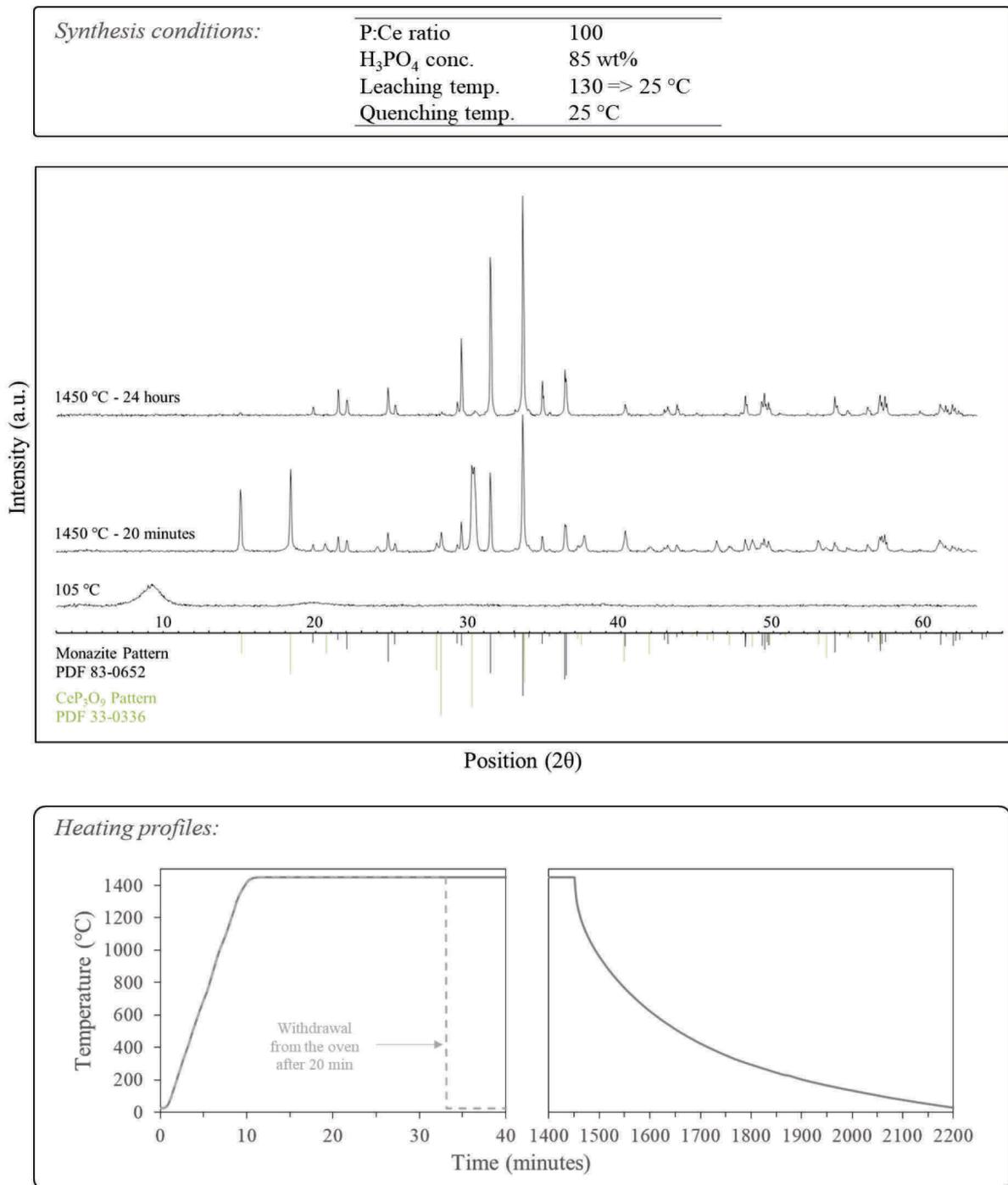


Figure 13: Influence of temperature and heating time on the transformation of the dried CHP gel during the thermal treatment. All data in the upper box are X-ray diffractograms

|                              |                                      |        |
|------------------------------|--------------------------------------|--------|
| <i>Synthesis conditions:</i> | P:Ce ratio                           | 10     |
|                              | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> conc. | 85 wt% |
|                              | Leaching temp.                       | 130 °C |
|                              | Quenching temp.                      | 80 °C  |

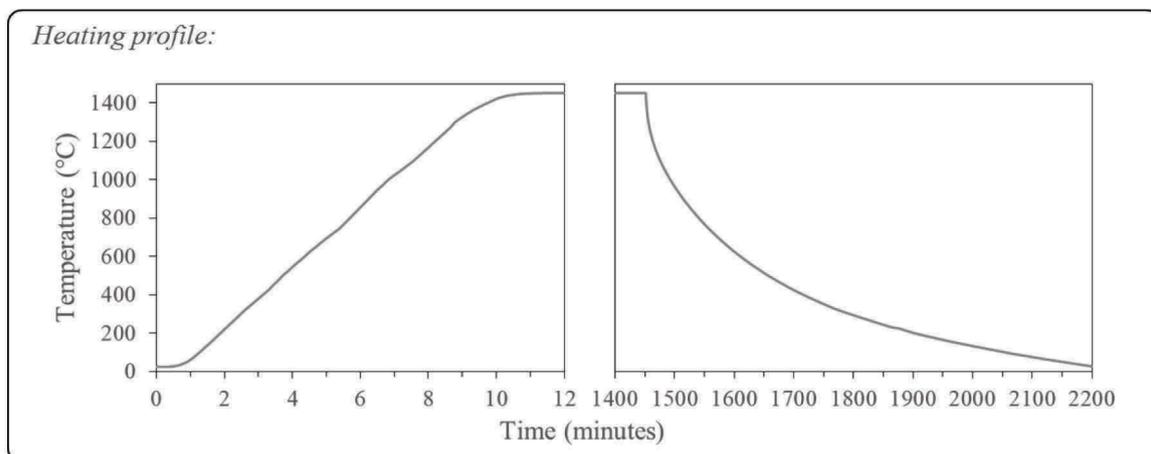
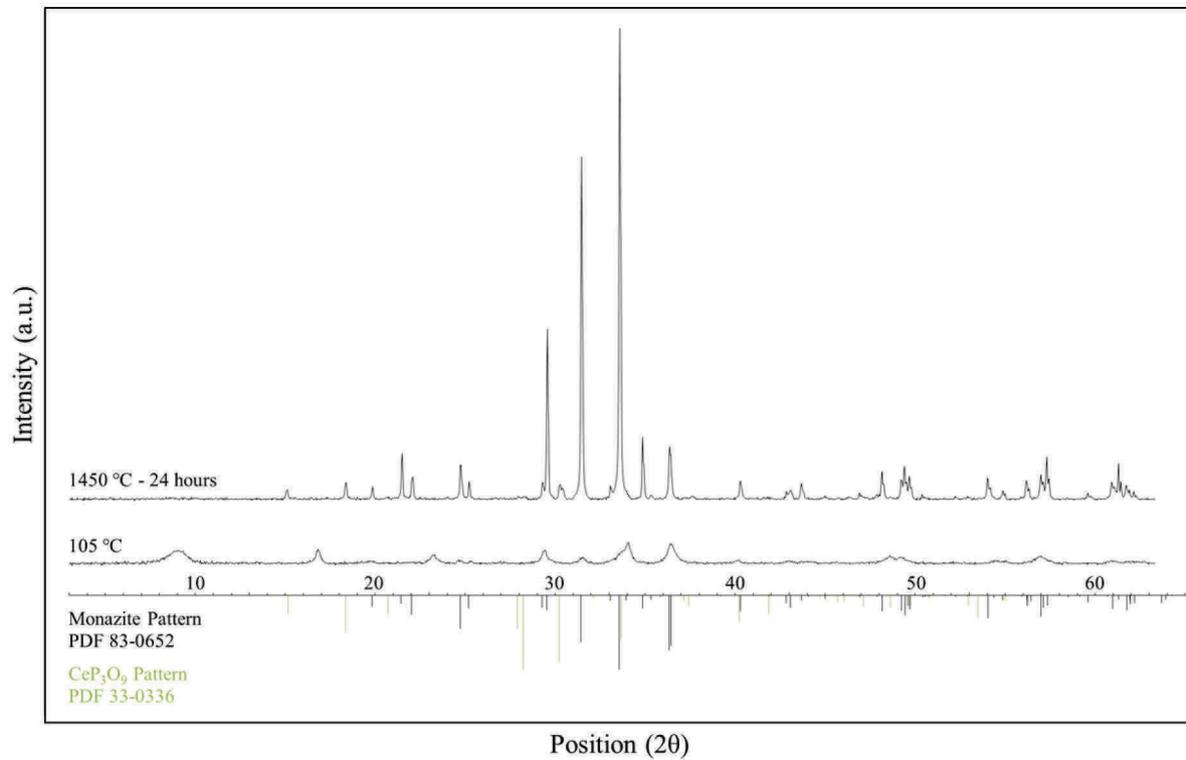


Figure 14: X-ray diffractogram of the mixed precipitate of rhabdophane and CHP after drying at 105 °C and after heating at 1450 °C for 24 hours

### 3.3. Textural evolution during thermal treatment

The experimental protocol for the precipitation remains identical to the one described previously and involves the dissolution of the cerium nitrates, quenching of the solution, ripening of the precipitate suspension for 30 minutes, filtration and thorough rinsing with deionised water. After rinsing, the precipitates were moulded into cylinders by pressing through a tube, dried at 105 °C for 24 hours before being thermally treated to try to obtain the monazite structure.

#### 3.3.1. CHP-rich materials

The evolution of the CHP-rich materials texture during thermal treatment was studied using both dried CHP gels and mixed precipitates of rhabdophane and CHP (synthesis conditions are detailed in Figure 17). These two materials strongly indurate during the thermal treatment. The dried CHP gel which has a stacked leaflets texture, each leaflet having a wrinkled paper microtexture (visible in Figure 16), transform into a compact material during the thermal treatment. Numerous sub-millimetric spherical voids, depicted in Figure 15, were observed after the treatment of the dried CHP gel. Given that the conversion of cerium tri-metaphosphate into monazite is accompanied by the release of  $P_4O_{10}$  gas (Bregiroux et al., 2007, 2006; Diaz-Guillén et al., 2007), we suggest that these voids result from the degassing of compounds liberated during the conversion of cerium tri-metaphosphate into monazite.

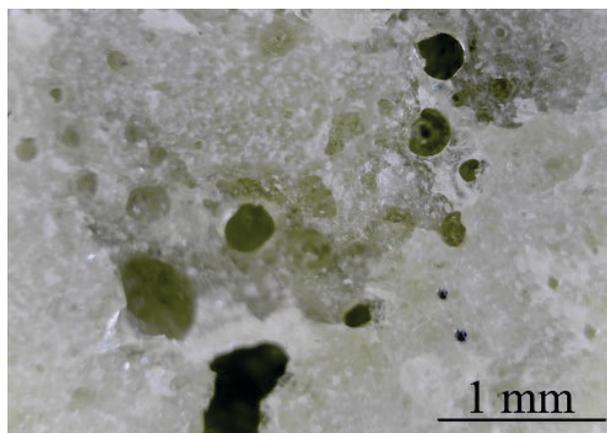
SEM imagery was performed on polished sections of the materials obtained after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h. A biphasic micro-texture, outlined in Figure 17, may be observed on the polished surface of the thermally treated dried ceric phosphate gel. This observation results from the detection of back-scattered electrons by the secondary electrons detector suggesting thus a difference in the chemical composition of the two observed phases. EDS analyses highlight that the prismatic crystals (bright phase) are monazite crystals while the dark phase that surrounds the monazite crystals may be cerium tri-metaphosphate with minor amounts of aluminium, which probably result from exchanges between the alumina crucible and the cerium phosphate material. As illustrated in Figure 18, monazite crystals have freely grown in certain of the voids generated by the degassing. In these SEM images, cerium tri-metaphosphate is frequently embedded in the middle of monazite crystal faces and rarely present on the edges of the crystal faces. This observation suggests a growth of monazite crystals by the transformation of cerium tri-metaphosphate.

Interestingly, the bottom right SEM image in Figure 17 highlights the absence of cerium tri-metaphosphate after a thermal treatment of the mixed precipitate of rhabdophane and CHP. This difference in the amount of cerium tri-metaphosphate in the thermally treated dried CHP gel and in the thermally treated mixed precipitate of rhabdophane and CHP probably derived from the difference in the amount of CHP present in the initial materials. We suggest that the thermal treatment we proceed is sufficient to transform into monazite the amount of cerium tri-metaphosphate generated during the treatment of the mixed precipitate, but not sufficient to totally transform into monazite the higher amounts of cerium tri-metaphosphate generated during the treatment of the dried CHP gel.

Although cerium tri-metaphosphate is present in significant amounts in the material obtained after a thermal treatment of the dried CHP gel at 1450 °C for 24 h, its presence in the X-ray diffractogram of this material is nearly undetectable (see Figure 13). Conversely, cerium tri-metaphosphate was easily identified in the X-ray diffractogram of the material obtained after a short thermal treatment

of the dried CHP gel at 1450 °C (see Figure 13). These results suggest that cerium tri-metaphosphate melting progressively occurred when exposed to a temperature of 1450 °C and suggest that vitrification occurred during the cooling stage. This assumption is supported by the conchoidal fracture of cerium tri-metaphosphate material (see Figure 19) and the visual observation, on the polished section of the materials treated for 24 h, of translucent monazite crystals floating in a vitreous material.

As shown in Figure 19, the thermally treated dried CHP gel cannot be powdered to produce monazite powder analogues since both monazite and cerium tri-metaphosphate are exposed on the surface of the grains. In order to see if a total conversion of cerium tri-metaphosphate may be obtained after a more extended thermal treatment, the dried CHP gel was thermally treated at 1450 °C for 100 h. The SEM image of the polished section of the final material presented in Figure 20 highlights that the amount of cerium tri-metaphosphate is still significant after this thermal treatment. Therefore, it arises from these experiments that when present in large quantities, cerium tri-metaphosphate may not be totally transformed into monazite by thermal treatment.



*Figure 15: Polished section of the thermally treated dried CHP gel showing the spherical voids generated by an active gas release*

*Note: The heating profile is similar to the one depicted in Figure 14.*

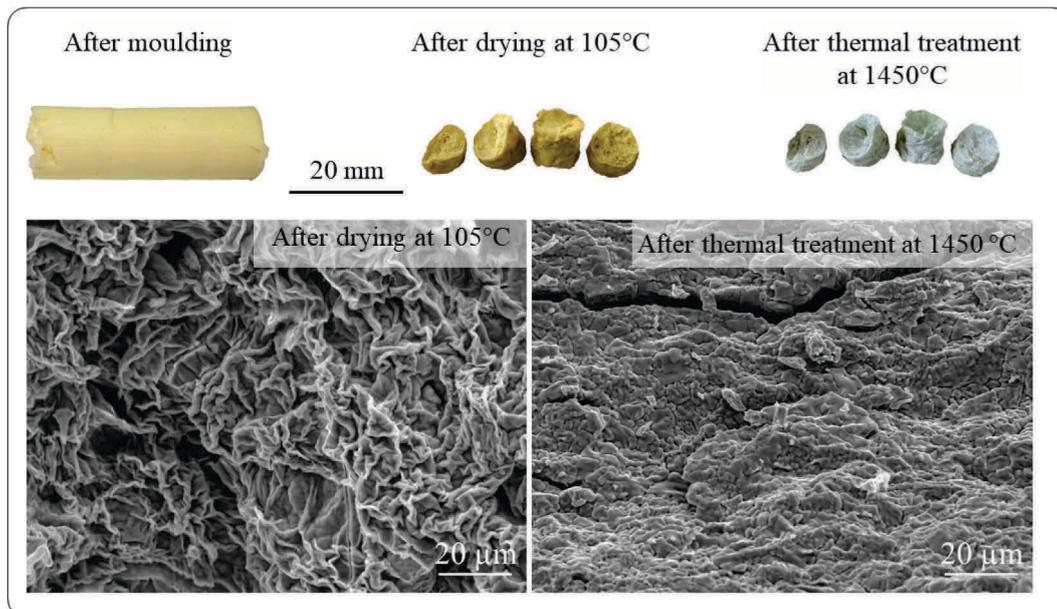


Figure 16: Disappearance of its “wrinkled paper” texture of the dried CHP gel after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h. All black and white images are SEM secondary electron images

Note: The heating profile is similar to the one depicted in Figure 14

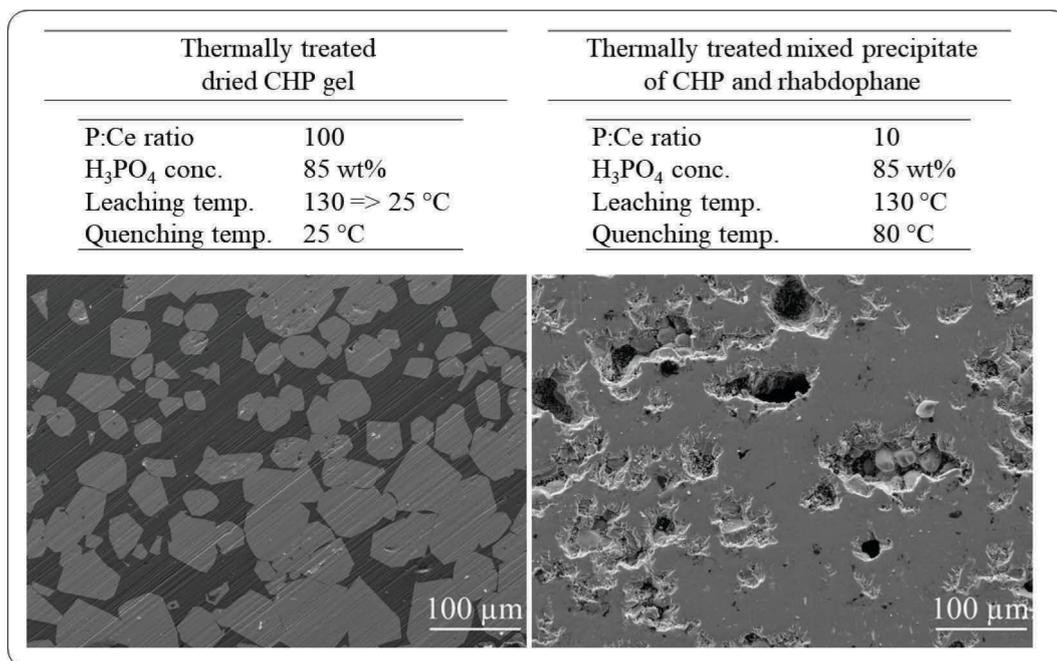


Figure 17: Polished section of the dried CHP gel (left) and the mixed precipitate of CHP and rhabdophane (right) after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h. All images are SEM secondary electron images.

Note: The heating profiles are similar to the one depicted in Figure 14

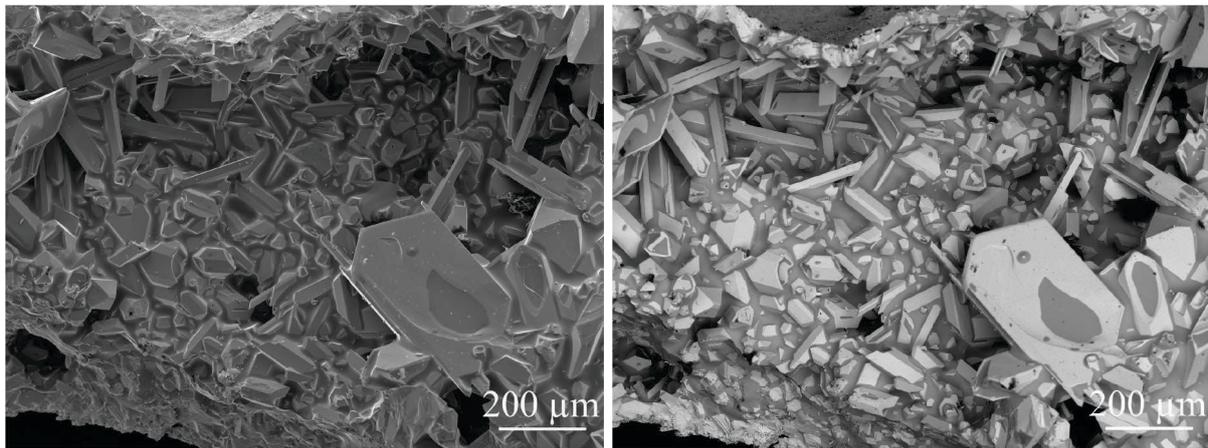


Figure 18: SEM secondary electron image (left) and back-scattered electron image (right) showing the growth of monazite crystals that occurs during a thermal treatment at 1450 °C that lasts 24 h of the dried CHP gel. The bright phase is monazite and the dark phase is cerium tri-metaphosphate.

Note: The heating profile is similar to the one depicted in Figure 14

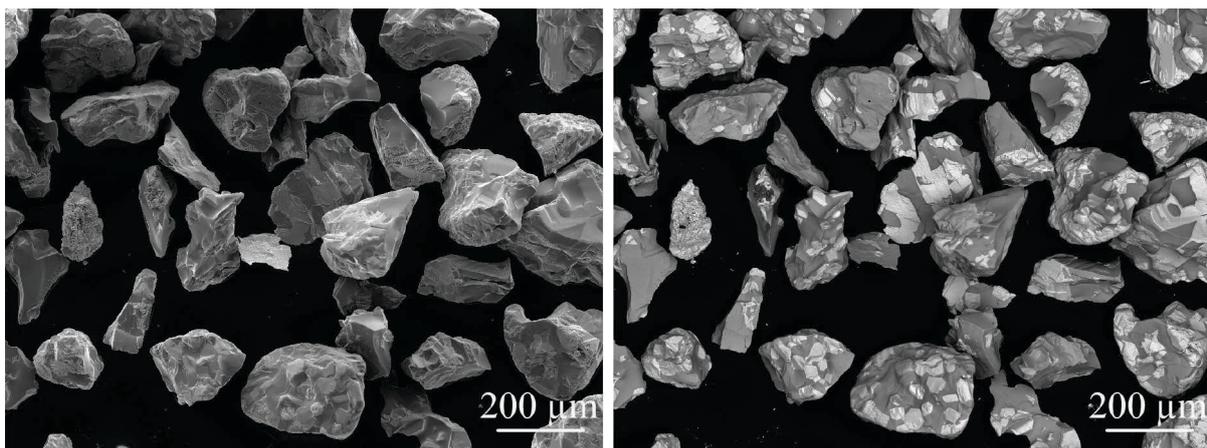


Figure 19: SEM secondary electron image (left) and back-scattered electron image (right) of the grains obtained by crushing dried CHP gel thermally treated at 1450 °C for 24 h. The bright phase is monazite and the dark phase is cerium tri-metaphosphate.

Note: The heating profile is similar to the one depicted in Figure 14

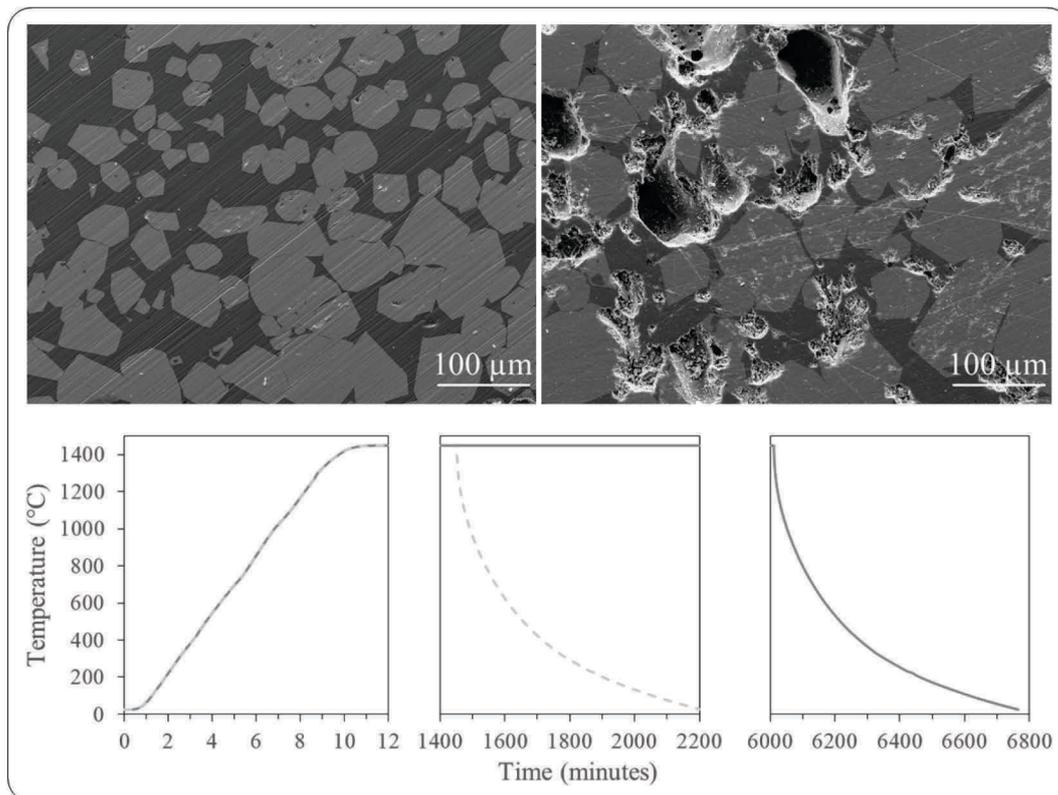


Figure 20: Polished section of the dried CHP gel after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h (left) and 100 h (right). All images are SEM secondary electron images.

### 3.3.2. Rhabdophane-rich materials

In order to study, the textural evolution of the different rhabdophane-rich materials throughout the thermal treatment, we only studied the transformation of precipitates whose X-ray diffractograms suggest the complete or almost complete absence of CHP. Furthermore, to limit the number of experiments, the precipitates formed with a P:Ce molar ratio of 100 will not be considered.

During the drying, the rhabdophane cylinders shrink in varying extents (see Figure 21). We suggest that, during this drying, the formed crystallites strongly adhered one to another forming a compacted material. Interestingly, after filtration, the moist precipitates formed at ambient temperature using diluted phosphoric acid were shown to behave like modelling clays (plasticine). This material may be easily moulded into cylinders by pressing through a tube forming compact and porosity-free cylinders (see Figure 21). Comparatively, the other rhabdophane-rich precipitates formed in this study did not have such a mouldability. The SEM images of polished and non-polished surfaces, presented in Figure 21, indicate that crystallites composing these cylinders have a sub-micrometer size.

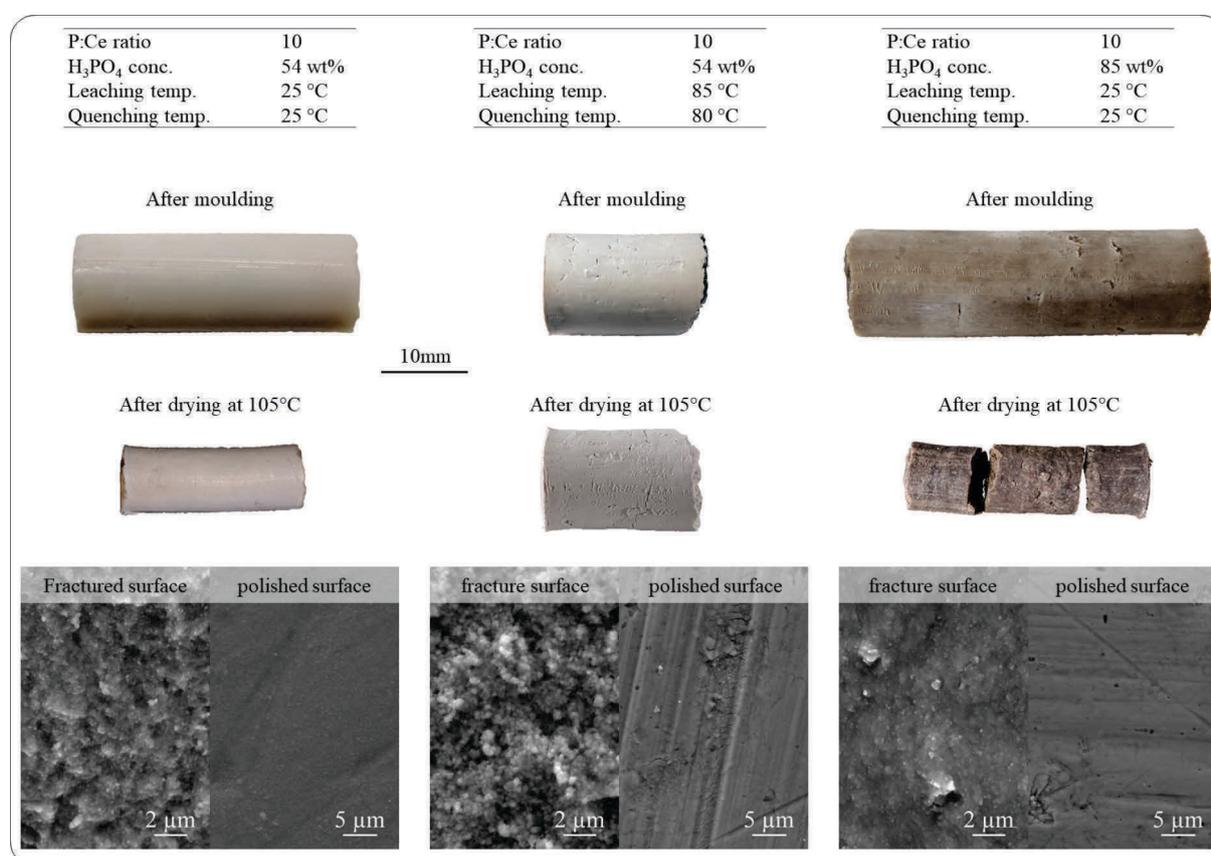


Figure 21: Influence of the synthesis protocol on the mouldability of the moist precipitates and on the microtexture of the materials obtained after drying at 105 °C. All black and white images are SEM secondary electron imagery

Different thermal treatments were performed on these cylinders. A biphasic micro-texture is systematically observed after a thermal treatment at 1250 °C for 20 min (see SEM secondary electrons images of polished surfaces in Figure 22). As was the case for the biphasic texture observed on the materials obtained by thermal treatment of dried CHP gel, EDS analyses suggest that the bright phase is monazite while the dark phase is cerium tri-metaphosphate. X-ray diffraction was performed

on the materials obtained by thermal treatment of the precipitate at a temperature of 1250 °C. The X-ray diffractograms, presented in Figure 23, reveal the presence of cerium tri-metaphosphate in addition to monazite in these materials.

This result suggests that the precipitates were initially composed of very fine rhabdophane crystallites intimately mixed with various amounts of CHP. Given that the cerium tri-metaphosphate precursor (CHP compound) is semi-amorphous, its presence in non-negligible amounts in the rhabdophane precipitates is not inconceivable even if it is not detected, or at least detected as a trace, on the X-ray diffractogram of the precipitates (see diffractograms #8 #11 and #12 in Figure 10). The appearance of this biphasic texture probably results from several phenomena such as monazite/cerium tri-metaphosphate exsolution, cerium tri-metaphosphate melting and progressive transformation of cerium tri-metaphosphate into monazite which may explain the nucleation of monazite crystals visible in Figure 24.

The biphasic texture is not observed after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h of the rhabdophane-rich materials synthesised with diluted phosphoric acid (see Figure 22). Conversely, the biphasic texture is still visible after performing the same thermal treatment on the rhabdophane-rich material synthesised with non-diluted phosphoric acid. The X-ray diffractograms of the initial precipitates, presented in Figure 10, suggest that the amount of CHP in this material synthesised with non-diluted phosphoric acid (diffractogram #8) is higher than in the materials synthesised with diluted phosphoric acid (diffractograms #11–12). It is likely that a thermal treatment of 1450 °C for 24 h is sufficient to ensure a total transformation of cerium tri-metaphosphate into monazite only if the amount of CHP in the initial rhabdophane-rich precipitates is limited. Therefore, we suggest that in the case of the rhabdophane-rich material synthesised with non-diluted phosphoric acid, a more extended thermal treatment is required to ensure a total conversion of cerium tri-metaphosphate into monazite.

The conversion of cerium tri-metaphosphate into monazite is known to be accompanied by the release of  $P_4O_{10}$  gas (Bregiroux et al., 2007, 2006; Diaz-Guillén et al., 2007). Therefore, we suggest that gas release is responsible for the formation of the spherical voids visible in the bottom right image in Figure 22. Concerning the non-spherical voids visible in the SEM images presented in Figure 22, it is not clear if they result from a gas release or if they are induced by a difference in density between cerium tri-metaphosphate and monazite.

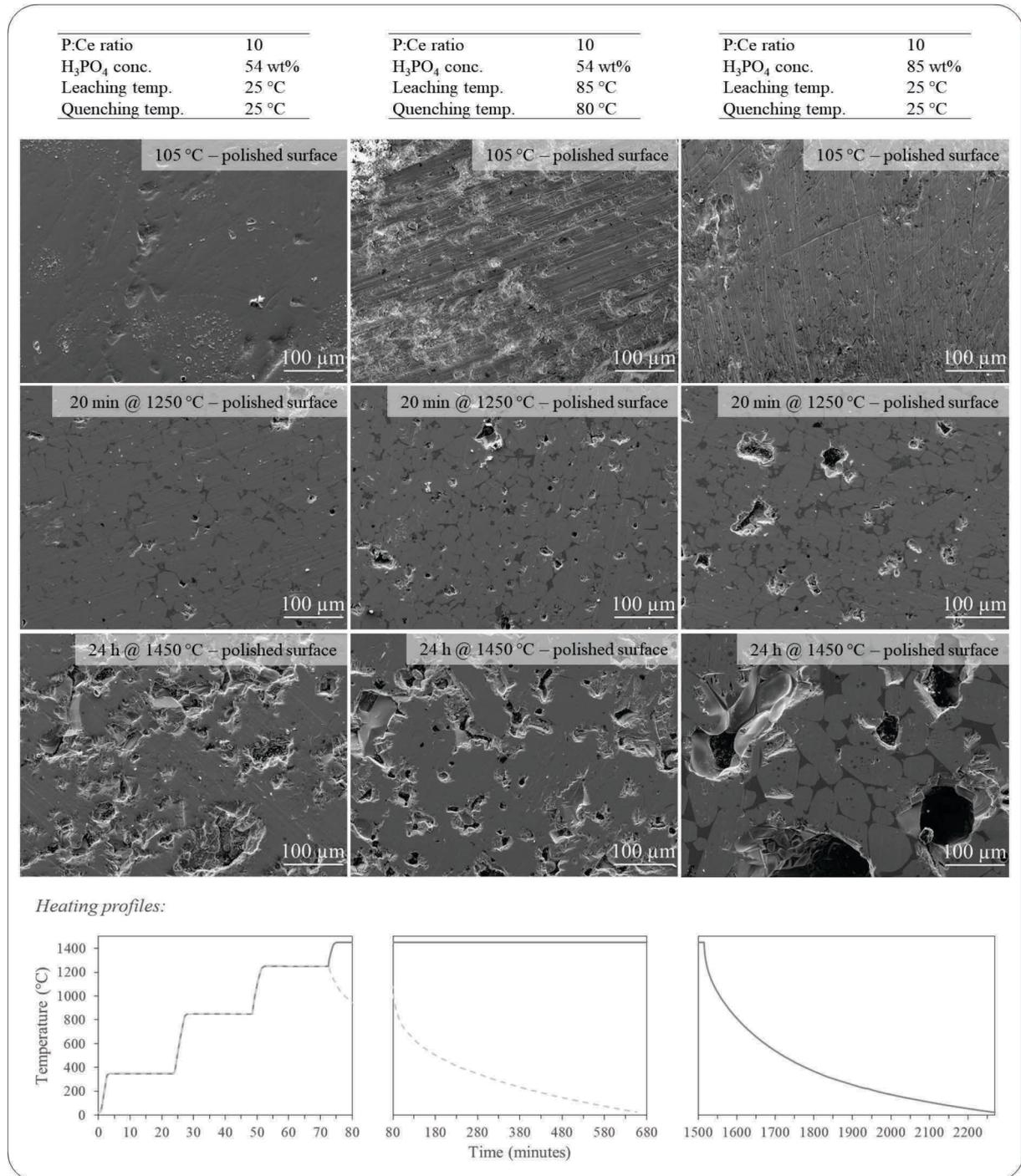


Figure 22: Comparison of the texture of the materials obtained after thermal treatment of the different “rhabdophane-rich” precipitates. All images are SEM secondary electron images

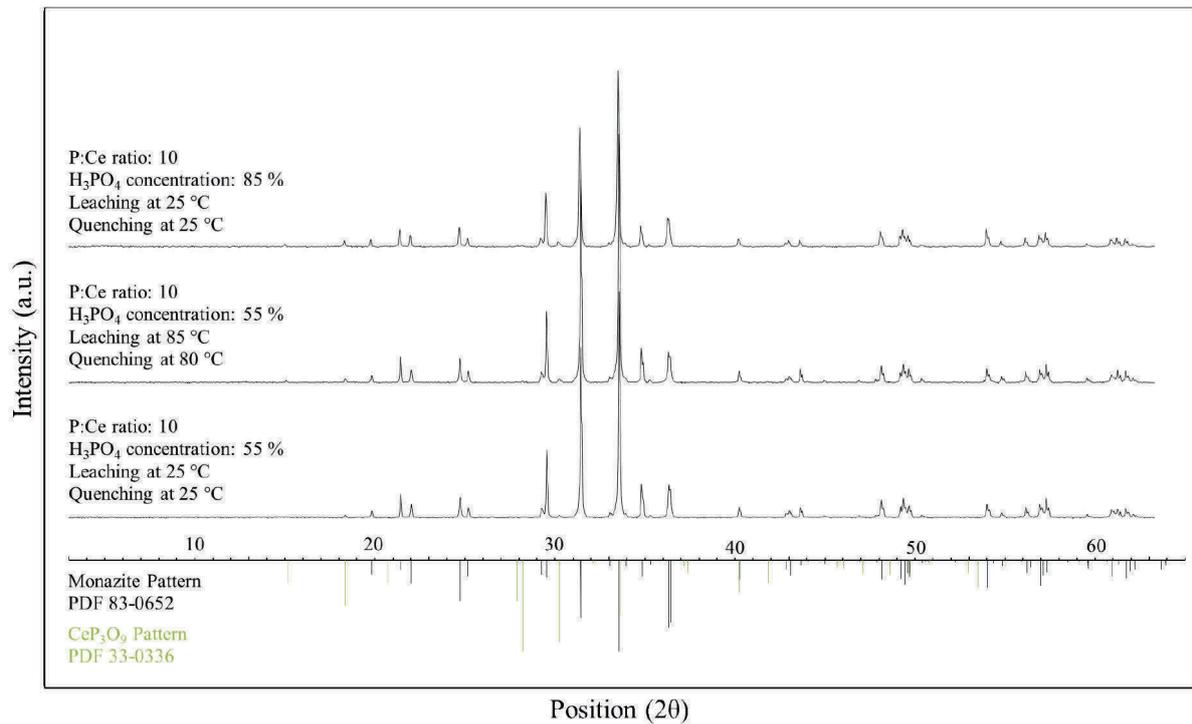


Figure 23: X-ray diffractograms of the rhabdophane-rich precipitates after thermal treatment at 1250 °C for 20 min

Note: The heating profile is similar to the one depicted in Figure 22

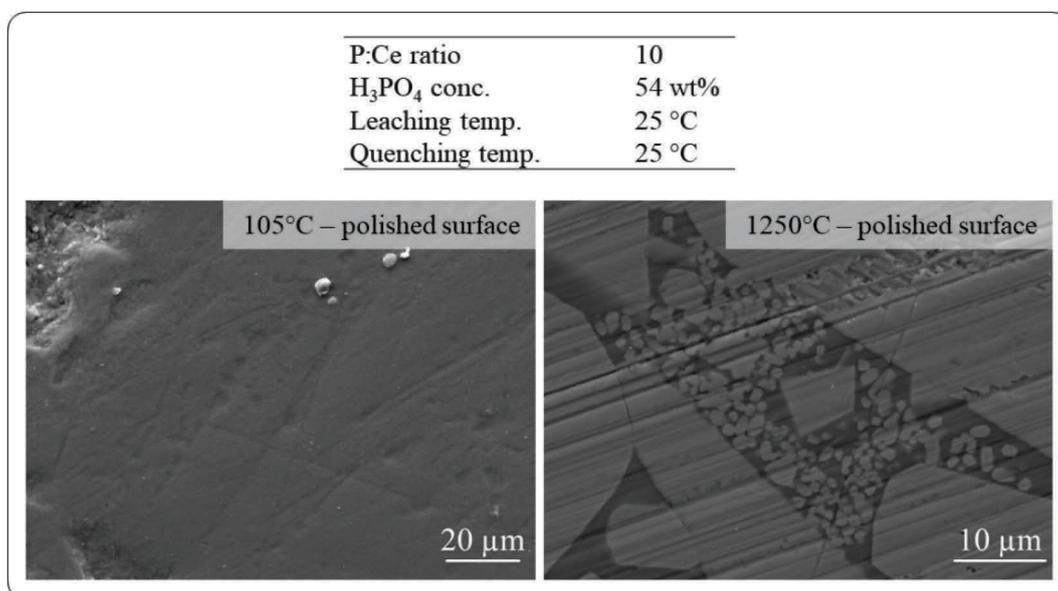


Figure 24: Close-up on the appearance of a local polyphasic microtexture after thermal treatment at 1250 °C for 20 minutes of a rhabdophane precipitate presented in Figure 22. All images are SEM secondary electron images

Note: The heating profile is similar to the one depicted in Figure 22

### 3.4. Stirring mechanical resistance of the powdered materials

Analyses or experiments carried out on monazite powders require a mechanical resistance of these materials to limit, during the stirring, the surface attrition and ensure an equilibrium between the mineral surface and the media. The mechanical resistance of the pulverised materials (-200 + 63  $\mu\text{m}$  sized powders) was evaluated by monitoring the evolution of the particle size distribution when vigorously stirred. However, the stirring mechanical resistance test performed in this study is not standardised. It is thus difficult to assess if these synthetic monazite powders are sufficiently resistant to be used as analogues of natural monazite grains for fundamental studies in the field of flotation. A pulverised optical calcite crystal was thus used as a benchmark.

Mechanical resistance tests indicate that the amount of fine particles generated during the stirring is significantly lower if the experiment is repeated after washing to eliminate the produced fine particles (see Figure 25). It is likely that most of the grains which have cracks, weaknesses or sharp tips broke into smaller grains during the first test lowering the fine particles production during the second test. In order to compare the best induration that may be obtained with each synthetic material, the powders were stirred for 2 h, wet-screened to eliminate the -63  $\mu\text{m}$  particles, and only the evolution of the particle size distributions, observed during the second stirring mechanical resistance tests, was compared.

The mechanical resistance tests performed on the different cerium phosphate materials after a thermal treatment at 1450 °C for 24 hours highlight that all the tested materials are sufficiently resistant to maintain relatively unchanged the size of the particles when vigorously stirred (see Figure 26 and Figure 27). More precisely, the quantity of particles whose size ranges from 10 to 30  $\mu\text{m}$  and which were generated during the stirring of the calcite powder is of the same order of magnitude as the quantity of particles generated during the stirring of the pure synthetic monazite powders. While the formation of these particles probably results from grain breakages, the production of finer particles probably results from the attrition of the grain surfaces. As shown in Figure 28, the stirring of an optical calcite powder generates much lower quantities of fine particles than the stirring of pure synthetic monazite powders. This result suggests that the monazite grains are more subjected to surface attrition than the calcite grains. The data presented in these figures highlight that the synthesis routes of the pure synthetic monazite powders have no significant influence on the resistance to stirring.

Interestingly, the stirring of the powder of middling grains composed of monazite and cerium tri-metaphosphate and obtained by thermal treatment of dried CHP gel generates slightly fewer fine particles than the stirring of the optical calcite powder. It is not clear if this higher induration results from a higher crystallinity of monazite whose crystals was translucent or if it results from the predominance of vitrified cerium tri-metaphosphate.

The SEM images of a pure synthetic monazite powder presented in Figure 29 show that the surface of most of the monazite grains are heterogeneous with both flat and rough area. This roughness of the monazite grains is probably responsible for the higher susceptibility to surface attrition of the monazite powder compared with the calcite powder. Furthermore, some grains are composed of bound monazite crystals with significant inter-grains porosity. All these data indicate that the use of these powders as analogues of natural monazite powders for fundamental studies in the field of flotation must be done carefully. Indeed, the specific surface of these monazite powders is likely higher than those of a natural monazite powder which could lead to differences in surface properties when treated with a surfactant. Moreover, the amount of fine particles generated during the experiment must be

controlled to ensure that the surface attrition was not too significant during the experiment. We recommend to first vigorously stirred the monazite powders to eliminate the weaknesses and limit the formation of fine particles during the experiment.

In another study, we highlight that when extensively pulverised in a planetary ball mill, the electrophoretic mobility of a synthetic monazite-(Ce) powder was similar to the electrophoretic mobility of a natural monazite powder (Geneyton et al., 2019a) (*voir chapitre 2*). The initial material was produced using diluted phosphoric acid (55 %), a leaching and quenching temperature of about 90–95 °C and a thermal treatment at 1250 °C for 20 min. This result suggests these synthetic monazite materials are suitable analogues for fundamental studies such as electrophoretic mobility or X-ray photoelectron spectroscopy which required intensively.

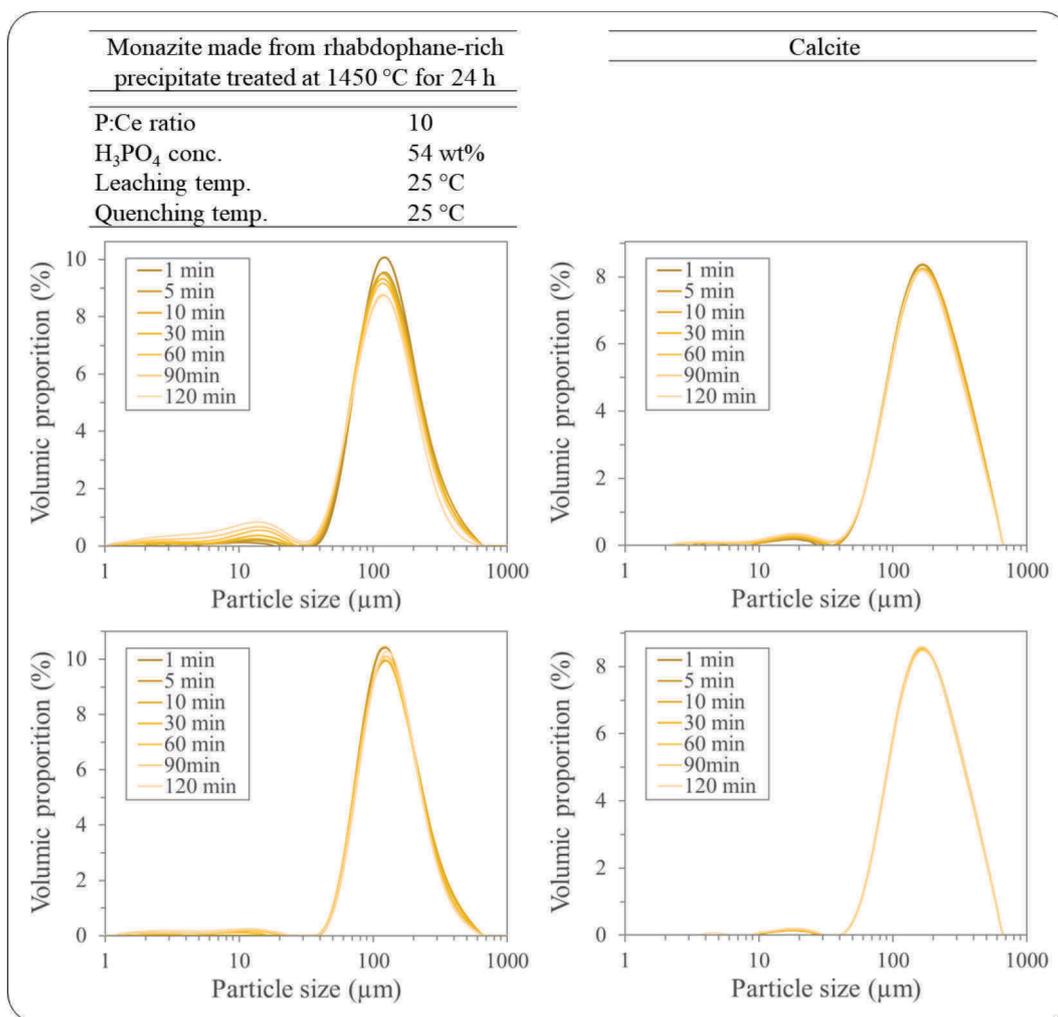


Figure 25: Evolution of the particle size distribution of a monazite powder and a calcite powder throughout the first (up) and second (bottom) stirring mechanical tests

Note: The heating profile is similar to the one depicted in Figure 22

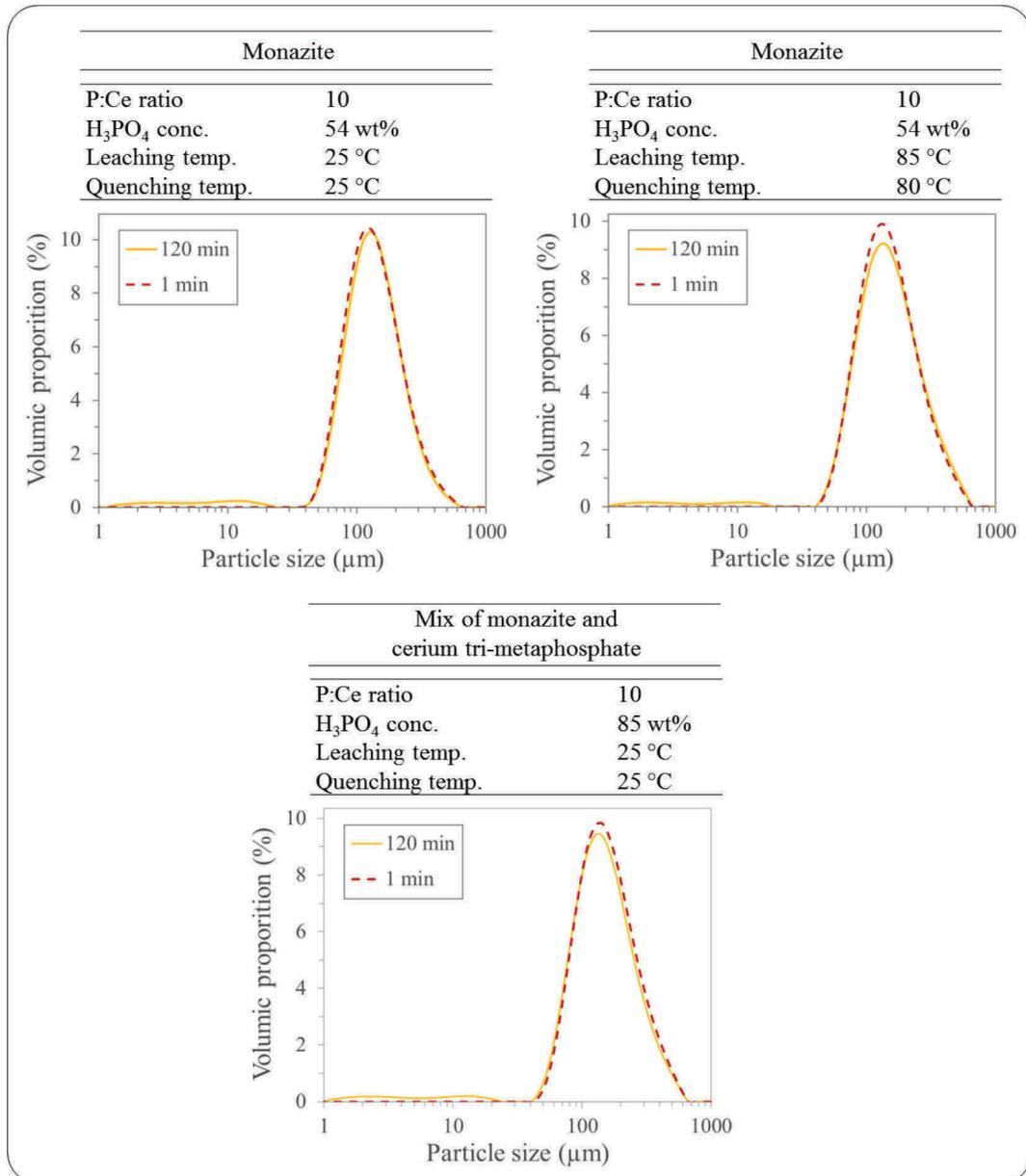


Figure 26: Influence of the route of synthesis of a precipitate mainly composed of rhabdophane, on the induration of the powders obtained after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h and a manual crushing

Note: The heating profiles are similar to the one depicted in Figure 22

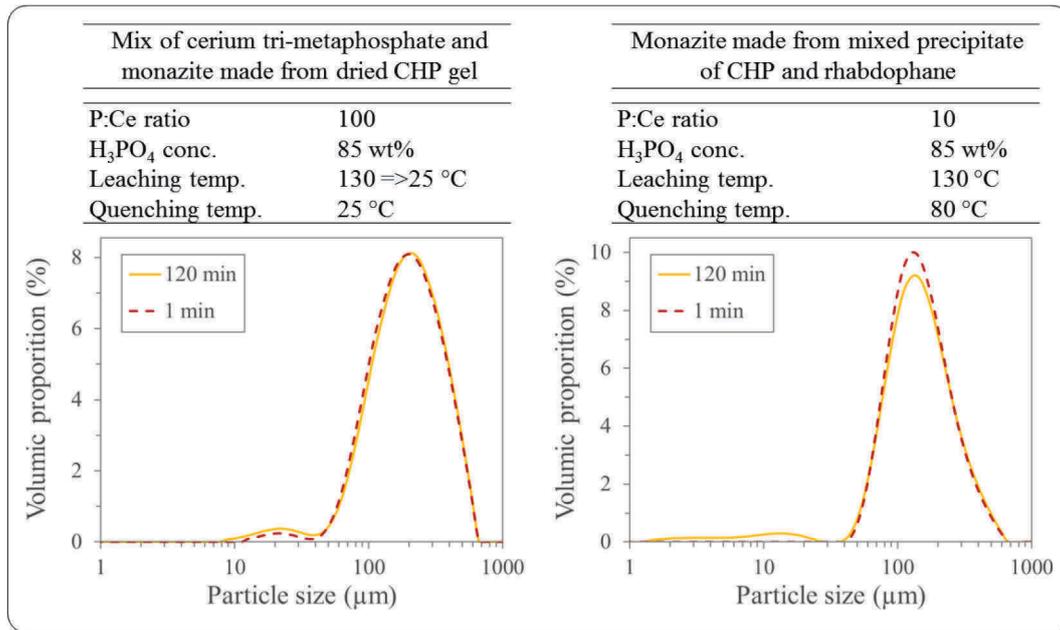


Figure 27: Influence of the route of synthesis of a precipitate mainly composed of CHP, on the induration of the powders obtained after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h and a manual crushing

Note: The heating profiles are similar to the one depicted in Figure 14

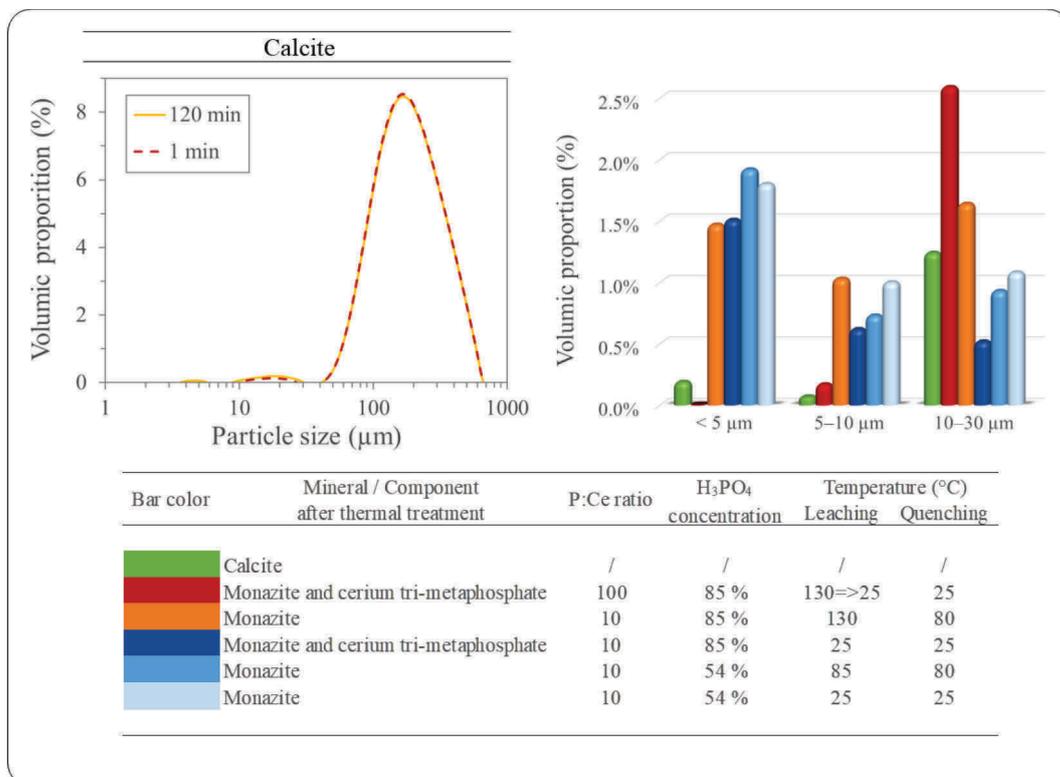
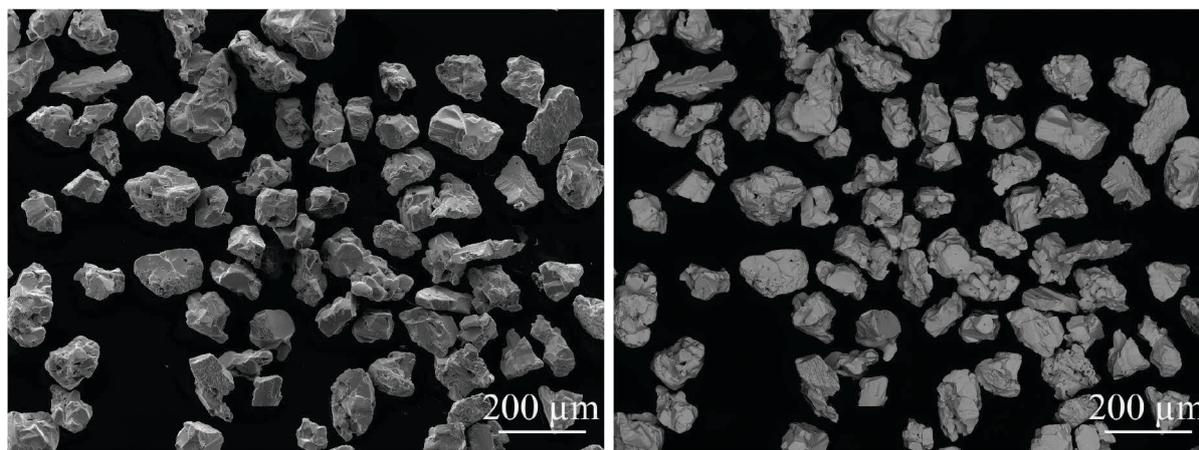


Figure 28: Comparison of the stirring mechanical resistance of a calcite powder and the powders of the materials obtained after thermal treatment at 1450 °C for 24 h of the CHP-rich and rhabdophane-rich precipitates



*Figure 29: SEM secondary electron (left) and back-scattered electron image (right) of the grains obtained by crushing a synthetic monazite material obtained under the conditions detailed in the top-right area of the Figure 26*

## 4. Conclusions

In this study, we highlight that when dissolving cerium nitrates with phosphoric acid and quenching the solution in a large volume of water, two types of compounds precipitate: a cerous phosphate with the rhabdophane structure and a semi-amorphous ceric hydrogen phosphate. While rhabdophane easily transformed into monazite after a short thermal treatment at 1250 °C, the ceric hydrogen phosphate transforms into cerium tri-metaphosphate which may not be totally converted into monazite, even after a thermal treatment at 1450 °C for 100 h, if present in a too significant amount. Cerium tri-metaphosphate compound was shown to progressively melt at a temperature above 1450 °C and vitrify during the cooling stage. This vitrification of cerium tri-metaphosphate results in the sole observation of monazite in the X-ray diffractograms of the thermally treated materials.

Depending on the temperature and the phosphoric acid concentrations, the precipitation of rhabdophane is favoured over the precipitation of ceric hydrogen phosphate. Precipitation tests highlight that the precipitation of the ceric phosphate compound is limited when diluted phosphoric acid is used and also highlight that the heating of concentrated phosphoric acid promotes the precipitation of the ceric hydrogen phosphate compound to the detriment of rhabdophane. However, the SEM imagery performed in this study showed that even when performing the precipitation at ambient temperature using diluted phosphoric acid, there is still precipitation of small amounts of ceric hydrogen phosphate. We assumed that the rhabdophane precipitates formed in this study are composed of very fine rhabdophane crystallites intimately mixed with varying amounts of ceric hydrogen phosphate. After a soft thermal treatment at 1250 °C for 20 min, a biphasic texture appeared and probably result from the sintering of the formed monazite crystals, on the one hand, and the sintering of the formed cerium tri-metaphosphate crystals, on the other hand. In the case of the precipitates formed using diluted phosphoric acid, the amount of ceric hydrogen phosphate is very limited and the biphasic texture disappeared after a more thorough thermal treatment.

The induration of the cerium phosphate powders obtained after a thermal treatment at 1450 °C for 24 h and a material crushing was evaluated by monitoring the evolution of the particle size distribution when submitted to a vigorous stirring for 2 h. All the tested materials are sufficiently resistant to maintain relatively unchanged the particle size distribution during this treatment. Before using a coarse monazite powder for any mineral surface study, we recommend to first vigorously stirred the monazite powders to eliminate most of the weaknesses and limit the formation of fine particles during the experiment. However, compared with an optical calcite powder, the amount of  $\sim 10 \mu\text{m}$  particles generated by the stirring of the pure synthetic monazite powders was found non-negligible. SEM images suggest that the monazite grains are susceptible to surface attrition because of the roughness of the grain surfaces. Previous results indicate that fine-grained synthetic monazite powder may be considered as a suitable analogue of natural monazite powder for mineral surface studies. Considering the risk of monazite grain surface attrition, this new study underlines the need to moderate the stirring intensity or the stirring time when using coarse synthetic monazite powder for studies in the field of flotation.





## CHAPITRE 2: EFFETS DES SUBSTITUTIONS ATOMIQUES ET DES ESPÈCES CARBONATÉES SUR LA MOBILITÉ ÉLECTROPHORÉTIQUE DE LA MONAZITE

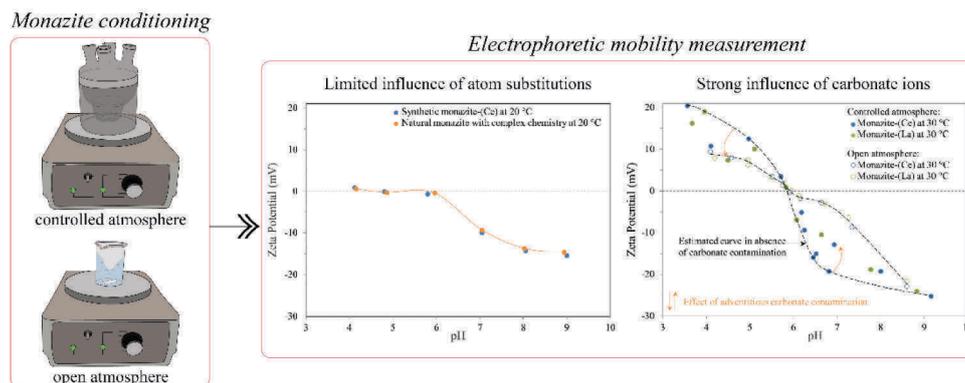
Ce chapitre se fonde sur l'article "Effects of atom substitutions and dissolved carbonate species on monazite electrophoretic mobility" publié en 2019 dans le journal « Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects » (Volume 570, pages 141-146).

Le procédé de séparation par flottation se base sur les propriétés de surface des minéraux et l'affinité chimique des surfaces minérales pour certains surfactants. L'utilisation de monazites de synthèse pour des études liées à la flottation implique que les propriétés de surface de ces dernières soient identiques à celles d'une monazite naturelle. C'est pourquoi nous souhaitons initialement comparer la mobilité électrophorétique des monazites de synthèses aux données de la littérature obtenues à partir de différentes monazites naturelles.

À la suite d'une étude approfondie des données de mobilité électrophorétique de la monazite publiées dans la littérature, il est apparu que ces données sont erratiques. De nombreuses hypothèses ont été formulées dans la littérature pour expliquer l'origine de ces variations expérimentales. Les hypothèses les plus fréquemment formulées suggèrent que la mobilité électrophorétique de la monazite est fortement influencée par les substitutions atomiques qui peuvent affecter son réseau cristallin et notamment celles impliquant du thorium et de l'uranium dont les radiations, émises par ces derniers et par les différents radio-isotopes de leurs chaînes de désintégration, sont souvent accusées de détériorer le réseau cristallin de la monazite. Par la comparaison de la mobilité électrophorétique d'une monazite naturelle, présentant des teneurs significatives en de nombreux éléments, dont le thorium, et de différentes monazites synthétiques à compositions chimiques variables, nous avons, au cours de cette étude, infirmé ces hypothèses. Cette étude a également permis de mettre en évidence l'influence des espèces carbonatées en solution sur la mobilité électrophorétique de la monazite.

Les auteurs de cet article (Anthony Geneyton, Lev Filippov et Nouredine Menad) souhaitent remercier Antonin Richard (GeoRessources), Jean-Marc Montel (CRPG) et Cécile Fabre (GeoRessources) pour leur aide dans la préparation et la caractérisation de l'échantillon de monazite naturelle étudiée, et pour leur aide dans la synthèse de monazite. Nous souhaitons également remercier Pierric Hubert (GeoRessources) pour les analyses DRX effectuées.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ABSTRACT

In this study, the atom substitutions that commonly affect the monazite lattice were considered as potential factors affecting the monazite electrophoretic mobility. The influence of light rare-earth elements (LREE) substitutions and the presence of thorium, calcium, and silicon within the monazite crystal lattice was also examined using a natural monazite and synthetic cerium, lanthanum and neodymium monazite materials. Electrophoretic mobility measurements performed after treatment in an electrolyte solution equilibrated with air outline that LREE substitutions and other substitutions observed in the tested natural monazite did not affect the mineral surface properties.

Conversely, the electrophoretic mobility of the synthetic monazites was found to be significantly affected by the amount of dissolved carbonate species present in the aqueous media. More precisely, carbonate species were found to decrease the electrophoretic mobility of monazite. Unlike tests performed with a solution equilibrated with air, the electrophoretic mobility of monazite treated in a CO<sub>2</sub> depleted electrolyte solution, under controlled atmosphere, was found erratic. This highlights the difficulty in obtaining reliable electrophoretic mobility data when the carbonate content in the supporting electrolyte solutions is not controlled.

**Keywords:** Rare-earth minerals, Lanthanides, Monazite, Electrophoretic mobility, Zeta potential, Substitution, CO<sub>2</sub>, carbonate

**Abbreviations:** LREE: Light Rare-Earth Elements, IEP: Iso-Electric Point, PZC: Point of Zero Charge, XRD: X-ray Diffraction, EDL: Electrical Double Layer

## 1. Introduction

Electrophoretic mobility and potentiometric titration are two crucial techniques to study mineral surface properties. Significant discrepancies in the IEPs and the PZCs of monazite and other rare-earth semi-soluble salts minerals were found in the literature (Chelgani et al., 2015; Houot et al., 1991; Owens et al., 2018). In the case of monazite, published IEPs range mainly from 5 to 6.5, although IEPs outside this range are also reported (see Table 2). Beyond variations in apparatuses and analytical protocols, different explanations, listed below, were proposed to explain such variability in the monazite surface properties.

A common explanation is that the atom substitutions that commonly affect the monazite lattice result in the exposure of the substituting atoms or point defects on the mineral surface changing its properties (Cheng, 2000; Zhang et al., 2013). This phenomenon has already been described for certain minerals, such as cassiterite or ilmenite (Balachandran et al., 1987; Mehdilo et al., 2013). In the case of monazite, different types of elements may be naturally incorporated in the monazite lattice. Although cerium, lanthanum, praseodymium and neodymium are generally predominant, heavier rare-earth elements may be present in significant amounts in the monazite chemical composition (Zhu and O’Nions, 1999). To a certain extent, trivalent lanthanides may be directly substituted by tetravalent actinides forming lattice vacancies (Clavier et al., 2011). Coupled substitutions of trivalent lanthanides by divalent elements, notably calcium, and tetravalent elements are also reported and explains the observed incorporation of up to 31.5 wt% of ThO<sub>2</sub> and 15.6 wt% of UO<sub>2</sub> in the monazite lattice (Clavier et al., 2011; Gramaccioli, 1978; Podor and Cuney, 1997). Furthermore, coupled substitution of LREE and phosphate by actinides and silicate may occur and explain the frequent presence of silicon in monazite chemical composition (A.-M. Seydoux-Guillaume et al., 2002). LREE may also be directly substituted by alkaline earth metals, notably calcium and strontium, leading to oxygen vacancies (Clavier et al., 2011).

Monazite surface properties are also suggested as being significantly affected by the crystal defects caused by the radioactive decay chain of the radiogenic actinides isotopes naturally present within the monazite lattice (Nduwa-Mushidi and Anderson, 2017). This assumption is based on the fact that the radioactive decay chains of actinides elements, such as thorium, release recoil nuclei, and the induced collision cascades are known to generate intense atom displacements, which may ultimately induce an amorphisation (Devanathan et al., 2006; Was, 2017). However, in the case of monazite, the influence of crystal lattice defects on zeta potential is likely to be limited, since generally only isolated defects are observed (A. M. Seydoux-Guillaume et al., 2002; Seydoux-Guillaume et al., 2004). A recent study highlights that despite exposure to high doses of radiation, a crystalline state is maintained due to the electronic energy loss of released alpha particles that heal monazite lattice defects (Seydoux-Guillaume et al., 2018).

It cannot be excluded that variability in published IEPs is induced by the presence of mineral inclusions in monazite crystal, or the presence of middling grains and non-monazite grains in analysed materials. Indeed, large and pure monazite specimens are scarce and electrophoretic mobility measurements are frequently performed on monazite samples concentrated from heavy minerals sands (see Table 2).

In aqueous media, free lanthanide ions are known to have a strong affinity for dissolved carbonate species (Kragten and Decnop-Weever, 1987). In a previous study, we examined the affinity of monazite surface lanthanide ions with carbonate species using synthetic monazites. It was shown that treatment with significant amounts of sodium carbonate did not result in mineral surface carbonation

after thorough rinsing with deionised water (Geneyton et al., 2019b) (*voir chapitre 5*). However, in the literature, the monazite electrophoretic mobility has been reported tending towards zero, for a broad pH range, when measured in a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution rather than NaCl solution (Espiritu et al., 2016). This may suggest that the monazite surface ions react with dissolved carbonate species, although this interaction is not strong enough to result in detectable surface carbonation after thorough rinsing. This interaction may explain the variability observed in published IEP values and suggest that the aqueous media temperature that controls the solubility of carbon dioxide (Weiss, 1974), and thus the concentration of carbonate species in the bulk, affect the monazite electrophoretic mobility.

**Table 2: Measured IEP values of monazite reported in the literature**

| Value | Monazite origin                | References                         |
|-------|--------------------------------|------------------------------------|
| 3.5   | Korea (H.S.)                   | (Choi and Whang, 1963)             |
| 4.7   | China                          | (Ren et al., 2000)                 |
| 5     | Bayan Obo, China (CB)          | (Luo and Xiangyong, 1987)          |
| 5     | Namibia (CB)                   | (Espiritu and Waters, 2018)        |
| 5.2   | São Gonçalo do Sapucaí, Brazil | (Pavez et al., 1996)               |
| 5.3   | Australia (H.S.)               | (Cheng et al., 1993)               |
| 5.3   | New Mexico, USA                | (Nduwa-Mushidi and Anderson, 2017) |
| 5.3   | China                          | (Zhang and Honaker, 2018)          |
| 5.4   | Bayan Obo, China (CB)          | (M. Li et al., 2018)               |
| 5.5   | Near Rosetta, Egypt            | (Abeidu, 1972)                     |
| 5.9   | Brazil                         | (Azizi et al., 2016)               |
| 5.9   | Itambé, Brazil                 | (Sarvaramini et al., 2016)         |
| 6     | Hebei, China                   | (Zhang and Honaker, 2017b)         |
| 6.5   | China                          | (Zhang et al., 2017)               |
| 6.5   | Not indicated                  | (Abaka-Wood et al., 2017)          |
| 7     | Namibia (CB)                   | (Espiritu et al., 2018a)           |

Note: H.S. = heavy mineral sands; CB=carbonatite

The aim of this study is to investigate the effect of atom substitutions on the monazite electrophoretic mobility. To this end, a comparative study of the electrophoretic mobility of a natural monazite with a complex composition and some synthetic monazite materials with various chemical compositions was performed. The natural presence of dissolved carbonate species during the treatment of monazite was also considered as a factor affecting electrophoretic mobility.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Monazite samples

A monazite powder was prepared using a monocrystal from Manangotry (Madagascar). Further information on the sample origin, crystal-size reduction, and impurities removal is detailed by Richard et al. (2015), who analysed and prepared this sample. Based on 32 electron microprobe analyses, they showed that the composition of this monazite powder was highly homogeneous. A typical electron microprobe analysis is presented in Table 3.

**Table 3: Electron microprobe analysis of the monazite monocrystal reproduced from Richard et al. (2015)**

| Composition (wt %) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> | PbO  | Total |
|--------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------------------|-----------------|------|-------|
| Average            | 26.58                         | 1.99             | 28.31                          | 13.76                          | 9.78                           | 2.91                           | 1.05                           | 0.43                           | 0.04                           | 0.95 | 0.12                          | 12.93            | 0.28            | 0.31 | 99.44 |
| Standard deviation | 0.30                          | 0.13             | 0.48                           | 0.41                           | 0.39                           | 0.35                           | 0.28                           | 0.27                           | 0.08                           | 0.08 | 0.07                          | 0.75             | 0.09            | 0.17 | -     |

Pure cerium, lanthanum and neodymium monazite materials were the three synthetic materials studied. Cerium, lanthanum and neodymium monazite precursors were obtained through a two-step chemical synthesis. Lanthanide nitrates with the formula Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ln: lanthanides) and USP grade phosphoric acid were used for the monazite precursors synthesis. Cerium nitrate (99 wt% purity) and neodymium nitrate (99.9 wt% purity) were supplied by Sigma Aldrich, lanthanum nitrate (99.9 wt% purity) was supplied by Merck. A diluted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution (55 wt% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) was heated to 90–95 °C, and rare-earth nitrates were added at a weight ratio of 1 to 4 (rare-earth nitrates to diluted phosphoric acid). Once complete dissolution was achieved, which takes a few seconds, the solution was quenched in a large volume of boiling deionised water (18 MΩ cm) resulting in fast precipitation of lanthanide orthophosphates with rhabdophane structure. The suspension was removed from the heat, stirred for 30 minutes, and filtered. The filtrate was then rinsed several times and dried.

In a study which will later be the subject of a dedicated paper, we highlighted that the rhabdophane-to-monazite thermal conversion is a three-steps process (*voir chapitre 1*). First dehydration of the rhabdophane structure occurs below 300 °C, then a transitional monazite structure is obtained at around 600 °C, and finally, recrystallisation of the monazite occurs at around 1100 °C. In order to ensure total conversion of hydrated orthophosphates with a rhabdophane structure into dehydrated orthophosphates with a monazite structure, the dried precipitates were successively heated at 350 °C, 850 °C, and 1250 °C for 20 min at each temperature. This thermal treatment was performed in an electric muffle furnace using glassy carbon crucibles. The X-ray diffractograms presented in Figure 30 confirmed that the thermal treatment led to the monazite structure. Further details on the synthesis of rhabdophane materials and further explanations on the selected thermal conversion route will be given in a dedicated paper.

In order to perform electrophoretic mobility measurements, the natural and synthetic monazites were pulverised in an agate planetary ball mill (Fritsch Pulverisette) for 30 minutes.

## 2.2. X-ray diffraction (XRD)

The synthetic monazites were analysed at the LIEC laboratory using a Bruker D8-Advance diffractometer equipped with a cobalt anticathode (35 kV - 45 mA) as an X-ray emitting source ( $\lambda=1.78897 \text{ \AA}$ ),  $\theta$ - $2\theta$  goniometer, and LynxEye energy-dispersive one-dimensional detector. XRD analyses were performed with a  $2\theta$  angle ranging from  $3^\circ$  to  $64^\circ$ , a step size of  $0.034^\circ$  and an acquisition time of 3 seconds. The synthetic materials were identified by comparing their XRD patterns to standard line patterns available from the “Powder Diffraction File 2000” database.

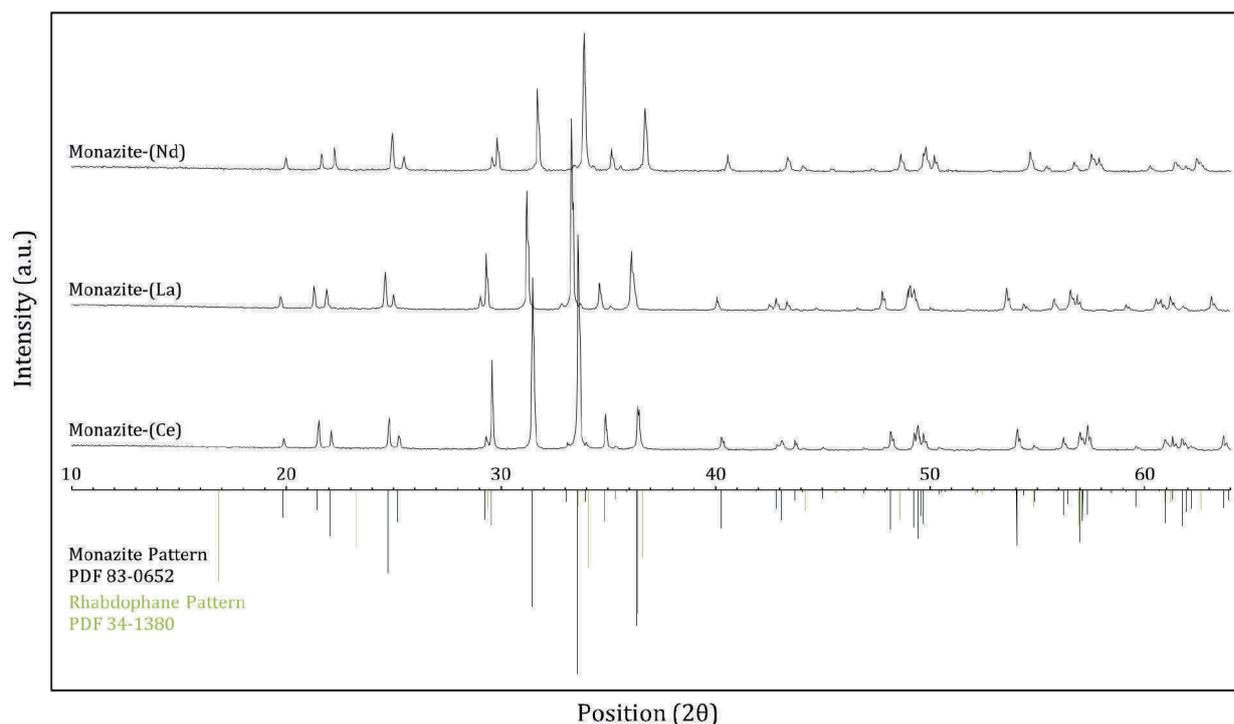


Figure 30: X ray diffractograms of the synthetic monazite materials

## 2.3. Electrophoretic mobility measurement and zeta potential calculation

Electrophoretic mobility measurements were performed using a ZetaCompact zetameter from CAD Instruments. With this device, particles are illuminated by a laser sheet and their electrophoresis directly observed by camera. This direct observation allowed fine control of the absence of settling particles. A distribution of the particle electrophoretic mobility was obtained, and the Smoluchowski equation was used to calculate a zeta potential distribution (Hunter, 1981). Prior to any series of measurements, the electrodes conductivity was controlled with a solution of  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ , and the stationary layer setting was controlled with a standard suspension of  $\text{TiO}_2$  whose zeta potential must be in the range of  $-30 \text{ mV}$  to  $-40 \text{ mV}$ .

In order to see the effect of dissolved carbonate species on the monazite electrophoretic mobility, two distinct treatment protocols were followed. With the first protocol, the electrolyte solution was generated with deionised water ( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) equilibrated with air by shaking, using a mechanical shaker. This equilibrium was achieved at variable room temperature ( $20^\circ \text{C}$  or  $30^\circ \text{C}$ ). The monazite treatment was performed in an open beaker at the same room temperature. With the second protocol,

the electrolyte solution was generated with deionised water boiled for two hours to decrease the amount of dissolved carbonate species. After the addition of potassium chloride, the electrolyte solution was placed for cooling inside individual sealed vessels. The monazite samples were treated in a closed glass reactor equipped with five inlets in which a pH probe, an air tube, syringes (containing KOH and HCl solutions), and a sampling pipe connected to the zetameter, were hermetically inserted (see Figure 31). After pouring the deionised water, the air inside the reactor was flushed with pure dinitrogen, and then a dinitrogen overpressure (circa 15 mmHg) was applied to limit exchanges with the atmosphere and consequent CO<sub>2</sub> contamination. The same procedure was followed to insert the monazite material.

These two treatment protocols shared common steps. 60 mL of the solution of deionised water containing 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> KCl as supporting electrolyte was pH adjusted with hydrochloric acid or potassium hydroxide solutions produced with CO<sub>2</sub>-depleted or air-equilibrated deionised water. 24 mg of milled monazite was added in the reactor, and the suspension was stirred for 10 minutes under continuous pH adjustment. The mineral suspension was then pumped into the zetameter located in a second room whose temperature was maintained at 20 °C. It is thus important to differentiate the variable treatment temperature and the fixed measurement temperature of 20 °C. A delay of 10 minutes was required for settling coarse particles inside the zetameter measuring cell and detecting solely fine particles whose motion was Brownian in nature. A population of between 500 and 1500 particles on the stationary layer was typically observed after coarse particles settling. For each pH condition, measurements were repeated five times. Calculated standard deviations typically ranged from 0.1 to 0.3 mV and did not exceed 0.5 mV.

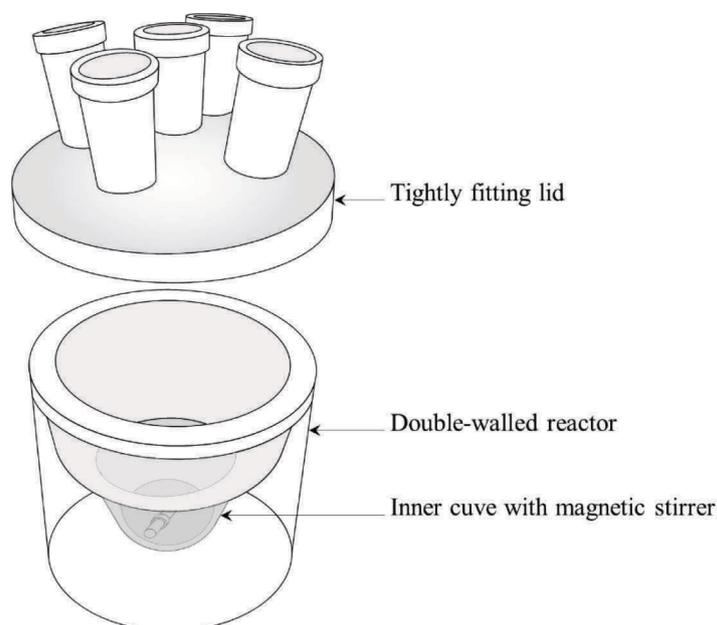


Figure 31: Schematic drawing of the glass reactor used in this study

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Zeta potential of monazite treated in an electrolyte solution equilibrated with air

As discussed in the introduction, it is suspected that dissolved carbonate species influence the monazite electrophoretic mobility. Therefore, in the case of monazite, the temperature that affects the carbon dioxide solubility and thus the carbonate species concentration in the bulk may be a determining parameter of zeta potential. A slight increase of the temperature of the electrolyte solutions may indeed significantly decrease the carbon dioxide solubility (Weiss, 1974). Therefore, in order to see the influence of LREE substitutions and the treatment temperature, the synthetic monazites were treated at a room temperature of 20 °C and 30 °C and in the pH range of 4 to 9 using an electrolyte solution equilibrated with the atmosphere. The obtained zeta potential values reported in Figure 32 outline the influence of the treatment temperature. Indeed, the zeta potential of the synthetic cerium monazite treated at 20 °C was found closer to 0 mV than when treated at a higher temperature. Since the zeta potential of the standard TiO<sub>2</sub> suspension was unchanged and the temperature of each cerium monazite suspension was stabilised at 20 °C after the settling period inside the zetameter, those zeta potential differences may be explained only by a difference in the treatment temperature, and thus a possible difference in the amount of dissolved carbonate species.

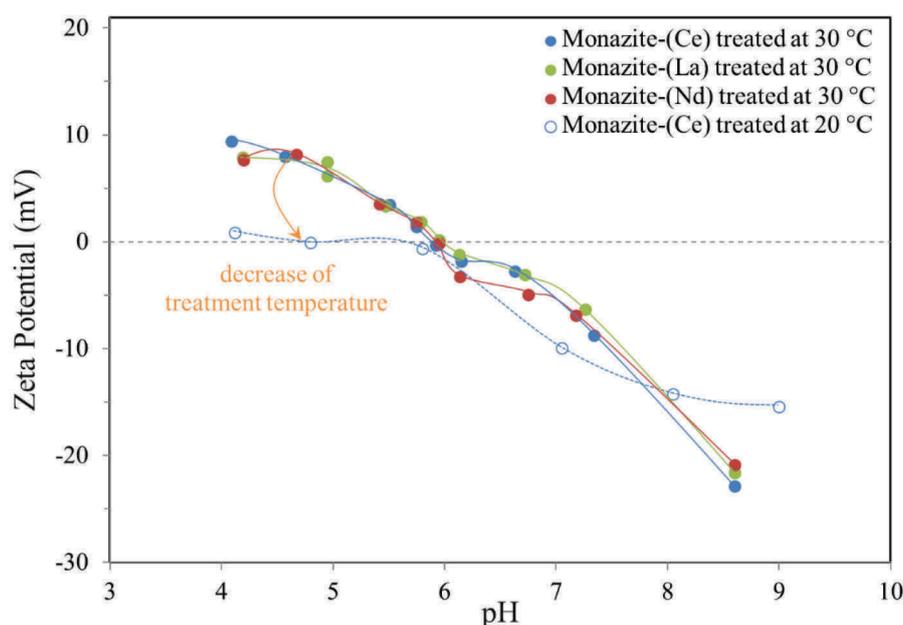
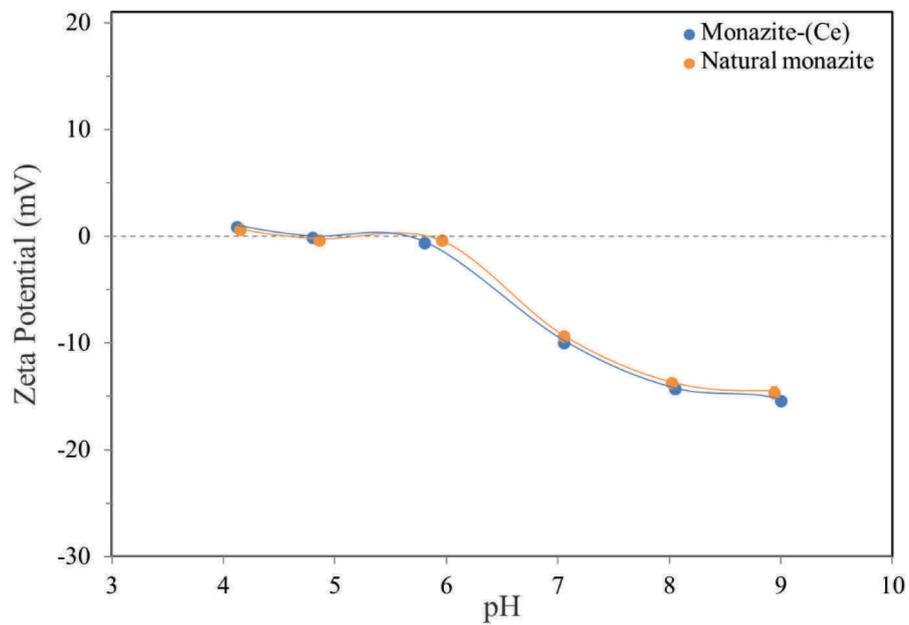


Figure 32: Effect of the chemical composition of synthetic monazites and treatment temperature on the evolution of zeta potential as a function of pH in an electrolyte solution equilibrated with air

The data presented in Figure 32 also highlight that when using electrolyte solutions equilibrated with air, the electrophoretic mobilities of the synthetic monazites are identical. The IEP of the three synthetic monazites treated at 30 °C was observed at pH 5.9. These results suggest that LREE substitutions will not affect the monazite surface properties. In order to see the effect of the other atom substitutions that may occur in the monazite lattice, the electrophoretic mobility of the cerium monazite material was compared to that of a natural monazite sample with a complex chemical

composition. For this comparison, an electrolyte solution equilibrated with air was used, and both monazite treatment and measurement were performed at a temperature of 20 °C. As depicted in Figure 33, the electrophoretic mobility of monazite was found to be unaffected by the presence of substituting atoms such as thorium, contrary to what was suggested in the literature.



*Figure 33: Effect of the complex chemical composition of the natural monazite on the evolution of zeta potential as a function of pH in an electrolyte solution equilibrated with air and at a room temperature of 20 °C*

### 3.2. Zeta potential of monazite treated in CO<sub>2</sub> depleted electrolyte solution

In order to confirm the influence of dissolved carbonate species on the monazite electrophoretic mobility, the synthetic cerium and lanthanum monazites were treated at 30 °C, in a controlled atmosphere, using a CO<sub>2</sub> depleted electrolyte solution. The obtained zeta potential values are presented in Figure 34. From a general perspective, although erratic zeta potential values were observed, it seems that the presence of lower amounts of dissolved carbonate species led to higher electrophoretic mobilities. Certain zeta potential values obtained when treating monazite under controlled atmosphere are similar to the ones obtained when the electrolyte solutions were equilibrated with air. Therefore, we assume that the inconsistency of the zeta potential values was caused by carbon dioxide contamination. A trend line of the expected zeta potential in absence of carbon dioxide contamination may be drawn, pointing out the shifting of zeta potential towards the values observed when treating monazite in open atmosphere, and thus in the presence of larger amounts of dissolved carbonate species. Interestingly, this trend line reveals an IEP similar to the one obtained when the electrolyte solutions were equilibrated with air.

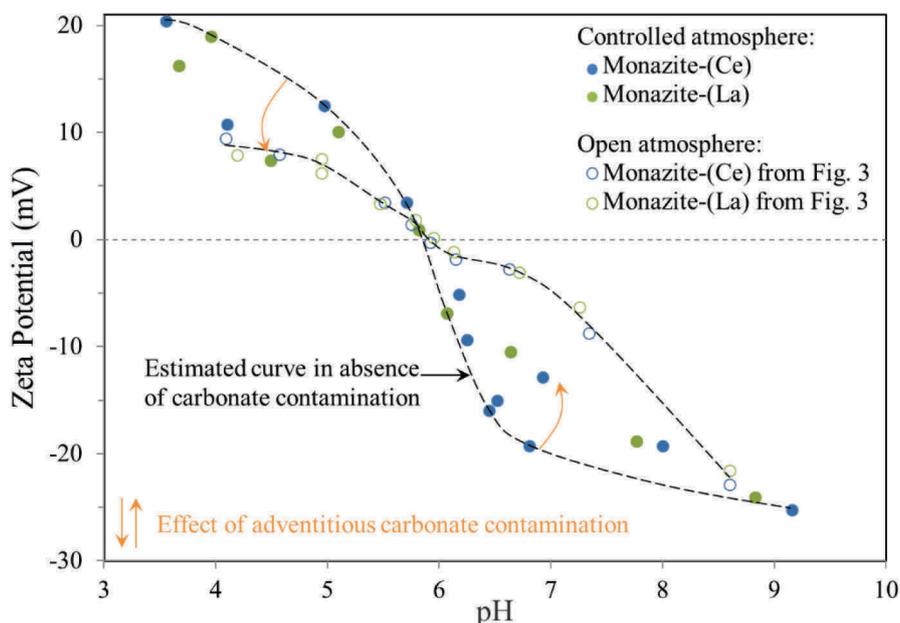


Figure 34: Effect of the exchanges with the atmosphere during the treatment on the evolution of zeta potential of synthetic monazite as a function of pH and at a room temperature of 30 °C

For pH below the IEP, the treatment of monazite under open atmosphere rather than controlled atmosphere, and thus the presence of higher amounts of dissolved carbonate species in the electrolyte solution, decrease its zeta potential. This decrease may be attributed to chemical adsorption on surface lanthanide ions of bicarbonate ions, which are present in relatively low quantities in the bulk according to the speciation diagrams presented in Figure 35. This decrease may also be attributed to a concentration of bicarbonate ions in the EDL that compensates the positively charged monazite surface. However, at pH above the IEP, an increase in the amount of dissolved carbonate species induced higher zeta potential values, which is inconsistent with a simple presence of additional negative charges in the EDL or on the mineral surface. In a previous study, we suggested that the under-coordinated lanthanide ions on the monazite mineral surface may react with dissolved carbonate species (Geneyton et al., 2019b) (*voir chapitre 5*). However, in this study, as mentioned in

the introduction section, after treatment with sodium carbonate and thorough rinsing with deionised water, surface probing did not highlight a significant carbonation, suggesting that the interactions between the monazite surface ions and dissolved carbonate species are not strong in nature. It may be proposed that at pH above the IEP, the presence of carbonate species on the mineral surface or within the EDL significantly affect the monazite surface properties or the EDL structure, resulting in a decrease of electrophoretic mobility. At around pH 9, despite higher stability of dissolved carbonate species in aqueous media (see Figure 35), and thus higher kinetics of CO<sub>2</sub> solubilisation, the influence of these species on the monazite electrophoretic mobility seems limited. Therefore, it is hard to conclude whether carbonate contamination becomes too significant or hydroxide ions become the major potential determining ions.

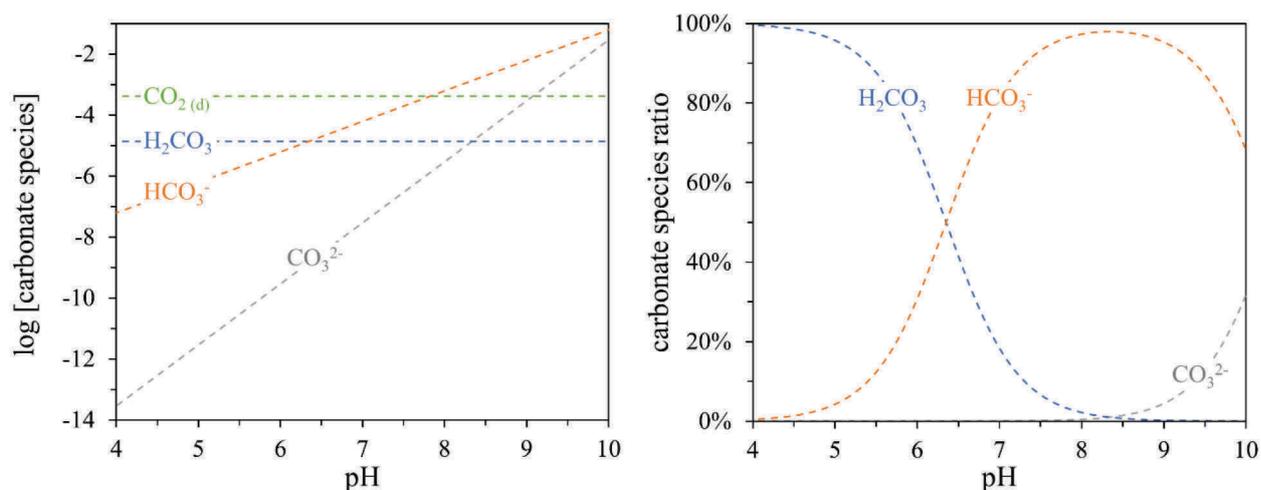


Figure 35: Carbonate species concentrations (left) and related speciation diagram (right) in the case of an aqueous solution equilibrated with the atmosphere

To conclude on the effect of dissolved carbonate species, it was shown that when equilibrating the electrolyte solutions with air and controlling the room temperature, no erratic zeta potential values were observed. The compilation of all these results highlights that significant erraticness of zeta potential values appeared when attempting to decrease the amount of dissolved carbonate species without fine control of exchanges between the electrolyte solutions and the atmosphere. Hence, we recommend the use of a glove box and monitoring of dissolved CO<sub>2</sub> to study the influence of carbonate species on the monazite zeta potential.

## 4. Conclusions

This study demonstrates the limited effects of the monazite chemical composition on its electrophoretic mobility. The electrophoretic mobility of synthetic cerium, lanthanum and neodymium monazite materials and of a natural monazite sample which present a complex chemical composition were found identical when measured in electrolyte solutions equilibrated with air.

Conversely, it was shown that dissolved carbonate species have a strong influence on the monazite electrophoretic mobility. Indeed, the monazite treatment protocol (controlled and open atmosphere) and the temperature of the electrolyte solution during this treatment significantly affect the monazite electrophoretic mobility. The results underscore that carbonate species reduce the monazite electrophoretic mobility. The decrease of electrophoretic mobility at pH above the IEP may not be easily explained and suggests that the influence of dissolved carbonate species on the monazite surface properties or on the EDL structure is complex.

Electrophoretic mobility measurement is a common method to determine the zeta potential of a mineral and to study the phenomena that occur on the mineral surface, such as the adsorption of surfactants of metal species. Therefore, in the case of monazite, we suggest to strictly control the temperature and amount of dissolved carbonate species in order to achieve reliable zeta potential comparisons and surface mechanism deduction. Furthermore, this control appears essential to avoid erraticness of zeta potential values that decrease the precision of the IEP calculation.





# CHAPITRE 3: DÉVELOPPEMENT D'UN APPAREIL DE MESURE DE L'ADHÉSION ENTRE UNE BULLE ET DES PARTICULES

En raison de la radioactivité émise par les échantillons de monazite dont nous disposions, il n'était pas possible d'effectuer certaines expériences comme de la micro-flottation qui requiert entre 0.5 à 1 g de monazite par essai. Par ailleurs, bien que décrit dans le premier chapitre de thèse, la méthode de synthèse de monazite aboutissant à un matériau suffisamment induré pour pouvoir effectuer ce type de mesure, a été élaborée seulement en fin de thèse. Les premières tentatives effectuées en début de thèse ont seulement permis d'obtenir des substituts de monazite qui une fois réduits et tamisés pour obtenir une fraction granulaire grossière, subissaient une attrition significative dans un dispositif tel que le tube de Hallimond.

Afin de pouvoir effectuer certaines études sur les propriétés de surface de la monazite, notamment après traitement avec des surfactants, il a été décidé de développer un appareil de temps d'attache. Il s'agit d'un dispositif qui mesure le temps nécessaire pour attacher une particule sur une bulle. Bien que de nombreux travaux présentent des données obtenues avec de tels appareils de mesure, il n'existe pas de publication détaillée sur le fonctionnement d'un de ces dispositifs.

Plusieurs mois de travail auront été consacrés à la fabrication et à l'amélioration d'un tel dispositif. Au cours de ce développement, il est apparu progressivement que le concept de temps d'attache n'avait pas de réalité physique et que cette mesure présentait de nombreuses limites. Les principaux composants du dispositif furent donc réutilisés pour développer un appareil de mesure de l'adhésion entre une bulle et les particules. Les différents travaux de développement de l'appareil de mesure de temps d'attache et de l'appareil de mesure de l'adhésion sont résumés dans ce chapitre.

## 1. Introduction

Les études fondamentales associées au procédé de séparation par flottation consistent en l'observation et la quantification des effets de certains réactifs chimiques ou des propriétés du milieu (pH, température...) sur le contraste de séparation entre le(s) minéral(aux) d'intérêt et le(s) minéral(aux) de gangue. Ces études sont généralement réalisées en traitant un minerai dans une cellule de flottation de laboratoire ou en flottant des minéraux purs ou un mélange de minéraux purs dans des dispositifs de micro-flottation.

Afin de ne pas subir l'influence de certains paramètres expérimentaux comme le débit d'air, la taille des bulles, les conditions hydrodynamiques, ou le raclage de la mousse, il est parfois préférable d'effectuer des expériences avec un système simplifié. Pour cette raison, la technique de la mesure de l'angle de contact est communément employée pour étudier les propriétés de surface des minéraux.

Les dispositifs d'étude de l'attache entre les bulles et les particules, avec lesquels, des particules immobiles sont attachées sur une bulle mobile, ou l'inverse, ont l'avantage de diminuer drastiquement le nombre de paramètres opératoires. Plusieurs concepts ont été développés notamment (Verrelli and Albjanic, 2015):

- Atomic force microscopy
- Integrated film drainage apparatus
- Milli-timer
- Attachment/induction timer

Depuis les premiers travaux de Sven-Nilson (1934), Sutherland (1948), Glembotsky (1953), ainsi qu'Eigeles et Volova (1960) sur les appareils de temps d'attache, initialement nommés appareils de temps d'induction (*induction timer* en anglais), relativement peu de publications font référence à ce type de mesure. Bien que relativement divers dans leurs conceptions techniques, les quelques dispositifs décrits dans la littérature permettent de réaliser la technique de mesure du temps d'attache inventée par Glembotsky (1953). Cette méthode consiste à mettre en contact un lit particulaire et une bulle produite à la pointe d'un tube capillaire. En modulant la durée de contact et en observant l'attache ou l'absence d'attache, on peut déterminer un temps minimum d'attache.

Dans les premiers travaux sur le temps d'attache, il n'était pas rare que les termes « temps d'induction » et « temps d'attache » soient confondus. D'après la littérature, le temps d'induction correspond au temps requis pour réduire le film fin, présent entre une bulle et une particule, jusqu'à une épaisseur critique au-delà de laquelle, une rupture s'opère (Wang et al., 2005). Le temps d'attache inclut le temps d'induction et le temps nécessaire pour déplacer suffisamment le film fin pour que l'attache entre une bulle et une particule soit assez forte pour pouvoir soulever la particule lorsque la bulle revient dans sa position initiale (Ye et al., 1989). À partir de cette dernière définition, on comprend bien qu'il n'existe pas de valeur absolue du temps d'attache et qu'il dépend de nombreux paramètres tels que la forme des particules, la taille des bulles et des particules, leurs trajectoires et leurs vitesses (Albjanic et al., 2010; Verrelli et al., 2014, 2011).

Afin de déterminer le temps d'attache, il est primordial de connaître avec précision le temps de contact entre une bulle et une particule. Paradoxalement, la procédure utilisée pour déterminer le temps de contact n'est presque jamais décrite, ce qui pose le doute sur la pertinence de la précision analytique annoncée pour les valeurs de temps d'attache. En effet, de nombreuses études, qui utilisent un

dispositif qui n'est pas équipé de capteur haute vitesse comme un laser de micro-positionnement ou une caméra, expriment le temps d'attache avec une précision de l'ordre de 0.1 ms. Bien souvent, c'est la durée de l'impulsion électrique qui permet le mouvement de la pièce mobile du dispositif qui est utilisée comme estimation du temps de contact (Yoon and Yordan, 1991). Dans une grande majorité des cas, la pièce mobile est un diaphragme de haut-parleur sur lequel est positionné le capillaire. Avant l'avènement de l'imagerie haute vitesse, Yang (1995) a montré, par étude de la vibration produite par le haut-parleur, que sa membrane et donc le capillaire portant la bulle subissait une forte oscillation ce qui confirme le caractère biaisé de la mesure du temps d'attache sans caméra à haute vitesse. De plus, en l'absence de caméra à haute vitesse, il faut faire l'hypothèse d'une absence de modification de la forme de la bulle lors du déplacement. Cependant, Ye et al. (1989) ont démontré que cette hypothèse était fautive et aboutissait à une mauvaise estimation du temps d'attache.

Lors des mesures de temps d'attache, il est primordial d'avoir un contrôle fin du mouvement. En effet, Verrelli et Albijanic (2015) ainsi que Gu et al. (2003) ont démontré l'influence, sur l'attache des particules, de l'écartement initial entre la bulle et la particule ainsi que de la vitesse des bulles. Au-delà de ces exigences de reproductibilité du mouvement, le mouvement de la pièce motrice ne doit pas avoir de degré de liberté pour éviter un balayage (oscillation latérale) ou un tapotement (oscillation verticale) du lit minéral. Ces limitations techniques ne sont pas suffisamment décrites dans la littérature et en l'absence d'un dispositif d'imagerie à haute vitesse, aucun contrôle qualité ne peut être effectué.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Système d'attache

Un dispositif de mesure du temps d'attache a été réalisé. Les principaux composants de ce dispositif sont (Figure 36 et Figure 37):

- Une pièce motrice qui se compose d'un solénoïde à réponse rapide et butée intégrée au plongeur. Ce solénoïde est enchâssé dans une pièce imprimée en 3D qui contient un aimant de retour en alliage néodyme-fer-bore.
- Une caméra à haute vitesse qui permet de mesurer le temps de contact
- Un microscope digital qui permet d'apprécier la distance initiale entre la bulle et le lit particulaire
- Un laser de micropositionnement à haute fréquence d'échantillonnage pour étudier le mouvement du solénoïde
- Un porte-capillaire en alliage Ti-6Al-4V imprimé en 3D pour s'adapter parfaitement au plongeur du solénoïde. Au travers de cette pièce a été inséré un capillaire plastique qui est relié à une microseringue et qui permet de produire une bulle de la taille désirée.

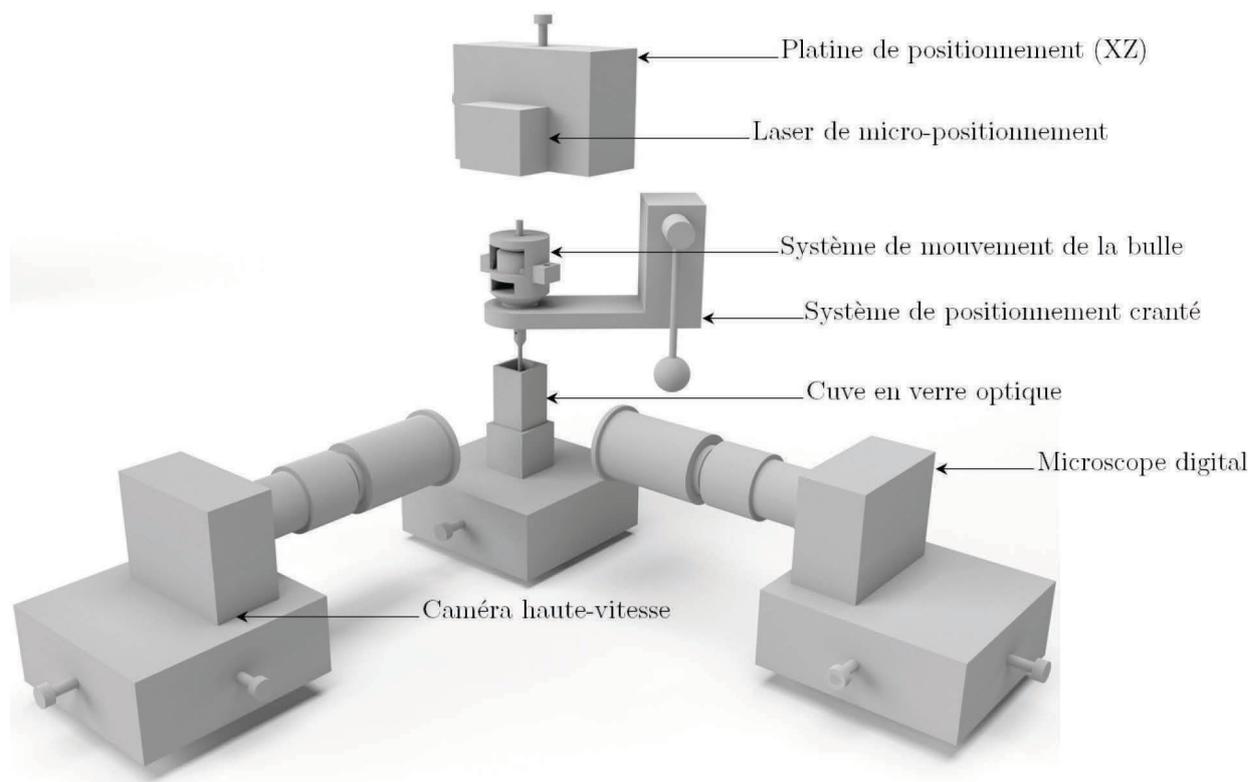
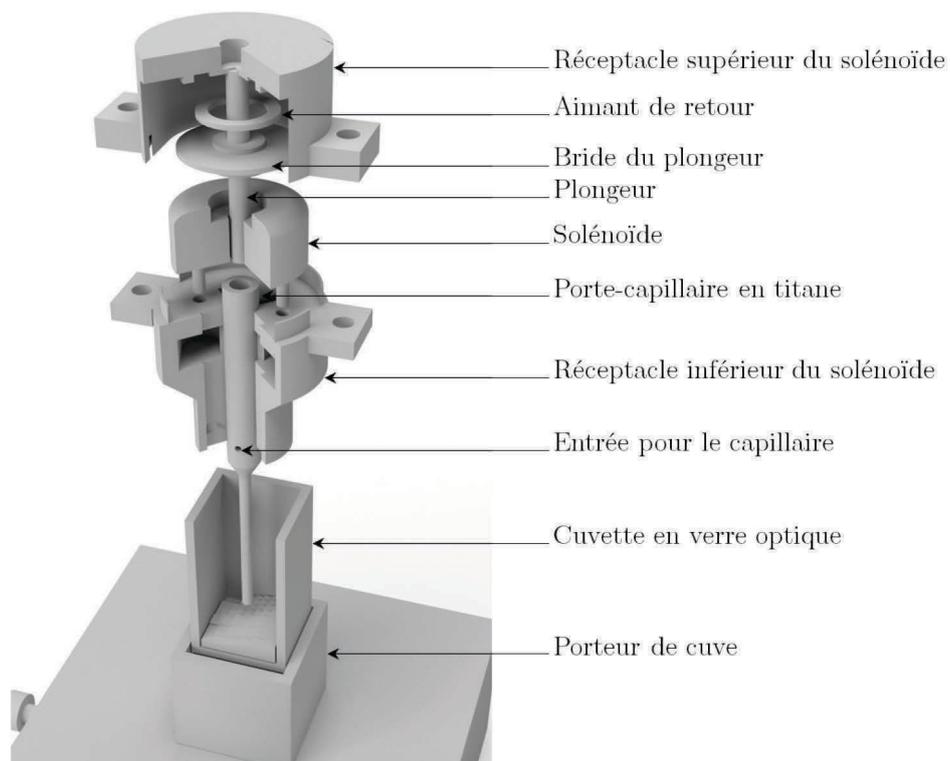


Figure 36: Vue globale du dispositif de mesure du temps d'attache



*Figure 37: Vue éclatée en coupe du système de mouvement de la bulle*

Le système qui contrôle le mouvement de la bulle est composé d'un solénoïde tubulaire de profil bas (Ref. 124910-031 du constructeur Ledex Solenoids), un relai statique, une source de courant continu de laboratoire, et une carte d'acquisition avec convertisseur analogique/digital de National Instruments.

Un solénoïde tubulaire est un composant électromécanique composé d'une bobine électrique enchâssée et d'un tube paramagnétique mobile appelé le plongeur. Dans le cas d'un solénoïde tubulaire à poussée, grâce à une bride paramagnétique, (Figure 37), le plongeur est attiré en direction de la bobine et le mouvement s'arrête lorsque la bride, qui joue aussi le rôle de butée, rentre en contact avec la partie supérieure du solénoïde. Le mouvement de retour du plongeur et donc de la bulle est assuré par un aimant de retour qui est positionné au-dessus de la bride du plongeur. Ainsi, la pièce mobile se déplace entre une position haute au repos et une position basse lorsque le solénoïde est alimenté, ce qui empêche toute liberté de mouvement selon l'axe vertical. Grâce au fait que le porte-capillaire en titane soit solidement ancré sur la terminaison inférieure du plongeur, l'oscillation latérale induite par la butée de la bride contre le solénoïde est négligeable.

Il est cependant important de dissocier le mouvement du capillaire et le mouvement de la bulle. En effet, la présence d'une butée forte et l'absence d'amortissement du plongeur affectent fortement la stabilité de la bulle (voir Partie 3.2.1). Afin de limiter la distorsion de la bulle causée par cette butée, deux rondelles d'amortissement imprimées en élastomère de polyuréthane sont placées au-dessus et en dessous de la bride du plongeur. Afin de limiter le risque de distorsion de la bulle, la vitesse du plongeur est également réduite en utilisant un voltage plus faible (6V).

## 2.2. Méthode de contact

Afin de déterminer le temps d'attache, une bulle est mise en contact avec un lit particulière pendant un laps de temps déterminé. Le temps de contact varie d'un essai à l'autre, ce qui permet d'affiner l'estimation du temps de contact minimum requis pour qu'une attache se produise. Afin de réaliser ces expériences, un minéral pur est préconditionné dans un bécher puis, après sédimentation, les particules et une partie de la solution de conditionnement sont transférées à l'aide d'une pipette pasteur dans une cuve en verre optique de 10mL.

Après avoir produit une bulle et avoir déplacé verticalement le lit particulière pour avoir la bonne distance bulle/particules, un pulse électrique est transmis au plongeur du solénoïde pour entraîner un mouvement vers le bas du porte-capillaire et donc un contact entre la bulle et le lit particulière. Après que la bulle soit revenue à sa position initiale, on observe si une attache entre la bulle et une ou plusieurs particules a eu lieu. Il existe différentes méthodes pour définir un temps d'attache minimum. Par exemple, on peut définir le temps d'attache comme le temps de contact minimum permettant d'obtenir une probabilité d'attache de 50% si l'expérience est répétée 10 fois de suite. C'est cette méthode qui fut retenue dans notre étude.

Différents essais d'attache particulière ont été réalisés avec des fractions granulaires variées. Ces essais ont montré que les particules constitutives du lit particulière doivent être suffisamment grossières pour ne pas que le mouvement de la bulle mette en suspension les particules qui peuvent alors librement et lentement glisser le long de la surface de la bulle induisant une attache.

De nombreux paramètres doivent être maintenus constants en raison de leurs influences sur le temps d'attache. C'est le cas notamment de la taille de bulles, de la distance initiale entre la bulle et le lit particulière, de l'amplitude du mouvement et de la vitesse de la bulle (Gu et al., 2003), de la

profondeur de pénétration de la bulle au sein du lit particulaire ainsi que de la taille et de la forme des particules composant le lit particulaire (Eigeles and Volova, 1960).

### 3. Résultats

#### 3.1. Mesures effectuées

Afin d'avoir un bon contraste de temps d'attache en fonction du pH, il est important de faire une étude préliminaire pour trouver la concentration optimale en collecteur. Différents dosages en oléate de sodium ont été testés pour optimiser le contraste d'attache entre des grains de monazite conditionnés à pH 3 qui devraient être peu hydrophobes et des grains de monazite conditionnés à pH 9 qui devraient être plus hydrophobes. La première série de mesure effectuée avec des grains de monazite conditionnés à pH 9 a montré que pour des dosages en collecteur de  $10^{-9}$  à  $10^{-6}$  M, il n'y avait pas d'attache malgré un temps de contact supérieur à 2 secondes. Pourtant lorsque la bulle est pressée manuellement contre le lit particulaire, on observe régulièrement une attache. Avec un dosage en oléate de sodium de  $10^{-5}$  M, l'énergie d'adhésion entre la bulle et la particule est généralement suffisante pour légèrement soulever la particule, mais pas suffisante pour l'extraire hors du lit et seuls quelques essais ont permis d'aboutir à une attache. En revanche, lorsque le dosage en oléate de sodium est égal à  $10^{-4.5}$  M, une attache est fréquemment observée sans réelle dépendance avec le temps de contact et lorsque le dosage en oléate de sodium est égal à  $10^{-4}$  M, une attache est presque systématiquement observée également sans réelle dépendance avec le temps de contact.

La seconde série de mesure effectuée avec des grains de monazite conditionnés à pH 3 a montré que pour un dosage en oléate de sodium égal à  $10^{-6}$  M, il n'y a aucune attache, même lorsque le contact est effectué en mode manuel. Lorsque le dosage en oléate de sodium est égal à  $10^{-5}$  ou  $10^{-4.5}$  M, bien que l'énergie d'adhésion entre la bulle et les particules soit suffisante pour légèrement soulever les particules, seul un contact manuel entre la bulle et les particules permettent de les extraire hors du lit particulaire. Avec un dosage en oléate de sodium égal à  $10^{-4}$  M, l'attache est fréquente et indépendante du temps de contact.

Pour conclure sur ces essais avec de la monazite de synthèse, il est nécessaire d'utiliser de grandes quantités de collecteur pour avoir une énergie d'adhésion bulle/particules suffisante pour extraire une particule de monazite synthétique hors du lit. Pour ces dosages en collecteurs, l'attache ne semble pas dépendre du temps de contact, mais semble plutôt aléatoire, voir même dépendante de l'agencement de la particule dans le lit particulaire et donc des frottements particules/particules en jeu lors du soulèvement de la particule. De plus, il est plus facile d'extraire une particule hors du lit lorsque le contact est effectué manuellement, ce qui est un indicateur du fait que la vitesse de remontée trop rapide de la bulle favorise le détachement des particules.

## 3.2. Limites observées

### 3.2.1. Représentativité de la mesure

Globalement, cette technique du lit particulaire est imparfaite et présente de nombreuses limites. La principale limite de cette méthode est le risque considérable de mesurer uniquement le temps d'attache de la fraction la plus hydrophobe des particules constituant le lit particulaire. Ce phénomène peut expliquer pourquoi il est commun dans la littérature d'observer un très faible taux d'attache pour un temps de contact de quelques dizaines de millisecondes alors qu'un taux d'attache de 50% est atteint pour un temps de contact de plusieurs centaines de millisecondes (Drelich and Miller, 1997). Avec cette notion de probabilité d'attache, on comprend bien que le temps d'attache est une notion abstraite et n'est pas une grandeur absolue qui caractérise les interactions entre une bulle et une particule. Il convient également de travailler avec des matériaux pulvérulents composés de particules identiques en termes de taille et forme pour limiter les différences de susceptibilité à l'attache bien que ces différences d'attaches peuvent également résulter d'une hétérogénéité dans l'adsorption des collecteurs.

### 3.2.2. Distorsion de la bulle

Avec le dispositif utilisé, le mouvement de la bulle est bien trop rapide pour ne pas entraîner un écrasement de la bulle lors de la descente et une élongation de la bulle lors de la montée (Figure 39). De plus, pour ces vitesses de déplacement, si la décélération du mouvement après la descente est brutale, la bulle peut éclater, se détacher du capillaire ou osciller verticalement ce qui provoque un tapotement du lit particulaire. Afin d'éviter cette distorsion extrême de la bulle qui est causée par la butée de la bride du plongeur contre le solénoïde lors de la descente ou contre l'aimant de retour lors de la remontée, deux rondelles en polyuréthane ont été placées de part et d'autre de la bride pour amortir l'arrêt du mouvement de la bulle. En procédant de la sorte, la bulle est seulement légèrement aplatie lors de la descente et étirée lors de la remontée. Les mesures décrites précédemment ont été réalisées avec ce dispositif de limitation de la turbulence des bulles.

Ces phénomènes mettent en évidence la nécessité d'utiliser une caméra à haute vitesse pour contrôler la stabilité de la bulle. En effet, cette distorsion de la bulle rend impossible le calcul d'un temps de contact à partir du temps d'alimentation de la pièce motrice ou à partir de l'analyse du mouvement de la pièce motrice avec un laser de micro-positionnement.

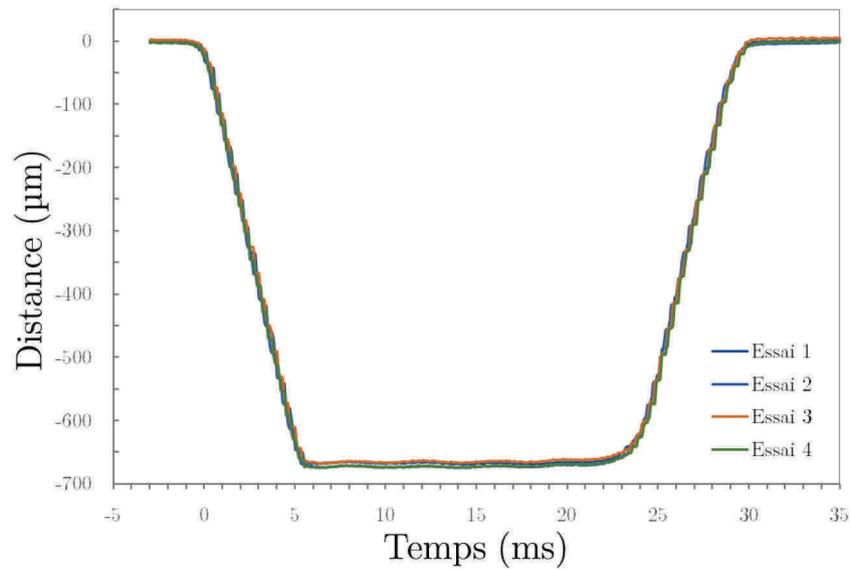


Figure 38: Profil de déplacement typique induisant une distorsion de la bulle

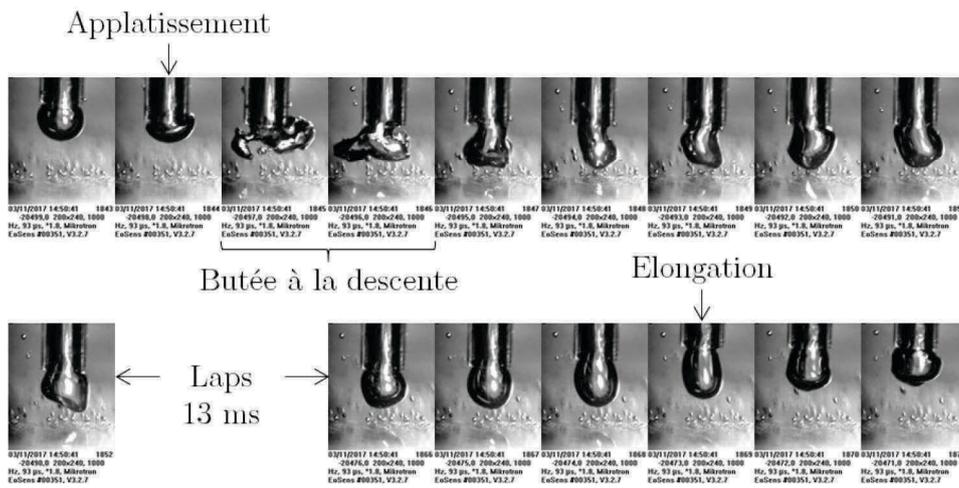


Figure 39: Imagerie à haute vitesse de la distorsion de la bulle en absence de système d'amortissement (1000 images/s- 93 μs temps d'ouverture – dosage MIBC: 10 mg/L)

## 4. Discussion

### 4.1. Limites de la mesure du temps d'attache

Avec l'équipement utilisé, on a pour de faibles dosages en oléate de sodium, une absence d'attache suffisante des grains de monazite de synthèse pour résister à la turbulence du mouvement de retour de la bulle. Dans le détail, on observe une attache des particules sur les bulles suffisantes pour soulever la particule hors du lit mais insuffisante pour résister à l'intensité du mouvement ascendant et notamment à l'arrêt de la bulle imposée par la butée du plongeur sur l'aimant de retour. L'ajout de rondelles d'amortissement en élastomère de polyuréthane, de part et d'autre de la bride du plongeur, limite fortement le détachement particulaire, mais ne le supprime pas complètement. Cette situation souligne la relativité de la notion d'attache qui dépend, en plus du poids de la particule et de l'hydrophobicité de la surface des grains, du mouvement de la bulle (accélération, vitesse et décélération). Ainsi, le temps d'attache est une grandeur qui va dépendre du stress qui s'opère sur la jonction entre la bulle et la particule.

Pour des dosages en collecteur qui sont plus forts, l'attache est en revanche systématique quel que soit le temps de contact et les conditions de pH. Dans le détail, on arrive à attacher les particules malgré la turbulence des bulles, mais l'attache se produit pour des temps de contact très courts, et il n'est pas possible de mesurer le temps d'attache car on est en dessous des limites de détection de l'appareil (10ms). Avec un mouvement de la bulle moins brutal, on pourrait envisager d'effectuer des mesures de temps d'attaches pour des dosages en collecteurs plus faibles. Il faudrait donc tester un dispositif où la pièce motrice serait un moteur pas-à-pas ce qui permettant de mouvoir la bulle suffisamment lentement pour éviter la distorsion. Cependant, en ralentissant le mouvement de la bulle pour éviter sa déformation, on augmente inévitablement le temps de contact entre la bulle et le lit particulaire ce qui peut aboutir à un temps de contact minimum supérieur au temps d'attache minimum.

Les observations effectuées avec une caméra à haute vitesse ont permis de montrer que le temps d'attache est une grandeur temporelle définie arbitrairement, selon des notions probabilistique (pourcentage d'attache), et dépendante de la turbulence du mouvement de la bulle, de la surface de contact maximum possible entre la bulle et la particule, et de l'énergie de liaison par unité de surface de contact entre la bulle et la particule. En effet, l'attache est souvent suffisamment stable pour permettre de soulever la particule, mais insuffisante pour résister à la turbulence du mouvement de la bulle dans notre dispositif. De plus, alors que l'on n'observe pas d'attache lorsque la bulle est déplacée par le solénoïde, il est possible d'avoir une attache en déplaçant manuellement le lit particulaire contre la bulle, et ce même pour des concentrations en collecteur très faibles. Ainsi, selon la définition du temps d'attache, le temps d'attache est infini (attache impossible) lorsque le mouvement de la bulle est trop turbulent et le temps d'attache est fini dans des conditions moins turbulentes (mouvement manuel). Ce paradoxe montre bien que l'attache stable n'est pas liée au temps de contact, mais plutôt à la tension appliquée sur l'interface bulle/particule et l'énergie d'adhésion entre la bulle et la particule.

En adoptant un point de vue énergétique, on comprend que l'attache va avoir lieu lorsque l'énergie d'adhésion bulle/particule surpasse l'énergie requise pour résister au détachement particulaire. Le temps de contact va avoir une influence sur l'énergie globale de l'adhésion, car on augmente, par déplacement du film liquide, la surface de contact entre la bulle et la particule. Il paraît intéressant de définir une notion d'énergie d'adhésion par unité de surface de contact qui va dépendre de la quantité de collecteur utilisée, du pH du milieu, de l'affinité du collecteur pour la surface minérale

ainsi que d'autres facteurs d'influence non maîtrisés comme la rugosité de surface des particules ou l'homogénéité de la distribution du collecteur sur la surface. Ainsi la capacité d'une particule à s'attacher à une bulle va dépendre de la surface de la particule exposée à la bulle relativement à son poids. Cette situation explique pourquoi le nombre de particules attachées à une bulle varie fortement d'un essai d'attache à l'autre. On comprend ainsi mieux l'influence de la forme des particules sur le temps d'attache ainsi que l'influence de la pression appliquée par la bulle sur le lit particulaire, qui peut par déformation de la bulle, augmenter la surface de contact bulle/particule en plus d'augmenter la pression sur le film liquide ce qui accélère la cinétique de déplacement du film liquide (Gu et al., 2003).

## 4.2. Propositions de méthodes alternatives d'étude de l'adhésion bulle/particule

Étant donné que le phénomène d'attache s'explique parfaitement avec des considérations énergétiques, il paraît plus judicieux d'effectuer des mesures qui reposent sur l'énergie d'adhésion entre une bulle et une surface minérale plutôt que sur un temps de contact. Deux propositions alternatives qui s'appuient sur ce postulat sont formulées ci-dessous.

### 4.2.1. Adhésion bulle particule

Les précédents tests ont montré que globalement une particule va rester attachée à la bulle si et seulement si l'adhésion entre la particule et la bulle est énergétiquement suffisamment forte pour lever la particule et surtout pour l'extraire du lit particulaire malgré les frottements avec les autres particules. Il est de plus possible d'avoir une attache de particules sur une bulle, même à très faible dosage en collecteur, lorsque l'on effectue un contact manuel entre la bulle et le lit particulaire. Il est probable que cette attache soit facilitée en raison de l'absence de distorsion de la bulle et de la lenteur du mouvement qui minimise le risque de détachement lors de l'extraction hors du lit particulaire.

Globalement l'adhésion est suffisante, même à faible dosage en collecteur, pour soulever une particule. Le frottement de la particule contre les autres particules du lit particulaire est l'élément déterminant le détachement lors du soulèvement d'une particule. Ainsi, pour avoir un bon contraste de mesure entre les mauvaises et les bonnes conditions expérimentales, il est intéressant d'utiliser un lit particulaire grossier pour rendre difficile l'extraction des particules hors du lit.

Cette méthode d'adhésion manuelle à faible énergie a été employée pour certaines expériences décrites dans le chapitre 4. Dans le détail, une série de contact a été effectuée entre une bulle immobile et un lit particulaire mobile. Des grains de monazite de synthèse ont été conditionnés dans une solution d'oléate de sodium et de chlorure de lanthane à  $1 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Ce dosage en collecteur a été choisi, car il permettait un bon contraste d'adhésion entre les tests effectués à pH légèrement alcalin (bonne adhésion) et les tests effectués à pH 3 (aucune adhésion). Après conditionnement, les grains de monazite ainsi qu'une partie de la solution de conditionnement sont transférés dans une cuve optique. Une bulle d'un diamètre de 1.5 mm est produite à la pointe d'un capillaire et le lit particulaire est levé jusqu'à légèrement écraser la bulle contre le lit particulaire. Après un temps de contact de 20 secondes, le lit particulaire est abaissé tout doucement, puis un choc est provoqué sur le capillaire pour détacher les particules et les compter à l'aide d'une caméra à haute vitesse (Figure 40).

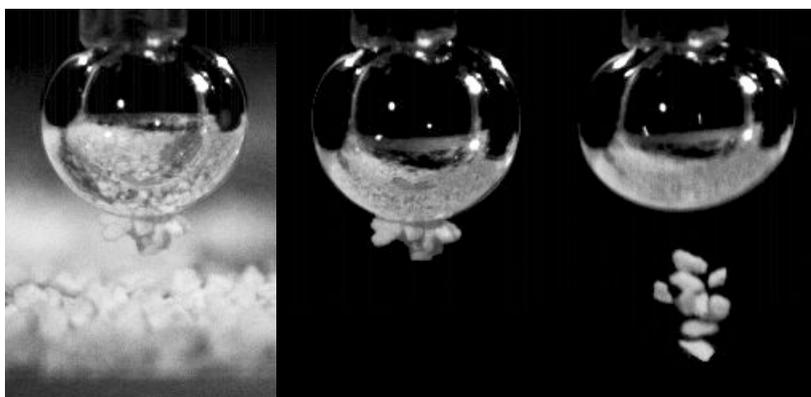


Figure 40: Comptage du nombre de particules attachées sur la bulle

En raison de la grande variabilité de ce type de mesure, l'expérience est renouvelée 25 fois, à chaque fois sur une zone différente, pour obtenir une charge moyenne de la bulle exprimée en nombre de particules (Figure 41). Cette variabilité est en partie imputable au fait que la fraction granulaire utilisée est très large (-315  $\mu\text{m}$  + 125  $\mu\text{m}$ ). Lorsque les particules sont bien hydrophobes comme lors de l'utilisation conjointe de chlorure de lanthane et d'oléate de sodium, la plupart des particules du lit qui ont été en contact avec la bulle vont s'attacher sur la bulle (Figure 40). Dans ces conditions, étant donné que le lit particulaire est constitué de particules de tailles très variables, nous avons pu observer l'adhésion de trois grosses particules lors d'une mesure puis l'adhésion de plus d'une dizaine de petites particules lors de la mesure suivante. Il est donc plus judicieux d'utiliser une fraction granulaire plus étroite, centrée vers 125  $\mu\text{m}$  plutôt que 315  $\mu\text{m}$  pour éviter la saturation de la bulle par seulement 2 ou 3 particules. De plus, en raison des frottements entre les particules, il est plus aisé d'extraire de particules fines hors du lit particulaire plutôt que des grosses particules. Lors des essais effectués, l'adhésion des plus grosses particules était très aléatoire même dans des conditions qui permettent une saturation de la bulle par plus d'une dizaine de particules plus petites. Dans le cas de l'étude décrite dans le chapitre suivant, il n'était pas possible d'utiliser une fraction granulaire plus étroite en raison de la difficulté de synthétiser de grandes quantités de monazite au début des travaux de thèse.

Le déplacement du lit particulaire a été effectué manuellement, mais il serait préférable d'automatiser ce mouvement pour assurer une parfaite reproductibilité du contact et du retrait du lit d'un essai à l'autre.

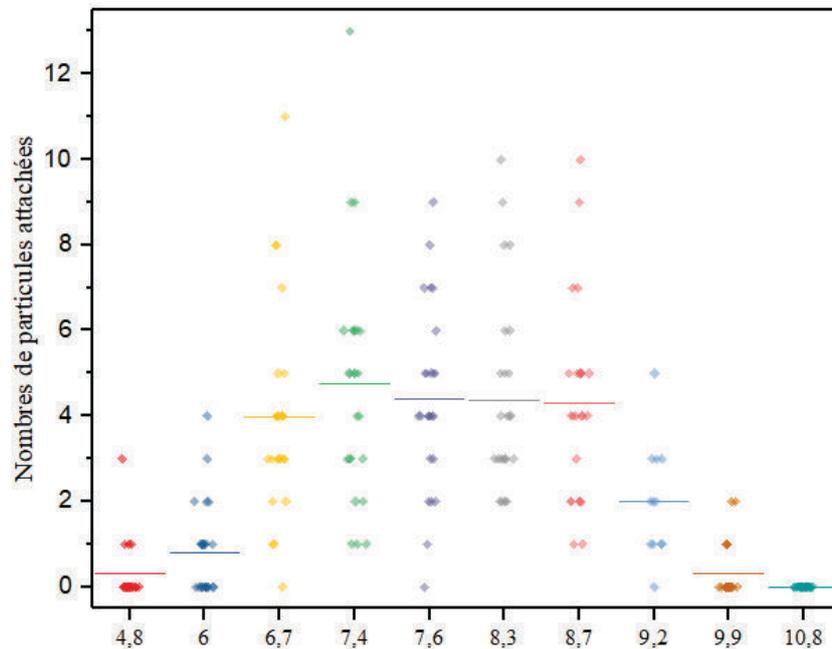


Figure 41: Variabilité de la mesure d'adhésion  
(chaque marqueur correspond à une mesure et le trait horizontal indique la moyenne)

#### 4.2.2. Adhésion d'une bulle sur un cristal

Des essais ont montré que ce dispositif peut aussi être utilisé pour comparer l'hydrophobie de la surface d'un cristal en mesurant la longueur d'élongation de la bulle attachée sur la surface du slab. Afin d'empêcher que la bulle ne reste attachée sur la surface du cristal, il serait préférable d'hydrophobiser le capillaire.

Si l'on considère la surface de contact comme sphérique au moment de la rupture, il est possible de déterminer une aire de contact (Figure 42) et donc une énergie de liaison pour une surface de contact donnée ( $\text{J}/\text{m}^2$ ). Cette « densité énergétique » est une information précieuse notamment pour modéliser les procédés de flottation par simulation de mécanique des fluides numériques (computational fluid dynamics).



Figure 42: Mesure du diamètre critique de contact entre une bulle et la surface d'un slab

## 5. Conclusions

Cette étude aura permis de mettre en évidence les limites de la technique du temps d'attache. Il apparait essentiel que la pièce motrice du dispositif de mesure du temps d'attache soit un moteur pas-à-pas afin d'adapter le mouvement de la bulle pour limiter la distorsion de la bulle.

Ce dispositif s'est montré inadapté pour la mesure du temps d'attache pour des grains de monazite synthétique. En effet, en utilisant des concentrations en collecteurs modérées ( $10^{-5}$  M), bien que l'adhésion entre la bulle et une particule soit suffisante pour soulever la particule, il y a détachement systématique au cours de la remontée de la bulle en raison de la vitesse de déplacement de la bulle. En utilisant de plus fortes concentrations en collecteurs, l'adhésion entre la bulle et la particule devient plus forte et le détachement devient moins fréquent. Seulement, pour ces dosages en collecteurs, l'attache est indépendante du temps de contact et il y a détachement dès lors que la particule attachée subit, lors de sa traction, des frottements trop forts avec les autres particules constitutives du lit particulaire.

Plus généralement, les observations effectuées avec une caméra à haute vitesse ont permis de montrer que le temps d'attache est une grandeur temporelle définie arbitrairement, selon des notions probabilistique (pourcentage d'attache), et dépendante de la turbulence du mouvement de la bulle, de la surface de contact maximum possible entre la bulle et la particule, et de l'énergie de liaison par unité de surface de contact entre la bulle et la particule. Il paraît donc plus judicieux d'effectuer des mesures qui reposent sur l'énergie d'adhésion entre une bulle et une surface minérale plutôt que sur un temps de contact. Deux propositions alternatives ont été formulées en ce sens.





# CHAPITRE 4: NOUVELLE APPROCHE POUR LA FLOTTATION DE LA MONAZITE EN UTILISANT UN SEL SOLUBLE DE LANTHANE COMME CATALYSEUR DE L'ADSORPTION DES COLLECTEURS DE TYPE CARBOXYLATE

Ce chapitre se fonde sur un article en cours de préparation qui reprend et poursuit les travaux détaillés dans l'acte de congrès « A new approach in the flotation of monazite using a lanthanum salt as a catalyzer of the carboxylate collector adsorption » présenté lors de la conférence Hi-Tech'18 qui a eu lieu en Novembre 2018 au Cap en Afrique du Sud.

Les ions lanthane lorsqu'ils sont libres en solution, sont connus pour avoir une forte affinité pour les espèces phosphatées et pour les groupements carboxylates. Nous suspectons que, grâce à cette double affinité, il soit possible d'améliorer l'adsorption des collecteurs de type carboxylate sur la surface de la monazite et des autres minéraux de type phosphate. La première partie de cette étude est consacrée à la mise en évidence d'une influence de l'adsorption de l'oléate sur la surface de la monazite par les ions lanthane. Pour cela, nous avons utilisé le dispositif d'adhésion entre une bulle/particule présenté dans la partie 4.2.1 du chapitre 4 (page 112). La seconde partie de cette étude, qui sera complétée avant publication, est focalisée sur la compréhension du mécanisme moléculaire à l'origine de la promotion de l'adsorption des carboxylates. Le développement récent des méthodes de calculs dans le cadre quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des simulations de dynamiques moléculaires *ab initio* (AIMD) permettent des avancées significatives dans la compréhension des mécanismes moléculaires qui régissent le procédé de flottation. C'est pourquoi ces deux outils novateurs furent utilisés dans la seconde partie de cette étude.

Les auteurs de l'article en préparation qui sont notamment Anthony Geneyton, Yann Foucaud, Nouredine Menad, Aurélien Renard et Lev Filippov, souhaitent remercier Martine Mallet (LCPME) pour les discussions fructueuses concernant les analyses XPS et Hubert Haas (BRGM) pour nous avoir autorisé à disposer d'un de ces fours à moufle pour la synthèse des monazites utilisées dans cette étude.

## ABSTRACT

Lanthanum ions are known to have an excellent capacity to bind the phosphate species present in bulk solution. Given that lanthanum ions also have a strong affinity for carboxylate groups, the existence of coupled interactions between free lanthanum ions, the collector functional group and the lattice phosphate groups whose oxygen atoms are undercoordinated on the monazite surface was studied.

Bubble/particle adhesion tests highlight that the hydrophobisation of the monazite surface by oleate collector may be remarkably enhanced using lanthanum chloride, confirming that the adsorption of carboxylate collectors on the monazite surface may be positively affected by the use of soluble lanthanum salts. The X-ray photoelectron spectroscopy performed on monazite treated with lanthanum chloride solutions highlight that lanthanum ions adsorb on the monazite surface, along with carbonate species and chloride ions as counter ions.

The Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD) simulations performed in this studied showed that lanthanum ions adsorb on the oxygen atoms of the monazite surface playing an active role as highly attractive adsorption sites for carboxylate collectors. DFT calculations outlined that the presence of these bridging cations significantly increases the energy of adsorption of carboxylate collectors suggesting an increased affinity of these collectors for the mineral surface.

**Keywords:** Flotation, Monazite, Lanthanum chloride, Lanthanum salt, Carboxylate, Phosphate, Adsorption, Activation

## 1. Introduction

Free lanthanum ions are known to have a strong affinity for carboxylate anions and to form complexes with carboxylate ligands (Janicki et al., 2017; Lopes et al., 2006; Lu and Wang, 2012; Wang and Zheng, 2010). It follows that carboxylates and carboxylic acids are studied and commercialised as extractants for the rare-earth solvent extraction (Ohto et al., 1995; Preez and S Preston, 1992; F. Xie et al., 2014; Zhou et al., 2016) and carboxylic ion-exchange resins are used to entrapped lanthanide elements (Arnold and Hing, 1967).

Free lanthanum ions and lanthanum materials are also known to have a strong affinity for the phosphate species present in bulk solution. Soluble lanthanum compounds such as lanthanum chlorides, lanthanum nitrates, and certain lanthanum carboxylate are used as phosphate precipitants for the treatment of the aquarium and swimming pool wastewaters (Denkewicz et al., 2001; Hannah, 1970; Mills, 2005; Mirza et al., 2012). As a material soluble under acidic conditions, oral intakes of lanthanum carbonate are currently prescribed to regulate serum phosphate for dialysis patients suffering from hyperphosphatemia (Brancaccio and Cozzolino, 2007; Ohno et al., 2013). Under more neutral pH conditions, lanthanum carbonate material as well as sparingly soluble lanthanum carboxylates and non-soluble lanthanum hydroxides are used as phosphate sequestering solutions (Fang et al., 2017; Mills, 2005; J. Xie et al., 2014). Lanthanum-modified minerals such as bentonite, kaolinite or zeolites are also studied and commercialised as phosphate removing materials (Ning et al., 2008; Reitzel et al., 2013; Yuan et al., 2009). All these studies and applications highlight that lattice lanthanum ions, free lanthanum ions and adsorbed lanthanum ions, have an excellent capacity to bind free phosphate species.

Beyond the use of lanthanum carboxylate as phosphate adsorbents, the double affinity of the lanthanum ions for the carboxylate functional group and free phosphate species are used to develop new phosphate removal methods. Lanthanum ions may indeed be immobilised on chelating resins with a dicarboxylate functional group (iminodiacetate functional group of the Chelex<sup>®</sup> 100 resin) to produce a polymeric ligand exchanger that efficiently and selectively remove phosphate species from the water (Wu et al., 2007). This application suggests possible coupled interactions between free lanthanum ions, the functional group of carboxylate collectors and the phosphate groups present on the surface of phosphate minerals. Many studies highlight that certain metal cations affect the adsorption of carboxylates and hydroxamates collectors, onto various minerals, by playing a role of a bridge between the mineral surfaces and the collectors functional group (Espiritu et al., 2019; Meng et al., 2018; Ren et al., 2000, 2017; M. Tian et al., 2018a, 2018b; Xia et al., 2015b; Xiao et al., 2018). Hence, the adsorption of carboxylate collectors on a mineral surface may theoretically be enhanced by the addition of metal cations that have a strong affinity for both the carboxylate group and certain groups present on the mineral surface. This reasoning is the starting point of this study dedicated to the assessment of the promoting effect of lanthanum ions on the floatability of monazite when using carboxylate collectors.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Synthetic monazite

Adhesion tests and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were performed using a synthetic analogue of monazite, obtained by thermal treatment of hydrated cerium phosphate (99 wt.% purity) supplied by Alfa Aesar and identified as a rhabdophane analogue using X-ray diffraction. Compaction into cylindrical pellets was made in a cylindrical press by applying a compaction pressure of 80 kg cm<sup>-1</sup>. The rhabdophane pellets were then thermally treated in an electric muffle furnace following the procedure detailed in Geneyton et al. (2019a) (*voir chapitre 2*). The obtained monazite-(Ce) material was manually crushed in an agate mortar and screened to get a -315 µm + 125 µm sized powder used for the adhesion tests. A further pulverisation of this powder, for 2 h, in an agate planetary ball mill (Fritsch Pulverisette) was required to meet the material requirements for the XPS analyses.

### 2.2. Bubble/particle low-energy adhesion tests

The low-energy bubble/particle adhesion test is a measure of the average number of particles attached to a bubble after a contact with a particle bed. It is a non-direct measure of the hydrophobicity of a powdered material surface. The test comprises a series of low-speed contact between a still bubble and a mobile particle bed. In absence of hydrodynamic perturbations and since the bubble remains perfectly still, stable adhesion occurs when the energy of adhesion suffices to haul a coarse particle (-315 µm + 125 µm) and more importantly to resist the friction between the lifted particle and the particles constituting the particle bed. This measure is thus dependent on several parameters notably the grain size, density, shape and surface roughness.

A sodium oleate solution with a concentration of 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> concentration was produced by deprotonation of oleic acid (99 wt% purity supplied by Alfa Aesar) using sodium hydroxide in deionised water heated to 60 °C. A lanthanum chloride solution with a concentration of 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> concentration was also produced by the dissolution of hydrated lanthanum chloride salt hydroxide in deionised water. The sodium oleate solution was cooled at 25 °C and diluted in deionised water to reach a sodium oleate concentration of 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. In certain tests, before dilution, the sodium oleate solution was mixed with the same volume of lanthanum chloride solution. It results, after dilution, in a sodium oleate concentration and a lanthanum chloride concentration of 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. 50 mL of the diluted solution was sampled and after pH adjustment using diluted sodium hydroxide or hydrochloric acid, the solution was placed into a closed test tube along with 100 mg of synthetic monazite-(Ce) grains. After 24 h of treatment with no stirring, the particles were extracted with roughly 7 mL of solution and transferred to a glass cuvette to form a particle bed. A 1.5 mm bubble was generated and the particles bed was lifted, using a micro-translation stage, until contact with the bubble. After a contact period of 20 s, the particle bed was smoothly moved down and a shock was applied on the bubble holder to detach and count the number of collected particles (Figure 43). The bubble load was averaged from 25 adhesion attempts for each experimental condition.

It is important to note that the pH varies during the long treatment period. Typical pH shifts range from:

- 0.1 to 0.3 for initial pH values lower than 5 or higher than 9.5
- 0.2 to 0.6 for initial pH values between 5 and 7.5

➤ 0.2 to 1 for initial pH values between 7.5 and 9.5

Given that the system is balanced after 24 hours, the hydrophobicity of the monazite grain surfaces is considered representative of the equilibrium pH.

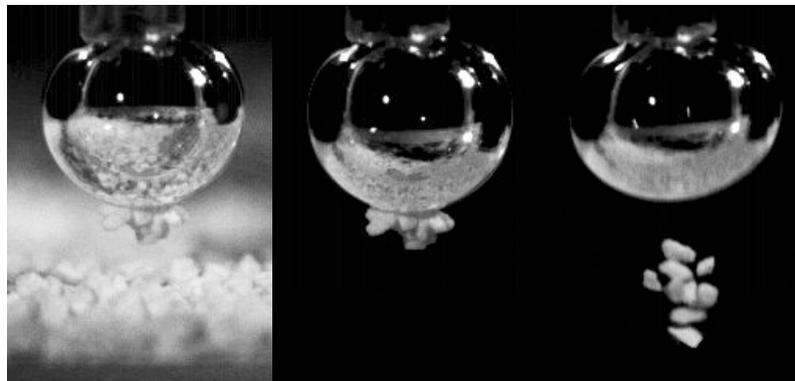


Figure 43: Measure of the number of particles collected (bubble load) by lowering of particle bed, detaching particles by shock and counting using a high-speed camera

### 2.3. X-ray photoelectron spectroscopy

X-ray photoelectron spectra were recorded at the “Plate-forme Spectroscopies et Microscopies des Interfaces” (IJB/LCPME, Villers-lès-Nancy, France) on a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer (Kratos Analytical, U.K.) equipped with a monochromatic Al  $K\alpha$  X-ray source (1486.6 eV, spot size  $0.7 \times 0.3 \text{ mm}^2$ ). The power applied to the X-ray anode was 120 W and the pressure in the analytical chamber was maintained under  $10^{-7}$  Pa. All spectra were recorded at a  $90^\circ$  take-off angle using an analyser pass energy of 20 eV and steps of 0.1 eV, except the C 1s and O 1s spectra which were recorded using steps of 0.05 eV. Charge correction was carried out using the C1s core line, setting adventitious carbon signal to 284.6 eV. Calculations of the XPS elemental compositions based on the main peak areas measured from the core level spectra were performed using the Kratos Vision 2.2.11 software package. The processing of the measured spectra includes the subtraction of Shirley-type background and, if mentioned, intensity normalisation (Shirley, 1972).

100 mg of fine-grained monazite powder was stirred for 30 min in a beaker containing 50 mL of a lanthanum chloride solution produced by dissolution, in deionised water, of hydrated lanthanum chloride salt supplied by Alfa Aesar (99 wt% purity). Before and during this treatment, the pH was maintained at 8.5 using sodium hydroxide as a pH regulator. The particles were then collected by filtration through a nylon filter ( $0.8 \mu\text{m}$  pore size) and thoroughly rinsed with deionised water. The powders were then placed in a desiccator under partial vacuum for drying prior to their introduction in the spectrometer.

### 2.4. DFT calculations

The effect of  $\text{LaCl}_3$  on the adsorption of fatty acids on monazite was difficult to investigate by experimental methods, which exhibited limitations, and were then studied by atomistic simulations. Among the different molecular modelling methods, we used the density functional theory (DFT) that exhibits the best compromise between accuracy and computational demand. It solves the Schrödinger equation by assuming that the total energy of a system in its fundamental state can be expressed as

a functional that depends only on the electronic density (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965). Nowadays, it represents one of the most accurate method for atomistic simulations since the electrons are considered, which allows to describe chemical reactivity (bond formation and breakage). Moreover, the development of high-performance computing enables to perform DFT calculations on system with several thousand atoms (Evans et al., 2017). This method allows to determine the structure and total energy of a system in its ground state, which can correspond to a local energy minimum since atoms do not move. Besides, molecular dynamics (MD) simulations determine dynamical trajectories by integrating Newton’s equations of motion, where the external forces acting on the particles can be calculated either by force fields, which is called classical molecular dynamics (CMD) or by DFT calculations, which is called *ab initio* molecular dynamics (AIMD).

#### 2.4.1. Calculation settings

The Vienne *ab initio* simulation program (VASP) (Kresse and Hafner, 1993) was used to perform the DFT calculations (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965) to determine the structure and total energy of the systems. We employed the semilocal Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional proposed by Perdew et al. (1996), in the generalised gradient approximation (GGA). The electron-ion interactions were described using the projector-augmented wave (PAW) method (Blöchl, 1994; Kresse and Joubert, 1999) with a plane wave cutoff of 450 eV. The Kohn-Sham equations (Kohn and Sham, 1965) were solved self-consistently (Kresse and Furthm ller, 1996) until the energy difference between the cycles became lower than  $10^{-8}$  eV. To help the total energy convergence, a Methfessel and Paxton smearing (Methfessel and Paxton, 1989) of  $\sigma = 0.1$  eV was employed. All the calculations were performed using the  $\Gamma$ -point only due to the large size of the cells. The structural relaxations were performed until all the forces were smaller than  $0.05$  eV. $\text{A}^{-1}$ . The D2 correction of Grimme (Grimme, 2006) was used to describe more accurately van der Waals forces. For AIMD simulations, a Nos -Hoover thermostat was employed and the temperature was set to 300 K with a time step set at 1 fs.

#### 2.4.2. Structural Model

First, a primitive cubic cell of  $\text{LaPO}_4$  was generated, fully relaxed, and used to create a (100) surface since the (100) cleavage plane represents the most exposed surface for  $\text{LaPO}_4$  (Anthony et al., 2000; Overstreet, 1967; Zhang et al., 2017). A supercell containing 96 atoms (16 La, 16 P, and 64 O) was obtained, which was constituted by 2 layers of 8 lanthanum atoms associated with 8 phosphate groups. On the surface, half of lanthanum atoms were 7-coordinated while the other were 8-coordinated while, in the  $\text{LaPO}_4$  bulk, lanthanum are 9-coordinated. A vacuum of 15   was set between the uppermost atom, including the added molecules, and the upper limit of the cell following the z axis to avoid any unwanted interaction due to the periodicity of the cell. For all the calculations, atoms in the bottom layer of the slab were frozen to their bulk positions.

#### 2.4.3. Energy calculation

The adsorption energies of species on the (100) monazite surface were determined by DFT calculations. First, AIMD simulations were used to find the global minimum energy of a system, *i.e.* the positions of atoms that correspond to the lowest energy and that atoms will exhibit spontaneously. Then, on this system, a DFT relaxation (without temperature) was performed to find the geometry

representing the global minimum energy. The total adsorption energy and the contribution of dispersion energy in the total adsorption energy were calculated using equations 1 and 2, respectively:

$$\Delta E_{ads} = E_{Monazite-x} - E_{Monazite} - E_x \quad (1)$$

$$\Delta E_{disp} = E_{disp\ Monazite-x} - E_{disp\ Monazite} - E_{disp\ x} \quad (2)$$

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Bubble/particle adhesion

Two sets of adhesion tests were performed to determine if the presence of lanthanum ions in bulk solution influences the adsorption of sodium oleate on the monazite surface. In the first set, the monazite-(Ce) grains were treated with solutions that only contain sodium oleate while in the second set, the monazite-(Ce) grains were treated with solutions that contain both sodium oleate and lanthanum chloride.

The average number of monazite grains collected by a bubble is plotted as a function of the equilibrium pH in Figure 44. It was shown that the use of low amounts of lanthanum chloride significantly promotes the adhesion of monazite grains over a wide pH range which frequently results in the saturation of the bubble surfaces as shown in Figure 43. This enhanced hydrophobisation of the monazite surface suggests higher adsorption of the oleate collector in the presence of lanthanum ions.

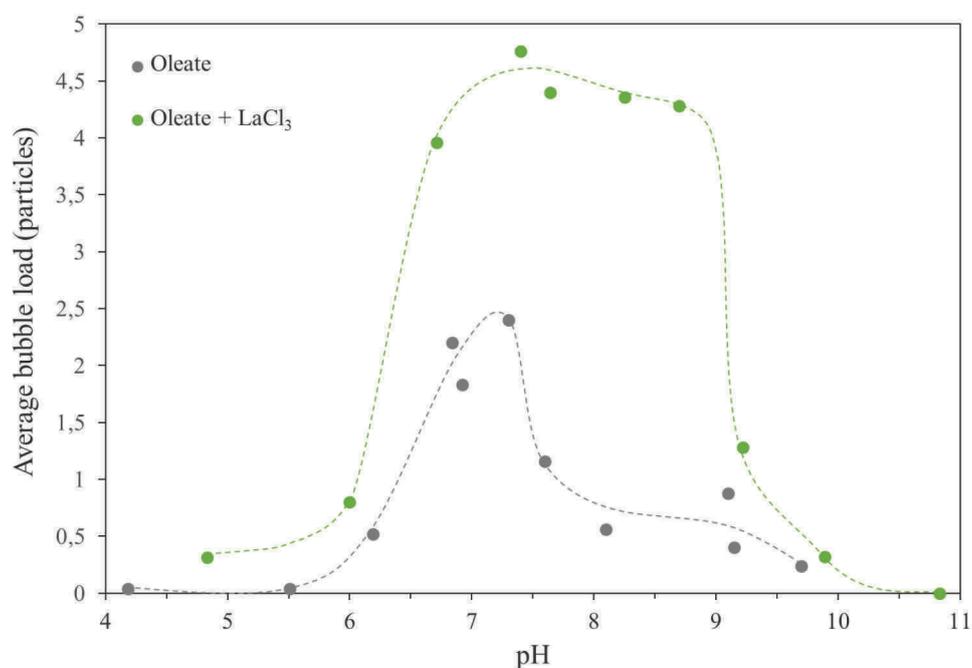


Figure 44: Effect of lanthanum chloride on the number of monazite (Ce) grains collected by a bubble

#### 3.2. XPS analyses

The crystal structure of monazite consists of an alternation of lanthanide enneaoxide polyhedrons and phosphate tetrahedrons. Monazite crystal cleavage occurs along the (100) plane. A model of monazite slab with an exposed (100) facet was generated using the VESTA program (Momma and Izumi, 2011) and is presented in Figure 45.

Lanthanum ions are known to have a strong affinity for free phosphate species present in bulk solution. Although the oxygen atoms of the lattice phosphate tetrahedrons are undercoordinated on the cleaved monazite surface, their electrons excesses are intrinsically lower than those of the oxygen atoms of

free phosphate species. Therefore, there is an uncertainty in the affinity between lanthanum ions and the oxygen atoms of lattice phosphate groups exposed to the solution. XPS analyses were thus performed to determine whether lanthanum ions interact with the surface phosphate groups.

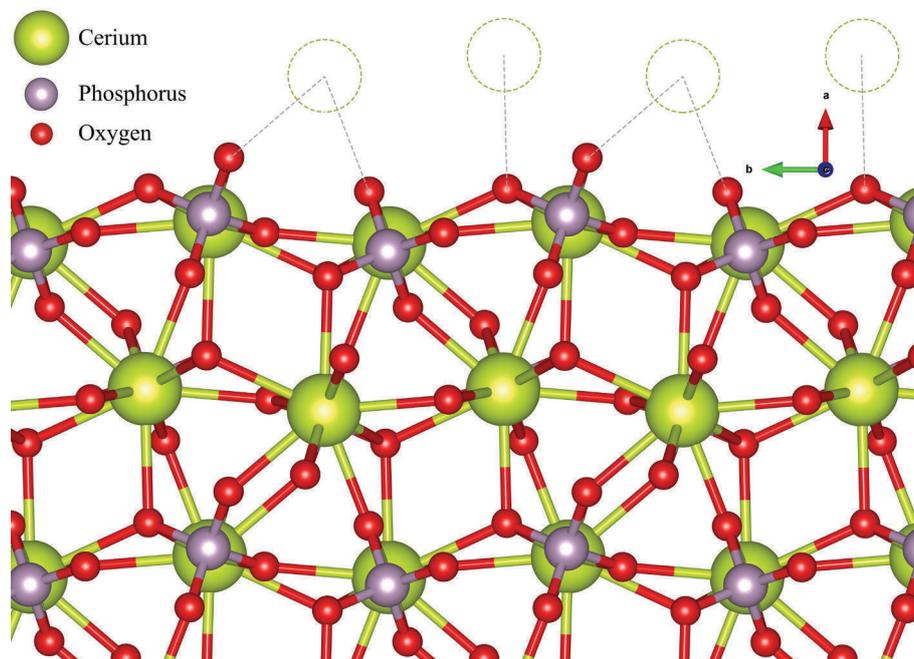


Figure 45: Side view of the monazite-(Ce) (100) facet with highlighted surface oxygen atoms under-coordinations

A fine-grained monazite-(Ce) powder was treated for 30 min in lanthanum chloride solutions of varying concentrations. pH was maintained at 8.5 during this treatment. The recorded high-resolution XPS core level spectra are presented in Figure 46.

The variations in the intensity of the La 3d spectra suggest that the amount of lanthanum ions adsorbed on the mineral surface increases with the lanthanum chloride concentration in solution. This assumption is confirmed by the semi-quantitative XPS-determined surface atomic compositions presented in Table 4. No significant differences can be observed in the XPS Ce 3d and O 1s core level spectra of the different monazite-(Ce) powders treated. A slight shift of about 0.25 eV towards higher binding energies may be observed on the O 1s core level spectra when treating monazite-(Ce) with lanthanum chloride solution. However, considering that the extent of this shift is equivalent whatever the amount of lanthanum adsorbed on the monazite surface, we assumed that this shift is not significant.

The amount of carbonate species on the monazite surface, determined by the decomposition of the XPS C 1s core level spectra, was found significantly higher when treating in a solution with a lanthanum chloride concentration of  $10^{-3}$  M rather than when treating in solutions with lower lanthanum chloride concentrations. Interestingly, the peak assigned to carbonate species is shifted towards higher binding energies with the increase of the lanthanum chloride concentration in the treatment solution (see Figure 47). Similarly, the amount of chlorine adsorbed on the mineral surface increases with the lanthanum chloride concentration. Given that the local electro-neutrality of the mineral surface must be satisfied, the adsorption of lanthanum ions on the mineral surface is necessarily accompanied by the adsorption of counter-ions. From a thermodynamic perspective, under

these operating conditions (pH 8.5 and  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> LaCl<sub>3</sub>), free lanthanum ions in solution will react with carbonate ions to form LaCO<sub>3</sub><sup>+</sup> and La(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> species (see Figure 48) that probably adsorbed on the mineral surface after monazite addition. Therefore, we suspect that the shift of peak assigned to the carbonate species on the XPS C 1s core level spectra results from the binding of carbonate ions with adsorbed lanthanum ions instead of surface cerium ions which likely have a lower electron deficiency because of their many coordinations with lattice oxygen atoms. However, it cannot be excluded either that this shift could result from the increase in the amount of hydrogen carbonate ions adsorbed on the monazite surface, these ions having higher binding energies than carbonate ions (Lam et al., 2017; Shchukarev and Korolkov, 2004). The presence of chlorine atoms on the monazite-(Ce) surface indicate that, in addition to carbonate ions, chloride ions adsorb on the mineral surface to balance the lanthanum ions electrical charge.

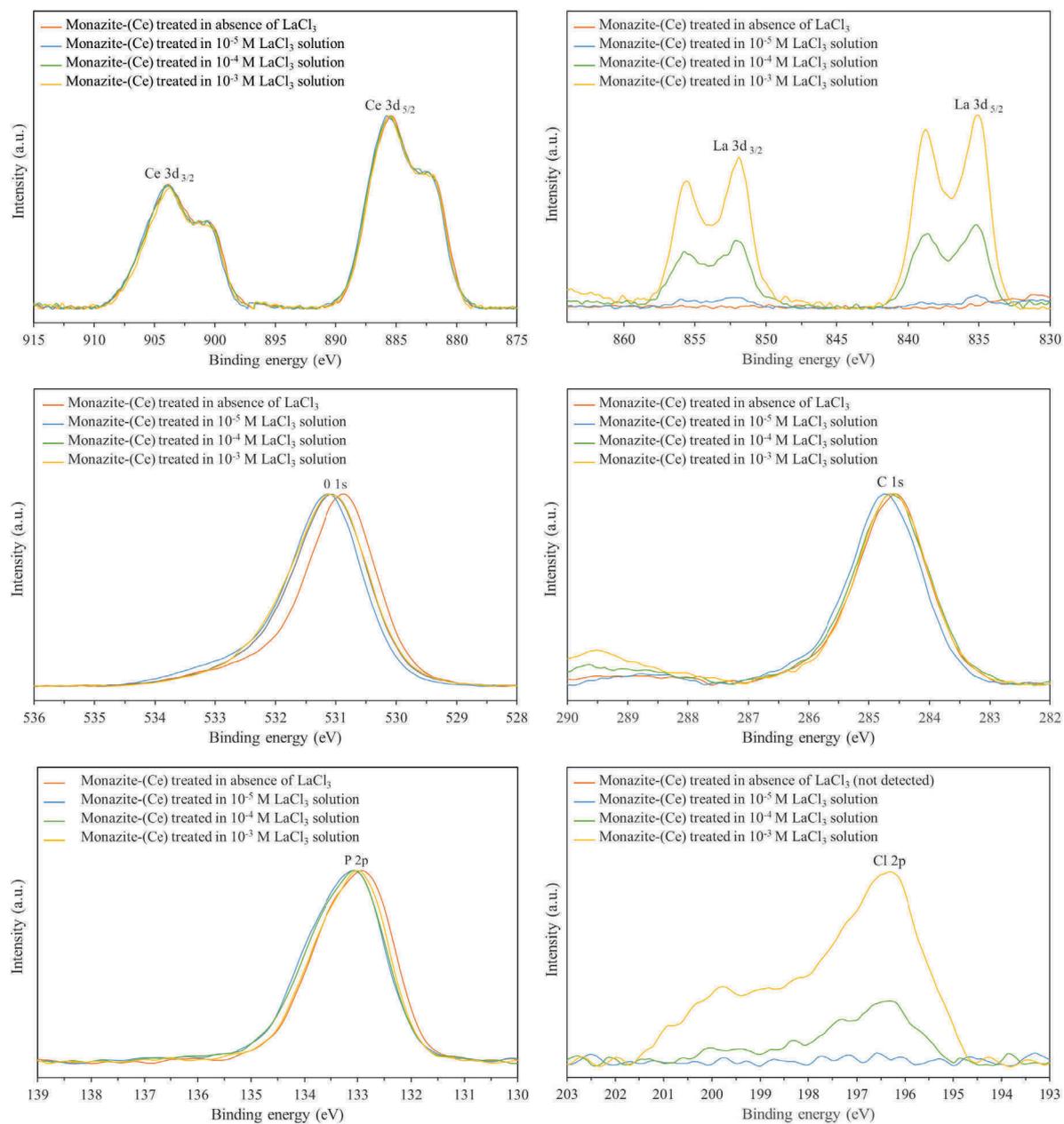


Figure 46: High-resolution XPS La  $3d$  and Cl  $2p$  core level spectra and intensity-normalised Ce  $3d$ , O  $1s$ , C  $1s$  and P  $2p$  spectra of monazite after treatment in lanthanum chloride solutions

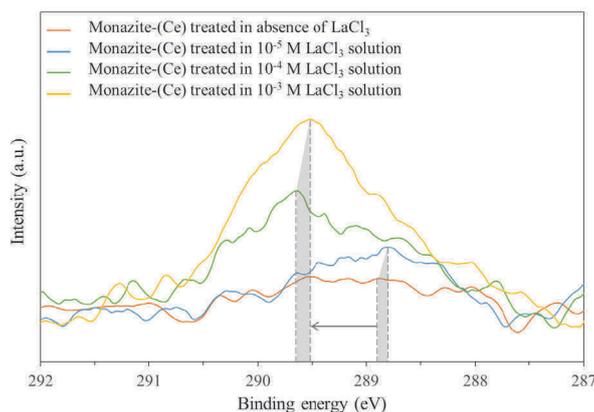


Figure 47: Detailed view of the peak assigned to the presence of carbonate species on the high resolution XPS C 1s core level spectra

Note: Shirley-type background was not subtracted to improve readability of the lateral shift

Table 4: Composition of the monazite surface after treatment in lanthanum chloride solutions (expressed in atomic per cent)

|  | Cerium | Lanthanum | Oxygen | Carbonate species | Other carbon species | Phosphorus | Chlorine |
|--|--------|-----------|--------|-------------------|----------------------|------------|----------|
| LaCl <sub>3</sub> dosage: 0 mol L <sup>-1</sup>                | 13.4 % | n.d.      | 49.4 % | 1.3 %             | 24.4 %               | 11.6 %     | n.d.     |
| LaCl <sub>3</sub> dosage: 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> | 11.8 % | 0.6 %     | 47.0 % | 1.6 %             | 28.3 %               | 10.8 %     | n.d.     |
| LaCl <sub>3</sub> dosage: 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> | 11.7 % | 2.9 %     | 49.5 % | 1.8 %             | 23.2 %               | 10.3 %     | 0.6 %    |
| LaCl <sub>3</sub> dosage: 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> | 7.9 %  | 5.5 %     | 45.1 % | 4.8 %             | 26.3 %               | 8.1 %      | 2.3 %    |

Note: n.d. means that the content of the element is below the detection limit

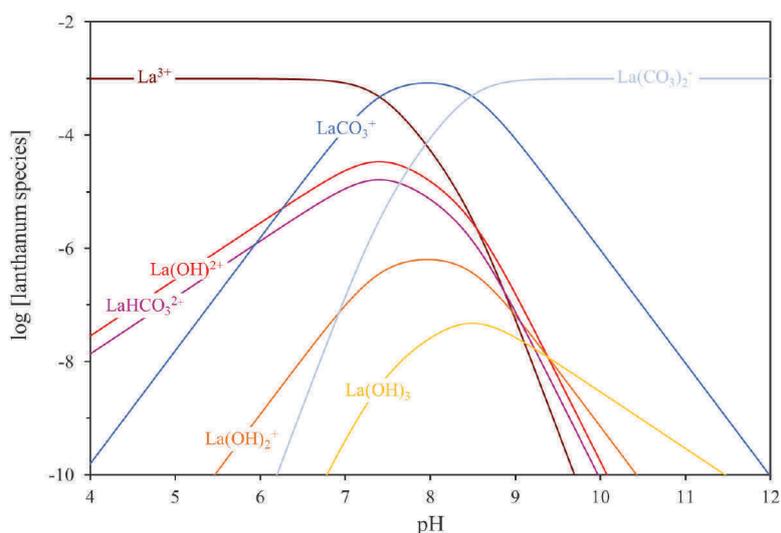


Figure 48: Speciation diagram of lanthanum species in an aqueous solution equilibrated with the air. Total lanthanum concentration: 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>

Note: The thermodynamic constants used for this model are the same as those used by (Geneyton et al., 2019b) (voir chapitre 5)

### 3.3. AIMD simulations and DFT calculations

Considering the significant increase of the hydrophobicity of the surface of monazite grains when treating in presence of lanthanum ions, we suggest that the lanthanum ions adsorbed on the monazite surface play an active role as highly attractive adsorption sites for carboxylate collectors. Given the high affinity of lanthanum ions for phosphate groups, we also presumed that lanthanum ions adsorb on the lattice phosphate groups whose oxygen atoms are undercoordinated on the cleaved monazite surface. Computational modelling using AIMD and DFT methods were thus conducted to confirm this assumption on the active adsorption sites for lanthanum ions.

#### 3.3.1. Lanthanum ions adsorption

XPS results demonstrated the dominance of  $\text{LaCO}_3^+$  adsorbed on the monazite surface. Hence, the adsorption of  $\text{LaCO}_3^+$  was considered for quantum mechanics simulations, which, however, requires a global electrical neutrality. This neutrality was provided by the addition of a chloride atom along with the  $\text{LaCO}_3^+$  molecule, overall considering the adsorption of  $\text{LaClCO}_3$  species.

An AIMD simulation was first performed by placing a  $\text{LaClCO}_3$  molecule in the vicinity of the monazite surface. After 30 ps of simulation, the system was in an energy minimum that could be considered as global. The lanthanum, chloride, and carbonate ions established bonds with the monazite surface atoms: the lanthanum ion is bonded to a 2-coordinated surface oxygen atom and to a 3-coordinated oxygen atoms, with La-O distances of 2.43   and 2.53  , respectively. Therefore, this atomistic simulation confirms the initial assumption following which lanthanum ions adsorb on the monazite surface by establishing bonds with the surface oxygen atoms of the phosphate groups. A DFT calculation was then performed on this geometry to determine the adsorption energy of  $\text{LaClCO}_3$  in the global energy minimum found by the AIMD simulation.  $\text{LaClCO}_3$  adsorbed onto (100) monazite surface with  $\Delta E_{\text{ads}} = -416.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  including  $\Delta E_{\text{disp}} = -190.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

AIMD simulations were performed with higher  $\text{LaClCO}_3$  molecules number on the monazite surface, *i.e.* with an increased surface coverage. The calculated adsorption energy per molecule of  $\text{LaClCO}_3$ , presented in Table 5, is similar between one and two  $\text{LaClCO}_3$  molecules since they do not interact on the surface. For three molecules, the adsorption energy per  $\text{LaClCO}_3$  molecule increases to  $-503.7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ , illustrating the existence of intermolecular forces that favour the co-adsorption of  $\text{LaClCO}_3$  onto the (100) monazite surface. The addition of another  $\text{LaClCO}_3$  molecule on the surface results in a decrease of the global adsorption energy per  $\text{LaClCO}_3$  molecule, which indicate a slight repulsion of the molecules and, hence, a high coverage reached. Overall, the increase of the surface coverage does not affect the configuration of  $\text{LaClCO}_3$  molecules on the (100) monazite surface.

**Table 5: Influence of the coverage of  $\text{LaClCO}_3$  on the adsorption energy per molecule**

| Number of $\text{LaClCO}_3$ molecule | $\Delta E_{\text{ads}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta E_{\text{disp}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------|---|--|
| 1                                    | -416.7  | -190.8   |
| 2                                    | -419.0  | -192.8   |
| 3                                    | -503.7  | -204.8   |
| 4                                    | -483.6  | -223.0   |

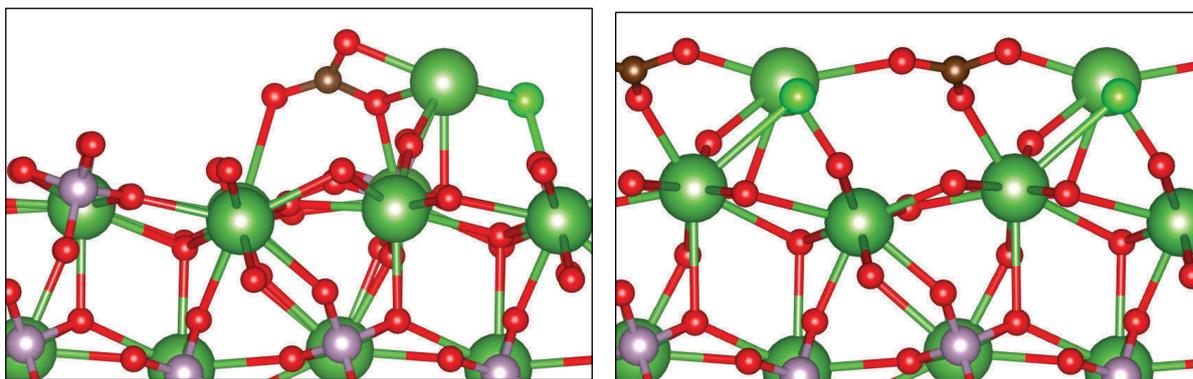


Figure 49: Monazite surface with one  $\text{LaClCO}_3$  molecule (left) and monazite surface fully coated with  $\text{LaClCO}_3$  molecules (right) after 30 ps of AIMD simulation followed by a DFT relaxation (La: dark green, O: red, P: purple, Cl: neon green, C: brown)

### 3.3.2. Carboxylate collector adsorption

The adsorption of carboxylate collectors on the monazite surface was also studied using AIMD simulations. Nonetheless, considering the high computational costs induced by AIMD simulations, the chain length was reduced from 18 carbon atoms, corresponding to sodium oleate species, to only 8 carbon atoms, *i.e.* sodium octanoate molecule. This assumption could be done since the adsorption is mainly controlled by the polar group of the collectors while the chain length is involved in the co-adsorption processes. Moreover, in a previous study Foucaud et al. (2018) have shown that the aliphatic chain length does not influence the configuration of the carboxylate functional group when adsorbing on the mineral surface.

Three AIMD simulations were conducted to investigate the adsorption of a sodium octanoate molecule on the (100) monazite surface (Figure 50). The objectives were to determine the most favourable configuration of this carboxylate collector on the bare and  $\text{LaClCO}_3$ -coated (100) monazite surfaces, to assess the influence of lanthanum chloride addition in flotation systems. After few picoseconds of simulation, when the global energy minimum was attained, the systems were relaxed by DFT calculations at 0 K to determine the adsorption energies.

On bare (100) monazite surface, sodium octanoate adsorbs by establishing La-O bonds between the two oxygen atoms of the carboxylate group and two surface lanthanum atoms, in a bidentate binuclear configuration (Figure 50). The two La-O bonds are roughly equivalent, their lengths being 2.52 Å and 2.55 Å. Moreover, the two C-O bonds in the carboxylate group are strictly equivalent ( $d = 1.28$  Å

and  $d = 1.29 \text{ \AA}$ ), indicating the electron delocalisation due to the presence of the sodium atom in the vicinity of the carboxyl group. Indeed, during the DFT calculation, a valence electron is transferred from the sodium atom to the carboxyl group, which forms  $\text{R-COO}^-$  and  $\text{Na}^+$ , the traditional species encountered in flotation systems. The sodium atom adsorbs on the surface on two oxygen of two different phosphate groups, at the vicinity of the carboxylate group. Overall, sodium octanoate adsorbs with  $\Delta E_{\text{ads}} = -343.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  including  $\Delta E_{\text{disp}} = -131.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , which is moderate accordance with the literature.

Besides, the same simulation was conducted with a  $\text{LaClCO}_3$  molecule previously adsorbed on the (100) monazite surface, placed in the fully relaxed configuration. When sodium octanoate is placed on this surface, it adsorbs in a bidentate binuclear mode by establishing a La-O bond with a surface lanthanum atom along with a La-O bond with the lanthanum atom of the  $\text{LaClCO}_3$  molecule (Figure 50). As previously, the two C-O bonds are strictly equivalent, with a bond length of  $1.28 \text{ \AA}$  for both. The La-O bond length between the surface lanthanum atom and the carboxylate oxygen atom is  $2.50 \text{ \AA}$  long, which is similar to the bare surface. However, the La-O bond length between the lanthanum of the  $\text{LaClCO}_3$  molecule and the carboxylate oxygen atom is  $2.37 \text{ \AA}$ , which is significantly lower compared to lanthanum surface atoms. Consistently, the adsorption energy is also significantly higher in absolute value: sodium octanoate adsorbs with  $\Delta E_{\text{ads}} = -420.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  including  $\Delta E_{\text{disp}} = -118.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . This could explain the improvement of the flotation performances when lanthanum chloride is added in flotation prior to the collector addition, since it increases significantly the adsorption energy of the fatty acids onto the monazite surface. Interestingly, the adsorption mechanisms are different on the monazite surface with  $\text{LaClCO}_3$  compared to the bare surface: the sodium atom, after the valence electron transfer to the carboxylate group, moves far from these later ( $d > 4.5 \text{ \AA}$ ), which can be interpreted as an exchange between sodium atom and the lanthanum atom of the  $\text{LaClCO}_3$  molecule.

Finally, the effect of the lanthanum chloride concentration on the collector adsorption was assessed by adsorbing a sodium octanoate molecule onto a surface fully coated by  $\text{LaClCO}_3$  molecules, *i.e.* with four molecules. The sodium octanoate adsorbs onto the  $\text{LaClCO}_3$  layer establishing one La-O bond between a lanthanum from  $\text{LaClCO}_3$  layer and an oxygen of the carboxylate group. Also, it forms a Na-O bond, while the sodium atom penetrates the  $\text{LaClCO}_3$  layer to adsorb on a phosphate group of the monazite surface. The Na-O and La-O bond lengths are  $2.23 \text{ \AA}$  and  $2.25 \text{ \AA}$ , respectively, which is significantly lower compared to the surface with only one  $\text{LaClCO}_3$  molecule or to the bare surface. Overall, sodium octanoate adsorbs on the fully coated surface with  $\Delta E_{\text{ads}} = -559.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  including  $\Delta E_{\text{disp}} = -29.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , which represents a very high adsorption energy in absolute value compared to the previous systems.

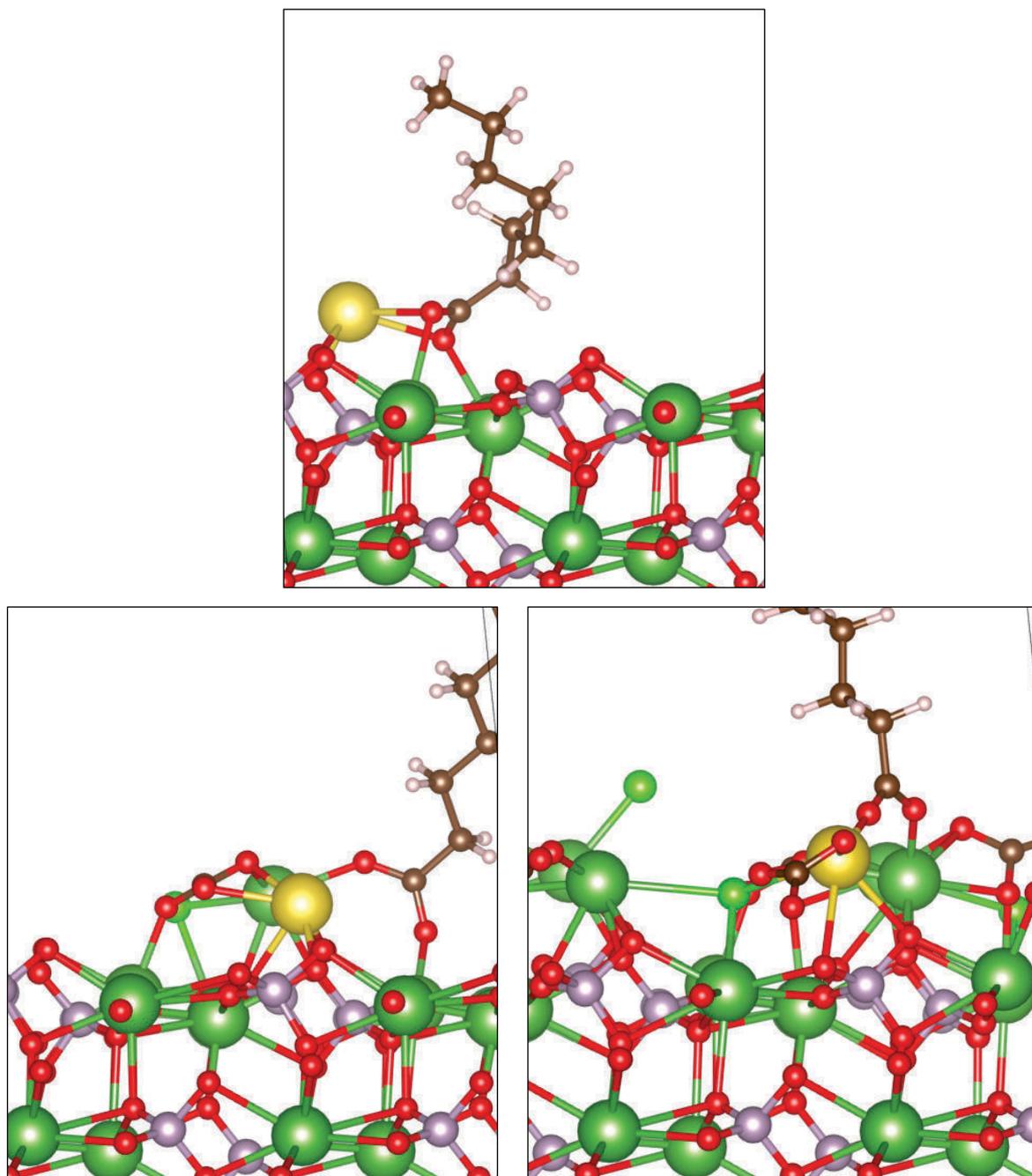


Figure 50: Sodium octanoate adsorbed on bare monazite surface (up), monazite surface with one  $\text{LaClCO}_3$  molecule (bottom left), and monazite fully coated with  $\text{LaClCO}_3$  (bottom right) after 30 ps of AIMD simulation followed by a DFT relaxation  
 (La: dark green, O: red, P: purple, Cl: neon green, C: brown, Na: yellow)

### 3.4. Relevancy of this activation method

Although this study was solely focussed on the fundamental aspects of the enhancement of the monazite floatability with oleate using lanthanum chloride, it is important not to sidestep the question of the relevancy of the use of a lanthanide salt to recover a lanthanide-bearing mineral. Several flotation tests using a tailing with a complex mineralogical composition were performed to determine the lanthanum chloride consumption that gives the best monazite flotation performance (*voir chapitre 7*). This case study, which will be presented in a dedicated paper, highlighted that the amount of lanthanum ions required to activate the flotation of monazite is reduced compared with the amount of monazite in the studied material. Therefore, this new approach of using a soluble lanthanide salt to improve the floatability of a lanthanide-bearing mineral may be regarded as relevant from an economic point of view.

## 4. Conclusions

Considering that lanthanum ions have both a strong affinity for carboxylate groups and soluble phosphate species, we suspected that the adsorption of carboxylate collectors on the monazite surface may be enhanced by coupled interactions between free lanthanum ions, the collector functional group and the phosphate groups present on the surface of phosphate minerals. The adhesion tests performed in this study highlight that the hydrophobicity of a monazite-(Ce) surface is higher when treated with sodium oleate and lanthanum chloride than with sodium oleate alone confirming that the presence of lanthanum ions in bulk solution effectively improved the collector adsorption.

The affinity between lanthanum ions and the lattice phosphate groups whose oxygen atoms have vacant coordination sites on a monazite-(Ce) surface was investigated. X-ray photoelectron spectroscopy confirms that lanthanum ions do adsorb on the mineral surface and suggest a co-adsorption of chloride ions and carbonate species as counter ions. The AIMD simulations of adsorption of  $\text{LaClCO}_3$  molecule on monazite surface, performed in this study, indicate that lanthanum ions establish bonds with the surface oxygen atoms confirming that lanthanum ions adsorb on lattice phosphate groups whose oxygen atoms are undercoordinated on the cleaved mineral surface.

AIMD simulations of the adsorption of sodium octanoate collector have also been presented in this study. These simulations highlight that the lanthanum ions, adsorbed on the monazite surface, play an active role as highly attractive adsorption sites for carboxylate collectors. The adsorption energies, obtained by DFT calculations, was significantly lower when the collector adsorb on the bare monazite surface ( $-343.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) rather than when the collector adsorb on bridging lanthanum cation ( $-420.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  to  $-559.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  depending on the coverage rate of  $\text{LaClCO}_3$  on the monazite surface). These results signify that lanthanum ions, as chemical bridges between the monazite surface and the carboxylate collectors' functional group, increasing the affinity of these collectors for the mineral surface.

This study is the first step towards the development of a new approach in the flotation of monazite using a soluble lanthanum salt as a catalyser of the carboxylate collector adsorption. The results presented in this study promise tangible progress on the selective recovery of monazite throughout flotation operations.





# CHAPITRE 5: AVANCÉES SUR LES MÉCANISMES D'ADSORPTION DES COLLECTEURS DE TYPE CARBOXYLATE SUR LA SURFACE DE LA MONAZITE – PARTIE 1

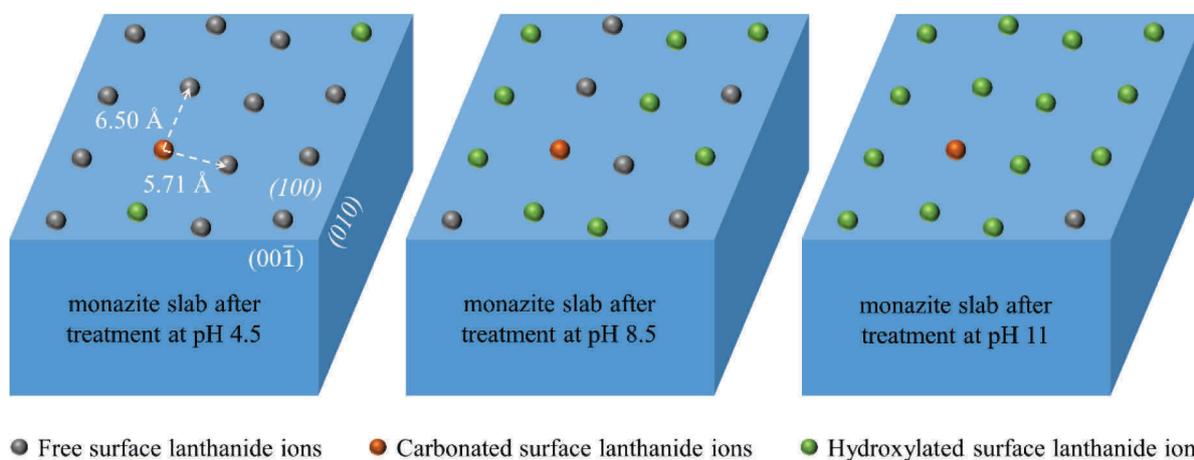
## Évaluation de l'hydroxylation et de la carbonatation des ions lanthanides de surface

Ce chapitre se fonde sur l'article "Advances in carboxylate collectors adsorption on the monazite surface Partie 1 – Assessment of the hydroxylation and the carbonation of surface lanthanide ions" publié en 2019 dans le journal « Applied Surface Science » (Volume 485, pages 283-292).

De nombreuses études soutiennent l'existence d'un lien de cause à effet entre l'hydroxylation de la surface de la monazite et l'adsorption des collecteurs de type carboxylate. Ces hypothèses sont uniquement fondées sur des modèles thermodynamiques d'hydroxylation des ions lanthanides libres en solution, car aucune étude n'a été réalisée pour mettre en évidence l'hydroxylation des ions lanthanides sous-coordonnés à la surface de la monazite. Afin d'étudier plus en profondeur le mécanisme d'adsorption du collecteur, sujet qui sera abordé dans le chapitre 6, il était nécessaire de confirmer que dans les conditions optimales de flottation, les ions lanthanides de surface sont bien hydroxylés. Étant donné que la mobilité électrophorétique de la monazite est fortement affectée par la présence d'espèces carbonatées en solution, nous avons souhaité étudier, par la même occasion, la carbonatation des ions lanthanides de surface.

Les auteurs de cet article (Anthony Geneyton, Lev Filippov, Aurélien Renard, Martine Mallet, et Noureddine Menad) souhaitent remercier Odile Barres (GeoRessources) pour avoir partagé son expertise en spectroscopie infrarouge, ainsi que Pierric Hubert (GeoRessources) pour la réalisation des analyses DRX.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ABSTRACT

The adsorption of carboxylate collectors is largely assumed to be affected by the monazite surface speciation. In order to provide key information for the understanding of this phenomenon, we propose in this study a thermodynamic model for the equilibrium of monazite-(La) crystal in an  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  system. This model allows access to the speciation information of the dissolved lattice species. Based on this model, we identify potential chemical reactions that may affect, under certain conditions, lanthanide ions on monazite surface. Since these surface ions have vacant coordination sites, they may react with water molecules and media species to restore their coordination shells. Therefore, it has been suggested that surface lanthanide ions undergo hydroxylation and carbonation reactions under alkaline conditions.

X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy were used to analyse synthetic monazite-(La) samples treated in deionised water or sodium carbonate solutions. The spectroscopy results suggest that surface lanthanide ions do tend to hydroxylate under alkaline conditions. Furthermore, under the tested conditions, no significant monazite surface carbonation was observed. These results indicate that surface lanthanide ions have limited affinity for dissolved carbonate species, contrary to what is suggested by the thermodynamic model for free lanthanide ions in the bulk.

**Keywords:** Rare-earth minerals, Lanthanides, Monazite, Surface speciation, Thermodynamic, Hydroxylation

**Abbreviations:** DRIFT: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform, FTIR spectroscopy: Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, XRD: X-Ray Diffraction, Ln: lanthanides

## 1. Introduction

Carboxylates and hydroxamates are two common surfactants used as collectors in the flotation separation of rare-earth semi-soluble salts (monazite, bastnaesite, xenotime, etc.) from their gangue minerals (Ferron et al., 1991; Jordens, 2016; Krishnamurthy and Gupta, 2016). From a general perspective, the selective flotation of rare-earth semi-soluble salts using these anionic collectors is a complex issue. Therefore, extensive studies have been performed to understand their adsorption mechanisms. These collectors are reported to provide optimal flotation performance under slightly alkaline conditions, for which free lanthanide ions are expected to become hydroxylated in the bulk. Hence, although the promotion mechanism is not fully understood, it has been hypothesised that hydroxylated lanthanide species enhance flotation performance when carboxylate and hydroxamate collectors are used (Cheng et al., 1994, 1993; Espiritu et al., 2018b; Espiritu and Waters, 2018; Pradip and Fuerstenau, 1983; Yang, 2017; Zhang and Honaker, 2017a). A commonly referenced surface activation mechanism proposed by Pradip and Fuerstenau (1983) suggests that dissolved lattice lanthanide metal ions are hydrolysed to form  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$  and  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$  species that re-adsorb on monazite surface. Those adsorbed species form hydroxylated surface sites that promote the adsorption of anionic hydroxamate and carboxylate collectors. Although the positive influence of hydroxylated surface lanthanide ions on flotation performance is widely accepted, the mechanism of surface hydroxylation may be contested because of the naturally reduced solubility and kinetics of solubilization of certain rare-earth semi-soluble salts. It is more likely that surface lanthanide ions directly hydroxylate at an appropriate pH.

All assumptions regarding the active role of hydroxylated lanthanide species on the adsorption of carboxylate and hydroxamate collectors are based on the similarities between the measured pH conditions for optimal flotation performance and calculated pH conditions for the first hydroxylation of lanthanide ions in the bulk. Therefore, the proposed mechanisms of collector adsorption solely rely on the analysis of speciation diagrams, which reveal the predominant lanthanide species in the bulk as a function of pH. Thermodynamic models for bulk species predominance are frequently suggested as relevant tools for identifying potential reactions that may affect the surface ions that have vacant coordination sites. Indeed, in the case of carbonate minerals, it has been shown that ions are subjected to similar reaction mechanisms when they are coordinated with other lattice ions on mineral surfaces and when they are dissociated in the bulk (Pokrovsky et al., 2000; Van Cappellen et al., 1993). Van Cappellen et al. (1993) also established that the stability constants of these reactions are similar in both environments. However, there are three main limitations to the assessment of the mineral surface speciation using thermodynamic models of bulk species predominance:

- The use of models that include a reduced number of lanthanide species may lead to the omission of a predominant species. For example, lanthanide ions are known to have a greater affinity for carbonate groups than for hydroxyl groups (Kragten and Decnop-Weever, 1987), but lanthanide carbonate species are not implemented in typical speciation models.
- Reaction kinetics are not considered in these models, which may induce significant biases. This is especially true for sparingly soluble minerals, such as monazite.
- The ions present on mineral surfaces are coordinated with other lattice ions. Although they may present vacant coordination sites, resulting in an electron surplus or deficit, the electric charges of these surface ions are reduced, which limits the extent of certain reaction

mechanisms, such as the number of hydroxide ligands bound to a surface cation compared to the expected number when the same cation is free in the bulk.

We present a series of two papers that explore further the adsorption of carboxylate collectors on monazite surface and, among other things, the influence of the speciation of lanthanide surface sites. The first part of this series is focused on the assessment of the hydroxylation and carbonation of surface lanthanide ions. The second part will cover the adsorption of carboxylate collectors on monazite surface and, *inter alia*, the role of the mineral surface speciation in this adsorption. In this study, beyond the conventional Pourbaix and standard speciation diagrams, a model of monazite-(La) crystal in thermodynamic equilibrium with an H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system was implemented. After identifying the number of vacant coordination sites for the lanthanide ions exposed on the cleaved monazite surface, assumptions are made regarding the potential reactions that may affect those surface ions. The presence of newly formed surface lanthanide species, such as lanthanide hydroxides and carbonates, was evaluated via XPS and FTIR spectroscopy.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Synthetic monazite materials

XPS and FTIR analyses were performed on synthetic lanthanum monazite materials produced using lanthanum hydrated phosphate with a lanthanum content of 51.88 wt% supplied by Alfa Aesar and identified as rhabdophane analogue via XRD. The lanthanum phosphate powder was placed in a recrystallised alumina crucible and thermally treated in an electric muffle furnace following the procedure detailed in Geneyton et al. (2019a) (*voir chapitre 2*). The X-ray diffractogram presented in Figure 51 confirmed a total conversion of the initial product into dehydrated lanthanum orthophosphate with the monazite structure. This diffractogram was obtained at the LIEC laboratory (Nancy, France) using a Bruker D8-Advance diffractometer equipped with a cobalt anticathode (35 kV - 45 mA) as an X-ray emitting source ( $\lambda=1.78897 \text{ \AA}$ ),  $\theta$ - $2\theta$  goniometer, and LynxEye energy-dispersive one-dimensional detector. XRD analysis was performed with a  $2\theta$  angle ranging from  $3$ – $64^\circ$ , step size of  $0.034^\circ$ , and acquisition time of 3 s.

The monazite powder was then compacted into cylindrical pellets using a cylindrical press (compaction time: 1 min, compaction pressure: 1 t). The pellets were then sintered at  $1450^\circ\text{C}$  for 5 h and manually crushed with an agate mortar. After wet sieving with deionised water,  $-80+36 \mu\text{m}$  and  $-36 \mu\text{m}$  fractions were collected and oven-dried at  $40^\circ\text{C}$ . The  $-80+36 \mu\text{m}$  fraction was used for experiments involving FTIR analyses, whereas the  $-36 \mu\text{m}$  fraction was further reduced in an agate planetary ball mill (Fritsch Pulverisette) for 2 h and used for experiments involving XPS analyses.

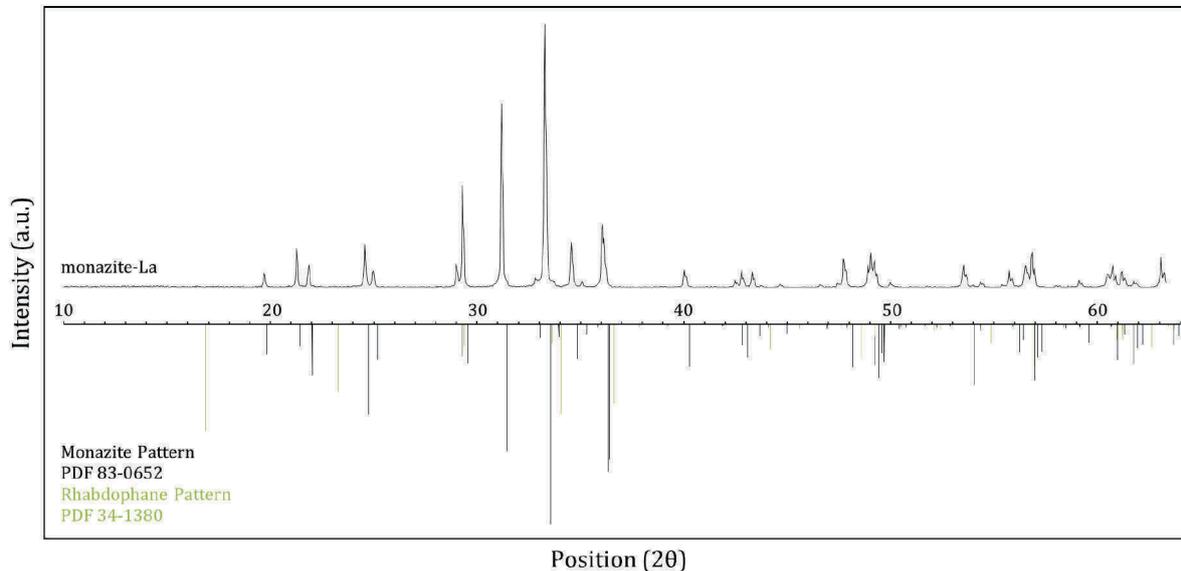


Figure 51: X-ray diffractograms of the lanthanum monazite material obtained via thermal treatment of synthesised rhabdophane material

## 2.2. XPS

The XPS spectra of the monazite samples were acquired at the LCPME laboratory (Villers-les-Nancy, France) using a Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, U.K.) X-ray photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic Al K $\alpha$  X-ray source (1486.6 eV) operating at 120 W. The spectra were collected at a normal take-off angle (90°) and the analysis area was 700  $\times$  300  $\mu\text{m}^2$ . The pressure in the analytical chamber was 10<sup>-7</sup> Pa. High-resolution scans were taken using an analyser pass energy of 20 eV in 0.1 eV steps, except for the carbon and oxygen scans, which used steps of 0.05 eV. Charge correction was carried out using the adventitious carbon peak C 1s at 284.6 eV. The calculations of the XPS elemental compositions based on the main peak areas measured from the core level spectra were performed using the Kratos Vision 2.2.11 software package.

Sample preparation involved the treatment of 100 mg of intensely pulverised monazite powder in test tubes (closed atmosphere) or beakers (open atmosphere) containing 35 mL of deionised water. Although the pH of the solution is, in both cases, adjusted before monazite addition, it is only maintained constant during treatment when performed in a beaker. The monazite suspensions were mixed for 1 h. The particles were then collected via filtration through a nylon filter (0.8  $\mu\text{m}$  pore size) and rinsed for a few seconds with deionised water, except the particles treated with sodium carbonate solution which was rinsed for 30 s to limit monazite surface contamination. The powders were then placed in a desiccator for drying prior to their introduction into the spectrometer.

## 2.3. FTIR spectroscopy

Vibrational spectroscopy was performed at the GeoRessources laboratory using the DRIFT technique. The infrared spectra were acquired (Nancy, France) using a BRUKER EQUINOX IFS 55 spectrometer equipped with broadband (5500–600  $\text{cm}^{-1}$ ) mercury cadmium telluride detector cooled at 77 K and diffuse reflectance attachment (Harrick Corporation). Each sample was scanned for approximately 90 s with a 2  $\text{cm}^{-1}$  spectral resolution. The influences of atmospheric water and carbon dioxide were subtracted from the final spectra. Sample preparation involved mixing 50 mg of monazite with 280 mg of spectroscopic grade potassium bromide powder. This mixture was placed in a cup inside the spectrometer.

Treatment involved mixing 200 mg of monazite-(La) powder in 40 mL of pH-adjusted deionised water for 1 h. The pH was continuously adjusted using USP-grade hydrochloric acid and sodium hydroxide. Following this treatment, the particles were collected, rinsed and dried in the same way as for the grains treated for the XPS analyses.

### 3. Thermodynamic equilibrium calculations

#### 3.1. Conventional models of the speciation of lanthanide in an aqueous solution

When determining the speciation of an element in an aqueous solution, Pourbaix diagrams or speciation diagrams are typically constructed. In this study, both types of diagrams were calculated for lanthanum. Given that the information expressed by these two types of diagrams is very similar, only the speciation diagram of lanthanum will be discussed in detail. To visualise the influence of the electrode potential of the solution on lanthanum speciation, the Pourbaix diagram of lanthanum may be consulted in the supporting material section (Figure 65 at page 160).

Conventionally, speciation calculations in aqueous media only consider hydroxylation reactions. In this study, a similar approach was first adopted. The speciation diagram presented in Figure 52 was constructed with the reaction constants listed in Table 6. These constants, which were determined experimentally, are significantly affected by operating conditions. In absence of standard thermodynamic constants (i.e. extrapolated to infinite dilution), it seems more reliable to perform thermodynamic calculations using apparent constants derived from the same source. Therefore, in our study, the constants for the reactions of lanthanum ions hydroxylation were collected solely from the works of Kragten et al. (1987) and were determined experimentally at room temperature in a perchlorate medium under a nitrogen atmosphere.

**Table 6: Reaction constants used in this study. Data source: (Kragten and Decnop-Weever, 1987)**

| Reactions   | Reaction constants           |
|---|------------------------------|
| $\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{La}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$  | $\beta_{1,1}^* = 10^{-8.6}$  |
| $\text{La}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{La}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$ | $\beta_{2,1}^* = 10^{-17.9}$ |
| $\text{La}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$   | $\beta_{3,1}^* = 10^{-27.3}$ |

La (IV) species were not considered in the speciation calculations because the equilibrium between trivalent and tetravalent lanthanum species is only observed under extreme oxidising conditions (see Figure 65 in the supporting material section at page 160).

The total amount of lanthanum species in solution considered to build the speciation diagram presented in Figure 52 did not exceed the maximum solubility of lanthanum hydroxide determined by Kragten and Decnop-Weever (1987). Therefore,  $\text{La}(\text{OH})_{3(s)}$ -species was not visible in the speciation diagram. Lanthanide polymeric hydrolysis species, whose existence has been hypothesised in several studies (Burkov et al., 1973; Ciavatta et al., 1989, 1988; Furia and Porto, 2008; Kragten, 1978; Kragten and Decnop-Weever, 1984; Luo, 1990), were not considered. The reason for this is that there is significant uncertainty regarding the formation constants of these species (Brown and Ekberg, 2016; Vasca et al., 2004). More importantly, the goal of these thermodynamic calculations was to identify potential reactions that may affect surface lanthanide ions. Therefore, there was limited interest in implementing hydrolytic polymerisation reactions in the thermodynamic models. Because only a few

studies have discussed the existence of  $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$  species (Baes and Mesmer, 1976; Turner et al., 1981), this highly hydroxylated species was also excluded from this study.

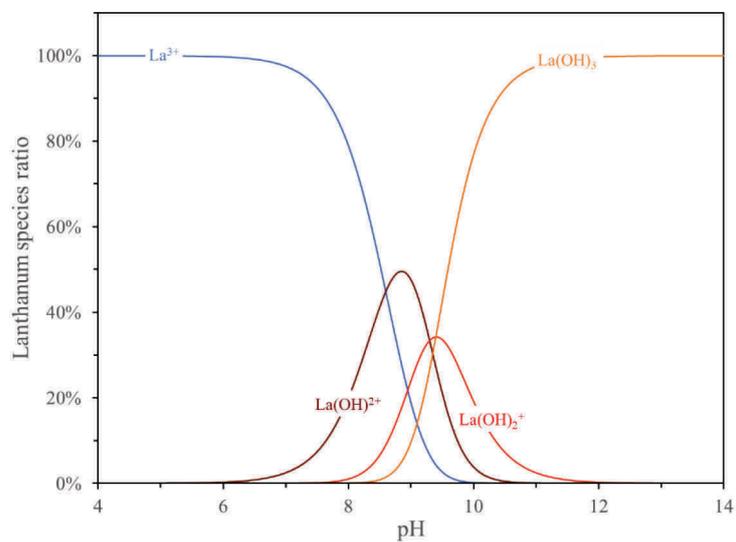


Figure 52: Speciation diagram of lanthanum species in aqueous solution. Total lanthanum concentration:  $0.1 \mu\text{M}$

### 3.2. Thermodynamic model of an H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system in equilibrium with LaPO<sub>4</sub> (s)

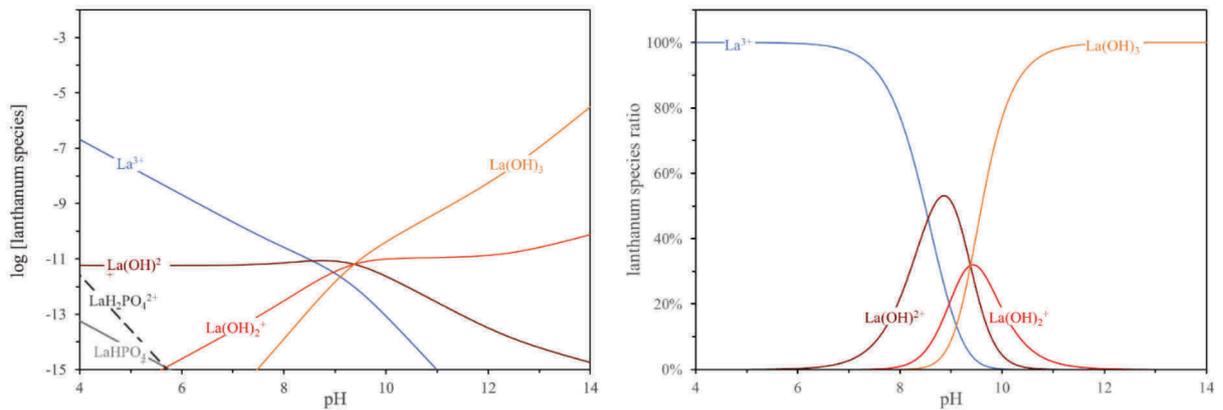
The standard speciation model detailed in Section 3.1 indicates that under certain pH conditions, free lanthanide ions will be subjected to different extents of hydroxylation in the bulk. The assumptions regarding the effects of monazite surface speciation on flotation performance were based on the interpretation of basic models that only consider the hydroxylation of lanthanide ions. Because rare-earth elements are known to have a greater affinity for carbonate groups than for hydroxyl groups (Kragten and Decnop-Weever, 1987), lanthanide carbonate species should also be added to these thermodynamic models. In this context, a thermodynamic model for the dissolution of a monazite-(La) crystal in an H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> system was developed. The reactions considered in this model are listed in Table 7. All calculations were conducted assuming that 1) the amount of solid LaPO<sub>4</sub> in the solution is sufficient to avoid a limitation of the formation of dissolved lattice species; 2) the system is open to the atmosphere, whose carbon dioxide concentration is considered to be 410 ppm (pCO<sub>2</sub>=10<sup>-3.39</sup> atm); and 3) the Henry's law constant for CO<sub>2</sub> remains stable in the studied range of 4–14 pH, although the value considered is only valid for a salinity of zero (Weiss, 1974). Therefore, in the absence of any limiting reagents, the model reflects the influence of pH on the monazite solubility and the concentration of lanthanide species in the bulk. It is important to note that, since published thermodynamic constants of lanthanide species are scarce and rarely extrapolated to infinite dilution, we used both standard and apparent thermodynamic constants in our calculations.

Equation (1) represents the evolution of the lanthanum concentration in the bulk as a function of pH conditions, pCO<sub>2</sub> and  $K_{s0}$  which is the solubility product of monazite-(La). Based on the total lanthanum concentration, the concentrations of each lanthanum species were calculated. The results are presented in Figure 53 to Figure 56 in the form of aqueous species concentration diagrams indicating the chemistry of the equilibrated bulk solution and in the form of speciation diagrams indicating the predominant lanthanum species in the bulk solution. These diagrams indicate that free lanthanide species have a strong affinity for carbonate ions. As illustrated in Figure 57, the complexation of lanthanide ions by carbonate ions significantly affects monazite-(La) solubility and the concentration of dissolved lanthanide species under alkaline conditions. It is likely that such high lanthanide carbonate species concentrations in the bulk are not possible and would induce the precipitation of lanthanide carbonate species, such as La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. As discussed previously, in the case of hydrolytic polymerisation reactions, for the purposes of this study, there was no interest in implementing polynuclear species, such as lanthanum carbonates, in the thermodynamic model. In the case of lanthanum hydroxide species, their calculated concentrations in the bulk did not exceed the maximum lanthanum solubilities determined by Kragten and Decnop-Weever (1987). Therefore, the La(OH)<sub>3</sub> (s) species was not included in these diagrams.

$$[La^{3+}] = \sqrt{K_{s0} \times \frac{1 + 10^{12.4}[H^+] + 10^{19.5}[H^+]^2 + 10^{21.7}[H^+]^3}{1 + \left(\frac{10^{-8.6}}{[H^+]} + \frac{10^{-17.9}}{[H^+]^2} + \frac{10^{-27.3}}{[H^+]^3}\right) + \left(10^{-5.5} \times \frac{pCO_2}{[H^+]} + 10^{-11.4} \times \frac{pCO_2}{[H^+]^2} + 10^{-25.0} \times \frac{pCO_2^2}{[H^+]^4}\right)}} \quad (\text{eq. 1})$$

**Table 7: Equations for calculating the bulk chemistry at thermodynamic equilibrium**

| Equation   | $\log(K)$ | Reference                         |
|--|-----------|-----------------------------------|
| $LaPO_4(s) = La^{3+}(aq) + PO_4^{3-}(aq)$            | -25.7     | (Cetiner et al., 2005)            |
| $PO_4^{3-}(aq) + H^+ = HPO_4^{2-}(aq)$               | 12.35     | (Lide, 2005)                      |
| $HPO_4^{2-}(aq) + H^+ = H_2PO_4^-(aq)$               | 7.198     | (Lide, 2005)                      |
| $H_2PO_4^-(aq) + H^+ = H_3PO_4(aq)$                  | 2.148     | (Lide, 2005)                      |
| $CO_2(g) + H_2O = H_2CO_3(aq)$                       | -1.469    | (Weiss, 1974)                     |
| $H_2CO_3(aq) = HCO_3^-(aq) + H^+$                    | -6.351    | (Millero et al., 2006)            |
| $HCO_3^-(aq) = CO_3^{2-}(aq) + H^+$                  | -10.330   | (Millero et al., 2006)            |
| $La^{3+}(aq) + H_2O = La(OH)^{2+}(aq) + H^+$         | -8.55     | (Kragten and Decnop-Weever, 1987) |
| $La(OH)^{2+}(aq) + H_2O = La(OH)_2^+(aq) + H^+$      | -9.38     | (Kragten and Decnop-Weever, 1987) |
| $La(OH)_2^+(aq) + H_2O = La(OH)_3(aq) + H^+$         | -9.38     | (Kragten and Decnop-Weever, 1987) |
| $La^{3+}(aq) + HPO_4^{2-}(aq) = LaHPO_4^+(aq)$       | 4.107     | (Liu and Byrne, 1997)             |
| $La^{3+}(aq) + H_2PO_4^-(aq) = LaH_2PO_4^{2+}(aq)$   | 1.787     | (Liu and Byrne, 1997)             |
| $La^{3+}(aq) + HCO_3^-(aq) = LaHCO_3^{2+}(aq) + H^+$ | 2.34      | (Luo and Byrne, 2004)             |
| $La^{3+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) = LaCO_3^+(aq)$         | 6.73      | (Luo and Byrne, 2004)             |
| $La^{3+}(aq) + 2CO_3^{2-}(aq) = La(CO_3)_2^-(aq)$    | 11.30     | (Luo and Byrne, 2004)             |


 Figure 53: Lanthanum species concentrations (left) and related speciation diagram (right) in the case of an equilibrated monazite-(La)/H<sub>2</sub>O system

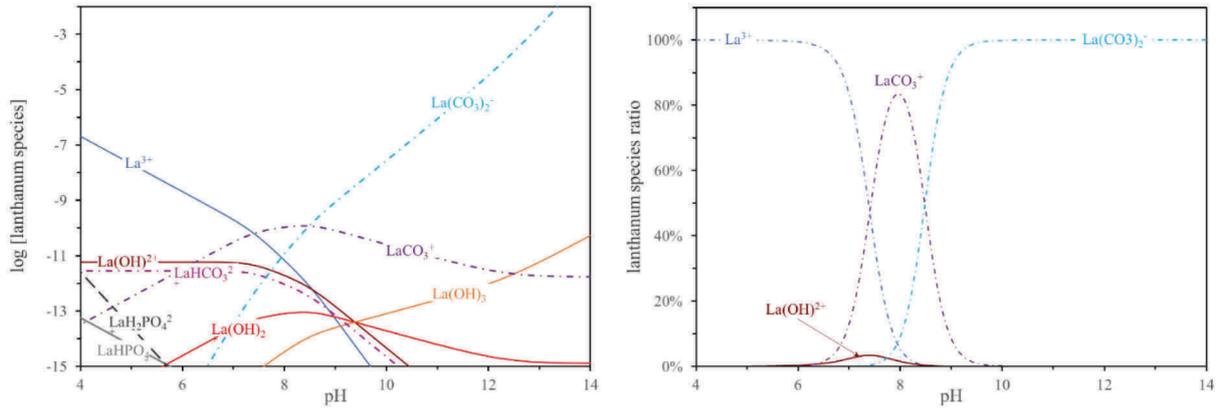


Figure 54: Lanthanum species concentrations (left) and related speciation diagram (right) in the case of an equilibrated monazite-(La)/H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system (open atmosphere)

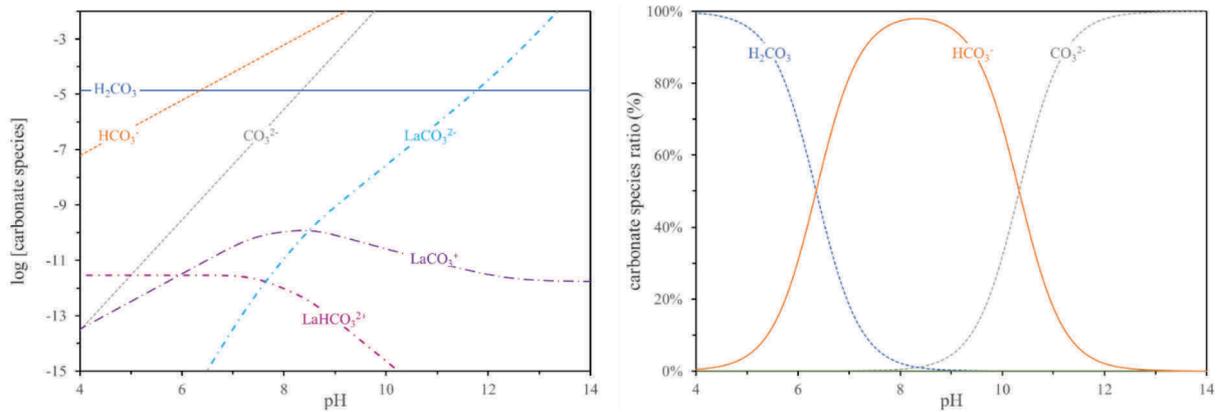


Figure 55: Carbonate species concentrations (left) and related speciation diagram (right) in the case of an equilibrated monazite-(La)/H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system (open atmosphere)

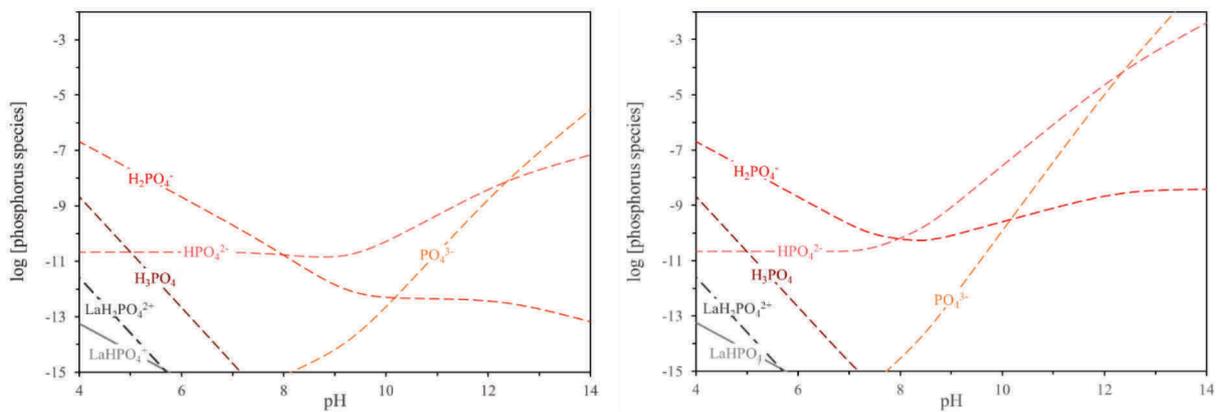


Figure 56: Phosphate species concentrations in the case of an equilibrated monazite-(La)/H<sub>2</sub>O system (left) and monazite-(La)/H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system (open atmosphere) (right)

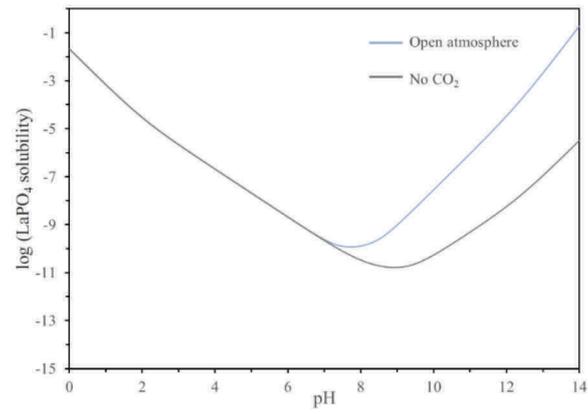


Figure 57:  $LaPO_4$  solubility as a function of pH

## 4. Results and discussion

The crystal structure of monazite consists of an alternation of phosphate tetrahedrons and lanthanide enneaoxide polyhedrons. Monazite crystal cleavage occurs along the (100) plane. Considering the chemical stability of the phosphate tetrahedrons, it is likely that breakage of the crystal lattice will affect the lanthanide oxide polyhedrons. A monazite slab with an exposed (100) facet was generated using the VESTA program (Momma and Izumi, 2011). This model is presented in Figure 58. To make the model easier to read, the atomic radii were decreased by 50%. As shown in the 3D model, the lanthanide oxide polyhedrons exposed on the mineral surface are missing one or two of their nine oxygen sites. Due to this under-coordination, the lanthanide ions may form chemical bonds with water molecules, media species, and dissolved species to restore their nine-fold coordination shells. In the case of carbonate minerals, studies have shown that under-coordinated ions on such mineral surfaces may be subjected to reaction mechanisms similar to those affecting dissociated ions in the bulk (Pokrovsky et al., 2000; Van Cappellen et al., 1993). In accordance with the previous thermodynamic calculations, it may be hypothesised that under appropriate pH conditions, surface lanthanide ions presenting vacant coordination sites will react with hydroxide or dissolved carbonate species to form hydroxylated or carbonated surface sites.

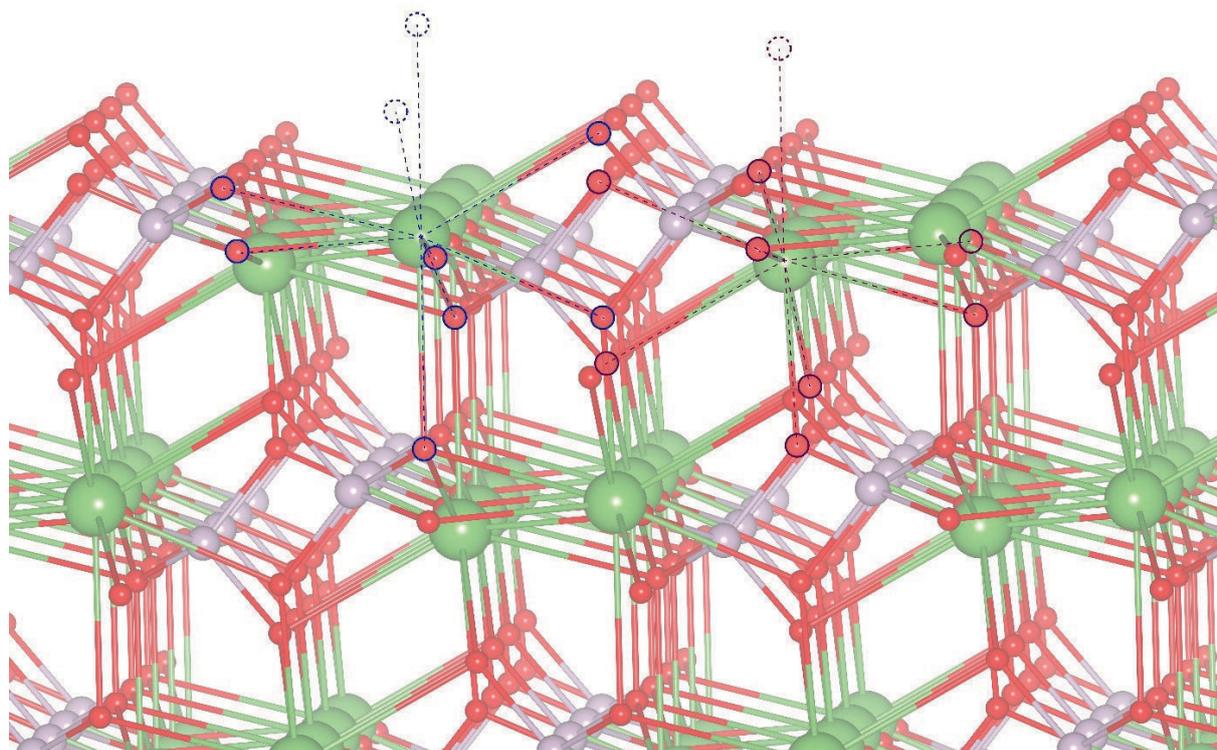


Figure 58: Ball-and-stick model of a monazite-(La) (100) facet with exposed truncated lanthanide enneaoxide polyhedrons (La: green, O: red, P: purple)

FTIR and XPS analyses were performed to assess the hydroxylation and carbonation of the under-coordinated surface lanthanide ions. As described in Section 2.1, it is important to note that the FTIR and XPS analyses were performed using different granular size fractions.

In order to determine the influence of pH on monazite surface speciation, a first series of FTIR analyses was performed on monazite-(La) samples treated for 1 h under various pH conditions. The

entire FTIR spectrum of the reference material is visible in Figure 59 and is compared to the FTIR spectrum of the treated monazite in Figure 60. The assignments of the different vibrational bands observed in the FTIR spectra are listed in Table 8.

**Table 8: Assignments of the different vibrational bands visible on the FTIR spectra of monazite-(La) presented in this study**

| Wavenumber            | Vibration assignment              | Source   |
|-----------------------|-----------------------------------|--|
| 625 $\text{cm}^{-1}$  | (P-O) <sub>asym.</sub> bending    | (Macalik et al., 2011)   |
| 955 $\text{cm}^{-1}$  | (P-O) <sub>sym.</sub> stretching  | (Macalik et al., 2011)   |
| 996 $\text{cm}^{-1}$  | (P-O) <sub>asym.</sub> stretching | (Macalik et al., 2011)   |
| 1034 $\text{cm}^{-1}$ | (P-O) <sub>asym.</sub> stretching | (Macalik et al., 2011)   |
| 1070 $\text{cm}^{-1}$ | (P-O) <sub>asym.</sub> stretching | (Macalik et al., 2011)   |
| 1092 $\text{cm}^{-1}$ | (P-O) <sub>asym.</sub> stretching | (Macalik et al., 2011)   |
| 1382 $\text{cm}^{-1}$ | Carbonate asym. stretching        | (Gangwar et al., 2014; Jeevanandam et al., 2001; Manoilova et al., 2004) |
| 1458 $\text{cm}^{-1}$ | Carbonate asym. stretching        | (Gangwar et al., 2014; Ren et al., 2014; Vallina et al., 2015)           |
| 1508 $\text{cm}^{-1}$ | Carbonate asym. stretching        | (Silva et al., 2006) (Gangwar et al., 2014)                              |
| 1655 $\text{cm}^{-1}$ | (O-H) bending                     | (Han et al., 2014; Khosrow-pour et al., 2013)                            |

Absorbance band characteristics of the phosphate groups in the lanthanide phosphates (Ma et al., 2008; Macalik et al., 2011; Qian et al., 2012) were observed at 625  $\text{cm}^{-1}$ , 955  $\text{cm}^{-1}$ , 996  $\text{cm}^{-1}$ , 1034  $\text{cm}^{-1}$ , 1070  $\text{cm}^{-1}$ , and 1092  $\text{cm}^{-1}$ . The first and second harmonics of the fundamental bands of the symmetrical stretching vibrations of the phosphate groups were also observed and are visible in Figure 59. These harmonic bands, which are not reported in the literature, were likely detected because of the higher sensitivity to low-intensity absorbance bands of the DRIFT vibrational spectroscopy technique.

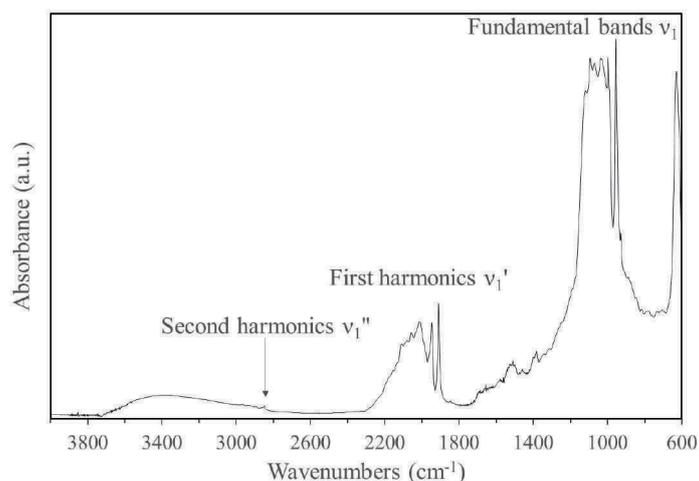


Figure 59: FTIR spectrum of the synthetic monazite-(La) reference sample

The FTIR spectrum of synthetic  $\text{La}(\text{OH})_3$  showed a sharp band at  $3609\text{ cm}^{-1}$  corresponding to a hydroxyl group linked to  $\text{La}^{3+}$  ions (Gangwar et al., 2014; Xin et al., 2014; Yousaf et al., 2018). None of the monazite-(La) spectra presented in Figure 60 show such an absorbance peak. However, considering that hydroxylation is a mechanism only affecting surface lanthanide ions exposed to the solution, only minor peaks were expected. Therefore, it is difficult to detect this peak because of the stretching vibrations of the hydroxyl groups of molecular water, which generates a large absorbance anomaly at approximately  $3400\text{ cm}^{-1}$  (Han et al., 2014; Jeevanandam et al., 2001; Yousaf et al., 2018). The minor absorbance peak at approximately  $1655\text{ cm}^{-1}$  has already been reported in the literature in the cases of several rare-earth materials and is attributed to the bending vibrations of the hydroxyl groups of molecular water (Han et al., 2014; Khosrow-pour et al., 2013). In comparison with the reference sample, the intensity of the absorbance band at  $1655\text{ cm}^{-1}$  is increased after treating the monazite under various pH conditions. The absence of influence of the treatment pH conditions on the intensity of this absorbance band possibly betrays the presence of remaining water or adsorbed molecular water. Therefore, there is no absorbance band that can be attributed to a mineral surface hydroxylation or, more importantly, that can be used to study the influence of treatment pH conditions on the extent of the surface hydroxylation.

Different absorbance bands in the region of  $1380\text{--}1508\text{ cm}^{-1}$  were attributed to the asymmetric stretching of carbonate groups, confirming that the monazite surface may carbonate. However, the intensity of these absorbance bands is not significantly affected by pH conditions during treatment. There are two possible interpretations of this phenomenon. First, under the experimental conditions, the kinetics of carbonation of the monazite-(La) surface may have been too weak to observe a change in the FTIR spectra. Second, the surface carbonation may have already reached its maximum extent during sample preparation (manual crushing and wet sieving). A second series of experiments was performed with monazite-(La) treated for 1 h in a solution containing 10 wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to promote further carbonation of the mineral surface. The FTIR spectra of the treated monazite are compared to that of the reference material in Figure 61. It is important to note that the amount of dissolved carbonate species in the solution at pH 8.9 was lower than at pH 11 based on the significant  $\text{CO}_2$  degassing that occurs during pH adjustment. A slight increase in the intensity of the band at  $1508\text{ cm}^{-1}$  was observed when treating monazite-(La) grains with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at pH 11, although it is not sufficiently significant to conclude that the monazite surface may undergo further carbonation under alkaline pH conditions. Therefore, after 1 h of treatment, it is difficult to reach solid conclusions regarding the ability of surface lanthanide ions to interact with carbonate groups and the effect of pH conditions on mineral surface carbonation.

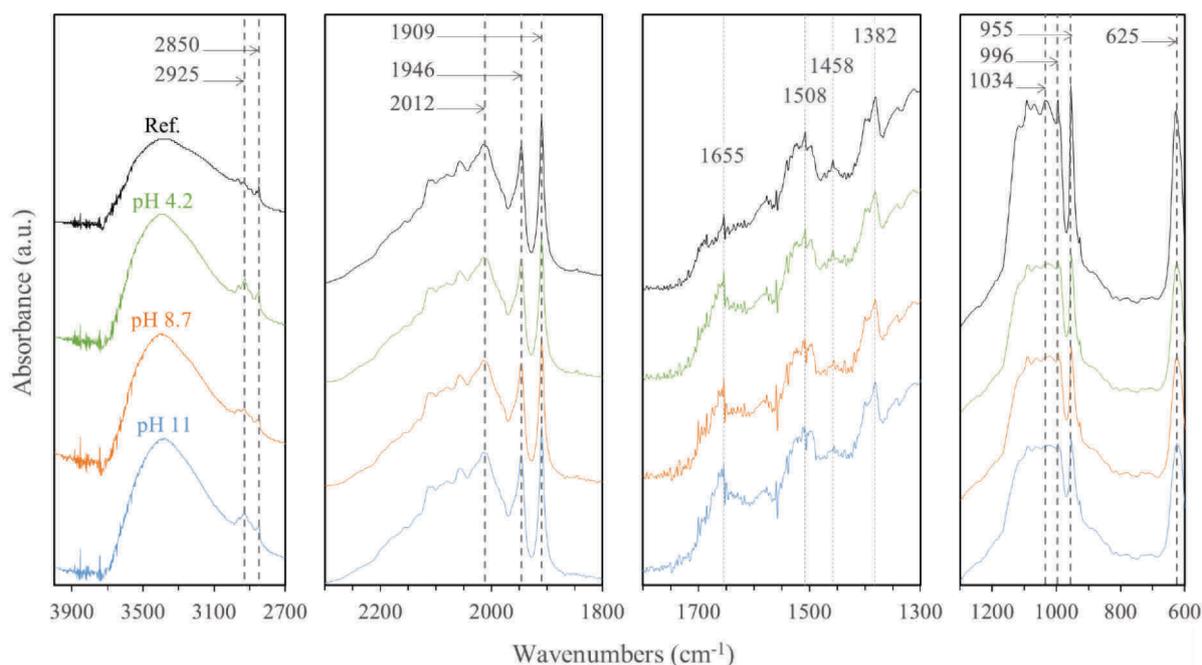


Figure 60: FTIR spectra of synthetic monazite-(La) treated with deionised water under different pH conditions

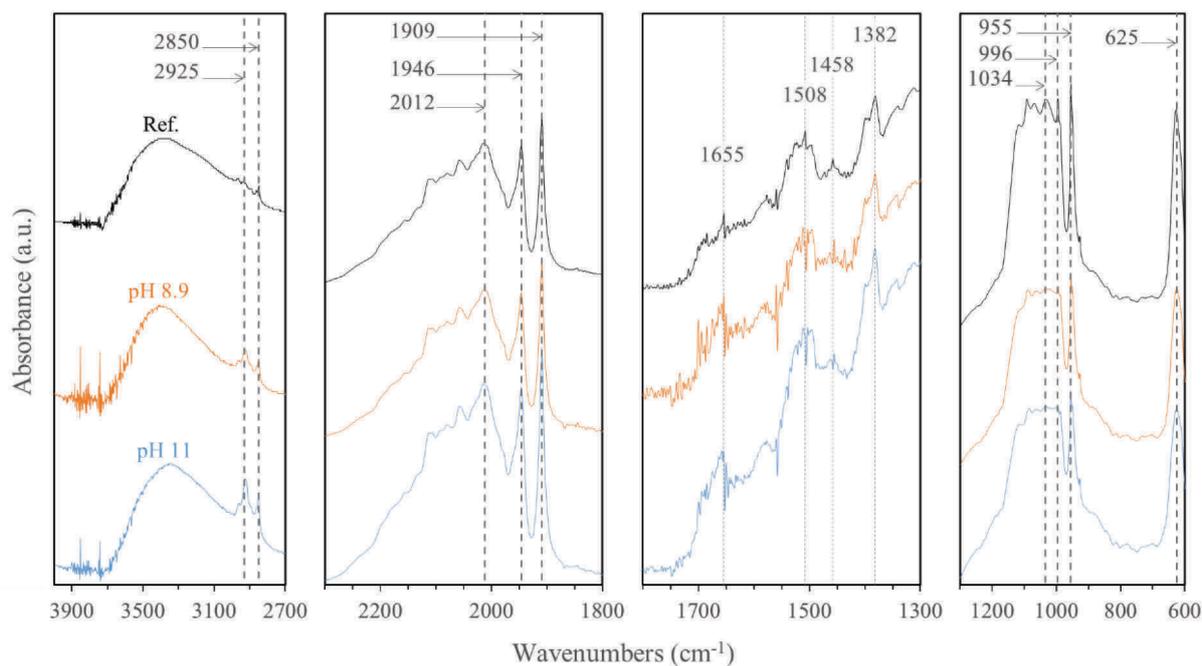


Figure 61: FTIR spectra of synthetic monazite-(La) treated with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution under different pH conditions

Due to the difficulty in evaluating the hydroxylation of the monazite surface on the basis of FTIR spectra, a series of XPS analyses were performed on monazite-(La) treated under various pH conditions. The treatment of the monazite powder was performed in a closed atmosphere using test tubes. The deionised water was initially equilibrated with the air and the pH was adjusted to the

desired value. The monazite powder was then added and the suspensions were mixed for 1 h in a laboratory shaker. The high-resolution XPS La 3d and O 1s core level spectra presented in Figure 62 were normalised in intensity to assess eventual binding energy shifting. It is important to note that the pH mentioned in this figure is the equilibrium pH which was measured at the end of the monazite treatment. No significant differences can be observed between the spectra of the reference sample and those of the treated monazite powders. Thus, the sole observation of the La 3d and O 1s core level spectra cannot provide a comprehensive assessment of the monazite surface hydroxylation.

In the high-resolution XPS La 3d core level spectra of several lanthanum materials, the binding energy separation between the main and satellite peaks (spin-orbit splitting) significantly differs (Siegmann et al., 1978). However, the observed magnitude of the spin-orbit splitting ( $\Delta E = 3.6$  eV) of the reference  $\text{LaPO}_4$  sample is very close to that reported for  $\text{La}(\text{OH})_3$  component (Sunding et al., 2011; Yousaf et al., 2018). Therefore, in the case of monazite, it is uncertain that the spin-orbit splitting of the La 3d spectra can assist in the assessment of the hydroxylation of surface lanthanum ions. Furthermore, the binding energy of the oxygen from surface lanthanide hydroxides (frequently assigned at 531.2 eV (Bondarenka, 2006; Uhart et al., 2016) or 531.9 eV (Cho et al., 2009)) and that of the oxygen from the lattice phosphate group in a  $\text{LaPO}_4$  structure (assigned at 531.6 eV (Ivanova et al., 1996)) are indistinguishable. Therefore, the decomposition of the high-resolution XPS O 1s core level spectra can also not be used to assess monazite surface hydroxylation.

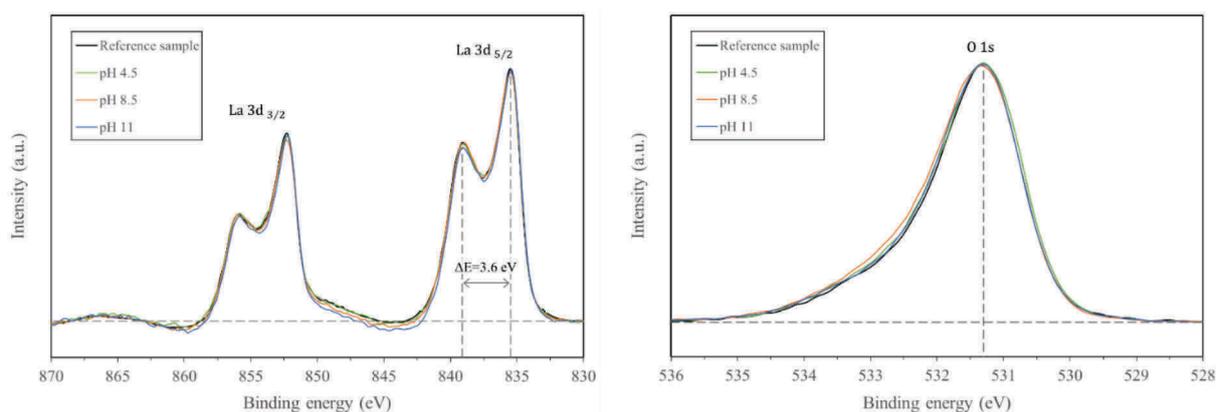


Figure 62: High-resolution XPS La 3d (left) and O 1s (right) core level spectra of monazite-(La) treated under various pH conditions. Note that the spectra were normalised in intensity

In contrast to the FTIR analyses, the XPS analyses were carried out under an ultra-high vacuum, comparatively limiting the amounts of remaining or adsorbed molecular water. Therefore, the oxygen-to-lanthanum surface atomic ratio should be used to assess the hydroxylation of surface lanthanide ions. The phosphorus-to-lanthanum and oxygen-to-lanthanum surface atomic ratios are listed in Table 9. We found that when increasing the pH level, while the phosphorus-to-lanthanum atomic ratio remained equal to the standard ratio of 1:1, the oxygen-to-lanthanum atomic ratio seems to increase. However, the slight mineral surface carbonation and the presence of carbonaceous components (adventitious carbon) on the mineral surface induced a relative oxygen overdose. In order to calculate an oxygen-to-lanthanum atomic ratio which does not include the contributions of adventitious carbon and adsorbed carbonate groups to the total oxygen content, the amount of C-O and  $\text{CO}_3^{2-}$  on the mineral surface were back-calculated by decomposition of the high-resolution XPS C 1s core level spectra presented in Figure 63 into three components, namely C-(C,H), C-O, and  $\text{CO}_3^{2-}$ . After subtracting these contributions, the corrected oxygen-to-lanthanum ratio was affected

only by the detection of oxygen from hydroxide or phosphate groups. The corrected atomic ratio was found equal to 4.0 for the reference sample, which is consistent with the lanthanum phosphate composition. Although an acidic treatment does not affect this ratio, an alkaline treatment seems to increase it, which mirrors the effect of pH on the hydroxylation of free lanthanide ions in the bulk, which was discussed in Section 0.

The commonly referenced mechanism for the monazite surface activation by hydroxylated lanthanide ions involves the dissociation of crystal lattice species, hydrolysis of dissolved lanthanide species under certain pH conditions, and specific re-adsorption of lanthanide hydroxides on the mineral surface (Pradip and Fuerstenau, 1983). The series of XPS analyses on monazite-(La) samples treated at different pH levels indicates a lanthanum-to-phosphorus atomic ratio close to one. This represents a strong argument against the mechanism of rare-earth semi-soluble salt surface hydroxylation. It is more likely that the hydroxylation of the monazite surface occurs via direct hydrolysis of under-coordinated surface lanthanide ions.

**Table 9: Effects of pH conditions on the XPS-derived atomic ratios of monazite-(La) samples treated under various pH conditions**

| Atomic ratio                  | pH conditions |     |     |     |
|-------------------------------|---------------|-----|-----|-----|
|                               | Reference     | 4.5 | 8.5 | 11  |
| phosphorus-to-lanthanum       | 1.0           | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| oxygen-to-lanthanum           | 4.3           | 4.4 | 4.8 | 4.9 |
| corrected oxygen-to-lanthanum | 4.0           | 3.9 | 4.4 | 4.6 |

The series of XPS analyses also provides information regarding mineral surface carbonation. Indeed, the presence of carbonate species on the mineral surface should result in a photoelectron emission whose binding energy is approximately 288.2 eV in the case of lanthanum materials (Chen et al., 2014; Milt et al., 1996). This photoelectron emission can be distinguished from the photoelectron emissions assigned to the C-(C, H) bonds and C-O bond of adventitious carbon at approximately 284.6 eV and 286 eV respectively (Beamson and Briggs, 1992) in the adventitious carbon. The intensity normalised high-resolution XPS C 1s core level spectra of the reference monazite sample and treated samples are represented in Figure 63. An insignificant photoelectron emission corresponding to carbonate species can be observed for each sample. The identical C 1s spectra of all treated materials and the reference material confirm the absence of mineral surface carbonation during treatment.

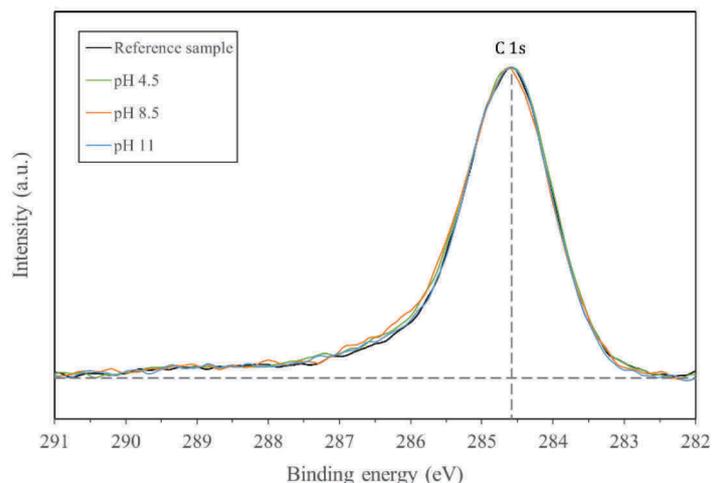


Figure 63: High-resolution XPS C 1s core level spectra of monazite-(La) treated under various pH conditions. Note that the spectra were normalised in intensity

To determine if a treatment in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  results in further surface carbonation, samples of the same monazite-(La) powder were mixed for 1 h in open beakers containing 35 mL of sodium carbonate solutions (1 and 10 wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). During this treatment, the pH of the suspensions remains stable and equal to 11.5–11.7. A thorough rinsing with deionised water was performed to avoid any precipitation of remaining sodium carbonate and solely detect the carbonate species adsorbed on the mineral surface. The XPS C 1s and Na 1s core level spectra of treated samples and reference sample (initial material) are presented in Figure 64. No significant increase in the amount of carbonate species on the mineral surface can be observed after treatment with sodium carbonate. Therefore, it can be concluded that either no carbonation of the mineral occurred or the interaction of surface lanthanide ions with dissolved carbonate species is too weak to avoid a carbonate species desorption during thorough rinsing with deionised water.

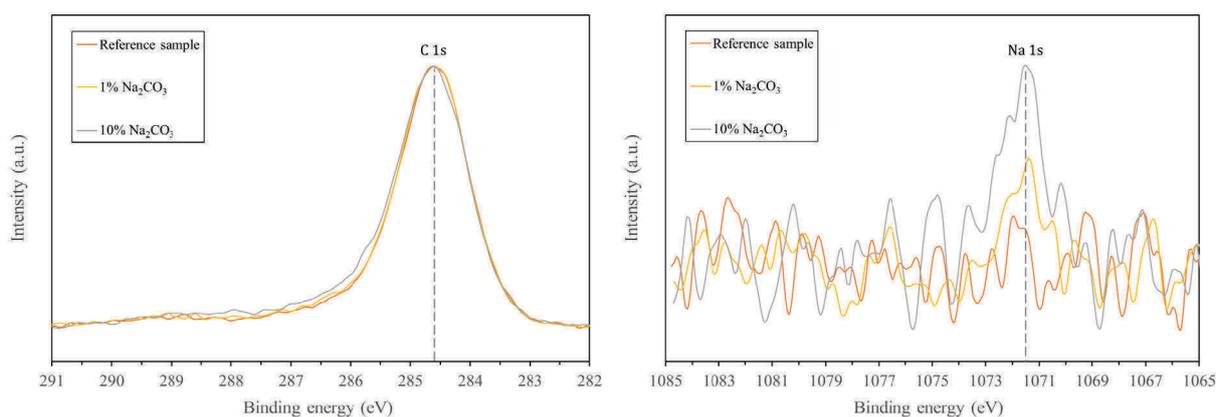


Figure 64: High-resolution XPS C 1s (left) and Na 1s (right) core level spectra of monazite-(La) treated with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions. Note that only the C 1s core level spectra were normalised in intensity

The FTIR analyses suggest that the slight carbonation observed on the surface of the monazite samples appeared before they were treated. Even a treatment in sodium carbonate solutions did not result in a significant increase in the intensity of the FTIR absorbance bands assigned to the carbonate stretching or a significant increase in the carbonate species X-ray photoelectron emissions measured via XPS. Although the monazite surface does not seem to have strong interaction with the carbonate

species, hydroxylation of the mineral surface apparently occurs under alkaline conditions. This higher affinity of surface lanthanum ions for hydroxyl groups than for carbonate groups are inconsistent with the thermodynamic calculations regarding free lanthanum ions in the bulk. However, as illustrated in Figure 58, the truncated lanthanum oxide polyhedrons exposed on the cleaved mineral surface are only missing one or two of their nine coordination sites, which may result in one-third or two-thirds of an elementary positive charge. It is likely that surface lanthanum ions and free lanthanum ions have significant differences in reactivity, and thus their affinity for hydroxide and carbonate groups are not comparable.

## 5. Conclusions

This study focused on the assessment of the speciation of lanthanide ions on monazite surface. In this context, a model of mineral/aqueous solution thermodynamic equilibrium was proposed. The main innovation of this model is the consideration of the carbonation of lanthanide ions in the bulk. From a thermodynamic perspective, this model highlights the fact that, under alkaline conditions, free lanthanide ions will carbonate and, to a lesser extent, hydroxylate. In a system equilibrated with the air, the complexation of lanthanide ions by carbonate groups is thermodynamically favoured over the complexation by hydroxyl groups. It was shown that the surface lanthanide ions present on the (100) main cleavage plane are under-coordinated and present one or two vacant sites. Therefore, under appropriate conditions, it is suspected that they undergo carbonation and hydroxylation reactions to restore their nine-fold coordination shells.

The XPS-determined atomic ratios seem to suggest that surface lanthanide ions do hydroxylate under alkaline conditions. However, considering that the truncated lanthanide oxide polyhedrons exposed on the mineral surface were only missing one or two of their nine coordination sites, surface lanthanide ions will probably not undergo the same extent of hydroxylation as free lanthanide ions in the bulk. Under the test conditions, surface lanthanide ions were also reported to interact more with hydroxyl ions than with dissolved carbonate species. These results are inconsistent with the thermodynamic data suggesting that the reactivity of free and surface lanthanide ions with carbonate species are not comparable.

Finally, our assessment of the speciation of surface lanthanide ions offers an excellent basis for the study of the mechanisms of adsorption of carboxylate collectors onto monazite surface. This subject will be discussed in the second part of this series.

## 6. Supporting material

The following supporting material discusses the construction of the Pourbaix diagram of lanthanum. This diagram, which is presented in Figure 65, provides an alternative view of the conditions for which solution certain lanthanum species are predominant.

In aqueous media, lanthanide elements are known to be subjected to chemical reactions in which proton transfer and/or electron transfer occurs. Therefore, the corresponding Pourbaix diagrams are composed of three types of lines:

1) Horizontal lines when species transitions only involve electron(s) transfer. The Nernst equation was used to calculate the reduction potential at which the concentrations of two species are equal:

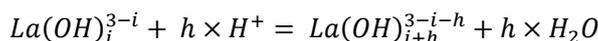
$$E = E^0_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \leftrightarrow E_{eq} = E^0_{ox/red},$$

where  $E$  and  $E^0$  are the electrochemical potential (V) and standard reduction potential (V), respectively,  $R$  is the perfect gas constant,  $T$  is the temperature in K,  $F$  is the Faraday constant (96485J/V.mol),  $a_{red}$  is the activity of the reductant,  $a_{ox}$  is the activity of the oxidant,  $n$  is the stoichiometric quantity of electrons transferred, and  $K$  is the reaction constant. The standard reduction potential  $E^0$  was calculated from the following equation, where  $\Delta G_r^0$  is the Gibbs standard free energy of reaction:

$$E^0 = \frac{\Delta G_r^0}{-nF}$$

The Gibbs standard free energy of formation of  $La^{3+}$  species is presented in Table 10. The other Gibbs standard free energies of formation of the La (III) species used in this study were calculated from the reaction constants listed in Table 11 using the Gibbs standard free energies of formation of  $La^{3+}$  and the van't Hoff equation:  $\Delta G_r^0 = -RT \ln(K)$ .

2) Vertical lines when reactions only involve proton(s) transfer. These reactions can be written as follows:



The pH at which the concentrations of two species are equal may be calculated by using the following equation and reaction constants listed in Table 11:

$$pH_{equilibrium} = \log(K) \times \frac{1}{h},$$

where  $h$  is the stoichiometric quantity of protons transferred.

3) Diagonal lines when both electron and proton transfer are involved. A developed form of the Nernst equation was used to calculate the conditions (reduction potential and pH) under which the concentrations of two species are equal:

$$E = E^0 - \frac{hRT \ln(10)}{nF} \text{pH} + \frac{RT \ln(10)}{nF} \log \left( \frac{[A]}{[B]} \right) \leftrightarrow E_{eq} = E^0 - \frac{0.0591h}{n} \text{pH}_{eq}$$

In the same manner as that for horizontal lines, the Gibbs standard free energies of formation listed in Table 10 or back-calculated from the reaction constants listed in Table 11 were used to calculate the standard reduction potential  $E^0$ .

**Table 10: Gibbs standard free energies of formation used to construct the Pourbaix diagrams**

| Species          | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | Reference       |
|------------------|---|-----------------|
| H <sub>2</sub> O | -237.1  | (Lide, 2005)    |
| OH <sup>-</sup>  | -157.2  | (Lide, 2005)    |
| La <sup>3+</sup> | -697.1  | (Outotec, 2018) |

**Table 11: Back-calculated hydroxylation reaction constants used to construct the Pourbaix diagrams**

| Reactions   | Log (K) | References                        |
|---|---------|-----------------------------------|
| La <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O = La(OH) <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>                 | -8.6    | (Kragten and Decnop-Weever, 1987) |
| La(OH) <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O = La(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> | -9.3    | (Kragten and Decnop-Weever, 1987) |
| La(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O = La(OH) <sub>3</sub> + H <sup>+</sup>  | -9.4    | (Kragten and Decnop-Weever, 1987) |

\* Back-calculated

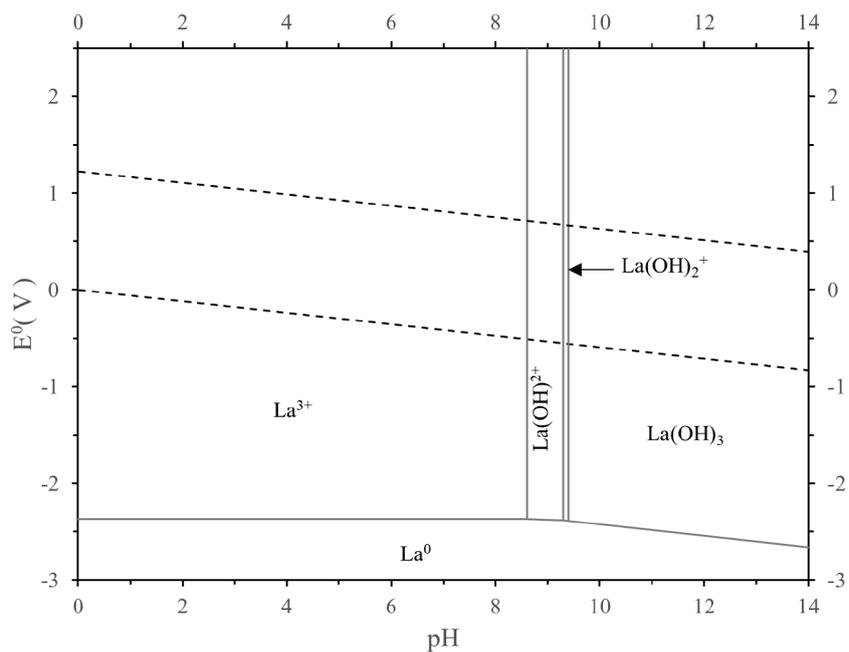


Figure 65: Pourbaix diagram of lanthanum in aqueous media



# CHAPITRE 6: AVANCÉES SUR LES MÉCANISMES D'ADSORPTION DES COLLECTEURS DE TYPE CARBOXYLATE SUR LA SURFACE DE LA MONAZITE – PARTIE 2

## Rôle actif des cations ponts et de l'hydroxylation de la surface

L'amélioration notable de la flottabilité de la monazite par l'adsorption des carboxylates sur des ions lanthane adsorbés sur la surface de la monazite, plutôt que directement sur les ions lanthanides de la surface, soulève la question du rôle des cations ponts dans l'adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite.

Les connaissances actuelles concernant le mécanisme d'adsorption des collecteurs de type carboxylate sont relativement limitées. Bien que de nombreuses études suggèrent l'existence d'un effet promoteur de l'hydroxylation de la surface de la monazite sur l'adsorption de ces collecteurs, il n'existe à l'heure actuelle aucune explication sur la nature exacte de ce phénomène.

Nous avons souhaité au cours de cette étude, étudier le rôle des cations ponts et de l'hydroxylation de la surface de la monazite dans l'adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite. Cette étude n'aura pu être menée à son terme, mais dans une optique de poursuite de ces travaux par un tiers, membre de l'équipe au sein de laquelle j'ai réalisé mes travaux de thèse, certaines hypothèses de travail sont décrites dans ce chapitre.

## 1. Introduction

### 1.1. Effet de l'hydroxylation des cations de surface sur l'adsorption du collecteur

Dans l'étude décrite au chapitre précédent, nous avons mis en évidence l'hydroxylation de la surface de la monazite. De nombreuses études soulignent le rôle primordial de l'hydroxylation de la surface des sels de terres rares semi-solubles dans l'adsorption des collecteurs de type carboxylate ou hydroxamate. Ces conclusions sont fondées sur le fait que les performances de flottation de ces minéraux en présence de ces deux collecteurs sont optimales dans des conditions légèrement alcalines ce qui correspond également aux conditions de prédominance thermodynamique des espèces  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$  en solution. Une des premières études à mettre en évidence cette corrélation est celle de Pradip et Fuerstenau (1983) dans laquelle a été émise l'hypothèse que les ions  $\text{Ln}^{3+}$  en solution, issus de la solubilisation du minéral, s'hydrolysent pour former des ions  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$  qui se réadsorbent à la surface du minéral formant des sites cationiques de surface qui promeut l'adsorption de l'octyl-hydroxamate. Bien que le mécanisme d'hydroxylation est contestable, l'hydroxylation des ions lanthanides de surface est depuis fréquemment évoquée comme un mécanisme améliorant l'adsorption des collecteurs de type carboxylate et hydroxamate sur la surface de la bastnaésite, de la monazite et du xénotime (Cheng et al., 1994, 1993; Espiritu et al., 2018b; Yang, 2017). Comme nous l'évoquons dans le chapitre précédent, il est beaucoup plus crédible que l'hydroxylation de la surface de la monazite se produise par réaction directe entre les ions hydroxydes et les ions lanthanides de surface qui sont sous-coordonnés et donc prompts à réagir avec certaines espèces pour restaurer leurs coordinations manquantes. La Figure 66 créée avec le logiciel VESTA (Momma and Izumi, 2011), illustre les sous-coordinations des atomes d'oxygène et de cérium sur la surface de clivage (100) d'une monazite-(Ce).

Bien que l'effet promoteur de l'hydroxylation de la surface de la monazite sur l'adsorption des collecteurs de type carboxylate et hydroxamate soit communément admis, le mécanisme à l'origine de cette promotion est encore flou. Les ions lanthanides qui sont sous-coordonnés sur la surface de la monazite sont largement considérés comme les sites actifs pour l'adsorption de ces collecteurs anioniques (Espiritu et al., 2019; Luo and Chen, 1984; Zhakarov et al., 1967; Zhang et al., 2017). Paradoxalement, l'hydroxylation de ces sites d'adsorption implique une compétition entre les groupements hydroxydes et les collecteurs anioniques pour l'adsorption.

L'existence d'une influence de l'hydroxylation de la surface des minéraux est plus largement suggérée pour de nombreux oxydes et sels semi-solubles. Par exemple, l'hydroxylation des cations de la surface est suggérée comme mécanisme favorisant l'adsorption de carboxylate sur la surface de la fluorite, du chrysocolle, de la sillimanite et du quartz (Jiang et al., 2017; Kumar et al., 2002; Marshall and Rochester, 1975; Schrödle et al., 2007). De même, l'hydroxylation des cations de surface est signalée comme activatrice de l'adsorption d'hydroxamate sur la barytine, la bastnaésite, la calcite, la chrysocolle, et l'oxyde de manganèse (Fuerstenau and Pradip, 1984; Natarajan and Fuerstenau, 1983; Palmer et al., 1975).

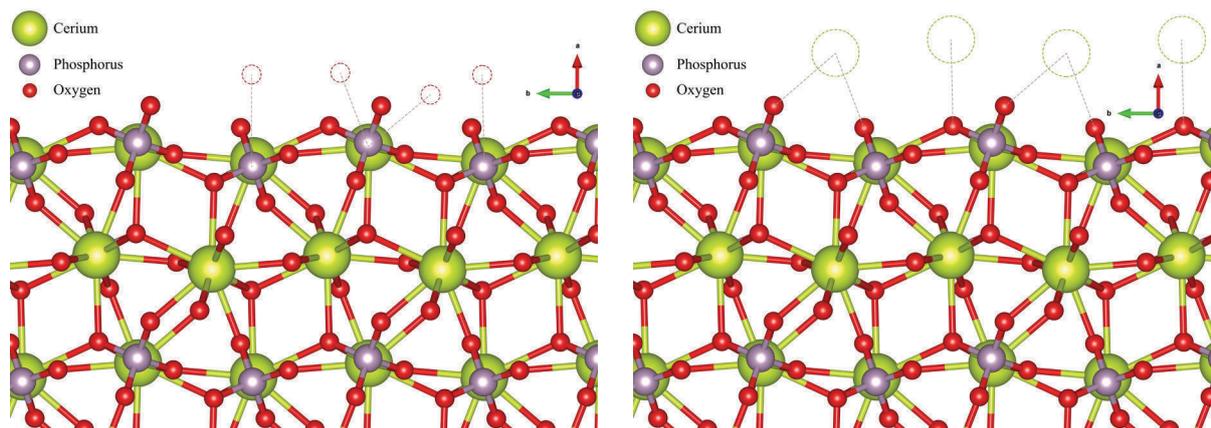


Figure 66: Modèle de la facette (100) d'une monazite-(Ce) avec mise en évidence de la troncature des atomes de cérium (gauche) et des atomes d'oxygène des groupements phosphate (droite) présents sur la surface de la monazite

## 1.2. Influence de la présence et de la nature des cations adsorbés sur les oxygènes de surface

Dans les deux précédents chapitres, nous évoquons le fait que les oxygènes des groupements phosphate présents sur la surface de la monazite sont sous-coordonnés (Figure 66) et peuvent donc interagir avec des espèces du milieu pour contrebalancer leur surplus d'électrons. Ainsi, certains cations présents en solution peuvent s'adsorber sur les oxygènes des groupements phosphate. L'étude décrite au chapitre 4 et plus généralement de nombreux travaux énumérés dans la section « État de l'art » de ce manuscrit de thèse (page 46 à 49) ont montré que la présence de nombreux ions de métaux en solution pouvait modifier l'adsorption des collecteurs de type carboxylate et hydroxamate sur la surface de nombreux minéraux. Dans le cas des sels de terres rares semi-solubles, l'adsorption des carboxylates et des hydroxamates peut être impactée par des ions de métaux qui peuvent provenir de l'eau de process comme les alcalino-terreux (Espirito et al., 2018a; Zhang et al., 2017; Zhang and Honaker, 2018). Des ions de métaux peuvent également être ajoutés sciemment lors du conditionnement de la pulpe minérale pour promouvoir ou limiter l'adsorption des collecteurs. À titre d'exemples, ces minéraux peuvent être activés par les sels de plomb (Xia et al., 2015b) et les sels de lanthane (Sørensen and Lundgaard, 1966), ou peuvent être déprimés par les sels de fer ou d'aluminium (Cao et al., 2018).

De nombreuses études fondamentales ont été menées pour comprendre le mécanisme à l'origine de la modification par des ions de métaux de l'affinité d'un surfactant pour un minéral. Ces études ont abouti à la découverte de deux mécanismes, qui bien que différents par certains points, aboutissent dans les deux cas à une configuration de cations faisant office de ponts chimiques entre la surface du minéral et le collecteur anionique. Ces deux mécanismes qui sont décrits en détail dans la section « État de l'art » de ce manuscrit de thèse (page 47 à 48) peuvent être résumés ainsi :

➤ Le premier mécanisme, le plus souvent proposé pour expliquer l'effet de certains ions, est fondé notamment sur des études XPS et consiste en l'adsorption d'un métal  $Me^{+n}$  sur la surface d'un minéral, notamment sous sa forme primo-hydroxylée  $Me(OH)^{n-1}$  jouant ainsi le rôle de cation pont entre la surface du minéral et le collecteur, limitant ou promouvant l'adsorption de ce dernier (Ren et al., 2000, 2017; M. Tian et al., 2018a; Xia et al., 2015b; Xiao et al., 2018). Dans les études portant sur ce sujet, on peut dénombrer sur la surface des minéraux considérés, différents sites d'adsorption

pour les ions du milieu : les anions sous-coordonnés sur la surface du minéral, comme l'oxygène (Ren et al., 2017; Zhang et al., 2017), mais aussi les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles des cations hydroxylés sur la surface du minéral (Li et al., 2016; Meng et al., 2018; Shiming et al., 2018; M. Tian et al., 2018a, 2018b).

➤ Le second mécanisme repose sur l'observation d'une amélioration de l'adsorption du benzohydroxamate plus forte lorsque les sels de plomb sont pré-mixés avec ce collecteur plutôt que lorsque les sels de plomb sont ajoutés avant ce collecteur, et ce pour plusieurs minéraux comme la cassitérite ou la scheelite (Han et al., 2018; M. Tian et al., 2018a; Tian et al., 2017). Certains auteurs suggèrent donc plutôt que les ions  $Me^{n+}$  et/ou leurs formes hydroxylées réagissent en solution avec le collecteur pour former un complexe qui peut ensuite, comparativement au collecteur seul, s'adsorber plus ou moins facilement sur la surface minérale (Meng et al., 2018; M. Tian et al., 2018b, 2018a).

On peut supposer que ces deux mécanismes existent conjointement, mais, qu'en fonction du minéral, du métal en solution (et de sa spéciation), du collecteur, mais aussi de leurs concentrations respectives et de la solubilité en solution du complexe formé, un mécanisme domine sur l'autre. Il est donc intéressant de considérer l'existence de ces deux phénomènes, et par exemple, d'étudier l'effet d'un sel de métal en testant différents dosages, mais surtout différents modes d'ajout : en séquence avant le collecteur, ou pré-mélangé avec ce dernier.

Quel que soit le mécanisme en jeu, les espèces chimiques responsables d'une modification de l'adsorption du collecteur jouent le rôle de pont chimique entre le collecteur et les ions de la surface. Cette conclusion est intéressante, car dans le cas de la monazite et des autres sels de terres rares semi-solubles, les ions lanthanides de surface sont généralement considérés comme les sites d'adsorption des collecteurs de type carboxylate ou hydroxamate. Il paraît donc judicieux d'étudier le rôle des cations ponts en plus des cations de surface hydroxylés pour comprendre le mécanisme d'adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite.

## 2. Matériels et méthodes

Des mesures de potentiel zêta ont été effectuées pour étudier l'influence de l'adsorption de l'oléate sur la charge de surface de la monazite et en déduire des informations sur le mode d'adsorption de ce collecteur. Ces mesures ont été réalisées avec de la monazite à cérium synthétique et de la monazite naturelle présentant une chimie complexe, ce qui permet de déterminer aussi l'influence de la chimie de la monazite sur l'adsorption du collecteur. Les échantillons de monazite utilisés pour les mesures de potentiel zêta sont les mêmes que ceux décrits dans le chapitre 2. Ainsi, la monazite naturelle provient de Manangotry à Madagascar alors que la monazite à cérium a été obtenue grâce à la méthode de synthèse décrite dans le chapitre 2.

Les mesures de potentiel zêta ont été effectuées en utilisant, comme électrolyte de base, une solution de chlorure de potassium ( $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> KCl) produite avec de l'eau déminéralisée (18 MΩ cm) rééquilibrée avec l'air et dont le pH est maintenu à la valeur désirée avant et après ajout de la monazite en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de potassium. Le conditionnement de la monazite est réalisé pendant 10 minutes en atmosphère ouverte dans un bécher en présence ou en absence d'oléate de potassium produit par déprotonation d'acide oléique avec de l'hydroxyde de potassium (acide oléique fournit par Alfa Aesar avec une pureté de 99 % poids). La concentration en oléate de potassium dans ces solutions de conditionnement est de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

La méthode de conditionnement est similaire au protocole décrit dans la Partie 2.3 du chapitre 2 (page 91). Aucune modification n'a été apportée au protocole de mesure également décrit dans ce chapitre. La stabilisation de l'eau déminéralisée avec l'air et le conditionnement de la monazite ont été effectués à une température de 30 °C alors que les mesures de potentiel zêta ont été réalisées à une température de 20 °C.

Cette étude était focalisée sur l'influence de l'adsorption de l'oléate sur la surface de la monazite. C'est pourquoi les courbes de potentiel zêta présentées dans cette étude ont été construites simultanément en mesurant successivement le potentiel zêta de la monazite naturelle et de la monazite synthétique avec ou sans collecteur pour le même pH plutôt qu'en construisant les quatre courbes l'une après l'autre. En procédant de cette manière, il est possible de comparer finement l'influence du collecteur sur le potentiel zêta des deux monazites et l'influence de la chimie de la monazite sur l'adsorption du collecteur, car pour un pH donné, le réglage de l'appareil de mesure était identique pour toutes les monazites.

### 3. Résultats

Les différents travaux qui ont mis en évidence la modification de l'adsorption des collecteurs anioniques sur la surface des sels de terres rares semi-solubles comparent deux mécanismes d'adsorption :

- L'adsorption seule du collecteur sous sa forme anionique directement sur les cations de la surface
- La co-adsorption du collecteur anionique avec des cations de métaux dans une configuration particulière ou ces cations jouent un rôle de ponts chimiques entre le collecteur et la surface du minéral

Il est important de rappeler qu'afin de respecter l'électroneutralité sur la surface d'un minéral, l'adsorption d'un anion comme l'oléate est nécessairement accompagnée par l'adsorption de contre-ion. C'est pour cette même raison que l'adsorption des ions lanthane sur la surface de la monazite s'accompagne de l'adsorption d'ions chlorure et des d'ions carbonate (voir chapitre 4). Ce point pourtant crucial est généralement omis dans les études fondamentales sur les interactions entre la surface de la monazite et les collecteurs anioniques. Il paraît donc intéressant d'étudier, de manière globale, la co-adsorption de l'oléate avec différents contre-ions (cations) et d'étudier la portée du mécanisme de pontage chimique de l'oléate par des cations.

En première approche, nous avons voulu étudier l'évolution, en fonction du pH, du potentiel zêta d'une monazite à cérium synthétique et d'une monazite naturelle à composition complexe, conditionnée dans un électrolyte à l'équilibre avec l'air et qui contient ou non de l'oléate de potassium à une concentration de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Les valeurs de potentiel zêta obtenues sont rassemblées dans la Figure 67.

Pour des pH inférieurs à pH 8, l'ajout d'oléate de potassium induit une baisse du potentiel zêta, comme cela avait été décrit notamment par Jordens et al. (2014) dans le cas de la bastnaésite. Si l'on se base sur le raisonnement qui est soutenu dans la plupart des études sur ce sujet, une baisse de potentiel zêta suggère un surplus de charges négatives sur la surface de la monazite, probablement associée à l'adsorption de la forme anionique du collecteur. Cependant, ce surplus de charges négatives n'est pas en accord avec le principe de respect de l'électroneutralité à la surface minérale. Il est plus vraisemblable que lorsqu'une différence de potentiel est appliquée dans la cellule de mesure du potentiel zêta, un mouvement des ions présents dans la double couche électrique est induit, ce qui génère de manière locale et temporaire une charge de surface. Comme indiqué par l'étude de Předota et al. (2016), les ions qui sont fortement adsorbés sur la surface du minéral ne se déplacent pas lors de la mesure de mobilité électrophorétique et exercent une influence déterminante sur la valeur du potentiel zêta. Selon ces travaux, la baisse de potentiel zêta signifierait donc plus précisément que les anions oléate sont fortement adsorbés sur la surface de la monazite contrairement aux contre-ions K<sup>+</sup> qui peuvent être mis en mouvement au cours de la mesure de potentiel zêta.

Le pKa du couple (acide oléique / oléate) est égal à 5.02 (Riddick et al., 1986). Dans des conditions fortement acides pour lesquelles la forme protonée du collecteur domine, la baisse de potentiel zêta induite par l'adsorption du collecteur est réduite. Étant donné la faible flottabilité de la monazite en présence d'oléate de sodium pour ces conditions de pH (Cheng et al., 1993), cette baisse limitée du potentiel zêta indique probablement que l'adsorption de l'oléate de potassium est fortement réduite en raison d'une quantité limitée de la forme déprotonée du collecteur en solution. Certains auteurs signalent des baisses de potentiel zêta beaucoup plus significatives pour des conditions fortement acides (Espirito and Waters, 2018; Pavez et al., 1996). Ces différences découlent probablement de différences de concentrations de la forme déprotonée du collecteur. En effet, à titre d'exemple, Pavez

et al. (1996), qui mettent en évidence des baisses plus fortes du potentiel zêta notamment à pH 4, ont effectués leurs mesures avec une teneur en collecteur 10 fois plus importante que celle utilisée dans notre étude.

Alors que la flottabilité de la monazite est signalée par de nombreux auteurs comme étant optimale pour des gammes de pH autour de pH 8–9 (Cheng et al., 1993), les données présentées dans la Figure 67 indiquent que l'adsorption du collecteur sur la monazite n'entraîne pas de modification significative du potentiel zêta. Les données de la littérature pour cette gamme de pH sont très confuses. En effet, Pavez et al. (1996) indiquent que pour un dosage en collecteur 10 fois plus élevé que lors de notre étude, l'adsorption du collecteur entraîne toujours une baisse du potentiel zêta alors qu'Espiritu et Waters (2018) indiquent que l'adsorption du collecteur entraîne une hausse du potentiel zêta pour des valeurs de pH supérieures à pH 9.5. Cette absence de baisse du potentiel zêta pour cette gamme de pH suggère que, contrairement à des pH inférieurs, lors de la mesure du potentiel zêta, l'anion oléate et son contre-ion sont tous deux adsorbés fortement sur la surface de la monazite et ne sont pas mobilisés par la différence de potentiel induite dans la cellule de mesure. Ce renforcement de l'adsorption des ions  $K^+$  sur la surface de la monazite pourrait suggérer qu'au pH de flottabilité maximale de ce minéral, ce cation est plus fortement stabilisé par l'anion oléate.

Cette absence de baisse du potentiel zêta pourrait également suggérer que l'anion oléate s'adsorbe seul en se substituant à un anion hydroxyde présent sur un ion lanthanide de surface hydroxylé. Cette hypothèse paraît peu crédible, car elle impliquerait que dans les conditions maximales de flottabilité de la monazite, il y a une compétition entre l'anion oléate et l'anion hydroxyde pour l'adsorption sur les ions lanthanides de la surface, ce qui est paradoxal.

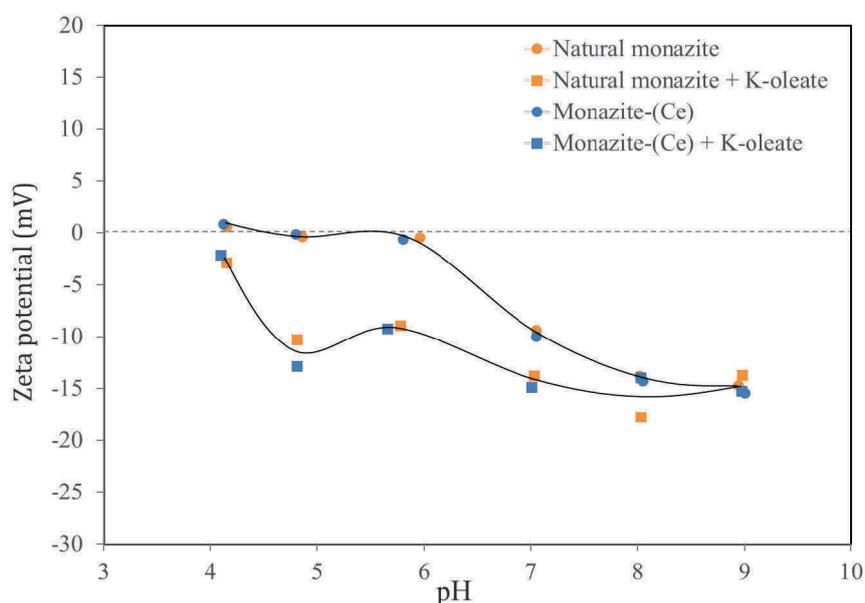


Figure 67: Influence de la présence d'oléate de potassium sur la mobilité électrophorétique de deux types de monazites

## 4. Discussion et conclusions sur le rôle des cations ponts et de l'hydroxylation de la surface de la monazite

Les expériences menées au cours de cette étude suggèrent que la configuration de l'oléate sur la surface de la monazite varie en fonction du pH. Dans des conditions de pH légèrement acide, l'ion oléate et son contre-ion ( $K^+$ ) n'interagissent pas ensemble sur la surface de la monazite. En revanche, dans les conditions de pH légèrement basique où la flottabilité de la monazite est maximale, l'ion oléate et son contre-ion interagissent sur la surface de la monazite. Il existerait donc au moins deux modes d'adsorption de l'oléate de potassium sur la surface de la monazite. Le mode d'adsorption suggéré pour des conditions légèrement alcalines fait écho au mécanisme de pontage chimique décrit précédemment.

De nombreuses études concernant l'adsorption de collecteurs anioniques sur la surface de sels de semi-solubles et notamment les minéraux calciques ont été effectuées par spectroscopie infrarouge. Ces données sont intéressantes, car les nombres d'ondes des pics correspondant aux liaisons chimiques entre le groupement fonctionnel du collecteur et la surface du minéral renseignent sur le(s) mode(s) d'adsorption du collecteur. En effet, dans le cas des minéraux calciques, différents modes de conformation de l'oléate sur la surface minérale ont été décrits dans la littérature et peuvent être mis en évidence par spectroscopie infrarouge (Free and Miller, 1996, 1996; Gong et al., 1992, 1992; Jang and Miller, 1993; Lu and Miller, 2002, 2002; Mielczarski et al., 1999; Peck and Wadsworth, 1965).

Contrairement aux minéraux calciques, il n'existe que quelques études par spectroscopie infrarouge de l'adsorption du collecteur sur la surface de la monazite. Ces études indiquent la présence d'une unique bande d'absorbance pour un nombre d'onde dans la gamme 1550–1560  $cm^{-1}$  en plus d'un autre pic d'absorbance à 1713  $cm^{-1}$ , visible jusqu'à environ pH 8, et qui lui est caractéristique de la vibration d'allongement de la fonction carbonyle de la forme protonée du collecteur, l'acide oléique (Espiritu et al., 2018b; Pavez et al., 1996). Dans le cas des minéraux calciques, ce singulet est considéré par certains auteurs comme étant caractéristique de l'adsorption du collecteur par le biais d'un atome de sodium introduit en solution avec l'oléate (De Donato et al., 1993; Rao and Forssberg, 1991; Rao et al., 1991a, 1991b; Sivamohan et al., 1990). Pour ces minéraux, de nombreux auteurs rapportent que ce singulet est observé pour de faibles dosages en collecteurs alors qu'un doublet (1535 et 1575  $cm^{-1}$ ), résultant des liaisons entre les ions calcium et l'oléate, est observé pour des dosages en collecteur plus important (Lu and Miller, 2002; Mielczarski et al., 1999). Aucune étude approfondie de ce type n'a été réalisée avec la monazite. Il n'est donc pas possible d'attribuer le singulet (1550–1560  $cm^{-1}$ ) à l'adsorption du collecteur par le biais d'ions  $Na^+$  qui jouent le rôle de pont chimique.

Comme indiqué dans le chapitre précédent (Partie 4 –pages 150 à 158), les échantillons de monazite synthétique présentent une carbonatation de surface significative visible par la présence de plusieurs larges bandes d'absorbance associées à la vibration d'allongement asymétrique du groupement carbonates. Une de ces larges bandes présente un optimum pour un nombre d'onde de 1508  $cm^{-1}$ , ce qui rend complexe l'observation de bandes d'absorbance entre 1500 et 1550  $cm^{-1}$  et donc l'étude du mode de conformation de l'oléate sur la surface de la monazite. Il serait judicieux d'étudier la conformation de l'oléate sur la surface de monazite naturelle en déterminant notamment si la modification du pH et de la concentration en oléate induit l'apparition d'un pic d'absorbance autre que celui observé à environ 1550–1560  $cm^{-1}$ .

Le mécanisme de pontage chimique entre la surface de la monazite et les anions oléate par des ions lanthane a été mis en évidence dans le chapitre 4. Ce pontage chimique a permis d'améliorer nettement

l'adsorption du collecteur sur la surface de la monazite. Toutefois, les ions lanthane ont la particularité d'avoir une forte affinité chimique pour la surface de la monazite et le groupe fonctionnel du collecteur ce qui explique l'influence importante de ce pontage sur l'adsorption du collecteur. La situation est plus complexe avec des ions de métaux alcalins ou alcalino-terreux et il n'est pas certain que ce mécanisme de pontage puisse promouvoir l'adsorption du collecteur. En effet, dans une étude récente, Espiritu et al. (2019) ont montré la diminution de l'énergie d'adsorption de l'oléate lorsqu'au lieu de s'adsorber sur les ions lanthanides de surface ( $-422.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), l'oléate s'adsorbe par pontage sur des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ( $-356.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Étant donné que les énergies des liaisons Na-O ( $256.1 \pm 16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) et K-O ( $277.8 \pm 20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sont moins importantes que l'énergie de la liaison Ca-O ( $402.1 \pm 16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Lide, 2005), il est vraisemblable que l'adsorption de l'oléate par pontage sur des ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  soit plus défavorable encore que par pontage sur des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Ainsi, l'adsorption directe de l'oléate sur les ions lanthanides de la surface du minéral est probablement plus favorable énergétiquement que l'adsorption indirecte de l'oléate par pontage chimique avec les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ .

Cependant, au-delà d'un certain pH, les ions lanthanides à la surface de la monazite vont s'hydroxyler et l'adsorption de l'oléate sur les ions lanthanides de surface va probablement impliquer la désorption d'un ion hydroxyde. Étant donné que l'énergie d'adsorption d'un ion hydroxyde sur la surface de la monazite est environ égale à  $-120 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Espiritu et al., 2018a) et que l'adsorption du collecteur s'accompagne probablement de la désorption de ce groupement, l'énergie d'adsorption de l'oléate sur les ions lanthanides hydroxylés est probablement bien inférieure à l'énergie d'adsorption de l'oléate sur les ions lanthanides non hydroxylés ( $-422.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Ainsi, dans le cas d'une surface de monazite hydroxylée, il est possible que l'adsorption de l'oléate sur les ions oxygène de la surface, via des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou potentiellement  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , soit énergétiquement plus favorable que l'adsorption de l'oléate sur les ions lanthanides de surface. Ce double mécanisme d'adsorption est en accord avec les données de potentiel zêta qui suggèrent qu'au pH de flottabilité maximale de la monazite, pour lequel la surface de la monazite est hydroxylée d'après les données présentées dans le chapitre 5, les ions  $\text{K}^+$  sont fortement stabilisés sur la surface de la monazite par l'ion oléate.

Le fait que la flottabilité de la monazite soit maximale lorsque la surface est hydroxylée est contre-intuitif, car l'adsorption du collecteur est, d'un point de vue énergétique, plus forte sur les ions de la surface non-hydroxylés plutôt que par pontage sur des ions  $\text{Na}^+$ . L'explication qui est la plus probable pour expliquer ce paradoxe est que bien que l'hydroxylation de la surface de la monazite rendrait l'adsorption du collecteur énergétiquement moins favorable, en forçant l'adsorption de ce dernier sur les oxygènes de la surface par pontage chimique avec des ions  $\text{Na}^+$ , la couche de collecteur formée sur la surface de la monazite pourrait être plus dense. Cette augmentation de la densité du collecteur pourrait favoriser les interactions latérales entre les chaînes carbonées des collecteurs et augmenter l'hydrophobie de la surface de la monazite. D'après nos calculs, la densité d'ions lanthanides en surface de la monazite est d'environ  $0.044 \text{ ion } \text{Å}^{-2}$  alors que la densité d'ions oxygène en surface de la monazite est d'environ  $0.132 \text{ ion } \text{Å}^{-2}$ . Cette hypothèse d'adsorption améliorée du collecteur par pontage sur des sites plus nombreux avait déjà été proposée par Zhang et al. (2017) pour expliquer pourquoi la quantité d'octanohydroxamate adsorbée sur la surface de la monazite augmente avec la concentration en ion calcium. Dans le cas de l'adsorption de ce collecteur via des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , le paradoxe est similaire à celui évoqué pour l'ion  $\text{Na}^+$  et l'oléate. En effet, dans une étude récente, Espiritu et al. (2018a) montraient que l'adsorption de ce type collecteur était énergétiquement moins favorable lorsqu'elle avait lieu par pontage sur des ions  $\text{Ca}^{2+}$  plutôt que directement sur les lanthanides présents à la surface de la monazite.

Plus globalement, le caractère énergétiquement défavorable de l'adsorption indirecte du collecteur par pontage chimique comparativement à l'adsorption directe avec les ions lanthanides de la surface non hydroxylés est discutable, car fortement dépendant du cation pont considéré. En effet, d'après les calculs DFT effectués au chapitre 4, l'adsorption de l'octanoate sur les ions lanthanides de la surface (non hydroxylés) est énergétiquement moins favorable ( $-343 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que l'adsorption par pontage sur des cations  $\text{La}^{3+}$  ( $-420 \text{ kJ mol}^{-1}$  à  $-559 \text{ kJ mol}^{-1}$  en fonction du taux de recouvrement de la surface par les ions lanthane).





# CHAPITRE 7: UTILISATION D'UN SEL DE LANTHANE COMME ACTIVATEUR SÉLECTIF DES PHOSPHATES POUR AMÉLIORER LA FLOTTATION DE FAIBLES QUANTITÉS DE MONAZITE CONTENUES DANS DES RÉSIDUS FINS ET RICHES EN SILICE

Ce chapitre se fonde sur l'article "Towards more efficient flotation of low amounts of monazite from silicate-rich tailings with carboxylate collectors using a lanthanum salt as selective phosphate activator" qui est en cours de préparation. Cette étude reprend et complète certains éléments présentés dans l'acte de congrès intitulé « A new approach in the flotation of monazite using a lanthanum salt as a catalyzer of the carboxylate collector adsorption onto the phosphate minerals » et présenté lors de la conférence Hi-Tech'18 qui a eu lieu en Novembre 2018 au Cap en Afrique du Sud.

Dans le chapitre 4, nous mettions en évidence le fait qu'il est possible d'améliorer grandement l'adsorption du collecteur sur la surface de la monazite en utilisant des sels solubles de lanthane. Cette nouvelle étude a vocation à être une première étape d'évaluation de l'effet des ions lanthane sur la séparation par flottation de la monazite en utilisant des collecteurs de type carboxylate. À partir d'un cas concret, le retraitement d'un résidu minier pauvre en monazite, nous avons souhaité mettre en évidence l'influence de la concentration en ions lanthane et de la méthode d'ajout du sel de lanthane sur la flottabilité de la monazite, mais aussi de l'apatite, l'autre minéral de type phosphate présent dans ce résidu et dont le comportement en flottation est également suspecté comme étant sensible à la présence d'ions lanthane.

Les auteurs de l'article en préparation (Anthony Geneyton, Lev Filippov, Thomas Heinig, Nathanaël Buaron et Nouredine Menad) souhaitent remercier Inna Filippova (GeoRessources) pour le partage de son expertise concernant la flottation des minerais non sulfurés avec des collecteurs de type carboxylate. Nous souhaitons également remercier chaleureusement Jens Gutzmer (HZDR) qui nous a permis d'enrichir nos travaux avec des données MLA qui furent précieuses pour l'interprétation des résultats de flottation. Nous tenons également à remercier la compagnie minière Boliden Minerals AB et tout particulièrement Nils-Johan Bolin, pour nous avoir fourni les échantillons utilisés dans cette étude et nous avoir autorisés à publier ces travaux.

## ABSTRACT

The exploitation of massive rare-earth deposits is frequently contested for the pollution generated by the heavy operations of ore mining and rare-earth extractive metallurgy. In order to minimise the environmental footprint of rare-earth production, mine wastes and extractive metallurgy tailings should be regarded as potential alternative primary sources. Indeed, they frequently exhibit small amounts of rare-earth, mainly contained into monazite.

Performing an efficient and selective flotation separation of rare-earths from these low-grade residues is a technical challenge. With the aim of developing more efficient flotation practices to achieve this separation, this paper addresses the benefits of adding moderate amounts of lanthanum salt to selectively promote the adsorption of carboxylate collectors on the phosphate mineral surfaces. Bench-scale flotation tests were carried out using a fine-grained and silicate-rich tailing that presents limited amounts of apatite and monazite. These tests indicate that lanthanum chloride dosages of 0.1 to 1 gram per ton of material, when this salt is added before collector, selectively increase monazite and apatite recovery and accelerate their kinetics of flotation. Higher dosages induce strong activation of certain gangue minerals such as rutile, topaz, andalusite and corundum.

All these results outline that soluble lanthanum salts are potential cost-efficient, powerful and selective phosphate activators, thus promising tangible progress in the flotation of monazite from silicate gangue with carboxylate collectors.

**Keywords:** Rare earth minerals, monazite, phosphate, flotation, lanthanum salts, adsorption, activation, carboxylate, oleate

## 1. Introduction

### 1.1. General context

The light rare-earth elements production is currently largely dominated by the exploitation of a few massive carbonatite-related deposits in which bastnaesite, the main rare-earth bearing mineral, and monazite, are frequently associated with other semi-soluble salts such as calcite, fluorite, barite, that behave similarly throughout flotation. In recent years, the part of the light rare-earth production that came from monazite-dominated primary deposits significantly increased with the rise in production capacity of the Mount Weld carbonatite laterite deposit operations in Australia. Therefore, the current light rare-earth production is dominated by the exploitation of these two types of giant deposits, which are not distributed evenly around the globe. This situation is frequently contested on the view of the supply chain risk for importing countries (Keilhacker and Minner, 2017) and the environmental impact of the mining and extractive metallurgy heavy operations implied by the exploitation of these massive deposits (S. Tian et al., 2018; Wang et al., 2018, 2016).

In order to minimise the risk of light rare-earth supply shortage but also the environmental footprint of their production, numerous alternative sources have been explored in recent years. Among the most explored alternative sources of rare-earth elements, urban mining (Binnemans et al., 2013; Jowitt et al., 2018; Tunsu et al., 2015; Wu et al., 2014), phosphate fertiliser production residues (Cánovas et al., 2019; Rychkov et al., 2018; Soltani et al., 2019) and fly ashes (Das et al., 2018; Pan et al., 2019; Perämäki et al., 2019) can be mentioned.

Only emerging studies deal with the extraction of rare-earth minerals from mine wastes and extractive metallurgy tailings (Abaka-Wood et al., 2018b; Borra et al., 2015; Dehaine et al., 2019; Peelman et al., 2016; Tunsu et al., 2019). These studies frequently reported the presence of small amounts of monazite in silicate-rich gangues (Dehaine and Filippov, 2015; Szamalek et al., 2013; Tranvik et al., 2017; Tunsu et al., 2019). Considering the limited rare-earth content compared with primary rare-earth ores, turning these residues into commodities is a technical challenge that requires the development of more efficient processing methods. Flotation separation of rare-earth semi-soluble salts minerals such as bastnaesite, monazite and xenotime is generally achieved with deprotonated carboxylic acids or deprotonated hydroxamic acids also named carboxylates and hydroxamates (Chelgani et al., 2015; Houot et al., 1991; Jordens et al., 2013). In past decades, the rare-earth minerals flotation practices have been developed and optimised for high-grade carbonatite deposits and contrary to certain other minerals, such as calcium minerals, there have been only a few studies focused on the development of new reagents that improve the selectivity of these two collectors towards rare-earth minerals. This situation illustrates the real need to rethink the common rare-earth minerals flotation practices to make them effective enough to afford the processing of these low-grade materials.

Due to their presumed overall higher selectivity towards rare-earth minerals (Fuerstenau et al., 1982; Pradip and Fuerstenau, 1991), a significant part of the emerging fundamentals and applied studies about rare-earth minerals flotation are focused on the use of hydroxamate collectors (Abaka-Wood et al., 2018a; Boulanger et al., 2019; Cui and Anderson, 2017; Jianlan Cui et al., 2012; Espiritu et al., 2018a; Hart et al., 2014; Lee et al., 2014; M. Li et al., 2018; Ren et al., 2000; Sarvaramini et al., 2016; Zhang and Honaker, 2018; Zhang et al., 2014). While carboxylic acids are affordable and non-toxic bio-sourced compounds, notably obtained by the distillation of crude tall oil, the hydroxamic acids are conventionally synthesised by amidation of carboxylic acids or amidation of biosourced or

petroleum derived esters, using hydroxylamines (Massaro et al., 2007). The production costs and the toxicity of the hydroxamic acids vary from one compound to another, some of them being considered as mutagen compounds, such as benzohydroxamic acid (Ching Yung Wang, 1977; Skipper et al., 1980) whose deprotonated form is used as a collector of choice in the most recent researches. Thus, compared with carboxylate collectors, the environmental footprint of the use of certain hydroxamate collectors may be significant, especially when used along with high quantities of heavy metal salts, such as lead nitrate, to improve the flotation performance (Jordens et al., 2016; Xia et al., 2015b). There are thus interests in the increase of rare-earth flotation performance with carboxylates to develop a more efficient, cheaper and greener alternative to the joint use of toxic hydroxamate collectors and heavy metal salts.

Some studies reported an increase of flotation performance with carboxylate collectors when increasing the temperature (Bulatovic, 2010; Morrice and Wong, 1982; Pradip and Fuerstenau, 1991), but the financial and environmental costs of this practice at industrial scale are certainly prohibitive. The addition of soluble metal salts is a common method to activate or depress the adsorption of a collector on a specific mineral surface. Although a few emerging studies deal with the use of lead nitrate along with hydroxamates, the use of metal salts along with carboxylate or hydroxamates collector for monazite and bastnaesite flotation is, however, relatively unexplored and existing studies mainly discuss the influence of alkaline earth metals, aluminium, and iron, released in the pulp by gangue minerals (Cao et al., 2018; Xia et al., 2015a).

In this case study, we focused our efforts on improving flotation performance of monazite with carboxylate collectors in the perspective of recovering monazite from low REE-grade and silicate-rich tailings. The new approach consists of the use of lanthanum chloride as phosphate activator to increase the affinity of the carboxylate collectors for the monazite surface.

## **1.2. Fundamental background on the use of lanthanum chloride for the flotation of monazite**

Lanthanum ions are known to have a strong affinity for both carboxylate groups and phosphate species (Hannah, 1970; Janicki et al., 2017; Lu and Wang, 2012; Mills, 2005). However, very few studies investigated the influence of lanthanide salts on the phosphate flotation with carboxylate collectors. When using a mixture of tributyl phosphate and saponified waste oil as a collector for the flotation of phosphates from a low-grade tailing, Al-Thyabat and Zhang (2015) observed a beneficial effect of the addition of a mixture of cerium compounds, lanthanum compounds and soda ash. They showed that an appropriate amount of this mixture may significantly improve the phosphate recovery and the selectivity of the collector towards the phosphate minerals although the activator dosage must be strictly controlled to avoid detrimental effects on the flotation performance. In another study that deals with the recovery of monazite and streenstrupine from an agpaitic rock, Sørensen and Lundgaard (1966) reported an increase of the flotation rate without any tangible loss of selectivity when adding lanthanum nitrates before sodium oleate collector. More recently, the lanthanum ions were reported to promote the adsorption of carboxylate collectors on monazite surface (*voir chapitre 4*). In their study, the authors highlighted that the lanthanum ions adsorb on the undercoordinated oxygen atoms of the lattice phosphate groups, acting as a chemical bridge between the collector functional group and the monazite surface.

The use of soluble metal salts to specifically promote or limit the adsorption of a collector on the surface of certain minerals is a common practice in flotation. Numerous studies were conducted to

understand the underlying mechanisms. Two mechanism proposals have been formulated and although they differ in certain aspects, it results in both cases in a configuration where a cation plays a role of a chemical bridge between the mineral surface and the anionic collector. In the first mechanism, a metal cation  $Me^{+n}$  or its hydroxylated forms adsorb on the mineral surface promoting or limiting the collector adsorption (Ren et al., 2000, 2017; M. Tian et al., 2018a; Xia et al., 2015b; Xiao et al., 2018). The second mechanism differs by the reaction in the bulk between a metal  $Me^{+n}$  (or its hydroxylated forms) and the collector forming a complex that adsorb more easily or more difficultly on the mineral surface (Meng et al., 2018; M. Tian et al., 2018b, 2018a). It is likely that both mechanisms coexist, thus, pre-mixing the metal salt with the collector or treating the pulp with the metal salt before the collector addition may favour one mechanism at the expense of the other. It is important to consider that the collector may be so stabilised in the bulk by the added metal species that it can no longer adsorb on any mineral surface or it precipitate out of the solution in the form of a metal/collector salt. Furthermore, it cannot be excluded that a metal salt may reduce the collector adsorption when added along with it or when pre-mixed with it before addition in the flotation cell. Considering the strong affinity of lanthanum ions for carboxylate ligands and the low solubility of certain lanthanum carboxylate (Lu and Wang, 2012), the influence of the mode of addition of lanthanum chloride on the flotation performance was also investigated in this study.

## 2. Experiments and methods

### 2.1. Material background

In this study, the influence of lanthanum chloride on the flotation behaviour of monazite was studied using a silicate-rich residue. These materials result from the processing of the ore extracted out of the Kankberg mine, a gold and tellurium underground mine located in the Boliden area (Skellefte mining district) and operated by Boliden Mineral AB since 2012. Several Zn-Cu-Au-AG volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) deposits and a few gold vein deposits have been identified in the Skellefte district. The massive sulphide deposits mainly occur within, and at the top of, a felsic-dominant volcanic unit attributed to a stage of intense, extensional, continental margin arc volcanism (Allen et al., 1996) while the gold vein ores exclusively occurs in deformational structures that cross the massive ore and locally the host rocks (Weihed et al., 1996). The old Kankberg deposit is one of these VHMS deposits from where base metals have been mined discontinuously from 1966 to 1998. Underneath this old Kankberg and the Åkulla Östra massive sulphide deposits, at a depth of 350 m, lies a gold and tellurium ore body which is currently exploited in the new Kankberg operations. Although a part of the Au-Te ore body crosscut the local quartz-sericite-pyrite alteration, typical of the Skellefte district VHMS, gold and tellurium mineralisation zones mainly occur within or along a strong Si-Al alteration zone dominated by silica-rich rocks with abundant topaz, andalusite and corundum (Wasström et al., 1999).

The mined ore undergoes different steps of mineral processing and leaching at the Boliden concentrator to finally recover the contained gold and tellurium. A simplified bloc-diagram of these operations is depicted in Figure 68. A sample of the cold cyanide-leaching tailings was collected as pulp with the process water after cyanide destruction using the air/SO<sub>2</sub> oxidation method patented by INCO. The water was removed and the tailing was completely dried at 40 °C, homogenised, riffled and stored in a freezer to avoid any material transformation.

It is important to note that the materials used in this study have already been floated in the Boliden concentrator using potassium amyl-xanthate as a collector and polyglycol methyl ether as a frother. These materials have also undergone cyanide leaching operations using lime as a pH modifier and have undergone a cyanide-destruction process. Therefore, these materials still contain, even after water removal and drying at low temperature, non-negligible amounts of chemical reagents that may affect the flotation operations performed in this study.

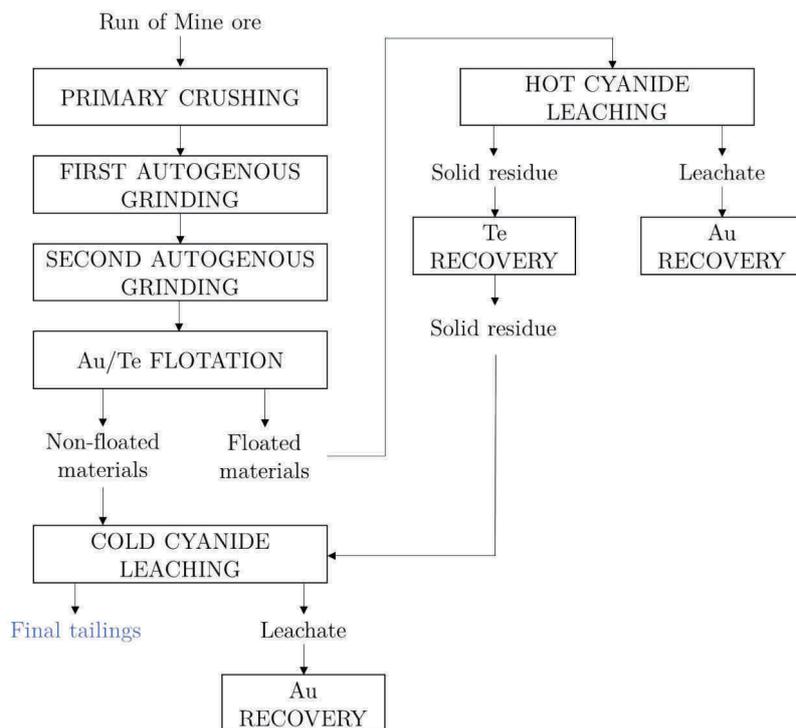


Figure 68: Gold and tellurium extractive metallurgy operation

Note: The materials marked in blue were used in this study

## 2.2. Mineral liberation analysis

Samples from flotation tests were prepared with graphite and epoxy resin to polished grain mounts (Heinig et al., 2015) for measurements with a scanning electron microscope (SEM; FEI Quanta 650F) at Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology. Furthermore, the FEI MLA software package for automation and data processing was used to acquire backscattered electron (BSE) images and energy disperse X-ray (EDX) spectra with semi-automated grain mount mapping (MLA; GXMAP) for modal composition and mineral association (Bachmann et al., 2017). The analysis was conducted with 25 kV acceleration voltage at a probe current of 10 nA and the resolution was set at 1  $\mu\text{m}/\text{pixel}$  for BSE with EDX-spectra acquired every 6 pixels.

## 2.3. Chemical analyses

Samples were riffled, pulverised in a planetary ball mill using tungsten grinding media, and then assayed at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM-CNRS, Nancy, France). Major and trace elements concentrations were respectively evaluated by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) and Mass Spectrometry (ICP-MS) following the analytical procedure detailed in Carignan et al. (2001).

## 2.4. Bench-scale flotation

Two series of roughing flotation kinetics tests were performed with collector dosages of 50  $\text{g t}^{-1}$  and 100  $\text{g t}^{-1}$  (grams per ton of material). The purpose of these tests was to assess the effect of the

lanthanum ions on the flotation of monazite and other phosphate minerals and determine the conditions that give the best monazite flotation performance.

Flotation tests were conducted in a 1.5 L Agitair flotation cell. The treatment was performed with a rotor speed of 1000 rpm and solid content of 60 wt% while the flotation was performed with a rotor speed of 900 rpm, solid content of 30 wt% and airflow of 4.5 L min<sup>-1</sup>. In order to disperse the fine particles and depress the silicate gangue minerals, after attrition of the mineral pulp, Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> (0.3:1) solution was added at a dosage of 2850 g t<sup>-1</sup> (Na<sub>2</sub>O+SiO<sub>2</sub> content: 35.1 wt%).

Preliminary flotation tests highlight the presence of fast floating particles, mainly of sphalerite and iron sulfides which probably have been hydrophobised by the remaining reagents in the pulp. These highly hydrophobic particles may be easily recovered with the sole addition of the frother. Therefore, with a view to avoiding the presence of these undesirable minerals in the floated materials, MIBC frother (methyl isobutyl carbinol) was added at a dosage of 5 g t<sup>-1</sup> and they were eliminated through a 2 min pre-flotation stage. After this pre-flotation stage, lanthanum chloride and sodium oleate solutions were added in sequence in the flotation cell except for the tests detailed Part 3.2.3 in which lanthanum chloride and sodium oleate solutions were pre-mixed before addition in the flotation cell. In order to obtain kinetics flotation curves, the floated materials were recovered after 30 s, 1 min, 2 min, 4 min, 8 min and 15 min of flotation. The pH was maintained in the range of pH 8.2–8.4 during both the pulp treatment and the flotation. In order to limit the influence of temperature on the flotation performance, the initial temperature of the pulp inside the flotation cell was stabilised at 25 °C. Mass balance calculations were conducted assuming that the materials collected during the pre-flotation in the sole presence of the frother belong to the final non-floated materials. The yield of this pre-flotation is in the range of 0.2–0.7 wt% and these materials only exhibit enrichment in sulfide minerals. The flotation results are expressed in terms of element recovery and element enrichment ratio:

$$\text{Recovery} = \frac{\sum_0^t[\text{weight floated products} \times \text{content}]}{(\text{sulfide concentrate} \times \text{content}) + (\text{non floated product} \times \text{content}) + (\sum_0^{15}[\text{floated products} \times \text{content}])}$$

$$\text{Enrichment ratio} = \frac{\sum_0^t[\text{weight floated products} \times \text{content}] / \sum_0^t[\text{weight floated products}]}{\text{feed content}}$$

### 3. Results

#### 3.1. Material characterisation

##### 3.1.1. Modal mineralogy and overall chemical composition

Major and trace elements concentrations in the cyanide leaching residue used for the flotation tests were determined by ICP-MS and ICP-AES and are summarised in Table 12. The modal mineralogy data presented in Table 13 highlight that, amongst the 38 minerals identified, quartz, muscovite, topaz, andalusite and corundum are the main gangue minerals which explain the particularly high  $Al_2O_3$  content in this material.

In this work, only lanthanides are referred to as rare-earth elements, scandium and yttrium being considered apart. The assay of rare earth elements presented in Table 12 and measured in the initial tailing material or back-calculated from the flotation re-processing tests gives a value range of 322–352 ppm dominated by light rare-earth elements (cerium, lanthanum and neodymium). Monazite was found to be the main rare-earth bearing minerals, accounting for 98.5–100 % of the total amount of each rare-earth elements measured by MLA instrument in the feed material (Ce/Gd/La/Nd/Pr/Sm). Typical  $P_2O_5$  content of 0.176–0.190 wt% was observed in the feed material. MLA analyses highlight that apatite is the main phosphate-bearing mineral, accounting for 88.6 % of the total phosphorus amount detected in the feed material while monazite accounts for 11.1 % of the amount of phosphorus.

**Table 12: Major and trace elements concentrations in the Kankberg cyanide leaching residue (determined by ICP-MS and ICP-AES analyses)**

|               | <i>SiO<sub>2</sub></i> | <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | <i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | <i>TiO<sub>2</sub></i> | <i>CaO</i> | <i>MgO</i> | <i>K<sub>2</sub>O</i> | <i>Na<sub>2</sub>O</i> | <i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> |
|---------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------|------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Content (wt%) | 63.1                   | 27.7                               | 0.71                               | 1.11                   | 0.54       | 0.52       | 2.75                  | 0.38                   | 0.18                              |
|               | <i>Zn</i>              | <i>Lanthanides</i>                 | <i>Y</i>                           | <i>Sc</i>              | <i>Th</i>  | <i>U</i>   | <i>Nb</i>             |                        |                                   |
| Content (ppm) | 411                    | 348                                | 18.7                               | 14.8                   | 12.4       | 7.23       | 13.7                  |                        |                                   |

Note: Assaying procedure is detailed in the methods section

**Table 13: Modal mineralogy of the Kankberg cyanide leaching residue, which was used as flotation feed material, as determined by MLA measurements**

| <i>Mineral</i>                    | <i>Formula</i>   | <i>Content (wt.%)</i> |
|-----------------------------------|--|-----------------------|
| Apatite                           | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$   | 0.40 %                |
| Monazite                          | $\text{REEPO}_4$   | 0.07 %                |
| <b>Total phosphates</b>           |  | <b>0.47 %</b>         |
| Pyrite                            | $\text{FeS}_2$   | 0.37 %                |
| Sphalerite                        | $\text{ZnS}$   | 0.08 %                |
| Arsenopyrite                      | $\text{FeAsS}$   | 0.03 %                |
| <b>Total sulfides</b>             |  | <b>0.48 %</b>         |
| Quartz                            | $\text{SiO}_2$   | 42.8 %                |
| Muscovite                         | $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$                                   | 24.3 %                |
| Topaz                             | $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$   | 16.0 %                |
| Andalusite                        | $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  | 4.68 %                |
| Corundum                          | $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 4.43 %                |
| Rutile                            | $\text{TiO}_2$   | 1.18 %                |
| Albite                            | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  | 0.87 %                |
| Chlorite                          | $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$                    | 0.87 %                |
| Kaolinite                         | $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$   | 0.71 %                |
| Zoisite                           | $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  | 0.47 %                |
| Plagioclase                       | $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_3\text{AlO}_8$  | 0.45 %                |
| K-feldspar                        | $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$   | 0.40 %                |
| Actinolite                        | $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$                                 | 0.33 %                |
| Biotite                           | $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{Cl})_2$   | 0.33 %                |
| Dravite                           | $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$                             | 0.32 %                |
| Phlogopite                        | $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{FOH})_2$  | 0.32 %                |
| Tourmaline                        | $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$    | 0.22 %                |
| Chloritoid                        | $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Mn})_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ | 0.09 %                |
| Others                            |  | 0.28 %                |
| <b>Total oxides and silicates</b> |  | <b>99.0 %</b>         |

**Table 14: Averaged rare-earth element content in the feed material**

|               | La    | Ce     | Pr    | Nd    | Pm   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   |
|---------------|-------|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Average (ppm) | 77.80 | 151.36 | 17.45 | 62.53 | n.a. | 8.69 | 1.88 | 5.07 | 0.60 | 3.24 | 0.66 | 1.97 | 0.32 | 2.45 | 0.41 |
| Stand. dev.   | 3.63  | 4.64   | 0.44  | 1.65  |      | 0.20 | 1.88 | 0.15 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 0.06 | 0.01 |

n.a.: not analysed

### 3.1.2. Mineral liberation analysis

Size-by-size chemical assays highlight that about 50 % of the total amount of rare-earth elements is concentrated in the -20  $\mu\text{m}$  size class (see Table 15) which could lead to difficulties in concentrating monazite by conventional flotation technologies.

The association diagrams for the minerals whose flotation behaviour in the presence of lanthanum chloride is discussed in this study are presented in Figure 69. These diagrams indicate that monazite and apatite are only occasionally associated with each other. Therefore, it is possible to study the behaviour of monazite and apatite throughout flotation using the evolution of the rare-earth and phosphorus recovery. More broadly, rutile, topaz, andalusite, corundum, quartz and muscovite, whose flotation behaviours are discussed in this study, also mostly exhibit free surface.

**Table 15: Distribution of mass,  $\text{P}_2\text{O}_5$  and REE by size fractions in the studied materials**

| <i>Size fraction</i> | <i>Mass (%)</i> | <i><math>\text{P}_2\text{O}_5</math> (%)</i> | <i>REE (%)</i> |
|----------------------|-----------------|--|----------------|
| +100 $\mu\text{m}$   | 6.4             | 3.4  | 2.0            |
| 80-100 $\mu\text{m}$ | 4.3             | 3.8  | 1.9            |
| 63-80 $\mu\text{m}$  | 14.4            | 14.4   | 8.0            |
| 40-63 $\mu\text{m}$  | 17.4            | 17.4   | 13.4           |
| 20-40 $\mu\text{m}$  | 26.2            | 26.2   | 25.4           |
| -20 $\mu\text{m}$    | 31.4            | 34.9   | 49.2           |

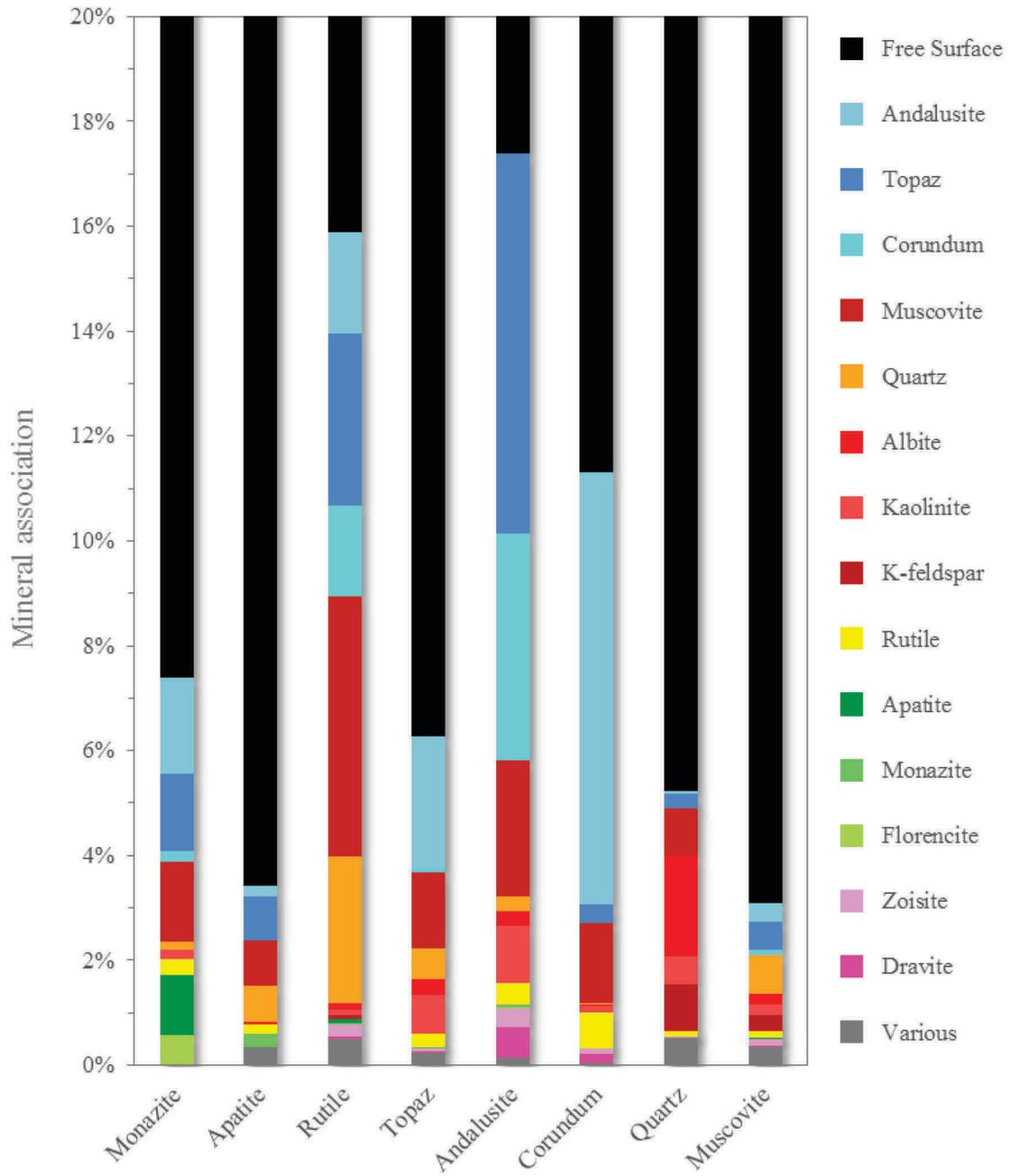


Figure 69: Association diagrams for monazite, apatite, rutile, topaz, andalusite, corundum, quartz and muscovite as determined by MLA measurements

## 3.2. Flotation tests

### 3.2.1. Influence of lanthanum ions on monazite and apatite flotation performance

The evolution of yield and REE recovery during the flotation tests is depicted in Figure 70. It was found that, for a collector dosage of  $50 \text{ g t}^{-1}$ , the addition of lanthanum chloride before oleate collector increases monazite recovery and accelerate its flotation kinetics. This enhancement of the flotation performance is more marked with a lanthanum chloride of  $1 \text{ g t}^{-1}$  rather than  $0.1 \text{ g t}^{-1}$ . At these low lanthanum salt dosages, no increase of the yield was noticed indicating a selective enhancement of the monazite floatability. The use of higher lanthanum chloride ( $10 \text{ g t}^{-1}$ ) dosages do not further improve the monazite recovery or accelerate its flotation kinetics but it significantly increases the yield, suggesting a gangue minerals activation. Therefore, when using reduced sodium oleate dosages, the best enhancement of the monazite flotation performance is obtained using a lanthanum chloride dosage of  $1 \text{ g t}^{-1}$ .

The influence of the lanthanum chloride is less noticeable at higher collector dosages. Indeed, with a sodium oleate collector of  $100 \text{ g t}^{-1}$ , the addition of lanthanum chloride does not affect monazite recovery, except when it is added in significant amount ( $10 \text{ g t}^{-1}$ ), which slightly improves monazite recovery. Yield evolution indicates that gangue minerals activation by lanthanum ions probably occurs under these high lanthanum chloride dosage conditions.

We suggest that the adsorption of lanthanum ions on monazite make the oleate adsorption more favourable, explaining the considerable increase of monazite recovery with a collector dosage of  $50 \text{ g t}^{-1}$  (see Figure 70-A<sub>1</sub> or Figure 70-A<sub>2</sub>). With a collector dosage of  $100 \text{ g t}^{-1}$ , the amount of collector added seems sufficient to ensure an overall decent recovery which limits the influence of lanthanide ions on the monazite recovery. However, at this higher collector dosage, although the addition of lanthanum chloride does not significantly improve the monazite recovery, it significantly enhances its kinetics of flotation even with the lowest  $\text{LaCl}_3$  tested dosages (see Figure 70-B<sub>2</sub>). This improvement suggests that even at collector dosage sufficient to ensure a proper monazite recovery, monazite activation by lanthanum ions can still increase the amount of collector adsorbed on monazite surface and limit the adsorption on gangue minerals. As it is noticeable in Figure 70-B<sub>1</sub>, a lanthanum chloride dosage of  $0.1 \text{ g t}^{-1}$  also decrease the yield, suggesting a decrease of the adsorption of the collector on the gangue mineral surfaces.

In order to compare the monazite and apatite flotation performance, the  $\text{P}_2\text{O}_5$  recoveries were expressed in Figure 71 as a function of the REE recoveries. This diagram which includes the recoveries calculated for each step of the kinetics flotation tests highlights that the monazite flotation performance is relatively well correlated to the overall flotation performance of phosphate minerals. Thus, monazite and apatite, which accounts respectively for 11.1 % and 88.6 % of the phosphorus amount detected in the feed material, have similar flotation behaviour whatever the collector and lanthanum chloride dosages. These results suggest that lanthanum ions activate the adsorption of the carboxylate collector on the surface of phosphate minerals and not only the surface of monazite.

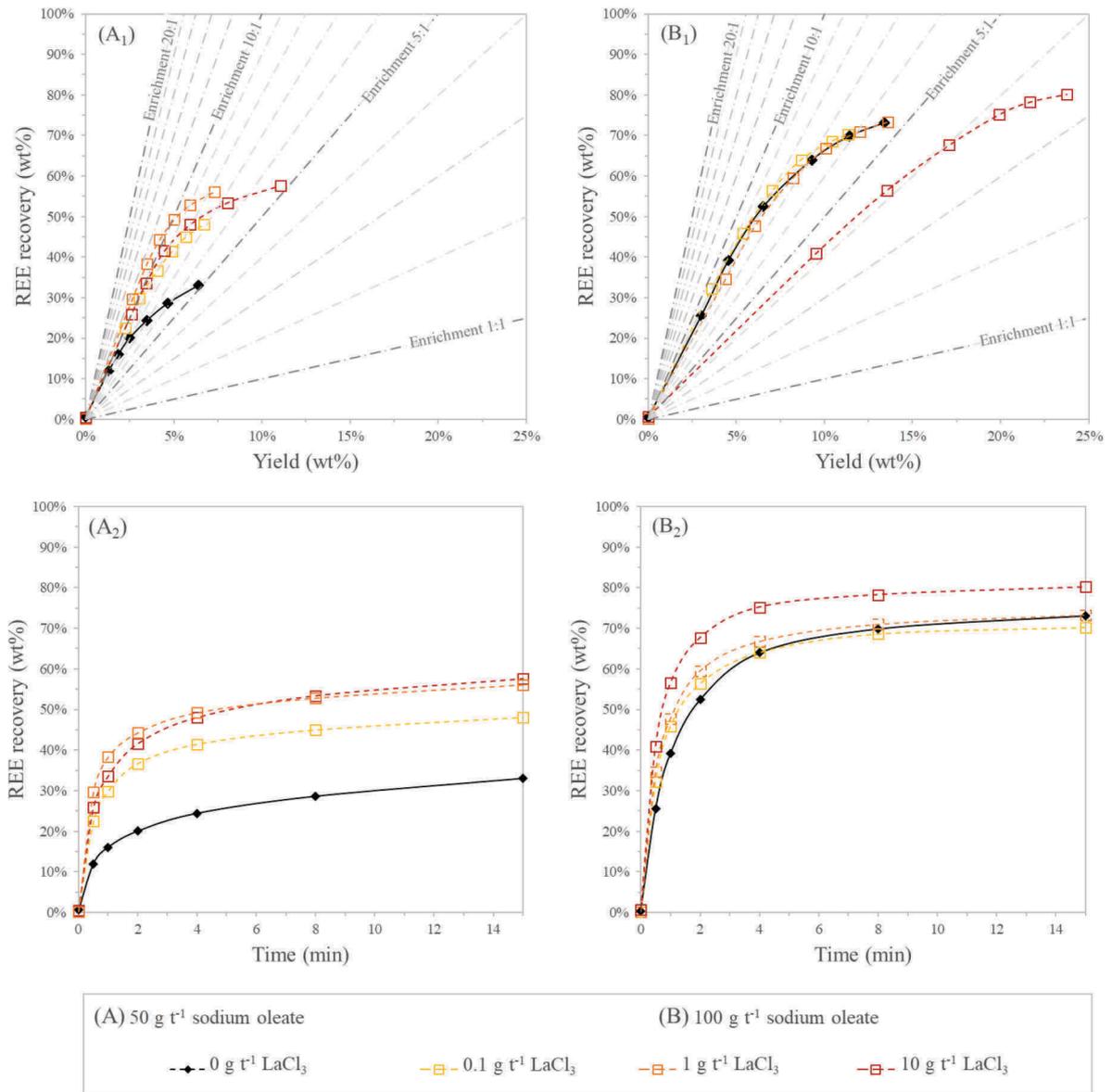


Figure 70: Evolution of REE recovery and yield throughout flotation: (A) with 50 g t<sup>-1</sup> of sodium oleate, and (B) with 100 g t<sup>-1</sup> of sodium oleate

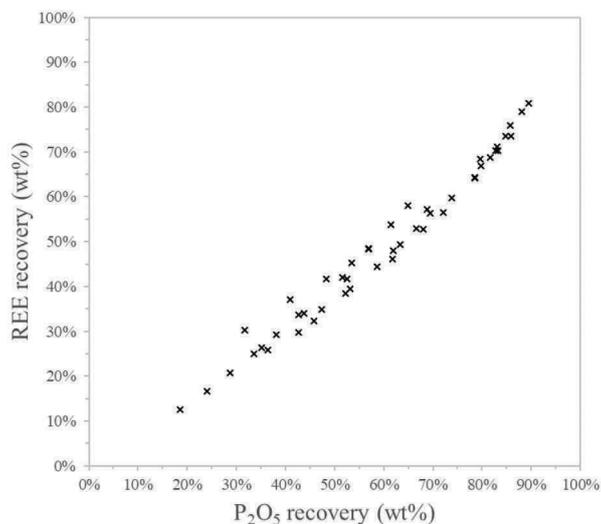


Figure 71: Correlation between rare-earth elements recovery and P2O5 recovery indicating similar flotation behaviour of monazite and apatite

### 3.2.2. Influence of lanthanum ions on the floatability of certain gangue minerals

Previous results suggest that when using a lanthanum chloride dosage of  $10 \text{ g t}^{-1}$ , a gangue minerals activation occurs (see Figure 70-A<sub>1</sub> or Figure 70-B<sub>1</sub>). In order to see if certain gangue minerals are selectively activated under these conditions, the enrichments of REE, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O throughout flotation were compared in Figure 72. These diagrams highlight that when using a sodium oleate dosage of  $100 \text{ g t}^{-1}$  and a lanthanum chloride dosage of  $10 \text{ g t}^{-1}$  there is a remarkable enrichment in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> (see blue markers on Figure 72-B and Figure 72-D). Furthermore, when using both a sodium oleate dosage of  $50 \text{ g t}^{-1}$  and  $100 \text{ g t}^{-1}$ , the TiO<sub>2</sub> enrichment factor is also slightly enhanced with lower lanthanum chloride dosage (compare the different markers in Figure 72-D). Therefore, it is likely that rutile, which accounts for 98.8 % of the amount of titanium detected in the feed material by the MLA instrument, are amongst the gangue minerals whose floatability is the most affected by the use of these higher quantities of lanthanum chloride. In order to identify the gangue minerals whose flotation behaviour is affected by the addition of lanthanum chloride, MLA measurements were performed on the non-floated materials produced using a collector dosage of  $100 \text{ g t}^{-1}$  and various lanthanum chloride dosages. Considering that the highest TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enrichment factors were observed in the floated materials collected after 30 s of flotation, MLA measurements were also performed on certain of these floated materials. The back-calculated recovery of the main gangue mineral presented in Figure 73 highlight that the floatability of topaz, corundum and to a lesser extent quartz and andalusite are activated when using a lanthanum chloride dosage of  $10 \text{ g t}^{-1}$ . The enhanced recovery of topaz, andalusite and corundum which accounts for 60.6 % of the amount of aluminium detected in the feed material by the MLA instrument, explained the improved Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enrichment visible in Figure 72-B. The back-calculated mineral recoveries also highlight that the recovery of rutile is slightly enhanced with a lanthanum chloride of  $1 \text{ g t}^{-1}$  and drastically enhanced with a lanthanum chloride of  $10 \text{ g t}^{-1}$ . This result confirmed that lanthanum ions also have a particularly strong affinity for the rutile surface even when using low lanthanum chloride dosage.

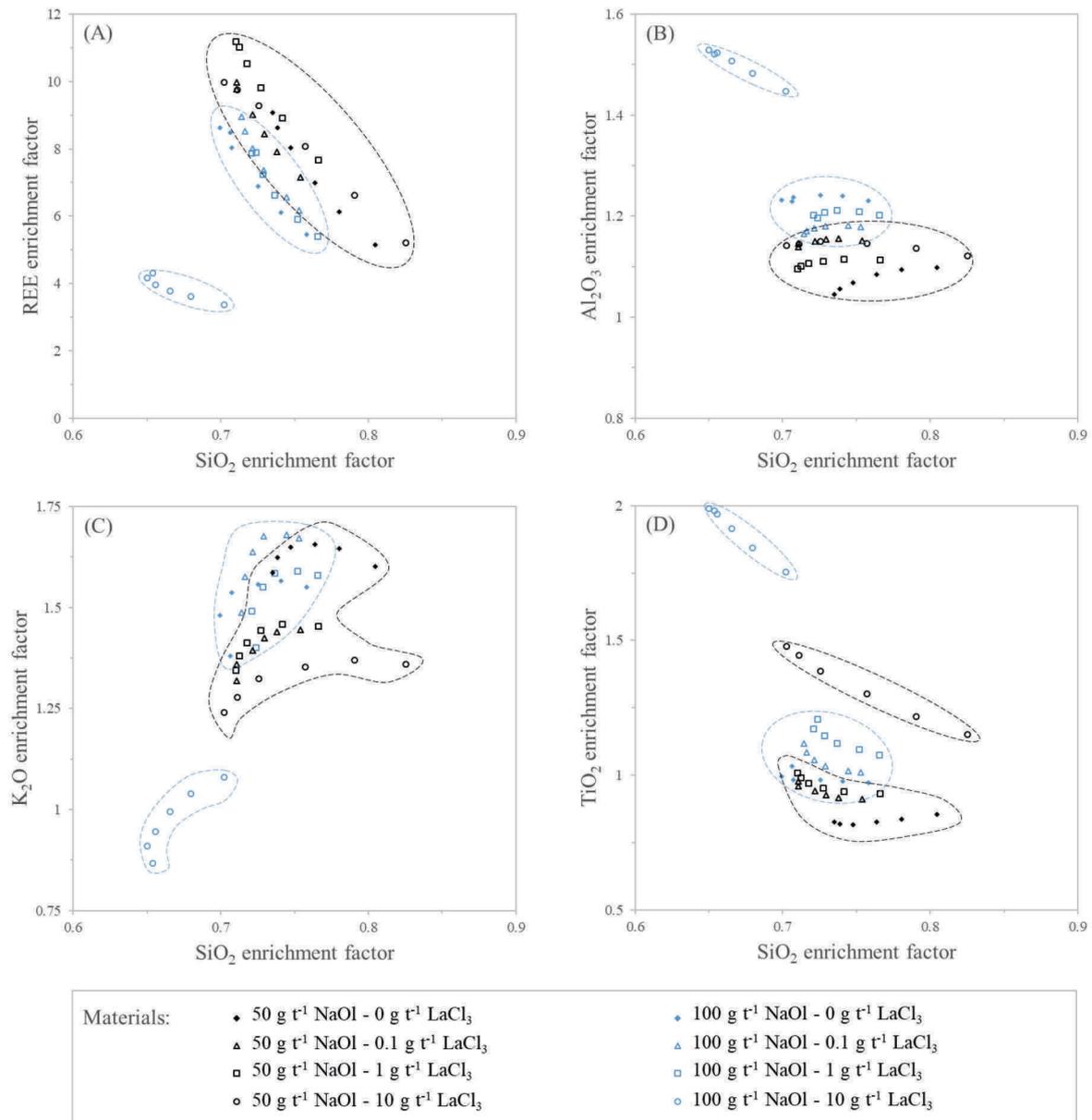


Figure 72: Influence of the use of lanthanum chloride on the REE, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O enrichment factors throughout the roughing flotation tests

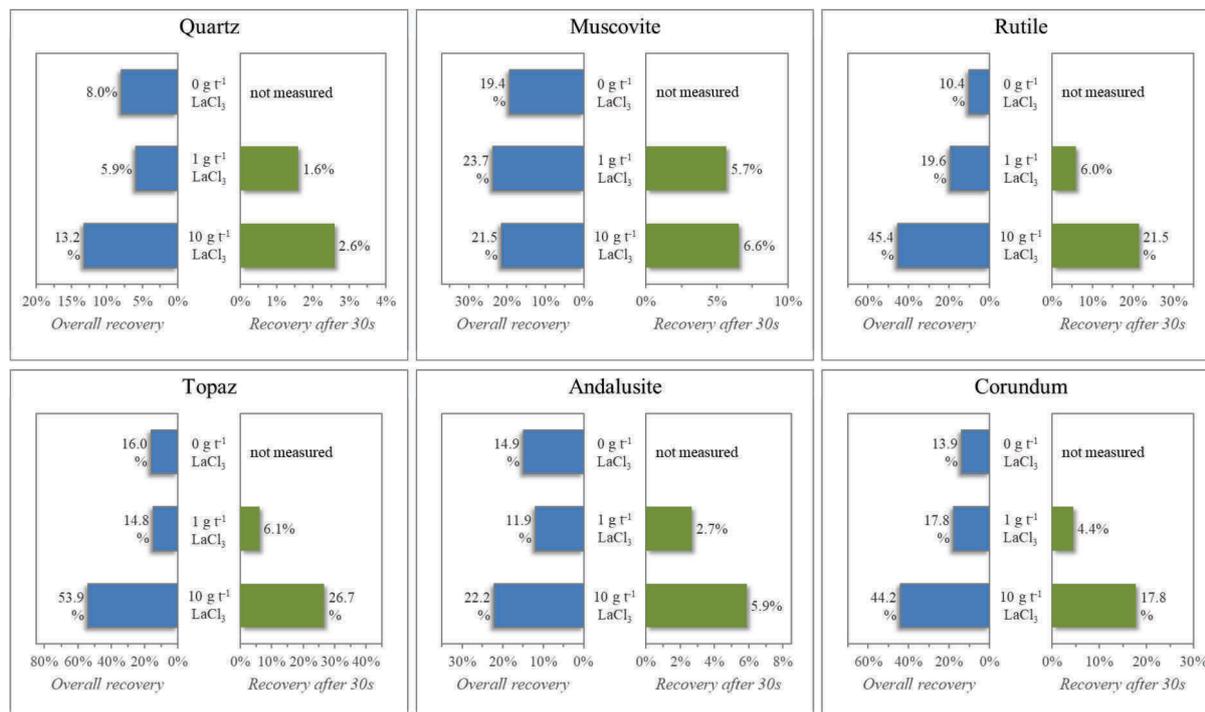


Figure 73: Main gangue minerals recovery back-calculated from the MLA measurements

### 3.2.3. Effect of the premixing of lanthanum chloride with sodium oleate

In order to highlight the influence of the mode of addition of lanthanum chloride, this reagent was premixed with a sodium oleate solution for 5 minutes and added in the flotation cell after the pre-flotation of sulfides and tellurides with MIBC alone (see Figure 74). During this premixing, lanthanum oleate precipitation probably occurs as reported in the literature when mixing lanthanum chloride and potassium oleate salt in a water-alcohol medium (Mehrotra and Upadhyaya, 1988). The settling of only part of the precipitate even after a month indicates a colloidal nature of the formed precipitate. The observation of a lanthanum trioleate precipitation arises the question of the decrease of the collector availability and the limitation of the interaction between lanthanum ions and mineral surfaces. This question is important given that on a stoichiometric perspective, when using a sodium oleate dosage of 50 g t<sup>-1</sup> and a lanthanum chloride dosage of 10 g t<sup>-1</sup>, nearly 75 % of the collector may be consumed to form lanthanum trioleate. Given that the solubility of lanthanide oleate in water is extremely low (Liu et al., 2009), the activity constant of lanthanum oleate has solely been measured in specific solvent media such as a mixture of benzene and methanol (Mehrotra and Upadhyaya, 1988). It is thus impossible to estimate a partitioning, in water, of oleate into sodium oleate, aqueous lanthanum oleate and solid lanthanum oleate forms.



Figure 74: Mixed lanthanum chloride/sodium oleate solutions for the flotation tests that require a sodium oleate dosage of  $100 \text{ g t}^{-1}$  and lanthanum dosages of  $0/0.1/1/10 \text{ g t}^{-1}$  (from left to right)

Flotation tests performed with a premixing of sodium oleate and lanthanum chloride indicate that with a collector dosage of  $50 \text{ g t}^{-1}$ , a lanthanum chloride of  $0.1 \text{ g t}^{-1}$  increases the recovery of phosphate minerals and accelerate their kinetics of flotation. Therefore, it suggests that all the lanthanum ions have not been consumed to form particulate lanthanum oleate. Conversely, a lanthanum chloride dosage of  $1 \text{ g t}^{-1}$  only slightly improved phosphate minerals flotation performance while a lanthanum chloride dosage of  $10 \text{ g t}^{-1}$  significantly decrease the recovery of phosphate minerals and increase the yield. These results outline that with every lanthanum chloride dosage, the premixing of the collector and lanthanum chloride give lower flotation performance than when the lanthanum salt is added before the collector. The decrease of phosphate minerals recovery with a lanthanum chloride dosage of  $10 \text{ g t}^{-1}$  suggests that the consumption of oleate by lanthanum ions significantly decrease the collector availability. Given that the increase of yield, observed with this lanthanum chloride dosage, is not associated with an increase of an element enrichment ratio, it probably results from a non-selective coverage of the material grains by residual lanthanum trioleate precipitate.

With a collector dosage of  $100 \text{ g t}^{-1}$ , the addition of lanthanum chloride did not improve the overall phosphate minerals recovery. Compared with the sequential addition of lanthanum chloride and sodium oleate, there is no remarkable acceleration of the phosphate minerals flotation kinetics. There was also no increase of the yield or significant modification of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{TiO}_2$  and enrichment factors with a lanthanum chloride dosage of  $10 \text{ g t}^{-1}$ . It is probable that due to the consumption of a large part of lanthanum ions to form non-soluble lanthanum oleate, the activity of free lanthanum ions in the pulp did not reach the level required to improve monazite and apatite flotation performance and therefore to activate the adsorption of the collector on certain gangue minerals.

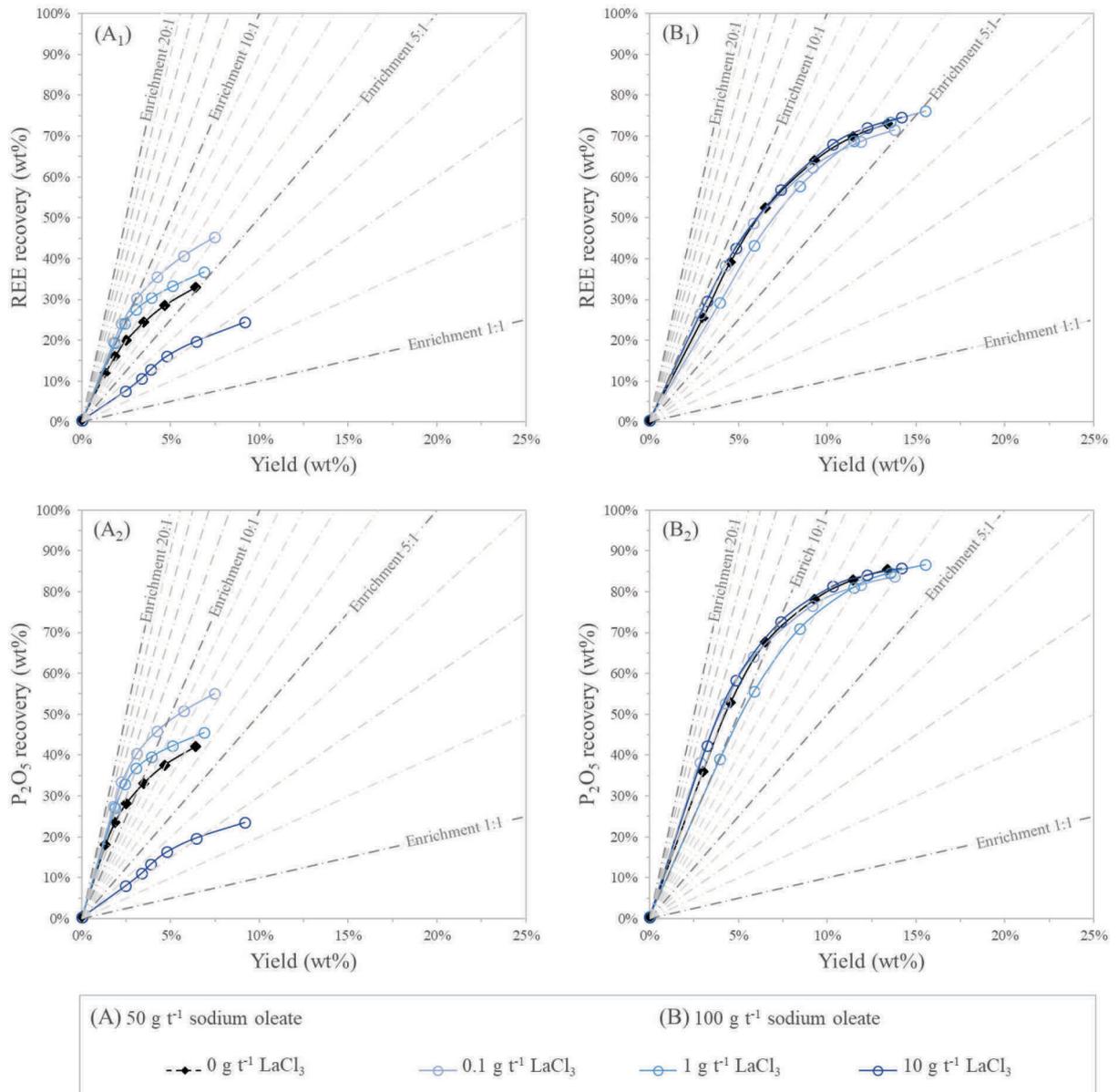


Figure 75: Evolution of the yield and, REE recovery and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recovery as a function of flotation time when sodium oleate was premixed with lanthanum chloride: (A) with 50 g t<sup>-1</sup> of sodium oleate, and (B) with 100 g t<sup>-1</sup> of sodium oleate

## 4. Discussion

In a previous study, we highlighted that lanthanum ions strongly adsorb on the lattice phosphate groups whose oxygen atoms are undercoordinated on the cleaved monazite surface, acting as bridges between the carboxylate collectors' functional group and the mineral surface (*voir le chapitre 4*). This chemical bridging significantly increases the affinity of the carboxylates for the monazite surface and increase the overall floatability of this mineral.

The aim of the applied study presented in this novel paper was to improve the monazite flotation performance by using lanthanum chloride along with carboxylate collectors. Flotation tests performed with the addition of lanthanum chloride before sodium oleate showed that very low lanthanum chloride dosages ( $0.1 \text{ g t}^{-1}$  and  $1 \text{ g t}^{-1}$ ) do selectively enhance the flotation performance of monazite but also apatite. In detail, with a collector dosage of  $50 \text{ g t}^{-1}$ , the addition of these low amounts of lanthanum chloride increases significantly the recovery and accelerate the flotation kinetics of these minerals (Figure 70-A<sub>2</sub>) while with a collector dosage of  $100 \text{ g t}^{-1}$ , it only slightly increases the flotation kinetics (Figure 70-B<sub>2</sub>). It is likely that with this higher collector dosage, the availability of the collector in the pulp is sufficient to ensure, without lanthanum chloride, proper collector adsorption on phosphate mineral surfaces and ensure proper recovery of these minerals. The slight increase of the kinetics of flotation of monazite and apatite particles suggest, though, that the addition of lanthanum ions can still increase the amount of collector adsorbed on phosphate mineral surfaces.

For both a collector dosage of  $50 \text{ g t}^{-1}$  and  $100 \text{ g t}^{-1}$ , the highest selective enhancement of the monazite and apatite flotation performance occurred with a lanthanum chloride dosage of  $1 \text{ g t}^{-1}$  and a sequential addition of lanthanum chloride and then sodium oleate. In the case of this particular tailing, it was shown that the use of higher lanthanum chloride dosages significantly increases the yield (Figure 70-B<sub>2</sub>). More precisely, the flotation test performed using a sodium oleate dosage of  $100 \text{ g t}^{-1}$  and a lanthanum chloride dosage of  $10 \text{ g t}^{-1}$  highlight that in addition to monazite and apatite, rutile, topaz, corundum and to a lesser extent quartz and andalusite surfaces are activated by lanthanum ions for collector adsorption. Lanthanum ions are known to adsorb on rutile (Fendorf and Fendorf, 1996) and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Wang et al., 2004), indicating a strong affinity of lanthanum ions for titanate and aluminate lattice groups present on the surface of these minerals. Flotation results suggest that, although lanthanum ions mainly adsorb on the phosphate groups of the monazite and apatite surfaces, it also adsorb on surface titanate groups activating the adsorption of the collector on the surface of rutile. Flotation results also suggest that beyond a critical lanthanum chloride dosage, the adsorption of lanthanum ions on surface titanate groups and aluminate groups become significant enough to strongly activate the adsorption of the collector on the surface of rutile and aluminium-rich minerals, notably topaz and corundum. Therefore, due to the particular mineralogical composition of this specific residue, the use of lanthanum chloride dosages higher than a few grams per ton of material is detrimental for the phosphate minerals flotation performance.

Flotation tests also outlined that the sequential addition of lanthanum chloride and sodium oleate gave better flotation performance than the premixing of these two reagents. The premixing of these to reagents induce the precipitation of lanthanum oleate fine particles which likely limits the availability of the collector and limits the interaction of lanthanum ions with the mineral surfaces. By contrast, when adding lanthanum chloride before sodium oleate, lanthanum ions first adsorb on the phosphate mineral surfaces promoting the adsorption of the collector.

## 5. Conclusions

Mine wastes and extractive metallurgy tailings frequently contained low amounts of rare-earth elements mainly in the form of monazite. Considering that during the past decades, the rare-earth minerals flotation practices have been developed and optimised for high-grade ores extracted from carbonatite deposits, the processing of these residues is a technical challenge. In this context, the affinity of the collector towards the monazite surface is the most crucial point to achieve an efficient and selective rare-earth recovery. Despite environmental hazards, many of the emerging studies dealing with flotation of rare-earth semi-soluble salts use benzohydroxamate collector, a surfactant considered as a mutagen compound, sometimes along with lead nitrate to promote the adsorption of this collector on these minerals. With this case study, we assessed the benefits of a new approach of selective flotation of monazite from a silicate gangue using carboxylate collectors, which are low-cost and environment-friendly surfactants, along with very low amounts of lanthanum salts to promote the adsorption of the collector on monazite surface.

Flotation tests performed using a fine-grained tailing of the processing of the ore extracted from Kankberg mine in Sweden, indicate that the presence of lanthanum ions deeply affects the flotation performance of monazite and apatite, the two phosphate minerals present in small amounts in this material. With low sodium oleate dosage ( $50 \text{ g t}^{-1}$ ), the addition of  $0.1\text{--}1 \text{ g t}^{-1}$  of lanthanum chloride enhanced monazite and apatite recovery and flotation kinetics, suggesting improved collector adsorption on this mineral. With a sodium oleate dosage of  $100 \text{ g t}^{-1}$  which is sufficient to have a decent monazite recovery, the addition of  $0.1\text{--}1 \text{ g t}^{-1}$  of lanthanum chloride only slightly enhanced the flotation kinetics of monazite and apatite.

Lanthanum ions are known to adsorb on the lattice phosphate groups whose oxygen atoms are undercoordinated on the cleaved monazite surface, acting as bridges between the mineral surface and the carboxylate collectors, which enhances the adsorption of these surfactants. The flotation results, presented in this study, highlight that lanthanum ions affect the flotation performance of apatite in the same manner and to the same extent as the flotation performance of monazite. Flotation results suggest that although lanthanum ions mainly adsorb on the phosphate groups of the phosphate mineral surfaces, the adsorption of lanthanum ions on surface titanate groups is not negligible resulting in an activation of the rutile surface for collector adsorption. Flotation results also suggest that beyond a critical lanthanum chloride dosage, the adsorption of lanthanum ions on surface titanate groups and aluminate groups probably became significant enough to strongly activate the adsorption of the collector on the surface of rutile and aluminium-rich minerals, notably topaz and corundum. Due to the high amounts of these minerals in the studied tailing, the use of lanthanum chloride dosages higher than a few grams per ton of material was found detrimental for the phosphate minerals flotation performance. Therefore, we suggest that better performance gain may be obtained with tailings that contain lower amounts of rutile and aluminium-rich minerals. Interestingly, flotation tests also outlined that lanthanum chloride must be added before carboxylate collectors otherwise non-soluble lanthanum carboxylate is formed in the bulk which decreases the collector availability and limits the benefits of lanthanum ions for selective mineral surface flotation.

All these results highlight that in the case of a fine-grained silicate-rich tailing that contains low amounts of monazite, significant improvement in the flotation of monazite may be expected using very low amounts of soluble lanthanum salts as an activator of the adsorption of carboxylate collectors on the surface of phosphate minerals. Although the benefits of this practice are relatively limited with

the studied tailing, better performance gains may be expected with other tailings that have a different mineralogical composition.





## DISCUSSION GÉNÉRALE



# PROBLÉMATIQUE DE LA VALORISATION DES TERRES RARES CONTENUES DANS LES RÉSIDUS MINIERS ET RAPPEL DE L'APPROCHE CHOISIE POUR LES TRAVAUX DE THÈSE

## **1. Revalorisation de certains résidus miniers comme minerai de terres rares**

En dépit de ces applications très nombreuses, la consommation mondiale d'oxydes de terres rares est relativement faible. Historiquement, les terres rares ont été extraites, à partir de la monazite et à moindre titre du xénotime, valorisés dans des placers de sables à minéraux denses présents dans différents lieux du monde. Comme indiqué sur la Figure 1 (page 13), depuis le milieu des années 1960, l'exploitation de gisements de classe mondiale, où les terres rares sont exprimées principalement sous la forme de bastnaésite dans des roches massives, représente le plus gros de la production de terres rares. Ces quelques super-gisements se trouvent en contexte carbonatitique où la bastnaésite, le principal minéral porteur de terres rares, et la monazite, sont fréquemment associés à d'autres sels semi-solubles comme la calcite, la fluorite ou la barytine qui se comportent de manière similaire lors des étapes de flottation. Ces dernières années, la production des terres rares à partir de gisements dominés par la monazite a été en nette augmentation avec la montée en puissance de la mine qui exploite le gisement de Mount Weld, un gisement en Australie formé par l'altération latéritique de carbonatites.

La production actuelle de terres rares est donc dominée par l'exploitation de deux types de super-gisements qui ne sont pas distribués de manière homogène sur terre. Cette situation est fréquemment contestée au vu du risque d'approvisionnement par les pays importateurs (Keilhacker and Minner, 2017) et de l'impact environnemental des lourdes opérations d'extraction minière et de métallurgie extractive qu'impliquent l'exploitation de ces supers-gisements (S. Tian et al., 2018; Wang et al., 2018).

Afin de minimiser le risque de déficit d'approvisionnement en terres rares et l'empreinte environnementale de leur production, de nombreuses sources alternatives ont été explorées au cours des dernières années. Parmi les sources alternatives les plus étudiées, nous pouvons citer la mine urbaine (Binnemans et al., 2013; Jowitt et al., 2018; Tunsu et al., 2015; Wu et al., 2014), les résidus de la production d'engrais phosphatés (Cánovas et al., 2019; Rychkov et al., 2018; Soltani et al., 2019) et les cendres volantes (Das et al., 2018; Pan et al., 2019; Perämäki et al., 2019).

Très peu d'études ont été réalisées sur l'extraction des minéraux porteurs de terres rares à partir de résidus d'extraction minière ou de résidus produits par les opérations de métallurgie extractive (Dehaine et al., 2019; Tunsu et al., 2019). Pourtant, ces résidus contiennent fréquemment de faibles quantités de terres rares, principalement sous la forme de monazite, qui se concentre souvent dans les fractions granulaires les plus fines.

De telles teneurs en terres rares, généralement de l'ordre de quelques centaines de ppm (terres rares métal), ne justifient pas d'un point de vue économique l'ouverture d'une mine. L'exploitation d'un hypothétique gisement présentant des teneurs en terres rares aussi faibles serait également un contresens écologique si l'on prend en compte le coût environnemental de l'extraction du minerai, de son traitement, en particulier du broyage requis pour libérer les faibles quantités de minéraux porteurs de terres rares, ainsi que le coût environnemental associé à la gestion des volumes importants de résidus produits.

En revanche, il y a un potentiel intérêt à l'extraction des terres rares en co-produits ou en sous-produits de la production d'autres métaux ou minéraux industriels, car le minerai a déjà été extrait de la mine et les minéraux porteurs de terres rares ont, au moins en partie, déjà été libérés au cours des précédentes étapes de comminution. Dès lors, il apparaît judicieux, à l'échelle européenne, pour des motivations environnementales, mais aussi pour sécuriser l'approvisionnement de ces métaux stratégiques, d'étudier la faisabilité d'un développement de sources alternatives d'approvisionnement en terres rares en s'appuyant sur le tissu minier existant.

Les techniques de concentration des minéraux porteurs de terres rares ont historiquement été optimisées pour des minerais à teneurs très élevées, comme les minerais extraits à Mountain Pass et Bayan Obo avec des teneurs en oxydes de terres rares de l'ordre de 6–8 %. Étant donné les teneurs limitées en terres rares comparativement aux minerais primaires, convertir en commodités, des résidus présentant des teneurs en terres rares de l'ordre de quelques centaines de ppm, est un challenge technique qui requiert le développement de méthodes de traitement plus efficaces. Par ailleurs, la monazite est souvent concentrée dans les fractions granulaires les plus fines de ces résidus miniers ce qui rend d'autant plus complexe sa récupération par flottation.

## 2. Approches choisies lors des travaux de thèse

Afin d'optimiser la flottation des particules fines de monazite contenues dans des résidus miniers, deux axes d'étude prioritaires ont émergé, le premier consiste à développer un appareil de flottation intensive et le second consiste à développer de nouveaux réactifs de flottation qui améliorent spécifiquement la flottabilité des minéraux porteurs de terres rares afin de faciliter leur récupération lors de la flottation.

### 2.1. Développement d'une nouvelle technologie de flottation intensive

Un pilote de flottation intensive, d'une capacité maximale d'environ 500 L h<sup>-1</sup>, aura été développé et automatisé au cours des travaux de thèse. Ce dispositif de flottation intensive repose sur un design de type réacteur-séparateur. Différents essais de séparation par flottation ont été réalisés avec ce pilote, en utilisant un minerai synthétique composé de quartz et hématite. Les dosages optimaux en déprimant (silicate de sodium) et en collecteur (sel d'oléate de sodium) furent déterminés en réalisant une approche par plan d'expérience des essais de flottation sur une cellule de flottation mécanique Agitair de 1.5 L. Bien que ce système de flottation présentait une remarquable stabilité de fonctionnement et était facilement contrôlable grâce à l'interface graphique utilisateur, les résultats de séparation obtenus furent décevants. Dans ce dispositif de flottation, les fines bulles devaient être produites par un générateur de bulle et le phénomène de coalescence des bulles devait être limité par le cisaillement important de la pulpe aérée circulant dans les fins tuyaux du réacteur. Plusieurs générateurs de bulles, de type venturi (utilisant le principe de la cavitation pour la précipitation de fines bulles) ou de type jet turbulent furent testés. Dans la gamme de fonctionnement du pilote de flottation intensive, aucun des dispositifs d'aération testés ne permettait de disperser finement le flux d'air.

Afin de pouvoir achever le second axe d'étude prioritaire de la thèse dont le potentiel semblait prometteur, il fut décidé de stopper les efforts de développement de ce pilote de flottation intensive. C'est pourquoi ce manuscrit se focalise principalement sur la description des différents travaux de recherche qui ont permis d'aboutir à la formulation d'un nouveau réactif pour la flottation de la monazite.

### 2.2. Recherche d'un nouveau réactif améliorant l'affinité des carboxylates pour la surface de la monazite

L'amélioration sélective de la flottabilité des sels de terres semi-solubles est une étape cruciale pour permettre la valorisation de la monazite qui est généralement présente en faibles quantités dans les résidus miniers. Lorsque ce minéral est présent dans les fractions granulaires les plus fines de ces résidus, l'amélioration sélective de l'affinité d'un surfactant pour la surface de la monazite est capitale car la probabilité de collision entre une bulle et une particule de monazite étant limitée, l'efficacité de l'attache en cas de collision, et donc l'hydrophobie de surface des particules, doit être optimale.

La séparation par flottation de sels de terres rares semi-solubles comme la bastnaésite, la monazite et le xénotime est généralement effectuée avec des acides carboxyliques déprotonés (carboxylates) ou des acides hydroxamiques déprotonés (hydroxamates) (Chelgani et al., 2015; Houot et al., 1991; Jordens et al., 2013). Bien que le procédé de la flottation soit employé pour la séparation de ces minéraux depuis plusieurs dizaines d'années, il a été développé pour les minerais riches en terres rares et a été optimisé pour les minerais typiques des gisements de type carbonatitique. Par ailleurs, le

nombre de publications, axées sur le développement de réactifs qui améliorent la sélectivité de ces deux collecteurs vis-à-vis des minéraux porteurs de terres rares, est limité comparativement aux nombres de publications traitants de la même thématique pour d'autres minéraux comme les minéraux calciques. Cette situation illustre le réel besoin de repenser les techniques communes de séparation par flottation de ces minéraux de terres rares pour les rendre suffisamment efficaces pour permettre la valorisation de ces minerais à faibles teneurs.

En raison de leur sélectivité vis-à-vis des minéraux porteurs de terres rares présumée supérieure (Fuerstenau et al., 1982; Pradip and Fuerstenau, 1991), une proportion significative des études fondamentales et des études appliquées traitant de la flottation des minéraux porteurs de terres rares sont axées sur l'utilisation de collecteurs de type hydroxamate (Abaka-Wood et al., 2018a; Cui and Anderson, 2017; Jianlan Cui et al., 2012; Espiritu et al., 2018a; Lee et al., 2014; M. Li et al., 2018; Ren et al., 2000; Sarvaramini et al., 2016; Zhang and Honaker, 2018; Zhang et al., 2014). Alors que les acides carboxyliques sont des composés biosourcés à prix abordable, produits notamment par la distillation de l'huile de tall brute, les acides hydroxamiques sont des composés habituellement synthétisés par l'amidation d'acides carboxyliques ou l'amidation d'esters, biosourcés ou issus du pétrole, en utilisant des hydroxylamines (Massaro et al., 2007). Les coûts de production et la toxicité des acides hydroxamiques formés varient énormément en fonction de la voie de synthèse et des précurseurs utilisés, certains acides hydroxamiques étant considérés comme des composés mutagènes, comme l'acide benzohydroxamique (Ching Yung Wang, 1977; Skipper et al., 1980) dont la forme déprotonée est utilisée comme collecteur de choix dans les études les plus récentes. Ainsi, comparativement aux collecteurs de type carboxylate, l'empreinte écologique associée à l'utilisation comme collecteurs de certains hydroxamates peut être significative, a fortiori lorsqu'ils sont utilisés conjointement avec de grandes quantités de sels de métaux lourds, comme le nitrate de plomb pour améliorer les performances de la flottation (Jordens et al., 2016; Xia et al., 2015b).

Ainsi, il y a un réel intérêt à améliorer les performances de flottation des sels de terres rares semi-solubles avec des collecteurs de type carboxylate pour proposer une alternative à l'utilisation conjointe des hydroxamates et des sels de métaux lourds, qui soit plus efficace, plus abordable, et plus respectueuse de l'environnement. D'après certaines études, la performance des carboxylates pour la flottation des sels de terres rares semi-solubles augmente avec la température (Bulatovic, 2010; Morrice and Wong, 1982; Pradip and Fuerstenau, 1991), mais le coût financier et environnemental de cette pratique à l'échelle industrielle est certainement prohibitif. L'ajout de sels de métaux est une pratique commune en flottation qui sert à activer ou déprimer l'adsorption du collecteur sur la surface d'un minéral. Bien que quelques études émergentes traitent de l'utilisation de nitrates de plomb avec des hydroxamates, l'utilisation de sels de métaux avec des collecteurs de type carboxylate ou hydroxamate pour la flottation de la monazite ou de la bastnaésite est relativement inexplorée. La plupart des études existantes se cantonnent en effet à l'influence des métaux alcalino-terreux, de l'aluminium, et du fer qui sont libérés en solution par certains minéraux de gangue (Cao et al., 2018; Xia et al., 2015a).

L'amélioration de l'affinité des carboxylates vis-à-vis de la monazite était un objectif clé de cette thèse et les travaux de recherche ont été orientés en ce sens. L'utilisation de réactifs améliorant, de manière sélective, l'affinité des carboxylates pour la monazite fut la principale piste de travail explorée. Parmi les réactifs envisagés, le chlorure de lanthane paraissait être le plus prometteur en raison des nombreuses utilisations de ce réactif reposant sur sa forte affinité pour les groupements carboxylates et pour les espèces phosphatées.





# DÉVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU RÉACTIF POUR LA FLOTTATION DE LA MONAZITE

## 1. Introduction

De nombreuses études mettent en évidence le fait que certains ions de métaux peuvent, en s'adsorbant sur la surface de nombreux minéraux, affecter l'adsorption des collecteurs de types carboxylate ou hydroxamate. Dans ces études, l'existence d'un mécanisme de pontage chimique entre le groupe fonctionnel du collecteur et la surface du minéral est évoquée (Espiritu et al., 2019; Meng et al., 2018; Ren et al., 2000, 2017; M. Tian et al., 2018a, 2018b; Xia et al., 2015b; Xiao et al., 2018). Par analogie avec ces études, l'adsorption des collecteurs de type carboxylate pourrait théoriquement être améliorée par l'ajout en solution de cations qui ont une affinité forte pour le groupement fonctionnel du collecteur et certains groupements présents sur la surface d'un minéral. Ce raisonnement était le point de départ de l'étude sur l'amélioration de la flottabilité de la monazite par ajouts de sels de métaux. Comme cela est détaillé de manière exhaustive dans le chapitre 4, les ions lanthane, libres en solution, ont une forte affinité pour les ions carboxylates. De plus, les ions lanthane libres en solution, ainsi que les ions lanthane adsorbés sur la surface d'un minéral et les ions lanthane présents sur la surface d'un composé non-soluble de lanthane, ont une très forte capacité à se lier avec les espèces phosphatées présentes en solution. L'utilisation de sels de lanthane pour l'amélioration de l'adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite qui est un phosphate semblait donc pertinente au vu de cette double affinité. Cependant, bien que les atomes d'oxygène des groupements phosphate présents sur la surface clivée de la monazite sont sous-coordonnés, leurs excès d'électrons sont intrinsèquement plus faibles que ceux des atomes d'oxygène des espèces phosphatées libres en solution. Par conséquent, il n'est pas certain que les ions lanthane aient une forte affinité pour les groupements phosphate présents sur la surface de la monazite.

Seules deux études se sont intéressées à l'influence des sels de lanthane sur la flottation des phosphates avec des collecteurs de type carboxylate. En raison de certaines limitations expérimentales, résumées dans le chapitre 7, ces études n'ont pas pu clairement affirmer l'effet des ions lanthane sur la flottabilité des phosphates (Al-Thyabat and Zhang, 2015; Sørensen and Lundgaard, 1966). En l'absence d'étude approfondie sur cette pratique, il fut décidé d'opter pour une approche multi-échelle pour mieux mettre en évidence, comprendre et tirer profit de l'influence de l'ajout de sels de lanthane sur la flottabilité de la monazite avec des carboxylates.

## 2. Influence des ions lanthane sur les interactions entre la surface de la monazite et les collecteurs de type carboxylate

### 2.1. Interaction des ions lanthane avec la surface de la monazite

Afin d'étudier dans un premier temps l'affinité des ions lanthane pour la surface de la monazite, des études de spectroscopie de surface ont été réalisées sur des monazites à cérium traitées dans des solutions présentant différentes concentrations en lanthane. Toutes ces expériences ont été réalisées à pH 8.5 pour étudier les interactions au pH de flottabilité maximale de la monazite.

Les spectres XPS présentés dans le chapitre 4 indiquent la présence d'ions lanthane sur la surface de la monazite à cérium après ce traitement. Dans le détail, la quantité d'ions lanthane adsorbés sur la surface de la monazite à cérium augmentent avec la concentration en lanthane dans la solution de traitement. Les spectres XPS obtenus indiquent aussi que les ions lanthane s'adsorbent sur la surface de la monazite avec des espèces carbonatées et des ions chlorure. Ce résultat n'est pas surprenant, car l'électroneutralité doit être respectée sur la surface de la monazite.

Le spectre du niveau C 1s ne permet pas de déterminer quelle est l'espèce carbonatée qui joue le rôle de contre-ion. Cependant, les calculs thermodynamiques réalisés avec les constantes thermodynamiques détaillées dans le chapitre 5 indiquent que lorsque le chlorure de lanthane est mis en solution, l'ion  $\text{LaCO}_3^+$  est largement majoritaire par rapport à l'ion  $\text{LaHCO}_3^{2+}$  ce qui suggère que c'est l'ion carbonate qui joue ce rôle de contre-ion.

Les concentrations atomiques de surface calculées à partir des spectres XPS ne sont pas suffisamment quantitatives pour déterminer les ratios entre les différentes espèces adsorbées, mais il est probable qu'un ion lanthane s'adsorbe sur la surface de la monazite avec un ion chlorure et un ion carbonate.

Les différents spectres XPS n'ont pas permis de déterminer le site d'adsorption du lanthane sur la surface de la monazite. Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) ont été réalisées pour déterminer le mode d'adsorption des ions lanthane sur la surface de la monazite. Pour être cohérent avec les données de spectroscopie XPS, chaque ion lanthane est accompagné d'un ion carbonate et d'un ion chlorure. Ces simulations indiquent que la molécule  $\text{LaClO}_3$  possède une forte affinité pour la surface de la monazite et indiquent que les ions lanthane s'adsorbent en formant des liaisons avec les atomes d'oxygène qui sont sous-coordonnés sur la surface de la monazite. Les calculs DFT effectués après relaxation des systèmes à 0 K, indiquent que l'énergie d'adsorption d'une seule molécule de  $\text{LaClO}_3$  est égale à  $-418.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De plus, l'énergie d'adsorption de cette molécule augmente avec le taux de recouvrement de la surface ( $-485.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  dans le cas d'un recouvrement total).

### 2.2. Activation de la surface de la monazite par les ions lanthane

Les données de spectroscopies XPS et les simulations en dynamique moléculaire *ab initio* indiquent que les ions lanthane adsorbés sur la surface de la monazite peuvent jouer un rôle de site d'adsorption pour les collecteurs de type carboxylate. Les énergies d'adsorption calculées après relaxation, à 0 K, des configurations obtenues par simulations AIMD mettent en évidence le fait que l'adsorption de ces collecteurs directement sur les ions lanthanides présents sur la surface de la monazite ( $-343.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) est beaucoup moins favorable que l'adsorption par pontage sur des cations lanthane ( $-420 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

à  $-559.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  en fonction du taux de recouvrement de la surface de la monazite par des molécules de  $\text{LaClCO}_3$ ).

Ces résultats suggèrent que l'utilisation de chlorure de lanthane pourrait améliorer l'adsorption de l'oléate sur la surface de la monazite et donc améliorer la flottabilité de la monazite. Les essais d'adhésion entre une bulle et des grains de monazite-(Ce), décrits dans le chapitre 4, confirment que l'hydrophobie de la surface des grains de monazite est plus forte après un traitement dans une solution d'oléate et de chlorure de lanthane plutôt qu'après un traitement dans une solution d'oléate. Cette observation suggère que les ions lanthane ont bien un effet activateur de l'adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite ce qui confirme le potentiel effet bénéfique de l'utilisation de sels de lanthane solubles sur la flottabilité de la monazite.

Ces expériences d'adhésion ont été réalisées en équilibrant la surface des grains de monazites synthétiques avec la solution pendant 24 h en l'absence de système d'agitation. Ce protocole avait été choisi, car les grains de monazites de synthèse se réduisaient en particules ultrafines après quelques minutes d'agitation en bécher. Ce protocole de conditionnement est très limitant, car d'une part il n'est pas possible d'ajuster le pH pendant le conditionnement et d'autre part il n'était pas possible d'étudier l'influence de la séquence d'ajout du collecteur et du chlorure de lanthane sur l'hydrophobie de surface des grains.

### 3. Étude des performances de flottation de la monazite

#### 3.1. Description de l'objet d'étude

Les expériences de micro-flottation, réalisées avec de la monazite, ne suffisent pas à statuer sur l'intérêt de l'utilisation de sels de lanthane comme activateur de l'adsorption du collecteur sur la monazite. En effet, ces essais n'apportent aucune information sur la sélectivité des ions lanthane vis-à-vis des potentiels minéraux de gangue. Il est tout à fait possible que les ions lanthane aient une forte affinité pour d'autres minéraux ce qui pourrait entraîner une activation des minéraux de gangue et même favoriser l'adsorption des carboxylates sur ces minéraux plutôt que sur la monazite. Il était donc primordial de tester l'utilisation du chlorure de lanthane pour la séparation par flottation de la monazite. Ces essais ont été réalisés avec un résidu minier qui provient de la mine de Kankberg en Suède et qui présente des teneurs faibles en terres rares, de l'ordre de 300 ppm (métal), exprimées sous la forme de monazite. Ces faibles teneurs rendent complexe la concentration de la monazite par flottation. C'est pourquoi il y a un réel enjeu à l'amélioration de la sélectivité des carboxylates vis-à-vis de la monazite.

Afin de bien évaluer l'effet de l'ajout de chlorure de lanthane sur la flottabilité de la monazite et des minéraux de gangue, il était important de connaître la minéralogie exacte de ce résidu. Les analyses MLA effectuées ont permis de mettre en évidence que les principaux minéraux de gangue étaient le quartz, la muscovite, la topaze, l'andalousite, le corindon et le rutile. Ces analyses ont également permis de montrer que la monazite n'était pas le seul phosphate présent dans ce résidu. En effet, l'apatite compte pour environ 90 % de la teneur en phosphate dans ce matériau. Il était ainsi possible d'avoir un bon aperçu de la récupération en monazite et en apatite en se basant sur les analyses des teneurs en terres rares et en phosphore dans les différents produits générés lors des essais de flottation.

La distribution granulométrique indique que ce minerai est particulièrement fin. De plus, les analyses chimiques de différentes fractions granulaires indiquent qu'environ 50 % de la monazite est contenue dans la fraction inférieure à 20  $\mu\text{m}$  et 75 % de la monazite est contenue dans la fraction 0-40  $\mu\text{m}$ . Il n'était donc pas possible d'effectuer un déschlammage pour limiter les effets néfastes des particules fines sur le procédé de flottation. Une telle concentration de la monazite dans la fraction inférieure à 20  $\mu\text{m}$  pouvait impliquer une cinétique de flottation très lente. Il paraissait donc intéressant d'étudier l'influence des ions lanthane sur la cinétique de flottation de la monazite.

#### 3.2. Amélioration des performances de flottation

Les essais de flottation réalisés mettent bien en évidence l'existence d'un effet du chlorure de lanthane sur les performances de flottation de la monazite. Cependant, l'effet est complexe et dépend fortement du dosage en oléate, du dosage en chlorure de lanthane et de la séquence d'ajout de ces deux réactifs.

Bien que la monazite et l'apatite soient majoritairement présentes dans des grains isolés, le comportement en flottation de ces deux minéraux est toujours identique ce qui signifie que les ions lanthane ont un effet sur la monazite, mais aussi probablement sur les autres minéraux de type phosphate.

Lorsque le dosage en oléate n'est pas suffisant pour permettre une bonne récupération des phosphates, un pré-conditionnement du minerai avec de faibles doses de chlorure de lanthane améliore drastiquement la récupération de ces minéraux sans pour autant augmenter le rendement poids ce

qui conduit à un facteur d'enrichissement beaucoup plus important. Dans ces conditions, il est important de déterminer le dosage en chlorure de lanthane optimal, car au-delà d'une certaine dose, la récupération en phosphates n'augmente plus, mais le rendement poids augmente ce qui est signe d'une activation de la surface des minéraux de gangue.

Dans des conditions où le dosage en oléate est suffisant pour permettre une bonne récupération des phosphates, un pré-conditionnement du minerai avec de faibles doses de chlorure de lanthane n'entraîne aucune amélioration de la récupération en phosphates. On peut en revanche noter une accélération de la cinétique de flottation des phosphates ainsi qu'une légère amélioration de la sélectivité avec de très faibles doses de chlorure de lanthane. De plus, il est possible d'améliorer la récupération en phosphates en augmentant la consommation en chlorure de lanthane, mais cela induit une hausse drastique du rendement poids.

### **3.3. Limites de l'utilisation du chlorure de lanthane et conclusions sur l'efficacité des sels solubles de lanthane**

Les analyses chimiques et les données de MLA indiquent que les phosphates ne sont pas les seuls minéraux dont le comportement en flottation est influencé par la présence de chlorure de lanthane. La flottabilité du rutile, de la topaze, du corindon et dans une moindre mesure de l'andalousite, qui représentent à eux seuls environ 25 % de la masse de ce résidu minier, augmente drastiquement à partir d'une certaine concentration en chlorure de lanthane et en oléate. Le rutile est le minéral de gangue le plus sensible à la présence d'ions lanthane en solution, car, contrairement à la topaze, au corindon et à l'andalousite, l'amélioration de la récupération en rutile est perceptible, quel que soit les dosages en chlorure de lanthane et les dosages en collecteur testés. Ces résultats suggèrent que bien que les ions lanthane s'adsorbent principalement sur les groupements phosphate présents sur la surface de la monazite et de l'apatite, l'adsorption sur les groupements titanate de surface n'est pas négligeable et induit une activation de l'adsorption du collecteur sur la surface du rutile. Au-delà d'une concentration critique en chlorure de lanthane, l'adsorption des ions lanthane sur les groupements titanate et aluminate de surface semble devenir assez significative pour activer fortement l'adsorption du collecteur sur la surface du rutile et des minéraux riches en aluminium, en particulier la topaze et le corindon.

Étant donné la proportion massique de minéraux de gangue dont la surface peut adsorber des ions lanthane, il est difficile d'émettre une conclusion générale sur l'amélioration des performances de flottation de la monazite en utilisant un sel soluble de lanthane. Il est important de souligner ce point, car de meilleures performances peuvent être espérées, et ce à forts ou faibles dosages en chlorure de lanthane, avec un résidu minier présentant une minéralogie différente. Cette étude aura permis de mettre en évidence l'influence des sels solubles de lanthane sur le comportement en flottation de la monazite et notamment de soulever certaines limites comme la présence de certains minéraux, mais également l'importance de l'ordre d'ajout des réactifs. En effet, en raison de la forte affinité entre les ions lanthane et la molécule d'oléate, le prémélange de ces deux réactifs peut entraîner la formation d'un précipité d'oléate de lanthane, ce qui limite la disponibilité du collecteur et limite les interactions entre les ions lanthane et les surfaces minérales.

### **3.4. Viabilité du procédé de flottation pour le traitement de ce résidu minier**

Ces essais de dégrossissage mettent en évidence la difficulté de flotter un minerai aussi fin et aussi pauvre en monazite. Si l'on considère un seuil minimal de récupération égal à 70 %, le facteur d'enrichissement le plus important obtenu est d'environ 6 et dans ces conditions, la concentration en terres rares métal dans le produit flotté atteint environ 2000 ppm.

Des essais de relavage ont été effectués en retraitant à deux reprises, et dans la même cuve de flottation, les matières flottées lors de l'étape précédente. Lors de la seconde étape de relavage, la teneur solide de la pulpe était environ 50 à 100 fois plus faible que lors de l'étape de dégrossissage. De telles teneurs solides sont trop éloignées de ce qui est pratiqué dans l'industrie et peut poser des problèmes de stabilité de la mousse, et peut modifier fortement la probabilité de collision et la probabilité d'attache entre une bulle et une particule hydrophile. Par conséquent, ces essais n'ont pas vocation à évaluer précisément les performances de flottation espérées lors des étapes de relavage.

À titre indicatif, les concentrés de flottation les plus riches obtenus lors de ces essais de double relavage présentent une teneur en terres rares (métal) de l'ordre de 1%. Cependant, la récupération observée est de l'ordre de 35%. Seuls 5 essais d'orientation ont été réalisés. Les conditions opératoires lors de ces essais sont très proches de ceux utilisés pour les essais décrits dans le chapitre 7.

Le but des essais de flottation présentés dans le chapitre 7 était de montrer l'influence du chlorure de lanthane sur le procédé de séparation de la monazite par flottation. La consommation en collecteur testée est seulement de 50 à 100 grammes par tonne de minerai ce qui semble faible. Il serait donc judicieux, avant de conclure sur la faisabilité technique de la valorisation de ces résidus par flottation, de compléter cette étude en réalisant un plan d'expérience pour optimiser les dosages en réactifs afin de minimiser les pertes en monazite lors des étapes de relavage.

## 4. Impacts environnementaux liés à l'utilisation de sels de lanthane pour la flottation des phosphates

En dépit des risques environnementaux, la plupart des nouvelles études traitant de la flottation des sels de terres rares semi-solubles utilisent un collecteur considéré comme agent mutagène, le benzohydroxamate, parfois en combinaison avec du nitrate de plomb pour promouvoir l'adsorption de ce collecteur sur la surface de ces minéraux (Boulanger et al., 2019; Espiritu et al., 2018a, 2018b; Espiritu and Waters, 2018; Hart et al., 2014; Jordens et al., 2016; Xia et al., 2015b). Notre approche est différente, car elle combine l'utilisation de carboxylates, des collecteurs bio-sourcés, et l'utilisation de faibles quantités de chlorure de lanthane pour promouvoir l'adsorption des carboxylates sur la surface des minéraux de type phosphate comme la monazite.

Bien que les consommations en chlorure de lanthane soient modérées, il est cependant important de s'interroger sur l'impact environnemental de cette pratique. En effet, le chlorure de lanthane, sous sa forme anhydre ou hydratée est corrosif pour les métaux, peut provoquer une allergie cutanée, peut provoquer de graves lésions des yeux, et est classifié depuis peu comme étant toxique pour les organismes aquatiques entraînant des effets néfastes à long terme (fiche de données sécurité – Cas No. 10025-84-0). En réalité, il existe très peu de données sur les risques chimiques associés aux lanthanides malgré la commercialisation de sels solubles de lanthane comme déphosphatant des eaux d'aquarium et de piscines individuelles et collectives, malgré l'utilisation massive de géomatériaux chargés en lanthane pour la déphosphatation des volumes d'eau naturelle (D'Haese et al., 2019), et malgré l'utilisation de composés de gadolinium comme agent de contraste pour les IRM ou de composés de lanthane comme traitement contre l'hyperphosphorémie (Lux and Sherry, 2018; Ma et al., 2019; Ohno et al., 2013).

Les publications concernant la génotoxicité du lanthane sont peu nombreuses et contradictoires (Damment, 2005; Yang et al., 2016; Yongxing et al., 2000). En revanche, les études concernant la neurotoxicité du lanthane sont moins contradictoires et concluent pour la plupart un effet neurotoxique du lanthane sur les mammifères, dont l'homme (ANSES, 2010; Fan et al., 2004; Yang et al., 2009). De nombreuses études mettent en évidence la toxicité du lanthane pour les espèces aquatiques (Blaise et al., 2018; Jun'an Cui et al., 2012; Dubé et al., 2019; Herrmann et al., 2016). Ces études indiquent que pour de nombreuses espèces aquatiques, la LC50 (concentration létale pour 50 % de la population) est proche de la teneur maximale auquel on peut s'attendre en utilisant un dosage en chlorure de lanthane de  $10 \text{ g t}^{-4}$  (grammes par tonne de minerai). Il est donc important de traiter les rejets aqueux de flottation pour diminuer la teneur en lanthane en solution.

Dans leur synthèse bibliographique sur la toxicité du lanthane, Herrmann et al. (2016) ont déterminé une PNEC de  $4 \mu\text{g L}^{-1}$ . La PNEC (Predicted No Effect Concentration) est une valeur réglementaire qui indique la concentration en dessous de laquelle le risque pour l'environnement est peu probable. Cette PNEC peut être utilisée comme critère de qualité pour les rejets d'eaux de traitement par flottation. À titre indicatif, si l'on considère que la flottation est réalisée sur une pulpe présentant une teneur solide de 30 % et si l'on considère une densité du minerai égale à 3, l'utilisation de chlorure de lanthane avec des dosages entre  $0.1$  et  $10 \text{ g t}^{-1}$  conduit à une hausse de la concentration de lanthane en solution de respectivement 17 et  $1700 \mu\text{g L}^{-1}$ . La diminution de la teneur en lanthane en solution à une valeur inférieure à la PNEC implique donc d'opérer un abattement d'au moins 76.4 % du lanthane consommé si un dosage en chlorure de lanthane de  $0.1 \text{ g t}^{-1}$  est utilisé et un abattement d'au moins 99.8 % du lanthane consommé si un dosage en chlorure de lanthane de  $10 \text{ g t}^{-1}$  est utilisé.

Cependant, une partie de cet abattement est déjà réalisé durant la flottation par adsorption du lanthane sur les minéraux d'intérêts et les minéraux de gangue ainsi que par précipitation, lors de l'ajout du collecteur, d'une partie des ions lanthane toujours présents en solution en oléate de lanthane. Il y a donc au cours de l'étape de séparation par flottation un partitionnement du lanthane en :

- Ions lanthane adsorbés sur les particules de la fraction flottée du minerai. Cette fraction des ions lanthane n'est pas présente dans les eaux résiduelles et pourront être récupérés lors des étapes de lixiviation du concentré
- Ions lanthane adsorbés sur les particules de la fraction non flottée du minerai. Cette fraction des ions lanthane n'est pas présente dans les eaux résiduelles, mais un relargage dans l'environnement est possible en fonction du mode de stockage des résidus de traitement.
- Ions lanthane sous la forme d'oléate de lanthane précipité ou soluble. Il est probable qu'une part significative de l'oléate de lanthane soit récupérée au cours de la flottation et n'est donc pas présente dans les eaux résiduelles
- Ions lanthane libres en solution, cette fraction des ions lanthane sera présente dans les eaux résiduelles

Il n'est donc pas possible de déterminer, sur la seule base des consommations de réactifs, les teneurs en ions lanthane des eaux résiduelles produites par les procédés de flottation. Au vu des données de la littérature concernant la toxicité du lanthane pour les organismes aquatiques, il semble nécessaire de réaliser une étude de l'impact environnemental de cette pratique et d'étudier les techniques d'élimination du lanthane dans les eaux de traitement avant de poursuivre les travaux sur l'amélioration de la flottabilité des phosphates.





# AMÉLIORATION DES CONNAISSANCES SUR LES PROPRIÉTÉS DE SURFACE DE LA MONAZITE ET LES MÉCANISMES D'ADSORPTION DES COLLECTEURS DE TYPE CARBOXYLATE

La récupération sélective des faibles quantités de particules fines de monazite contenues dans de nombreux résidus miniers requiert l'utilisation de surfactants qui possèdent une très forte affinité pour la surface de la monazite. Les connaissances actuelles concernant les propriétés de surface des minéraux porteurs de terres rares et leurs comportements au cours de la flottation sont limitées comparativement à d'autres sels semi-solubles comme la calcite. C'est particulièrement le cas pour les mécanismes d'adsorption des collecteurs anioniques de type carboxylate ou hydroxamate. Ces lacunes sont critiques, car elles limitent la possibilité de développer des collecteurs plus performants ou de développer des réactifs qui améliorent les performances des collecteurs existants.

Afin de lever ces verrous qui limitent l'amélioration des performances de la flottation de la monazite, une partie de la thèse était consacrée à l'amélioration des connaissances sur les propriétés de surface de la monazite. Les travaux effectués sont focalisés sur les interactions entre la surface de la monazite et les espèces chimiques du milieu, sur l'influence de la spéciation de la surface de la monazite sur l'adsorption des carboxylates, ainsi que sur l'influence du pontage chimique par des cations sur l'adsorption de ces collecteurs.

Ces travaux étaient essentiels pour comprendre l'origine de l'effet promoteur du chlorure de lanthane sur l'adsorption des carboxylates. C'est dans le but d'achever ces travaux que fut décidé de ralentir, et finalement de stopper, les travaux de développement d'une cellule de flottation intensive.

## 1. Propriétés de surface de la monazite

### 1.1. Influence des substitutions atomiques sur la surface de la monazite

Après avoir obtenu les premières monazites de synthèse, il était nécessaire, de vérifier que les propriétés de surface de ces matériaux étaient identiques à celles d'une monazite naturelle. Les données récoltées dans la littérature à propos de la mobilité électrophorétique de la monazite et notamment de son point isoélectrique sont erratiques et de nombreuses hypothèses ont été formulées pour expliquer l'origine de ces variations expérimentales.

Ces hypothèses, qui sont détaillées précisément dans le chapitre 2, suggèrent notamment que la mobilité électrophorétique de la monazite est fortement influencée par les substitutions atomiques qui peuvent affectent son réseau cristallin et notamment celles impliquant du thorium et de l'uranium. En effet, certaines études suggèrent que les radiations, émises par le thorium et l'uranium et par les différents radio-isotopes de leurs chaînes de désintégration, sont souvent accusées de détériorer le réseau cristallin de la monazite.

Les mesures effectuées avec une monazite naturelle, présentant des teneurs significatives en de nombreux éléments, dont le thorium, et les mesures effectuées avec différentes monazites synthétiques à compositions chimiques variables nous ont permis d'établir que la chimie de la monazite n'avait pas d'incidence remarquable sur la mobilité électrophorétique de la monazite et le point isoélectrique de cette dernière. Cette observation contredit les hypothèses formulées dans la littérature pour expliquer la variabilité des données concernant le potentiel zêta de la monazite (Cheng, 2000; Nduwa-Mushidi and Anderson, 2017; Zhang et al., 2013). Il est plus probable que cette variabilité soit due à des différences de protocole de mesure ou de protocole de préparation. En effet, cette étude a également permis de mettre en évidence que les espèces carbonatées, présentes en solution, pouvaient interagir avec la surface de la monazite et limiter la mobilité électrophorétique de la monazite. Cette limitation de la mobilité électrophorétique aboutit à un potentiel zêta plus proche de 0 mV, et ce pour une large gamme de pH, ce qui peut induire une forte incertitude sur le point isoélectrique.

## 1.2. Étude de la spéciation de surface de la monazite

L'étude détaillée dans le Chapitre 2 a donc permis de mettre en évidence les interactions entre les espèces carbonatées et la surface de la monazite. Cette conclusion est importante, car de nombreuses études émettent l'hypothèse d'une influence de l'hydroxylation de la surface de la monazite sur l'adsorption des carboxylates et des hydroxamates sans prendre en compte la possible carbonatation de la surface de la monazite (Cheng et al., 1993; Espiritu et al., 2018b; Espiritu and Waters, 2018; Zhang and Honaker, 2017a).

Cette hypothèse de l'influence de la spéciation de surface de la monazite sur l'affinité de ces collecteurs repose sur une approche que l'on pourrait presque qualifier de dogmatique. Elle a été initialement formulée par Pradip et Fuerstenau (1983), et repose exclusivement sur la similitude entre le pH de prédominance du monohydroxyde de lanthanide  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$  en solution, calculé avec des modèles d'équilibre thermodynamique, et le pH de flottabilité maximale de la monazite, mesuré expérimentalement. Dans le détail, ces auteurs suggèrent que l'hydroxylation des ions lanthanides de la surface de la monazite promeut l'adsorption de ces collecteurs anioniques. Bien que de nombreux auteurs, cités ci-dessus, reprennent cette hypothèse, le mécanisme à l'origine de cet effet promoteur n'a jamais été décrit.

Dans l'étude détaillée dans le chapitre 5, nous partons du postulat que la spéciation des ions lanthanides qui sont libres en solution ne reflète pas la spéciation des ions lanthanides qui sont présents sur la surface de la monazite et qui sont partiellement coordonnés avec des atomes d'oxygène du réseau cristallin. Il nous paraissait donc nécessaire dans un premier temps, de déterminer expérimentalement la spéciation de surface de la monazite avant d'étudier, dans un second temps, le rôle de la spéciation de surface de la monazite dans l'adsorption du collecteur. Tous les travaux réalisés sur ce sujet considèrent uniquement, dans leurs modèles thermodynamiques, les réactions d'hydroxylation des ions lanthanides libres en solution alors que ces ions sont connus pour avoir une affinité forte avec les espèces carbonatées (Kragten and Decnop-Weever, 1987). Au vu de cette affinité des ions lanthanides libres en solution pour les espèces carbonatées et au vu de l'influence des espèces carbonatées sur la mobilité électrophorétique de la monazite, il nous paraissait donc intéressant d'étudier également l'éventuelle carbonatation de surface de la monazite.

La spéciation de surface de monazite à lanthane a été étudiée par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en réflexion diffuse (méthode DRIFT).

Tous les spectres IR (infrarouge) obtenus dans cette étude indiquent que la surface de la monazite présente une légère carbonatation de surface. Les spectres IR de la monazite de référence et des monazites après traitement dans de l'eau déionisée équilibrée à différents pH et dans des solutions concentrées de carbonate de sodium à différents pH, indiquent que la surface de la monazite présente une légère carbonatation de surface. Cependant l'intensité des pics attribués aux carbonates étant relativement identique d'une monazite à l'autre, il n'est pas possible d'établir de solides conclusions sur la capacité des ions lanthanides de surface à interagir avec des espèces carbonatées ni de déterminer l'influence du pH sur ces interactions. Les spectres XPS du niveau C 1s, correspondant aux monazites traitées dans des solutions concentrées en carbonate de sodium, indiquent que même ce type de traitement n'induit pas une hausse de la concentration en espèces carbonatées sur la surface de la monazite. Pourtant, les résultats de mobilité électrophorétique détaillés précédemment indiquent que la surface de la monazite interagit avec les espèces carbonatées. Il est important de signaler que les analyses spectroscopiques sont réalisées sur des échantillons traités puis rincés abondamment à l'eau déminéralisée avant d'être séchés. Ces nouvelles données de spectroscopie de surface suggèrent que malgré le fait que les espèces carbonatées puissent interagir avec la surface de la monazite, modifiant sa mobilité électrophorétique, ces interactions ne sont pas suffisamment fortes pour empêcher l'élimination des espèces carbonatées lors d'un rinçage à l'eau déminéralisée.

Cette étude par spectroscopie XPS aura également permis de confirmer que la surface de la monazite s'hydroxylait au-delà d'un certain pH et était notamment hydroxylée à pH 8.5, le pH de flottabilité maximale de la monazite en présence d'oléate de sodium d'après Cheng et al. (1993). La méthode utilisée consistait à déterminer le ratio entre la concentration en atomes d'oxygène, qui ne provenaient pas d'espèces carbonatées, et la concentration en atomes de lanthane. Cette méthode semi-quantitative ne permet pas de déterminer de manière précise le taux d'hydroxylation de la surface de la monazite et ne permet donc pas de mettre en évidence une corrélation entre l'hydroxylation de la surface de la monazite et la flottabilité de ce minéral en présence de collecteurs de type carboxylate.

Deux types de calcul de la spéciation en solution du lanthane, à l'équilibre thermodynamique, ont tout de même été réalisés pour déterminer si la spéciation des ions lanthane en solution était comparable à celles des ions lanthane de la surface de la monazite. Le premier modèle, présenté dans le chapitre 4, détermine la spéciation du lanthane lorsque la concentration totale de cet élément en solution est fixe, alors que le second modèle, présenté dans le chapitre 5, détermine la spéciation des ions lanthane libérés par la solubilisation d'un cristal de monazite. Ces deux modèles prennent en compte les réactions entre les ions lanthane et les espèces carbonatées. Ils montrent que, du point de vue de la thermodynamique, les ions lanthane libres en solution ont une affinité plus forte pour les ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  plutôt que pour les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$ . Ce résultat n'est pas cohérent avec les données de spectroscopie ce qui suggère que la réactivité des ions lanthane libres en solution et la réactivité des ions lanthane de la surface de la monazite n'est pas comparable.

## 2. Mécanisme d’adsorption du collecteur

Le mécanisme d’adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite est, comparativement à d’autres sels semi-soluble, peu connu. Deux points ressortent fréquemment des quelques études sur le sujet. Le premier point concerne le site d’adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite. La plupart des études réalisées sur le sujet s’accordent sur le fait qu’au pH de flottabilité maximale, aux alentours de pH 8.5, les carboxylates s’adsorbent de manière chimique (chimisorption) sur les ions lanthanides, qui sont sous-coordonnés sur la surface clivée de la monazite (Espirito et al., 2019; Luo and Chen, 1984; Zhakarov et al., 1967; Zhang et al., 2017). Le second point qui ressort de manière récurrente des études fondamentales sur la flottation de la monazite en présence de carboxylates est le rôle supposé promoteur de l’hydroxylation de la surface de la monazite sur l’adsorption des carboxylates (Cheng et al., 1993; Espiritu et al., 2018b; Espiritu and Waters, 2018; Zhang and Honaker, 2017a). Malgré l’existence d’un certain consensus sur ce point, aucune explication n’a été proposée sur l’origine de ce phénomène.

Les différentes études réalisées au cours de ce projet doctoral apportent des éclaircissements sur le mécanisme d’adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite, notamment sur le rôle des cations ponts dans l’adsorption du collecteur.

### 2.1. Rôle des cations ponts

L’adsorption des collecteurs anioniques, sur la surface des sels de terres rares semi-solubles, par pontage chimique avec des cations est un mécanisme d’adsorption évoqué de manière récurrente dans ce manuscrit de thèse. Ce mécanisme d’adsorption a déjà été proposé dans de nombreuses études qui s’interrogeaient sur l’influence de certains cations de métaux sur la flottabilité de ces minéraux (Espirito et al., 2019, 2018a; Ren et al., 2000; Xia et al., 2015b; Zhang et al., 2017; Zhang and Honaker, 2018). Ces études considèrent que ce pontage chimique n’est possible qu’avec des cations qui sont soit ajoutés sous forme de sels soit déjà présents dans l’eau de traitement. De plus, ces études prennent en compte uniquement l’adsorption de l’anion carboxylate et omettent que pour respecter la neutralité sur la surface de la monazite, la charge de l’anion carboxylate est compensée par un contre-ion qui s’adsorbe également sur la surface du minéral.

Il paraissait donc judicieux, dans le cadre des travaux de thèse, d’étudier de manière globale les différents modes d’adsorption de l’oléate et des contre-ions sur la surface de la monazite. Les mesures de mobilité électrophorétique dont les résultats sont détaillés dans le chapitre 7 suggèrent que lorsque de l’oléate de potassium est utilisé, il existe en fonction du pH, deux modes de conformation de l’oléate et de son contre-ion sur la surface minérale. Dans des conditions de pH acide à neutre, les anions oléate interagissent beaucoup moins avec les cations  $K^+$  que dans des conditions légèrement basiques pour lesquelles la flottabilité de la monazite est maximale. Dans le détail, ces mesures suggèrent que dans des conditions légèrement basiques, les ions  $K^+$  sont fortement stabilisés sur la surface minérale par les anions oléate ce qui fait écho au mécanisme d’adsorption de l’oléate par pontage chimique. Cette observation est fondamentale, car elle contredit le postulat d’une adsorption systématique de l’oléate sur les ions lanthanides de surface lors d’un conditionnement de la monazite avec de l’eau déminéralisée contenant uniquement un sel d’oléate de métal alcalin.

Le mécanisme d’adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite par pontage chimique peut être exploité pour améliorer l’affinité de ces collecteurs avec la surface de ce minéral. En effet, dans l’étude détaillée dans le chapitre 4, nous montrons qu’il est possible d’améliorer fortement l’énergie

d'adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite en pré-recouvrant cette surface minérale avec des ions  $\text{La}^{3+}$  (en réalité avec des molécules de  $\text{LaClCO}_3$ ). Les essais de flottation présentés dans le chapitre 7 indiquent que les ions lanthane ont plus largement un effet activateur de l'adsorption des carboxylates sur la surface des minéraux de type phosphate.

Toutes ces observations suggèrent que l'adsorption des collecteurs de type carboxylate, sur la surface de la monazite, par pontage chimique n'est pas un mécanisme d'adsorption exotique qui survient dans des cas particuliers où des sels de métaux sont utilisés ou dans des cas où l'eau de traitement à une composition chimique particulière. Il convient donc d'étudier ce mécanisme d'adsorption plus en détail afin de mieux le comprendre et à terme de pouvoir maximiser spécifiquement l'adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite.

## 2.2. Hydroxylation de la surface

Au cours des travaux de thèse, nous avons pu confirmer qu'au pH de flottabilité maximale de la monazite, les ions lanthanides de surface étaient hydroxylés. Ces ions n'étant pas hydroxylés dans des conditions acides, cette observation donne du crédit aux études qui suggèrent que l'hydroxylation de la surface de la monazite favorise l'adsorption des collecteurs de type carboxylate et donc la flottabilité de la monazite.

Malgré un relatif consensus autour de l'existence d'une influence de la spéciation de surface de la monazite sur l'affinité des carboxylates vis-à-vis de cette dernière, aucune explication à ce phénomène n'a jamais été proposé. Il paraissait donc primordial de comprendre par quel mécanisme l'hydroxylation de la surface de la monazite améliore l'adsorption du collecteur. Les sites d'adsorption les plus favorables pour les carboxylates sont les ions lanthanides de surface d'après de nombreuses études sur la monazite et les autres sels de terres rares semi-solubles. Il est probable que lorsque les ions lanthanides de surface sont hydroxylés, l'énergie d'adsorption des carboxylates sur ces sites sera diminuée ce qui pourrait limiter l'affinité du collecteur pour la surface minérale. La seule explication viable que nous avons trouvée pour expliquer ce paradoxe, est que dans les conditions de flottabilité maximale de la monazite pour lesquelles la surface est hydroxylée, le collecteur ne s'adsorbe pas sur les ions lanthanides de surface, mais plutôt sur les contre-ions par le mécanisme de pontage décrit précédemment. Cette hypothèse est confortée par les données de potentiel zêta qui suggèrent que lorsque la monazite est conditionnée dans une solution d'oléate de potassium au pH optimal pour la flottation de la monazite, l'oléate interagit fortement avec les ions  $\text{K}^+$  sur la surface de la monazite.

Cette observation n'est pas suffisante pour conclure que dans les conditions de pH où la flottabilité de la monazite est maximale, l'oléate s'adsorbe par pontage chimique avec des ions  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ . Comme nous l'indiquons dans le chapitre 6, il paraît essentiel de déterminer l'énergie d'adsorption de l'oléate par pontage sur des ions  $\text{Na}^+$  et l'énergie d'adsorption de l'oléate sur des ions lanthanides de surface hydroxylés et non-hydroxylés. En effet, si l'énergie d'adsorption de l'oléate sur les ions lanthanides non-hydroxylés est supérieure à l'énergie d'adsorption sur des ions  $\text{Na}^+$  qui elle-même est supérieure à l'énergie d'adsorption sur les ions lanthanides hydroxylés, alors cela suggérerait que l'hydroxylation de la surface de la monazite favorise un mécanisme d'adsorption alternatif. Sur la surface de la monazite, la densité de sites de pontage potentiel par des ions  $\text{Na}^+$  est bien plus importante que la densité d'ions lanthanides sur la surface de la monazite ce qui suggère que la modification du site actif pour l'adsorption du collecteur peut modifier la structure de la couche de collecteur. Cette modification du site actif pourrait potentiellement être à l'origine d'une hydrophobisation plus forte de la surface de la monazite.

Toutes ces explications reposent sur de nombreuses hypothèses et sur une quantité limitée de données expérimentales. Bien entendu, ces hypothèses requièrent un travail de recherche significatif pour être confirmées ou infirmées et plusieurs propositions d'expérimentations ont été formulées en ce sens dans ce manuscrit. Il semblait toutefois opportun de formuler les pistes de réflexion que nous avons développées au cours des travaux de thèse en raison de l'absence dans la littérature de la moindre explication concernant l'origine du caractère promoteur de l'hydroxylation de la surface sur la flottabilité de la monazite.





## CONCLUSIONS

L'industrie extractive en Europe a généré et continue de générer des volumes énormes de stériles francs, de stériles de sélectivité ou de résidus de la concentration de métaux ou de minéraux industriels. De nombreuses études ont mis en évidence la présence fréquente de concentrations notables en un ou plusieurs métaux dits critiques dans ces résidus, ou tout du moins dans certaines fractions granulaires de ces résidus.

À l'heure des tensions commerciales entre superpuissances économiques, disposer de ses propres réserves en métaux critiques est un important critère de souveraineté nationale. La récupération des métaux critiques comme les terres rares dans les résidus miniers est donc un enjeu stratégique majeur pour la France et les autres nations de la communauté européenne. Les teneurs en certains métaux critiques, comme les terres rares, observées dans ces résidus miniers sont parfois très limitées comparativement aux teneurs observées dans les minerais primaires de ces métaux. C'est pourquoi la récupération sélective et efficace de ces métaux est souvent un challenge technique et technologique.

Les techniques de séparation des minéraux porteurs de métaux critiques par voie minéralurgique sont très diverses et vont dépendre des propriétés physiques et physico-chimiques propres à chaque minéral. Les résidus miniers contiennent souvent des minéraux porteurs de métaux stratégiques dans les fractions granulaires les plus fines qui sont difficiles à traiter de manière conventionnelle. La technique séparative la plus couramment employée pour les minerais fins est la flottation. Cependant, cette technique n'est pas adaptée aux matériaux ultrafins ( $< 20 \mu\text{m}$ ), a fortiori lorsque les teneurs en métaux d'intérêts sont faibles.

Il paraissait donc judicieux d'essayer d'améliorer les pratiques de flottation pour les minerais fins et à faibles teneurs. Cette amélioration repose sur l'utilisation conjointe de technologies de flottation plus adaptées aux matériaux ultrafins et de réactifs de flottation plus performants et plus sélectifs vis-à-vis du minéral porteur des métaux d'intérêt. C'est pourquoi, au cours de cette thèse, des travaux de développement de nouvelles technologies de flottation ont été menés parallèlement aux travaux d'élaboration de nouveaux réactifs de flottation.

Une unité automatisée de flottation intensive de type réacteur-séparateur a bien été développée au cours de la thèse, mais les résultats obtenus avec ce dispositif n'atteignant pas les objectifs ambitieux qui étaient fixés, le développement de ce dispositif fut stoppé pour pouvoir achever les nombreuses autres études initiées.

Les terres rares étant considérées comme des métaux particulièrement critiques, l'objet d'étude choisi est un résidu minier présentant de faibles teneurs en monazite. Les collecteurs de type carboxylate nous paraissaient être des surfactants intéressants en raison de leurs coûts modérés et de la faible empreinte environnementale associée à leur fabrication et leur utilisation. Cependant, ces surfactants ne sont pas très sélectifs vis-à-vis des minéraux porteurs de terres rares. Il nous paraissait judicieux d'améliorer les performances de ces collecteurs pour la flottation de la monazite, à l'aide de réactifs, plutôt que développer de nouveaux surfactants plus performants. Le développement de tels réactifs dits « activateurs » requiert une connaissance précise des propriétés de surface du minéral d'intérêt et des mécanismes d'adsorption des différents collecteurs sur ce minéral. Une majeure partie de la thèse a donc été consacrée à l'amélioration de ces connaissances qui sont actuellement limitées comparativement à d'autres sels semi-solubles comme la calcite ou la fluorite.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'améliorer fortement les connaissances sur la mobilité électrophorétique de la monazite. Dans le détail, nous avons infirmé toutes les hypothèses formulées dans la littérature sur l'influence majeure des substitutions atomiques, notamment par les

actinides, sur le potentiel zêta de la monazite et son point isoélectrique. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence que la mobilité électrophorétique de la monazite variait fortement en fonction de la concentration en espèces carbonatées ce qui suggère que les espèces carbonatées interagissent en solution avec la surface de la monazite.

Il était primordial dans le cadre de la thèse de déterminer la spéciation de surface de la monazite, car de nombreuses études supputent que l'hydroxylation de la surface de la monazite favorise l'adsorption des collecteurs de type hydroxamate et carboxylate. L'étude de spectroscopie infrarouge et XPS, réalisée au cours de cette thèse, a permis de démontrer qu'au pH de flottabilité maximal de la monazite (pH 8.5), la surface de la monazite était hydroxylée ce qui n'est pas dans les conditions acides testées (pH 4.5). Cette étude de spectroscopie a également mis en évidence que les ions lanthanides qui sont sous-coordonnés sur la surface de la monazite interagissaient plus avec les ions hydroxyde qu'avec les ions carbonate présents en solution ce qui est en contradiction avec les modèles thermodynamiques pour les ions lanthane en solution. Cette différence souligne le fait que l'utilisation de tels modèles thermodynamiques n'est pas appropriée pour étudier les phénomènes qui affectent la surface de la monazite.

Certaines études ont mis en évidence que l'adsorption des collecteurs de type carboxylate ou hydroxamate, sur la surface des sels de terres rares semi-solubles pouvait être diminuée par la présence, sur cette surface, de certains cations de métaux comme le calcium, le fer et l'aluminium qui jouent le rôle de pont chimique avec le collecteur. À la lecture de ces données, nous nous sommes demandé s'il était possible d'améliorer l'affinité des carboxylates pour la surface de la monazite par pontage chimique avec des cations de métaux qui possèdent une forte affinité pour les carboxylates et pour la surface de la monazite. Cette étude d'amélioration de l'affinité des carboxylates s'est orientée sur l'utilisation d'un sel de lanthane en raison de l'affinité des ions lanthane pour les espèces phosphatées en solution et pour le groupement fonctionnel des collecteurs de type carboxylate. Des essais d'adhésion entre une bulle et des particules, à l'aide d'un dispositif créé pour l'occasion, ont montré qu'il était possible, par l'utilisation de chlorure de lanthane, d'améliorer grandement l'hydrophobie de surface de grains de monazite traités avec de l'oléate. Une étude de spectroscopie XPS a montré que les ions lanthane s'adsorbaient sur la surface de la monazite à cérium. L'augmentation de la quantité de chlore et d'ions carbonate sur la surface de la monazite traitée dans une solution de chlorure de lanthane nous a conduits à formuler l'hypothèse que pour respecter l'électroneutralité à la surface de la monazite, l'adsorption d'ions lanthane s'accompagne de l'adsorption d'ions chlorure et d'ions carbonate. Des modélisations dans le cadre quantique de la fonctionnelle densité ont permis de montrer que l'adsorption de l'oléate sur la surface de la monazite était beaucoup plus forte lorsqu'elle avait lieu par pontage chimique sur des ions lanthane plutôt que directement sur les ions lanthanides de la surface. Dans le détail, l'énergie d'adsorption augmente avec le taux de recouvrement de la surface de la monazite par la molécule  $\text{LaClCO}_3$ . Ces résultats indiquent qu'il est possible d'améliorer les performances de flottation de la monazite en utilisant, en plus d'un collecteur de type carboxylate, du chlorure de lanthane.

Dans le cas de la monazite, mais aussi plus largement des sels semi-solubles, ce mécanisme de pontage chimique du collecteur est admis par la communauté scientifique lorsque les cations ponts proviennent de l'eau de traitement où sont ajoutés sous forme de sels solubles. D'après les travaux présentés dans ce manuscrit, nous pensons que la portée de ce mécanisme de pontage n'est pas réduite à ces seuls cas et nous pensons que les ions de métaux alcalins introduits en solution avec le collecteur peuvent également jouer ce rôle de pont chimique. En effet, afin de respecter l'électroneutralité à la surface du minéral, l'adsorption des carboxylates s'accompagne toujours de l'adsorption de cations  $\text{Na}^+$  ou

$K^+$  dans le cas des sels de carboxylates sodiques ou potassiques. Les données de mobilité électrophorétiques obtenus suggèrent qu'au pH de flottabilité maximum de la monazite, les ions  $K^+$  sont fortement stabilisés sur la surface de la monazite par les ions carboxylates ce qui pourrait indiquer un pontage des carboxylates sur la surface de la monazite. Toutes ces hypothèses doivent être confirmées par d'autres travaux et plusieurs propositions en ce sens ont été formulées dans ce manuscrit.

Dans les conditions de flottabilité maximale, la surface de la monazite est hydroxylée. L'adsorption des carboxylates sur les ions lanthanides de la surface ne peut vraisemblablement pas être favorisée si ces derniers sont hydroxylés en raison de la compétition entre les ions oléate et les ions hydroxyde. L'étude du mécanisme d'adsorption des carboxylates par pontage chimique pourrait permettre de mieux comprendre le rôle de l'hydroxylation de la surface de la monazite sur la surface du collecteur. En effet, il n'est pas à exclure, que lorsque la surface de la monazite est hydroxylée, l'adsorption des carboxylates soit énergétiquement plus favorable sur les cations ponts plutôt que directement sur les ions lanthanides de la surface. Il paraît donc intéressant de lier, lors d'éventuels futurs travaux sur l'adsorption des carboxylates sur la surface de la monazite, la thématique de l'influence des cations ponts et de l'hydroxylation de la surface, sur l'adsorption des carboxylates.

L'amélioration de la compréhension du rôle des cations ponts et de l'hydroxylation est la clé qui permettrait d'améliorer significativement les performances de flottation de la monazite avec des collecteurs de type carboxylate. Par la seule exploitation des premiers résultats obtenus au cours des travaux de recherche sur cette thématique, nous avons pu obtenir des résultats encourageants d'amélioration des performances de flottation de la monazite. En effet, les essais de flottation réalisés avec un résidu minier contenant quelques centaines de grammes de monazite par tonne de minerai ont montré qu'en fonction des dosages en collecteurs, l'ajout modéré de chlorure de lanthane, avant le collecteur, peut améliorer la récupération des phosphates, la cinétique de flottation des phosphates, et la sélectivité de la séparation. Cependant, le résidu minier utilisé pour cette étude n'était pas adapté à cette pratique, car la flottabilité de certains minéraux de gangue comme le rutil, la topaze et le corindon était drastiquement augmentée. Les résultats obtenus sont toutefois prometteurs et nous pensons qu'il serait possible d'obtenir des améliorations des performances de flottation plus significatives pour des résidus dont la minéralogie de la gangue serait différente.

Tous ces efforts de recherche devront être poursuivis pour aboutir à une amélioration des performances de flottation de la monazite qui permettrait d'envisager la valorisation efficace des faibles quantités de monazite contenues dans les fractions granulaires les plus fines de certains résidus miniers.





## RÉFÉRENCES

- Abaka-Wood, G.B., Addai-Mensah, J., Skinner, W., 2018a. A study of selective flotation recovery of rare earth oxides from hematite and quartz using hydroxamic acid as a collector. *Adv. Powder Technol.* 29, 1886–1899. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.028>
- Abaka-Wood, G.B., Addai-Mensah, J., Skinner, W., 2017. A study of flotation characteristics of monazite, hematite, and quartz using anionic collectors. *Int. J. Miner. Process.* 158, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.11.012>
- Abaka-Wood, G.B., Zanin, M., Addai-Mensah, J., Skinner, W., 2018b. The upgrading of rare earth oxides from iron-oxide silicate rich tailings: Flotation performance using sodium oleate and hydroxamic acid as collectors. *Adv. Powder Technol.* 29, 3163–3172. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.08.019>
- Abaidu, A.M., 1972. The separation of monazite from zircon by flotation. *J. Common Met.* 29, 113–119. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90181-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90181-6)
- Alberti, G., Constantino, U., Di Gregorio, F., Galli, P., Torracca, E., 1968. Crystalline insoluble salts of polybasic metals - III. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 295–304. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80093-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80093-4)
- Albjanic, B., Ozdemir, O., Nguyen, A.V., Bradshaw, D., 2010. A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in the separation of particles by flotation. *Adv. Colloid Interface Sci.* 159, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.04.003>
- Allen, R.L., Weihed, P., Svenson, S.-A., 1996. Setting of Zn-Cu-Au-Ag massive sulfide deposits in the evolution and facies architecture of a 1.9 Ga marine volcanic arc, Skellefte District, Sweden. *Econ. Geol.* 91, 1022–1053. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.91.6.1022>
- Al-Thyabat, S., Zhang, P., 2015. The use of lanthanum (La<sup>+3</sup>) and Cerium (Ce<sup>+3</sup>) ions as phosphate activators in low grade phosphate flotation, in: *Beneficiation of Phosphates VII*. Presented at the *Beneficiation of Phosphates VII*, P. Zhang, FIPR; J. Miller, Univ. of Utah; L. Leal, Univ. of Sao Paolo; A. Kossir, OCP Group; E. Wingate, Worley-Parsons Services Pty Ltd. Eds, ECI Symposium Series.
- Anderson, C.D., 2015. Improved understanding of rare earth surface chemistry and its application to froth flotation (PhD Thesis). Colorado School of Mines.
- ANSES, 2010. Les effets neurotoxiques des terres rares : avancées récentes (Surveillance biologique des expositions aux contaminants chimiques de l'environnement (pesticides, perturbateurs endocriniens...)).
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., Nichols, M.C., 2000. *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America. ed. Chantilly, VA 20151-1110, USA.
- Arinicheva, Y., Clavier, N., Neumeier, S., Podor, R., Bukaemskiy, A., Klinkenberg, M., Roth, G., Dacheux, N., Bosbach, D., 2018a. Effect of powder morphology on sintering kinetics, microstructure and mechanical properties of monazite ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.008>
- Arinicheva, Y., Gausse, C., Neumeier, S., Brandt, F., Rozov, K., Szenknect, S., Dacheux, N., Bosbach, D., Deissmann, G., 2018b. Influence of temperature on the dissolution kinetics of synthetic LaPO<sub>4</sub>-monazite in acidic media between 50 and 130 °C. *J. Nucl. Mater.* 509, 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.009>

- Arnold, B.J., Aplan, F.F., 1986a. The effect of clay slimes on coal flotation, part I: The nature of the clay. *Int. J. Miner. Process.* 17, 225–242. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(86\)90058-X](https://doi.org/10.1016/0301-7516(86)90058-X)
- Arnold, B.J., Aplan, F.F., 1986b. The effect of clay slimes on coal flotation, part II: The role of water quality. *Int. J. Miner. Process.* 17, 243–260. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(86\)90059-1](https://doi.org/10.1016/0301-7516(86)90059-1)
- Arnold, R., Hing, L.B.S., 1967. Selectivity of carboxylic ion-exchange resin for lanthanide ions. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* 306. <https://doi.org/10.1039/j19670000306>
- Atkinson, B., Conway, C., Jameson, G., 1993. Fundamentals of Jameson Cell operation including size–yield response. Presented at the Sixth Australian Coal Preparation Conference, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Mackay, Queensland.
- Azizi, D., Larachi, F., Latifi, M., 2016. Ionic-liquid collectors for rare-earth minerals flotation: Case of tetrabutylammonium bis(2-ethylhexyl)-phosphate for monazite and bastnäsité recovery. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 506, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.06.011>
- Bachmann, K., Frenzel, M., Krause, J., Gutzmer, J., 2017. Advanced Identification and Quantification of In-Bearing Minerals by Scanning Electron Microscope-Based Image Analysis. *Microsc. Microanal.* 23, 527–537. <https://doi.org/10.1017/S1431927617000460>
- Baes, C.F., Mesmer, R.S., 1976. The hydrolysis of cations. John Wiley & sons, New York, London, Sydney, Toronto.
- Bailey Grasso, V., 2011. Rare Earth Elements in National Defense: Background, Oversight Issues, and options for Congress (No. R41744), Congressional Research Service Report.
- Balachandran, S.B., Simkovich, G., Aplan, F.F., 1987. The influence of point defects on the floatability of cassiterite, I. Properties of synthetic and natural cassiterites. *Int. J. Miner. Process.* 21, 157–171. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(87\)90051-2](https://doi.org/10.1016/0301-7516(87)90051-2)
- Barani, K., Kalantari, M., 2018. Recovery of kaolinite from tailings of Zonouz kaolin-washing plant by flotation-flocculation method. *J. Mater. Res. Technol.* 7, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.010>
- Barrera-Villatoro, A., Boronat, C., Rivera-Montalvo, T., Correcher, V., Garcia-Guinea, J., Zarate-Medina, J., 2017. Cathodoluminescence response of natural and synthetic lanthanide-rich phosphates (Ln<sup>3+</sup>: Ce, Nd). *Radiat. Phys. Chem.* 141, 271–275. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.07.027>
- Basnayaka, L., Subasinghe, N., Albijanic, B., 2017. Influence of clays on the slurry rheology and flotation of a pyritic gold ore. *Appl. Clay Sci.* 136, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.004>
- Battersby, M., Battersby, R.M., Flatman, S., Imhof, R., Sprenger, H., Bragado, T., 2011. Recovery of Ultra Fines Using Imhoflot Pneumatic Flotation – Two Pilot Plant Case Studies Recovering Nickel and Zinc from Tailings Streams. Presented at the MEI Flotation 12 Conference, Cape Town, South Africa.
- Battersby, M., Fletcher, M., Imhof, R.M., Singh, A., Puder, F., 2005. The advantages of the Imhoflot G-cell pneumatic flotation process with centrifugal froth removal - Two case studies. Presented at the Randol Innovations in Metallurgy Conference, Perth, Australia.

- Beamson, G., Briggs, D., 1992. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Wiley.
- Berglund, G., Forssberg, R.S.E., 1989. Influence of Different Gases in Flotation of Sulphide Minerals, in: *Advances in Coal and Mineral Processing Using Flotation*. AIME, pp. 71–76.
- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M., 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* 51, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
- Blaise, C., Gagné, F., Harwood, M., Quinn, B., Hanana, H., 2018. Ecotoxicity responses of the freshwater cnidarian *Hydra attenuata* to 11 rare earth elements. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 163, 486–491. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.033>
- Blöchl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- Bondarenka, V., 2006. XPS study of epitaxial  $\text{LaNiO}_{3-x}$  films. *Lith. J. Phys.* 46, 95–99. <https://doi.org/10.3952/lithjphys.46114>
- Borra, C.R., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T., 2015. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Miner. Eng.* 76, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.005>
- Boulanger, J.-F., Bazin, C., Turgeon, K., 2019. Effect of Depressants and Temperature on Bastnaesite and Monazite Flotation Separation from a Canadian Rare Earth Element (REE) Ore. *Minerals* 9, 225. <https://doi.org/10.3390/min9040225>
- Brancaccio, D., Cozzolino, M., 2007. Lanthanum carbonate: Time to abandon prejudices? *Kidney Int.* 71, 190–192. <https://doi.org/10.1038/sj.ki.5002079>
- Bregiroux, D., Audubert, F., Charpentier, T., Sakellariou, D., Bernache-Assollant, D., 2007. Solid-state synthesis of monazite-type compounds  $\text{LnPO}_4$  (Ln=La to Gd). *Solid State Sci.* 9, 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.019>
- Bregiroux, D., Lucas, S., Champion, E., Audubert, F., Bernache-Assollant, D., 2006. Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics  $\text{REPO}_4$  with RE=La, Ce or Y. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.004>
- British Geological Survey, 2011. Mineral profile - Rare Earth Elements, Mineral profiles. British Geological Survey.
- Brown, J., Imfof, R., Lotzien, R., 2001. Self-aspirating aeration reactors for pneumatic flotation and other applications, in: *Proceedings Ninth Balkan Mineral Processing Congress*. Presented at the Ninth Balkan Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey.
- Brown, P.L., Ekberg, C., 2016. Hydrolysis of metal ions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Bulatovic, S.M., 2010. Flotation of REO Minerals, in: *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*. Elsevier, pp. 151–173.
- Bulatovic, S.M., 2007. *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice - Flotation of sulphide ores*, 1st ed. ed. Elsevier, Amsterdam ; Boston.

- Bulatovic, S.M., 1997. Flotation behaviour of gold during processing of porphyry copper-gold ores and refractory gold-bearing sulphides. *Miner. Eng.* 10, 895–908. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00072-1)
- Burkov, K.A., Lilich, L.S., Nguen Dinh Ngo, Smirnov, A.Yu., 1973. Potentiometric study of the hydrolysis of neodymium ions ( $\text{Nd}^{3+}$ ) in 3 M (Na) $\text{ClO}_4$  solution. *Russ J Inorg Chem* 18, 787–800.
- Cánovas, C.R., Chapron, S., Arrachart, G., Pellet-Rostaing, S., 2019. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *J. Clean. Prod.* 219, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104>
- Cao, S., Cao, Y., Ma, Z., Liao, Y., 2018. Metal Ion Release in Bastnaesite Flotation System and Implications for Flotation. *Minerals* 8, 203. <https://doi.org/10.3390/min8050203>
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. Geoanalytical Res.* 25, 187–198. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x>
- Celik, M.S., Elma, I., Hancer, M., Miller, J.D., 1998. Effect of in-situ ultrasonic treatment on the floatability of slime coated colemanite, in: *Proceedings of the International Mineral Processing 7th Symposium*. Presented at the International Mineral Processing 7th Symposium, Istanbul, Turkey, pp. 153–157.
- Cetiner, Z.S., Wood, S.A., Gammons, C.H., 2005. The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150 °C. *Chem. Geol.* 217, 147–169. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.01.001>
- Chelgani, S.C., Rudolph, M., Leistner, T., Gutzmer, J., Peuker, U.A., 2015. A review of rare earth minerals flotation: monazite and xenotime. *Int. J. Min. Sci. Technol.* 25, 877–883. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2015.09.002>
- Chen, F., Gomez, C.O., Finch, J.A., 2001. Technical note bubble size measurement in flotation machines. *Miner. Eng.* 14, 427–432. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00023-1)
- Chen, G., Han, B., Deng, S., Wang, Yan, Wang, Yude, 2014. Lanthanum Dioxide Carbonate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  Nanorods as a Sensing Material for Chemoresistive  $\text{CO}_2$  Gas Sensor. *Electrochimica Acta* 127, 355–361. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.075>
- Chen, P., Mah, T.-I., 1997. Synthesis and characterization of lanthanum phosphate sol for fibre coating. *J. Mater. Sci.* 32, 3863–3867. <https://doi.org/10.1023/A:1018696211730>
- Chen, W., Feng, Q., Zhang, G., Li, L., Jin, S., 2017. Effect of energy input on flocculation process and flotation performance of fine scheelite using sodium oleate. *Miner. Eng.* 112, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.07.002>
- Chen, X., Peng, Y., 2018. Managing clay minerals in froth flotation—A critical review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 39, 289–307. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1433175>
- Cheng, T.-W., 2000. Technical note - the point of zero charge of monazite and xenotime. *Miner. Eng.* 13, 105–109. [https://doi.org/0892-6875\(99\)00153-3](https://doi.org/0892-6875(99)00153-3)

- Cheng, T.-W., Holtham, P.N., Tran, T., 1993. Froth flotation of monazite and xenotime. *Miner. Eng.* 6, 341–351. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90014-E](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90014-E)
- Cheng, T.-W., Partridge, A.C., Tran, T., Wong, P.L.M., 1994. The surface properties and flotation behaviour of xenotime. *Miner. Eng.* 7, 1085–1098. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90001-9)
- Ching Yung Wang, 1977. Mutagenicity of hydroxamic acids for *Salmonella typhimurium*. *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* 56, 7–12. [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(77\)90235-4](https://doi.org/10.1016/0027-5107(77)90235-4)
- Cho, Y.-G., Choi, K.-H., Kim, Y.-R., Jung, J.-S., Lee, S.-H., 2009. Characterization and Catalytic Properties of Surface La-rich  $\text{LaFeO}_3$  Perovskite. *Bull. Korean Chem. Soc.* 30, 1368–1372. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2009.30.6.1368>
- Choi, H.S., Whang, K.U., 1963. Mechanism of collector adsorption on monazite. *J. Korean Chem. Soc.* 7, 91–95.
- Ciavatta, L., Porto, R., Vasca, E., 1989. The hydrolysis of the neodymium(III) ion,  $\text{Nd}^{3+}$ , in 3 m (Li)  $\text{ClO}_4$  medium at 60 °C. *Polyhedron* 8, 2701–2707. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80442-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80442-8)
- Ciavatta, L., Porto, R., Vasca, E., 1988. The hydrolysis of the cerium(III) ion,  $\text{Ce}^{3+}$ , in aqueous perchlorate solutions at 50 °C. *Polyhedron* 7, 1355–1361. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80385-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80385-X)
- Clavier, N., Podor, R., Dacheux, N., 2011. Crystal chemistry of the monazite structure. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 941–976. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
- Cross, W.M., Miller, J.D., 1988. Bubble attachment time measurements for selected rare-earth phosphate minerals in oleate solutions.
- Cui, H., Anderson, C.G., 2017. Alternative flowsheet for rare earth beneficiation of Bear Lodge ore. *Miner. Eng.* 110, 166–178. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.016>
- Cui, Jianlan, Hope, G.A., Buckley, A.N., 2012. Spectroscopic investigation of the interaction of hydroxamate with bastnaesite (cerium) and rare earth oxides. *Miner. Eng.* 36–38, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.001>
- Cui, Jun'an, Zhang, Z., Bai, W., Zhang, L., He, X., Ma, Y., Liu, Y., Chai, Z., 2012. Effects of rare earth elements La and Yb on the morphological and functional development of zebrafish embryos. *J. Environ. Sci.* 24, 209–213. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60755-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60755-9)
- Damment, S.J.P., 2005. Evaluation of the potential genotoxicity of the phosphate binder lanthanum carbonate. *Mutagenesis* 20, 29–37. <https://doi.org/10.1093/mutage/gei003>
- Darabi, H., Koleini, S.M.J., Deglon, D., Rezai, B., Abdollahy, M., 2019. Investigation of bubble-particle interactions in a mechanical flotation cell, part 1: Collision frequencies and efficiencies. *Miner. Eng.* 134, 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.012>
- Das, S., Gaustad, G., Sekar, A., Williams, E., 2018. Techno-economic analysis of supercritical extraction of rare earth elements from coal ash. *J. Clean. Prod.* 189, 539–551. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.252>
- De Donato, P., Barres, O., Cases, J.M., 1993. Comment on “Adsorption of oleate on apatite studied by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy.” *Langmuir* 9, 363–363. <https://doi.org/10.1021/la00025a069>

- Dehaine, Q., Filippov, L.O., 2015. Rare earth (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) as by-product of kaolin production, Cornwall: Part1: Selection and characterisation of the valuable stream. *Miner. Eng.* 76, 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.006>
- Dehaine, Q., Filippov, L.O., Glass, H.J., Rollinson, G., 2019. Rare-metal granites as a potential source of critical metals: A geometallurgical case study. *Ore Geol. Rev.* 104, 384–402. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.11.012>
- Denkewicz, R., Senderov, E., Grenier, J., Souza, T., 2001. Lanthanide halide water treatment compositions and methods. US6312604B1.
- Derjaguin, B.V., 1993. A theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes. *Prog. Surf. Sci.* 43, 60–73. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90014-M](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90014-M)
- Devanathan, R., Corrales, L.R., Weber, W.J., Chartier, A., Meis, C., 2006. Molecular dynamics simulation of energetic uranium recoil damage in zircon. *Mol. Simul.* 32, 1069–1077. <https://doi.org/10.1080/08927020600959929>
- D’Haese, P.C., Douglas, G., Verhulst, A., Neven, E., Behets, G.J., Vervaeet, B.A., Finsterle, K., Lürling, M., Spears, B., 2019. Human health risk associated with the management of phosphorus in freshwaters using lanthanum and aluminium. *Chemosphere* 220, 286–299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.093>
- Diaz-Guillén, J.A., Fuentes, A.F., Gallini, S., Colomer, M.T., 2007. A rapid method to obtain nanometric particles of rhabdophane  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  by mechanical milling. *J. Alloys Compd.* 427, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.011>
- Dobby, G.S., Finch, J.A., 1987. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process. *Int. J. Miner. Process.* 21, 241–260. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(87\)90057-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(87)90057-3)
- Drelich, J., Miller, J.D., 1997. Bubble Attachment Time Measurements at a Chalcopyrite Surface Using a High-Speed Video System. Presented at the IMPC, Aachen, Germany, pp. 52–64.
- Dubé, M., Auclair, J., Hanana, H., Turcotte, P., Gagnon, C., Gagné, F., 2019. Gene expression changes and toxicity of selected rare earth elements in rainbow trout juveniles. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 223, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2019.05.009>
- Eigeles, M.A., Volova, M.L., 1960. Kinetic investigation of the effect of contact time, temperature and surface condition on the adhesion of bubbles to mineral surfaces. Presented at the Proc. 5th Int. Miner. Process. Congr., London, p. 271.
- Espiritu, E.R.L., Da Silva, G.R., Azizi, D., Larachi, F., Waters, K.E., 2019. Flotation behavior and electronic simulations of rare earth minerals in the presence of dolomite supernatant using sodium oleate collector. *J. Rare Earths* 37, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.04.016>
- Espiritu, E.R.L., Da Silva, G.R., Azizi, D., Larachi, F., Waters, K.E., 2018a. The effect of dissolved mineral species on bastnäsite, monazite and dolomite flotation using benzohydroxamate collector. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 539, 319–334. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.038>
- Espiritu, E.R.L., Da Silva, G.R., Waters, K.E., 2016. The effect of carbonate ions on the electrokinetic properties of bastnaesite, monazite and xenotime. Presented at the XXVIII International Mineral Processing Congress, IMPC, Québec, Canada.

- Espiritu, E.R.L., Naseri, S., Waters, K.E., 2018b. Surface chemistry and flotation behavior of dolomite, monazite and bastnäsité in the presence of benzohydroxamate, sodium oleate and phosphoric acid ester collectors. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 546, 254–265. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.030>
- Espiritu, E.R.L., Waters, K.E., 2018. Flotation studies of monazite and dolomite. *Miner. Eng.* 116, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.010>
- Evans, J.D., Fraux, G., Gaillac, R., Kohen, D., Trouselet, F., Vanson, J.-M., Coudert, F.-X., 2017. Computational Chemistry Methods for Nanoporous Materials. *Chem. Mater.* 29, 199–212. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02994>
- Fan, G., Yuan, Z., Zheng, H., Liu, Z., 2004. [Study on the effects of exposure to rare earth elements and health-responses in children aged 7-10 years]. *Wei Sheng Yan Jiu* 33, 23–28.
- Fan, M., Tao, D., Honaker, R., Luo, Z., 2010a. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part I): nanobubble generation and its effects on properties of microbubble and millimeter scale bubble solutions. *Min. Sci. Technol. China* 20, 1–19. [https://doi.org/10.1016/S1674-5264\(09\)60154-X](https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60154-X)
- Fan, M., Tao, D., Honaker, R., Luo, Z., 2010b. Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part II): fundamental study and theoretical analysis. *Min. Sci. Technol. China* 20, 159–177. [https://doi.org/10.1016/S1674-5264\(09\)60179-4](https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60179-4)
- Fang, L., Shi, Q., Nguyen, J., Wu, B., Wang, Z., Lo, I.M.C., 2017. Removal Mechanisms of Phosphate by Lanthanum Hydroxide Nanorods: Investigations using EXAFS, ATR-FTIR, DFT, and Surface Complexation Modeling Approaches. *Environ. Sci. Technol.* 51, 12377–12384. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03803>
- Fang, S., Xu, L., Wu, H., Shu, K., Xu, Y., Zhang, Z., Chi, R., Sun, W., 2019. Comparative studies of flotation and adsorption of Pb(II)/benzohydroxamic acid collector complexes on ilmenite and titanite. *Powder Technol.* 345, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.089>
- Farrokhpay, S., Bradshaw, D., 2012. Effect of clay minerals on froth stability in mineral flotation: a review. Presented at the XXVI International Mineral Processing Congress, IMPC, New Delhi, India, pp. 04601–04611.
- Fendorf, S., Fendorf, M., 1996. Sorption mechanisms of lanthanum on oxide minerals. *Clays Clay Miner.* 44, 220–227.
- Feng, Q., Wen, S., Zhao, W., Chen, H., 2018. Interaction mechanism of magnesium ions with cassiterite and quartz surfaces and its response to flotation separation. *Sep. Purif. Technol.* 206, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.005>
- Feng, Q., Zhao, W., Wen, S., Cao, Q., 2017. Activation mechanism of lead ions in cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid as collector. *Sep. Purif. Technol.* 178, 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.053>
- Ferron, C.J., Bulatovic, S.M., Salter, R.S., 1991. Beneficiation of Rare Earth Oxide Minerals. *Mater. Sci. Forum* 70–72, 251–270. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.70-72.251>
- Filippov, L., Samyguin, V., Filippova, I., Matinin, A., Severov, V., Lekhatinov, T., 2014. Comparison of the efficiency of new multi-zone and conventional flotation cells at lab and pilot scales, in: XXVII

International Mineral Processing Congress. Presented at the XXVII International Mineral Processing Congress, Santiago, Chile.

Filippov, L.O., Dehaine, Q., Filippova, I.V., 2016. Rare earths (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) as by-products of kaolin production – Part 3: Processing of fines using gravity and flotation. *Miner. Eng.* 95, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.004>

Firsching, F.H., Brune, S.N., 1991. Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates. *J. Chem. Eng. Data* 36, 93–95. <https://doi.org/10.1021/je00001a028>

Forbes, E., 2011. Shear, selective and temperature responsive flocculation: A comparison of fine particle flotation techniques. *Int. J. Miner. Process.* 99, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.02.001>

Forbes, E., Ma, M., Bruckard, W., 2017. Clay minerals in flotation and comminution operations, in: *Clays in the Minerals Processing Value Chain*. Cambridge University Press, pp. 302–326.

Foucaud, Y., Lebègue, S., Filippov, L.O., Filippova, I.V., Badawi, M., 2018. Molecular Insight into Fatty Acid Adsorption on Bare and Hydrated (111) Fluorite Surface. *J. Phys. Chem. B* 122, 12403–12410. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08969>

Free, M.L., Miller, J.D., 1996. The significance of collector colloid adsorption phenomena in the fluorite/oleate flotation system as revealed by FTIR/IRS and solution chemistry analysis. *Int. J. Miner. Process.* 48, 197–216. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00027-0)

Fuerstenau, D.W., Pradip, 1984. Mineral flotation with hydroxamate collectors. Presented at the Institute of Mining and Metallurgy, Jones, M.J., Oblatt, R. (Eds.), London, UK, pp. 161–168.

Fuerstenau, D.W., Pradip, Khan, L.A., Raghavan, S., 1982. An alternate reagent scheme for the flotation of Mountain Pass rare-earth ore. Presented at the XIV International Mineral Processing Congress, IMPC, Toronto, Canada, pp. 6.1-6.12.

Fuerstenau, M.C., Jameson, G.J., Yoon, R.-H. (Eds.), 2007. *Froth flotation: a century of innovation*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colo.

Furia, E., Porto, R., 2008. 2-Hydroxybenzamide as a Ligand. Complex Formation with Dioxouranium(VI), Aluminum(III), Neodymium(III), and Nickel(II) Ions. *J. Chem. Eng. Data* 53, 2739–2745. <https://doi.org/10.1021/je800142f>

Ganguli, R., Cook, D.R., 2018. Rare earths: A review of the landscape. *MRS Energy Sustain.* 5. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>

Gangwar, B.P., Palakollu, V., Singh, A., Kanvah, S., Sharma, S., 2014. Combustion synthesized La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La(OH)<sub>3</sub>: recyclable catalytic activity towards Knoevenagel and Hantzsch reactions. *RSC Adv* 4, 55407–55416. <https://doi.org/10.1039/C4RA08353A>

Gausse, C., Szenknect, S., Mesbah, A., Clavier, N., Neumeier, S., Dacheux, N., 2018. Dissolution kinetics of monazite LnPO<sub>4</sub> (Ln = La to Gd): A multiparametric study. *Appl. Geochem.* 93, 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.04.005>

Geneyton, A., Filippov, L.O., Menad, N.E., 2019a. Effects of atom substitutions and dissolved carbonate species on monazite electrophoretic mobility. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 570, 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.005>

- Geneyton, A., Filippov, L.O., Renard, A., Mallet, M., Menad, N.-E., 2019b. Advances in carboxylate collectors adsorption on monazite surface: Part 1 – Assessment of the hydroxylation and carbonation of surface lanthanide ions. *Appl. Surf. Sci.* 485, 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.017>
- Glembotsky, V.A., 1953. The time of attachment of air bubble to minerals in flotation and its measurement (in russian). *Izv Akad Nauk SSSR* 11, 1524–1531.
- Glorieux, B., Matecki, M., Fayon, F., Coutures, J.P., Palau, S., Douy, A., Peraudeau, G., 2004. Study of lanthanum orthophosphates polymorphism, in view of actinide conditioning. *J. Nucl. Mater.* 326, 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.01.005>
- Gong, W.Q., Parentich, A., Little, L.H., Warren, L.J., 1992. Adsorption of oleate on apatite studied by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Langmuir* 8, 118–124. <https://doi.org/10.1021/la00037a023>
- Gramaccioli, C.M., 1978. A uranium- and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona, Italy. *Am. Mineral.* 63, 757–761.
- Grimme, S., 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* 27, 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
- Gu, G., Xu, Z., Nandakumar, K., Masliyah, J., 2003. Effects of physical environment on induction time of air-bitumen attachment. *Int. J. Miner. Process.* 69, 235–250. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00128-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00128-X)
- Guo, Y., Woznicki, P., Barkatt, A., Saad, E.E., Talmy, I.G., 1996. Sol-gel synthesis of microcrystalline rare earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* 11, 639–649. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0077>
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., 2005. *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., 1992. *Extractive metallurgy of rare earths*. *Int. Mater. Rev.* 37, 197–248.
- Gysi, A.P., Harlov, D., Miron, G.D., 2018. The solubility of monazite (CePO<sub>4</sub>), SmPO<sub>4</sub>, and GdPO<sub>4</sub> in aqueous solutions from 100 to 250 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 242, 143–164. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.038>
- Han, H., Hu, Y., Sun, W., Li, X., Chen, K., Zhu, Y., Nguyen, A.V., Tian, M., Wang, L., Yue, T., Liu, R., Gao, Z., Chen, P., Zhang, C., Wang, J., Wei, Z., Wang, R., 2018. Novel catalysis mechanisms of benzohydroxamic acid adsorption by lead ions and changes in the surface of scheelite particles. *Miner. Eng.* 119, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.005>
- Han, J., Wang, L., Wong, S.S., 2014. Observation of Photoinduced Charge Transfer in Novel Luminescent CdSe Quantum Dot–CePO<sub>4</sub>:Tb Metal Oxide Nanowire Composite Heterostructures. *J. Phys. Chem. C* 118, 5671–5682. <https://doi.org/10.1021/jp4113816>
- Hannah, S.A., 1970. Phosphate Removal from Wastewaters using Lanthanum Precipitation (No. 17010EFX 04/70), Water pollution control research series. U.S. Department of the Interior - Federal Water Quality Administration, Cincinnati, Ohio.
- Harbort, G., De Bono, S., Carr, D., Lawson, V., 2003. Jameson Cell fundamentals—a revised perspective. *Miner. Eng.* 16, 1091–1101. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.06.008>

- Hart, B., Dimov, S., Xia, L., 2014. REE Bearing Mineral Recovery: A Microflotation and Surface Chemistry Study Using Hydroxamate Collectors and Citric Acid. Presented at the XXVII International Mineral Processing Congress, IMPC, San Tiago, Chile.
- Hayashi, H., Torii, K., Nakata, S., 1997. Hydrothermal treatment and strontium ion sorption properties of fibrous cerium(IV) hydrogenphosphate. *J. Mater. Chem.* 7, 557–562. <https://doi.org/10.1039/a606397g>
- Heinig, T., Bachmann, K., Tolosana Delgado, R., Van den Boogaart, K.G., Gutzmer, J., 2015. Monitoring gravitational and particle shape settling effects on MLA sample preparation. Presented at the IAMG Conference 2015, Freiberg, Germany.
- Herrmann, H., Nolde, J., Berger, S., Heise, S., 2016. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 124, 213–238. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.033>
- Hetzel, P., Bataille, D., 2016. Rapport au nom de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques sur les enjeux stratégiques des terres rares et des matières premières stratégiques et critiques - Tome 1 : Rapport (No. 617). Assemblée Nationale et Sénat.
- Hewitt, D., Fornasiero, D., Ralston, J., 1995. Bubble–particle attachment. *J Chem Soc Faraday Trans* 91, 1997–2001. <https://doi.org/10.1039/FT9959101997>
- Hirai, H., Masui, T., Imanaka, N., Adachi, G., 2004. Characterization and thermal behavior of amorphous rare earth phosphates. *J. Alloys Compd.* 374, 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.069>
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136, B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Houot, R., Cuif, J.-P., Mottot, Y., Samama, J.-C., 1991. Recovery of rare earth minerals, with emphasis on flotation process. *Mater. Sci. Forum* 70–72, 301–324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.70-72.301>
- Huittinen, N., Arinicheva, Y., Kowalski, P.M., Vinograd, V.L., Neumeier, S., Bosbach, D., 2017. Probing structural homogeneity of La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> monazite-type solid solutions by combined spectroscopic and computational studies. *J. Nucl. Mater.* 486, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.01.024>
- Hunter, R., 1981. *Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications*, Academic Press. ed. New York.
- Imhof, R., Fletcher, M., Vathavooran, A., Singh, A., 2007. Application of IMHOFLOT G-Cell centrifugal flotation technology. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* 107, 623–631.
- Imhof, R.M., 1988. Pneumatic flotation: a modern alternative. *Aufbereit. Tech.* 29, 451–458.
- Ireland, P., Cunningham, R., Jameson, G.J., 2007. The behaviour of wash water injected into a froth. *Int. J. Miner. Process.* 84, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.08.007>
- Ivanova, O., Naumkin, A., Vasilyev, L., 1996. An XPS study of compositional changes induced by argon ion bombardment of the LaPO<sub>4</sub> surface. *Vacuum* 47, 67–71. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(95\)00180-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(95)00180-8)

- Jameson, G.J., 2000. FLOTATION | Intensive Cells: Design, in: Encyclopedia of Separation Science. Elsevier, pp. 1541–1548.
- Jang, W.H., Miller, J.D., 1993. Verification of the internal reflection spectroscopy adsorption density equation by Fourier transform infrared spectroscopy analysis of transferred Langmuir-Blodgett films. *Langmuir* 9, 3159–3165. <https://doi.org/10.1021/la00035a068>
- Janicki, R., Mondry, A., Starynowicz, P., 2017. Carboxylates of rare earth elements. *Coord. Chem. Rev.* 340, 98–133. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.001>
- Jeevanandam, P., Kolytyn, Yu., Palchik, O., Gedanken, A., 2001. Synthesis of morphologically controlled lanthanum carbonate particles using ultrasound irradiation. *J. Mater. Chem.* 11, 869–873. <https://doi.org/10.1039/b007370i>
- Jiang, D., Lan, J., Zhao, W., Zhang, Z., Lan, Y., 2017. Activation of chrysocolla flotation by organic chelating agents. *RSC Adv.* 7, 35608–35612. <https://doi.org/10.1039/C7RA05239A>
- Jonasson, R.G., Vance, E.R., 1986. DTA study of the rhabdophane to monazite transformation in rare earth (La-Dy) phosphates. *Thermochim. Acta* 108, 65–72. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)85078-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)85078-X)
- Jordens, A., 2016. The beneficiation of rare earth element-bearing minerals (PhD Thesis). Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Canada.
- Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E., 2013. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Miner. Eng.* 41, 97–114. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>
- Jordens, A., Marion, C., Grammatikopoulos, T., Hart, B., Waters, K.E., 2016. Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit: Flotation response using benzohydroxamic acid. *Miner. Eng.* 99, 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.024>
- Jordens, A., Marion, C., Kuzmina, O., Waters, K.E., 2014. Surface chemistry considerations in the flotation of bastnäsite. *Miner. Eng.* 66–68, 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.04.013>
- Jowitt, S.M., Werner, T.T., Weng, Z., Mudd, G.M., 2018. Recycling of the rare earth elements. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>
- Keilhacker, M.L., Minner, S., 2017. Supply chain risk management for critical commodities: A system dynamics model for the case of the rare earth elements. *Resour. Conserv. Recycl.* 125, 349–362. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.05.004>
- Khosrow-pour, F., Aghazadeh, M., Sabour, B., Dalvand, S., 2013. Large-scale synthesis of uniform lanthanum oxide nanowires via template-free deposition followed by heat-treatment. *Ceram. Int.* 39, 9491–9498. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.067>
- Koh, P.T.L., Schwarz, M.P., 2006. CFD modelling of bubble–particle attachments in flotation cells. *Miner. Eng.* 19, 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.013>
- Koh, P.T.L., Schwarz, P., 2011. A novel approach to flotation cell design. Presented at the SME Annual Meeting, Denver, USA, p. Paper 11-053.
- Koh, P.T.L., Smith, L.K., 2011. The effect of stirring speed and induction time on flotation. *Miner. Eng.* 24, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.12.007>

- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Kragten, J., 1978. Hydroxide complexes of cerium(III). *Talanta* 25, 147–150. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(78\)80103-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(78)80103-9)
- Kragten, J., Decnop-Weever, L.G., 1987. Hydroxide complexes of lanthanides-VIII: lanthanum(III) in perchlorate medium. *Talanta* 34, 861–864. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(87\)80115-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(87)80115-7)
- Kragten, J., Decnop-Weever, L.G., 1984. Hydroxide complexes of lanthanides-VII: neodymium(III) in perchlorate medium. *Talanta* 31, 731–733. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(84\)80161-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(84)80161-7)
- Kresse, G., Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 54, 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- Kresse, G., Hafner, J., 1993. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* 47, 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- Kresse, G., Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59, 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Krishnamurthy, N., Gupta, C., 2016. Extractive metallurgy of rare earths, Second edition. ed. CRC Press, Boca Raton.
- Kumar, T.V.V., Prabhakar, S., Raju, G.B., 2002. Adsorption of Oleic Acid at Sillimanite/Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* 247, 275–281. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8131>
- Kyzas, G.Z., Matis, K.A., 2016. Electroflotation process: A review. *J. Mol. Liq.* 220, 657–664. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.128>
- Lam, R.K., Smith, J.W., Rizzuto, A.M., Karshloğlu, O., Bluhm, H., Saykally, R.J., 2017. Reversed interfacial fractionation of carbonate and bicarbonate evidenced by X-ray photoemission spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 146, 094703. <https://doi.org/10.1063/1.4977046>
- Lapidus, G.T., Doyle, F.M., 2015. Selective thorium and uranium extraction from monazite: II. Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants. *Hydrometallurgy* 155, 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.015>
- Le Monde, 2012. En Chine, les terres rares tuent des villages. *Le Monde*. URL [https://www.lemonde.fr/asi-pacifique/article/2012/07/19/en-chine-les-terres-rares-tuent-des-villages\\_1735857\\_3216.html](https://www.lemonde.fr/asi-pacifique/article/2012/07/19/en-chine-les-terres-rares-tuent-des-villages_1735857_3216.html) (accessed 12.31.18).
- Lee, H.B., Bogart, J.A., Carroll, P.J., Schelter, E.J., 2014. Structural and electrochemical characterization of a cerium(IV) hydroxamate complex: implications for the beneficiation of light rare earth ores. *Chem Commun* 50, 5361–5363. <https://doi.org/10.1039/C3CC46486E>
- Li, H., Liu, M., Liu, Q., 2018. The effect of non-polar oil on fine hematite flocculation and flotation using sodium oleate or hydroxamic acids as a collector. *Miner. Eng.* 119, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.004>
- Li, H., Mu, S., Weng, X., Zhao, Y., Song, S., 2016. Rutile flotation with Pb<sup>2+</sup> ions as activator: Adsorption of Pb<sup>2+</sup> at rutile/water interface. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 506, 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.06.046>

- Li, M., Gao, K., Zhang, D., Duan, H., Ma, L., Huang, L., 2018. The influence of temperature on rare earth flotation with naphthyl hydroxamic acid. *J. Rare Earths* 36, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.07.004>
- Liang, R., Numata, Y., Fujita, T., 1999. Studies on Carrier Flotation of Ultrafine Wolframite. *Shigen-Sozai* 115, 164–171. <https://doi.org/10.2473/shigentosoza.115.164>
- Lide, D.R., 2005. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Liu, C., Feng, Q., Zhang, G., Ma, W., Meng, Q., Chen, Y., 2016. Effects of lead ions on the flotation of hemimorphite using sodium oleate. *Miner. Eng.* 89, 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.02.002>
- Liu, G., Conn, C.E., Drummond, C.J., 2009. Lanthanide Oleates: Chelation, Self-assembly, and Exemplification of Ordered Nanostructured Colloidal Contrast Agents for Medical Imaging. *J. Phys. Chem. B* 113, 15949–15959. <https://doi.org/10.1021/jp906344u>
- Liu, W., Zhang, S., Wang, W., Zhang, J., Yan, W., Deng, J., Feng, Q., Huang, Y., 2015. The effects of Ca(II) and Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOL. *Miner. Eng.* 79, 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.05.008>
- Liu, X., Byrne, R.H., 1997. Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1625–1633. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00037-9)
- Lopes, C.F.F., Iha, K., Neves, E.A., Suárez-Iha, M.E.V., 2006. A comparison of carboxylate complexes of Lanthanum (III): formate, acetate and propionate. *J. Coord. Chem.* 40, 27–34. <https://doi.org/10.1080/00958979608022843>
- Lu, J., Wang, R., 2012. Lanthanides: Carboxylates, in: Scott, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2024>
- Lu, Y., Miller, J.D., 2002. Carboxyl Stretching Vibrations of Spontaneously Adsorbed and LB-Transferred Calcium Carboxylates as Determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 256, 41–52. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8112>
- Lucas, S., Champion, E., Bregiroux, D., Bernache-Assollant, D., Audubert, F., 2004. Rare earth phosphate powders  $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Re=La, Ce or Y)—Part I. Synthesis and characterization. *J. Solid State Chem.* 177, 1302–1311. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.003>
- Luo, J., Chen, X., 1984. Research into the recovery of high-grade rare-earth concentrate from Baotou complex iron ore, China, in: Beijing Min. Metall. Res. Inst. Miner. Process. Extrac. Metall. Presented at the The I.M.M., Michael and Gill (Eds.), pp. 663–675.
- Luo, J., Xiangyong, C., 1987. Research into the recovery of high-grade rare earth concentrate from Baotou complex iron ore, China (Technical Report No. ISTIC-TR-C-000166). Beijing Mining and Metallurgical Research Institute.
- Luo, Q., 1990. Studies on hydrolytic polymerization of rare-earth metal ions—V Hydrolytic polymerization of  $\text{Dy}^{3+}$ . *Talanta* 37, 357–360. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(90\)80067-P](https://doi.org/10.1016/0039-9140(90)80067-P)

- Luo, Y.-R., Byrne, R.H., 2004. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 691–699. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00495-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00495-2)
- Luttrell, G.H., Yoon, R.-H., 1992. A hydrodynamic model for bubble—particle attachment. *J. Colloid Interface Sci.* 154, 129–137. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90085-Z](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90085-Z)
- Luttrell, G.H., Yoon, R.H., 1988. Determination of the probability of bubble-particle adhesion using induction time measurements, in: *Production and Processing of Fine Particles*. Elsevier, pp. 159–167. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-036448-3.50021-9>
- Lux, J., Sherry, A.D., 2018. Advances in gadolinium-based MRI contrast agent designs for monitoring biological processes in vivo. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 45, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2018.04.006>
- Lynas Corporation Ltd, 2018. Lynas Corporation Annual Report 2018.
- Lynas Corporation Ltd, 2014. Lynas Corporation Annual Report 2018.
- Ma, L., Chen, W.-X., Zheng, Y.-F., Xu, Z.-D., 2008. Hydrothermal growth and morphology evolution of  $\text{CePO}_4$  aggregates by a complexing method. *Mater. Res. Bull.* 43, 2840–2849. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.01.002>
- Ma, Z., Yu, T., Wu, Y., Liu, D., Zhang, X., Miao, X., Xing, H., Li, G., 2019. Nano-lanthanum hydroxide, a novel phosphate binder, for treating hyperphosphatemia: A preclinical study. *Biomed. Pharmacother.* 111, 909–916. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.107>
- Macalik, L., Tomaszewski, P.E., Matraszek, A., Szczygieł, I., Solarz, P., Godlewska, P., Sobczyk, M., Hanuza, J., 2011. Optical and structural characterisation of pure and  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{LaPO}_4$  and  $\text{CePO}_4$  nanocrystals. *J. Alloys Compd.* 509, 7458–7465. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.077>
- Manoilova, O.V., Podkolzin, S.G., Tope, B., Lercher, J., Stangland, E.E., Goupil, J.-M., Weckhuysen, B.M., 2004. Surface Acidity and Basicity of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaOCl}$ , and  $\text{LaCl}_3$  Characterized by IR Spectroscopy, TPD, and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B* 108, 15770–15781. <https://doi.org/10.1021/jp040311m>
- Marshall, K., Rochester, C.H., 1975. Infrared study of the adsorption of oleic and linolenic acids onto the surface of silica immersed in carbon tetrachloride. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 71, 1754. <https://doi.org/10.1039/f19757101754>
- Martin, C.J., Rao, S.R., Finch, J.A., Leroux, M., 1989. Complex sulphide ore processing with pyrite flotation by nitrogen. *Int. J. Miner. Process.* 26, 95–110. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(89\)90045-8](https://doi.org/10.1016/0301-7516(89)90045-8)
- Massaro, A., Mordini, A., Reginato, G., Russo, F., Taddei, M., 2007. Microwave-Assisted Transformation of Esters into Hydroxamic Acids. *Synthesis* 2007, 3201–3204. <https://doi.org/10.1055/s-2007-990803>
- Mehdilo, A., Irannajad, M., Rezai, B., 2013. Effect of chemical composition and crystal chemistry on the zeta potential of ilmenite. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 428, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.032>
- Mehrotra, K.N., Upadhyaya, S.K., 1988. Micellization and conductometric investigation on some lanthanide metal oleates. *J. Chem. Eng. Data* 33, 465–468. <https://doi.org/10.1021/je00054a021>

- Meng, Q., Yuan, Z., Yu, L., Xu, Y., Du, Y., 2018. Study on the activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using benzyl hydroxamic acid as collector. *J. Ind. Eng. Chem.* 62, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.059>
- Merriman, D., 2013. A Review of the Global Supply of Rare Earths.
- Methfessel, M., Paxton, A.T., 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B* 40, 3616–3621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>
- Mielczarski, J.A., Mielczarski, E., Cases, J.M., 1999. Dynamics of Fluorite–Oleate Interactions. *Langmuir* 15, 500–508. <https://doi.org/10.1021/la980593f>
- Miettinen, T., Ralston, J., Fornasiero, D., 2010. The limits of fine particle flotation. *Miner. Eng.* 23, 420–437. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.006>
- Millero, F.J., Graham, T.B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., Pierrot, D., 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Mar. Chem.* 100, 80–94. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.12.001>
- Mills, D., 2005. Removal of phosphate from water. US20050072740A1.
- Milt, V.G., Spretz, R., Ulla, M.A., Lombardo, E.A., Fierro, J.L.G., 1996. The nature of active sites for the oxidation of methane on La-based perovskites. *Catal. Lett.* 42, 57–63. <https://doi.org/10.1007/BF00814467>
- MineralInfo, 2017. Sursaut sur le marché des Terres Rares en 2017.
- Mirza, M.R., Rainer, M., Güzel, Y., Choudhary, I.M., Bonn, G.K., 2012. A novel strategy for phosphopeptide enrichment using lanthanide phosphate co-precipitation. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 853–862. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6215-0>
- Moissan, H., 1904. Les relations de la chimie minérale avec les autres sciences. *Rev. Deux Mondes* 277–294.
- Momma, K., Izumi, F., 2011. *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Montel, J.-M., Glorieux, B., Seydoux-Guillaume, A.-M., Wirth, R., 2006. Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage. *J. Phys. Chem. Solids* 67, 2489–2500. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.07.004>
- Morrice, E., Wong, M.M., 1982. Flotation of Rare Earths from Bastnäs Ore (No. 8689), Report of investigations (United States. Bureau of Mines). U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Reno, NV, USA.
- Natarajan, R., Fuerstenau, D.W., 1983. Adsorption and flotation behavior of manganese dioxide in the presence of octyl hydroxamate. *Int. J. Miner. Process.* 11, 139–153. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(83\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0301-7516(83)90006-6)
- Naumov, A.V., 2008. Review of the World Market of Rare-Earth Metals. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 49, 14–22. <https://doi.org/10.1007/s11981-008-1004-6>
- Nazaraly, M., Chanéac, C., Ribot, F., Wallez, G., Quarton, M., Jolivet, J.-P., 2007. A new story in the structural chemistry of cerium(IV) phosphate. *J. Phys. Chem. Solids* 68, 795–798. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.010>

- Nduwa-Mushidi, J., Anderson, C.G., 2017. Surface chemistry and flotation behaviors of monazite–apatite–ilmenite–quartz–rutile–zircon with octanohydroxamic acid. *J. Sustain. Metall.* 3, 62–72. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0114-0>
- Neumeier, S., Arinicheva, Y., Clavier, N., Podor, R., Bukaemskiy, A., Modolo, G., Dacheux, N., Bosbach, D., 2016. The effect of the synthesis route of monazite precursors on the microstructure of sintered pellets. *Prog. Nucl. Energy* 92, 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.07.011>
- Ning, P., Bart, H.-J., Li, B., Lu, X., Zhang, Y., 2008. Phosphate removal from wastewater by model-La(III) zeolite adsorbents. *J. Environ. Sci.* 20, 670–674. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62111-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62111-7)
- Oats, W.J., Ozdemir, O., Nguyen, A.V., 2010. Effect of mechanical and chemical clay removals by hydrocyclone and dispersants on coal flotation. *Miner. Eng.* 23, 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.002>
- Ohno, M., Ohashi, H., Oda, H., Yokoyama, H., Okada, M., Nagaya, M., Izumi, K., Ito, H., Katoh, S., 2013. Lanthanum Carbonate for Hyperphosphatemia in Patients on Peritoneal Dialysis. *Perit. Dial. Int.* 33, 297–303. <https://doi.org/10.3747/pdi.2012.00600>
- Ohtaki, K.K., Heravi, N.J., Leadbetter, J.W., Morgan, P.E.D., Mecartney, M.L., 2016. Extended solubility of Sr in LaPO<sub>4</sub> monazite. *Solid State Ion.* 293, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.05.022>
- Ohto, K., Yano, M., Inoue, K., Yamamoto, T., Goto, M., Nakashio, F., Shinkai, S., Nagasaki, T., 1995. Solvent Extraction of Trivalent Rare Earth Metal Ions with Carboxylate Derivatives of Calixarenes. *Anal. Sci.* 11, 893–902. <https://doi.org/10.2116/analsci.11.893>
- Ostadrahimi, M., Gharibi, K., Dehghani, A., Farrokhpay, S., 2019. Estimating Bubble Loading in Industrial Flotation Cells. *Minerals* 9, 222. <https://doi.org/10.3390/min9040222>
- Outotec, 2018. HSC Chemistry 9.
- Overstreet, W., 1967. The Geologic occurrence of monazite, Geological Survey Professional Paper.
- Owens, C.L., Nash, G.R., Hadler, K., Fitzpatrick, R.S., Anderson, C.G., Wall, F., 2018. Zeta potentials of the rare earth element fluorocarbonate minerals focusing on bastnaesite and parisite. *Adv. Colloid Interface Sci.* 256, 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.04.009>
- Ozkan, S.G., 2012. Effects of simultaneous ultrasonic treatment on flotation of hard coal slimes. *Fuel* 93, 576–580. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.032>
- Palmer, B.R., Gutierrez, G.B., Fuerstenau, M.C., 1975. Mechanisms involved in the flotation of oxides and silicates with anionic collectors: Part 1. *Trans AIME* 258:261.
- Pan, J., Zhou, C., Tang, M., Cao, S., Liu, C., Zhang, N., Wen, M., Luo, Y., Hu, T., Ji, W., 2019. Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure. *Fuel* 237, 555–565. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.139>
- Patra, P., Bhambhani, T., Nagaraj, D.R., Somasundaran, P., 2012. Impact of pulp rheological behavior on selective separation of Ni minerals from fibrous serpentine ores. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 411, 24–26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.06.037>
- Pavez, O., Brandao, P.R.G., Peres, A.E.C., 1996. Adsorption of oleate and octyl-hydroxamate onto rare-earths minerals. *Miner. Eng.* 9, 357–366. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(96\)00020-9](https://doi.org/10.1016/0892-6875(96)00020-9)

- Pavez, O., Peres, A.E.C., 1994. Technical note bench scale flotation of a brazilian monazite ore. *Miner. Eng.* 7, 1561–1564. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90047-7](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90047-7)
- Peck, A.S., Wadsworth, M.E., 1965. , in: *Proceedings of the 7th International Mineral Processing Congress*. N. Arbitrer, New York, p. 259.
- Peelman, S., Sun, Z.H.I., Sietsma, J., Yang, Y., 2016. Hydrometallurgical Extraction of Rare Earth Elements from Low Grade Mine Tailings, in: Alam, S., Kim, H., Neelameggham, N.R., Ouchi, T., Oosterhof, H. (Eds.), *Rare Metal Technology 2016*. Springer International Publishing, Cham, pp. 17–29. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48135-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48135-7_2)
- Peng, F.F., Xiong, Y., 2015. Pico–nano bubble column flotation using static mixer-venturi tube for Pittsburgh No. 8 coal seam. *Int. J. Min. Sci. Technol.* 25, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2015.03.004>
- Peng, F.F., Xiong, Y., 2013. the development and optimization of column flotation with pico-nano bubble generation for the operation of coarse and ultrafine coal separation (No. 2013– 005), *Coal Energy Research Bureau (CERB) Reports*. Coal Energy Research Bureau, Statler College of Engineering and Mineral Resources- West Virginia University.
- Peng, Y., Cotnoir, D., Ourriban, M., Richard, D., Liu, Q., 2005. Some solutions to the problems in fine particle flotation, in: *Centenary of Flotation Symposium*. pp. 535–540.
- Perämäki, S.E., Tiihonen, A.J., Väisänen, A.O., 2019. Occurrence and recovery potential of rare earth elements in Finnish peat and biomass combustion fly ash. *J. Geochem. Explor.* 201, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.002>
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Pillai, P.M.B., 2007. Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in the Extraction and Processing of Rare Earths. Presented at the International Symposium on NORM, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, pp. 197–221.
- Pitron, G., 2018. La fragile résurrection de Lynas dans les terres rares. *Usine Nouv.* URL <https://www.usinenouvelle.com/article/la-fragile-resurrection-de-lynas-dans-les-terres-rares.N666064> (accessed 12.31.18).
- Podor, R., Cuney, M., 1997. Experimental study of Th-bearing LaPO<sub>4</sub> (780 °C, 200 MPa); implications for monazite and actinide orthophosphate stability. *Am. Mineral.* 82, 765–771. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-815>
- Poitrasson, F., Oelkers, E., Schott, J., Montel, J.-M., 2004. Experimental determination of synthetic NdPO<sub>4</sub> monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: implications for rare earth element mobility in crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2207–2221. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.010>
- Pokrovsky, O.S., Mielczarski, J.A., Barres, O., Schott, J., 2000. Surface Speciation Models of Calcite and Dolomite/Aqueous Solution Interfaces and Their Spectroscopic Evaluation. *Langmuir* 16, 2677–2688. <https://doi.org/10.1021/la980905e>
- Poorkani, M., Banisi, S., 2005. Industrial use of nitrogen in flotation of molybdenite at the Sarcheshmeh copper complex. *Miner. Eng.* 18, 735–738. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.013>

- Popa, K., Bregiroux, D., Konings, R.J.M., Gouder, T., Popa, A.F., Geisler, T., Raison, P.E., 2007. The chemistry of the phosphates of barium and tetravalent cations in the 1:1 stoichiometry. *J. Solid State Chem.* 180, 2346–2355. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.06.006>
- Pradip, 1981. The surface properties and flotation of rare-earth minerals (PhD Thesis). University of California, Berkeley, Department of Materials Science and Mineral Engineering.
- Pradip, Fuerstenau, D.W., 1991. The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. *Int. J. Miner. Process.* 32, 1–22. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90016-C](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90016-C)
- Pradip, Fuerstenau, D.W., 1983. The adsorption of hydroxamate on semi-soluble minerals. Part I: Adsorption on barite, Calcite and Bastnaesite. *Colloids Surf.* 8, 103–119. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(83\)80079-1](https://doi.org/10.1016/0166-6622(83)80079-1)
- Předota, M., Machesky, M.L., Wesolowski, D.J., 2016. Molecular Origins of the Zeta Potential. *Langmuir* 32, 10189–10198. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02493>
- Preez, A.C. du, S Preston, J., 1992. The solvent extraction of rare-earth metals by carboxylic acids. *Solvent Extr. Ion Exch.* 10, 207–230. <https://doi.org/10.1080/07366299208918101>
- Qian, B., Yang, S., Liang, X., Lai, Y., Gao, L., Yin, G., 2012. Structural and thermal properties of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses. *J. Mol. Struct.* 1011, 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.12.014>
- Quast, K., Ding, L., Fornasiero, D., Ralston, J., 2008. Effect of Slime Clay Particles on Coal Flotation, in: *Chemeca 2008: Towards a Sustainable Australasia*. Australia, pp. 130–141.
- Rao, K., Forssberg, K.S.E., 1991. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation. *Miner. Eng.* 4, 879–890. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(91\)90071-3](https://doi.org/10.1016/0892-6875(91)90071-3)
- Rao, K.H., Cases, J.M., De Donato, P., Forssberg, K.S.E., 1991a. Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals: IV. Adsorption, electrokinetic, and diffuse reflectance FT-IR studies of natural fluorite in the presence of sodium oleate. *J. Colloid Interface Sci.* 145, 314–329. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90364-E](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90364-E)
- Rao, K.H., Cases, J.M., Forssberg, K.S.E., 1991b. Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals: V. Adsorption and precipitation reactions in relation to the solid/liquid ratio in the synthetic fluorite—sodium oleate system. *J. Colloid Interface Sci.* 145, 330–348. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90365-F](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90365-F)
- Reay, D., Ratcliff, G.A., 1973. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: Effects of bubble size and particle size on collection efficiency. *Can. J. Chem. Eng.* 51, 178–185. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450510207>
- Reitzel, K., Andersen, F.Ø., Egemose, S., Jensen, H.S., 2013. Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. *Water Res.* 47, 2787–2796. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.051>
- Ren, F., Ding, Y., Leng, Y., 2014. Infrared spectroscopic characterization of carbonated apatite: A combined experimental and computational study: Ir Spectroscopic Characterization of CAP. *J. Biomed. Mater. Res. A* 102, 496–505. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34720>

- Ren, J., Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Lu, S., 2000. Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant. *Int. J. Miner. Process.* 59, 237–245. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00075-7)
- Ren, J., Wang, W., Luo, J., Zhou, G., Tang, F., 2003. Progress of flotation reagents of rare earth minerals in China. *J. Rare Earths* 21, 1–8.
- Ren, L., Qiu, H., Zhang, M., Feng, K., Liu, P., Guo, J., Feng, J., 2017. Behavior of Lead Ions in Cassiterite Flotation Using Octanohydroxamic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 8723–8728. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02126>
- Richard, A., Montel, J.-M., Leborgne, R., Peiffert, C., Cuney, M., Cathelineau, M., 2015. Monazite Alteration in  $\text{H}_2\text{O} \pm \text{HCl} \pm \text{NaCl} \pm \text{CaCl}_2$  Fluids at 150 °C and  $p_{\text{sat}}$ : Implications for Uranium Deposits. *Minerals* 5, 693–706. <https://doi.org/10.3390/min5040518>
- Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K., 1986. *Organic solvents: physical properties and methods of purification*, Fourth Edition. ed. United States.
- Ruan, Y., Zhang, Z., Luo, H., Xiao, C., Zhou, F., Chi, R., 2018. Effects of Metal Ions on the Flotation of Apatite, Dolomite and Quartz. *Minerals* 8, 141. <https://doi.org/10.3390/min8040141>
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Rychkov, V.N., Kirillov, E.V., Kirillov, S.V., Semenishchev, V.S., Bunkov, G.M., Botalov, M.S., Smyshlyaev, D.V., Malyshev, A.S., 2018. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum. *J. Clean. Prod.* 196, 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.114>
- Rygel, J.L., Chen, Y., Pantano, C.G., Shibata, T., Du, J., Kokou, L., Woodman, R., Belcher, J., 2011. Local Structure of Cerium in Aluminophosphate and Silicophosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 2442–2451. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04596.x>
- Sanchez-Pino, S., Imhof, R.M., Sanchez Baquedano, S., 2003. Pneumatic flotation technology - Experience in the chilean mining industry. Presented at the Copper 2003, CIM, Montreal, Canada.
- Santiago Santos, G. de O., de Salles Pupo, M.M., Vasconcelos, V.M., Barrios Eguiluz, K.I., Salazar Banda, G.R., 2018. Electroflotation, in: *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. Elsevier, pp. 77–118. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00004-3>
- Sarvaramini, A., Azizi, D., Larachi, F., 2016. Hydroxamic acid interactions with solvated cerium hydroxides in the flotation of monazite and bastnaesite—Experiments and DFT study. *Appl. Surf. Sci.* 387, 986–995. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.044>
- Schatzmann, M.T., Mecartney, M.L., Morgan, P.E.D., 2009. Synthesis of monoclinic monazite,  $\text{LaPO}_4$ , by direct precipitation. *J. Mater. Chem.* 19, 5720. <https://doi.org/10.1039/b906456g>
- Schreiber, A., Marx, J., Zapp, P., Hake, J.-F., Voßenkaul, D., Friedrich, B., 2016. Environmental Impacts of Rare Earth Mining and Separation Based on Eudialyte: A New European Way. *Resources* 5, 32. <https://doi.org/10.3390/resources5040032>
- Schrödle, S., Moore, F.G., Richmond, G.L., 2007. Surface Speciation at Solid/Liquid Interfaces: A Vibrational Sum-Frequency Study of Acetate Adsorption at the Fluorite/Water Interface. *J. Phys. Chem. C* 111, 10088–10094. <https://doi.org/10.1021/jp072721r>

- Schubert, H., Bischofberger, C., 1998. On the microprocesses air dispersion and particle-bubble attachment in flotation machines as well as consequences for the scale-up of macroprocesses. *Int. J. Miner. Process.* 52, 245–259. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00070-7](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00070-7)
- Schwarz, S., Grano, S.R., 2002. Effect of particle hydrophobicity on particle and water transport across a flotation froth, in: *Flotation and Flocculation: From Fundamentals to Applications*.
- Seydoux-Guillaume, A.-M., Deschanel, X., Baumier, C., Neumeier, S., Weber, W.J., Peugot, S., 2018. Why natural monazite never becomes amorphous: Experimental evidence for alpha self-healing. *Am. Mineral.* 103, 824–827. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6447>
- Seydoux-Guillaume, A.-M., Wirth, R., Deutsch, A., Schärer, U., 2004. Microstructure of 24-1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2517–2527. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.042>
- Seydoux-Guillaume, A.-M., Wirth, R., Heinrich, W., Montel, J.-M., 2002. Experimental determination of thorium partitioning between monazite and xenotime using analytical electron microscopy and x-ray diffraction Rietveld analysis. *Eur. J. Mineral.* 14, 869–878. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0869>
- Seydoux-Guillaume, A.M., Wirth, R., Nasdala, L., Gottschalk, M., Montel, J.M., Heinrich, W., 2002. An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite. *Phys. Chem. Miner.* 29, 240–253. <https://doi.org/10.1007/s00269-001-0232-4>
- Shchukarev, A., Korolkov, D., 2004. XPS Study of group IA carbonates. *Open Chem.* 2. <https://doi.org/10.2478/BF02475578>
- Shekunova, T.O., Baranchikov, A.E., Ivanova, O.S., Skogareva, L.S., Simonenko, N.P., Karavanova, Yu.A., Lebedev, V.A., Borilo, L.P., Ivanov, V.K., 2016. Cerous phosphate gels: Synthesis, thermal decomposition and hydrothermal crystallization paths. *J. Non-Cryst. Solids* 447, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.012>
- Shen, Z., Zhang, M., Fan, X., Shi, S., Han, D., 2019. Hydrodynamic and Flotation Kinetic Analysis of a Large Scale Mechanical Agitated Flotation Cell with the Typical Impeller and the Arc Impeller. *Minerals* 9, 79. <https://doi.org/10.3390/min9020079>
- Shiming, C., Yijun, C., Zilong, M., Yinfei, L., 2018. The adsorption mechanism of Al(III) and Fe(III) ions on bastnaesite surfaces. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* ISSN 2084-4735. <https://doi.org/10.5277/ppmp18113>
- Shirley, D.A., 1972. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* 5, 4709–4714. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
- Siegmann, H.C., Schlapbach, L., Brundle, C.R., 1978. Self-Restoring of the Active Surface in the Hydrogen Sponge La Ni 5. *Phys. Rev. Lett.* 40, 972–975. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.40.972>
- Silva, C.E., Silva, L.P., Edwards, H.G.M., de Oliveira, L.F.C., 2006. Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 2183–2191. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0865-8>
- Sivamohan, R., 1990. The problem of recovering very fine particles in mineral processing — A review. *Int. J. Miner. Process.* 28, 247–288. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(90\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90046-2)

- Sivamohan, R., De Donato, P., Cases, J.M., 1990. Adsorption of oleate species at the fluorite-aqueous solution interface. *Langmuir* 6, 637–644. <https://doi.org/10.1021/la00093a019>
- Skipper, P., Tannenbaum, S., Thilly, W., Furth, E., Bishop, W., 1980. Mutagenicity of hydroxamic acids and the probable involvement of carbamoylation. *Cancer Res.* 40, 4704–4708.
- Soltani, F., Abdollahy, M., Petersen, J., Ram, R., Javad Koleini, S.M., Moradkhani, D., 2019. Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part II: Selective leaching of calcium and phosphate and acid baking of the residue. *Hydrometallurgy* 184, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.12.024>
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Reyes-Bahena, J.L., Lara-Valenzuela, C., 2001. Flocculation of galena and sphalerite fines. *Miner. Eng.* 14, 87–98. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00162-X](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00162-X)
- Sørensen, E., Lundgaard, T., 1966. Selective Flotation of Steenstrupine and Monazite from Kvanefjeld Lujavrite (No. 133), Riso Reports. Research Establishment Riso / Danish Atomic Energy Commission.
- Sunding, M.F., Hadidi, K., Diplas, S., Løvvik, O.M., Norby, T.E., Gunnæs, A.E., 2011. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 184, 399–409. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2011.04.002>
- Sutherland, K.L., 1948. Physical Chemistry of Flotation. XI. Kinetics of the Flotation Process. *J. Phys. Colloid Chem.* 52, 394–425. <https://doi.org/10.1021/j150458a013>
- Sven-Nilsson, I., 1934. Effect of contact time between mineral and air bubbles on flotation | Einfluß der Berührungszeit zwischen Mineral und Luftblase bei der Flotation. *Kolloid-Z.* 69, 230–232. <https://doi.org/10.1007/BF01433238>
- Szamałek, K., Konopka, G., Zglinicki, K., Marciniak-Maliszewska, B., 2013. New potential source of rare earth elements. *Gospod. Surowcami Miner. - Miner. Resour. Manag.* 29. <https://doi.org/10.2478/gospo-2013-0041>
- Szczygieł, I., Znamierowska, T., 1989. Phase diagram for a portion of the system Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rich in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *J. Solid State Chem.* 82, 181–185. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90281-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90281-8)
- Taner, H.A., Onen, V., 2016. Control of clay minerals effect in flotation. A review. *E3S Web Conf.* 8, 01062. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20160801062>
- Tao, D., Dopico, P., Hines, J., Kennedy, D., 2010a. An experimental study of clay binders in fine coal froth flotation, in: *International Coal Preparation Congress 2010 Conference Proceedings*. Presented at the International Coal Preparation Congress, Rick Q. Honaker, Lexington, Kentucky, pp. 478–487.
- Tao, D., Zhou, X., Kennedy, D., Dopico, P., Hines, J., 2010b. Improved Phosphate Flotation Using Clay Binder. *Sep. Sci. Technol.* 45, 604–609. <https://doi.org/10.1080/01496390903566788>
- Tao, D., Zhou, X.H., Zhao, C., Fan, M.M., Chen, G.L., Aron, A., Wright, J., 2007. Coal and Potash Flotation Enhancement using a Clay Binder. *Can. Metall. Q.* 46, 243–250. <https://doi.org/10.1179/cm.2007.46.3.243>
- Thompson, W., Lombard, A., Santiago, E., Singh, A., 2011. Mineralogical studies in assisting beneficiation of rare earth elements from carbonatite deposits. Presented at the 10th International Congress for Applied Mineralogy, Trondheim.

- Tian, M., Gao, Z., Han, H., Sun, W., Hu, Y., 2017. Improved flotation separation of cassiterite from calcite using a mixture of lead (II) ion/benzohydroxamic acid as collector and carboxymethyl cellulose as depressant. *Miner. Eng.* 113, 68–70. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.08.010>
- Tian, M., Gao, Z., Sun, W., Han, H., Sun, L., Hu, Y., 2018a. Activation role of lead ions in benzohydroxamic acid flotation of oxide minerals: New perspective and new practice. *J. Colloid Interface Sci.* 529, 150–160. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.113>
- Tian, M., Liu, R., Gao, Z., Chen, P., Han, H., Wang, L., Zhang, C., Sun, W., Hu, Y., 2018b. Activation mechanism of Fe (III) ions in cassiterite flotation with benzohydroxamic acid collector. *Miner. Eng.* 119, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.011>
- Tian, M., Zhang, C., Han, H., Liu, R., Gao, Z., Chen, P., He, J., Hu, Y., Sun, W., Yuan, D., 2018c. Novel insights into adsorption mechanism of benzohydroxamic acid on lead (II)-activated cassiterite surface: An integrated experimental and computational study. *Miner. Eng.* 122, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.04.012>
- Tian, S., Liang, T., Li, K., Wang, L., 2018. Source and path identification of metals pollution in a mining area by PMF and rare earth element patterns in road dust. *Sci. Total Environ.* 633, 958–966. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.227>
- Trahar, W.J., Warren, L.J., 1976. The flotability of very fine particles — A review. *Int. J. Miner. Process.* 3, 103–131. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(76\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0301-7516(76)90029-6)
- Tranvik, E., Becker, M., Pålsson, B.I., Franzidis, J.-P., Bradshaw, D., 2017. Towards cleaner production – Using flotation to recover monazite from a heavy mineral sands zircon waste stream. *Miner. Eng.* 101, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.011>
- Tunsu, C., Menard, Y., Eriksen, D.Ø., Ekberg, C., Petranikova, M., 2019. Recovery of critical materials from mine tailings: A comparative study of the solvent extraction of rare earths using acidic, solvating and mixed extractant systems. *J. Clean. Prod.* 218, 425–437. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.312>
- Tunsu, C., Petranikova, M., Gergorić, M., Ekberg, C., Retegan, T., 2015. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy* 156, 239–258. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.007>
- Turner, D.R., Whitfield, M., Dickson, A.G., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25 °C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 855–881. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90115-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90115-0)
- Ucbeyiay, H., Ozkan, A., 2014. Two-stage shear flocculation for enrichment of fine boron ore containing colemanite. *Sep. Purif. Technol.* 132, 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.031>
- Uhart, A., Ledeuil, J.B., Gonbeau, D., Dupin, J.C., Bonino, J.P., Ansart, F., Esteban, J., 2016. An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy. *Appl. Surf. Sci.* 390, 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.170>
- U.S. Geological Survey, 2019. Mineral Commodity Summaries 2019. U.S. Geological Survey.
- U.S. Geological Survey, 2009. Mineral Commodity Summaries 2009. U.S. Geological Survey.

- Vallina, B., Rodriguez-Blanco, J.D., Brown, A.P., Blanco, J.A., Benning, L.G., 2015. The role of amorphous precursors in the crystallization of La and Nd carbonates. *Nanoscale* 7, 12166–12179. <https://doi.org/10.1039/C5NR01497B>
- Van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W., Wersin, P., 1993. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3505–3518. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90135-J](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90135-J)
- Vasca, E., Ferri, D., Manfredi, C., Fantasma, F., Caruso, T., Fontanella, C., Vero, S., 2004. On the hydrolysis of the Dysprosium(III) ion. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 16, 71–77. <https://doi.org/10.3184/095422904782775135>
- Verrelli, D.I., Albijanic, B., 2015. A comparison of methods for measuring the induction time for bubble–particle attachment. *Miner. Eng.* 80, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.06.011>
- Verrelli, D.I., Bruckard, W.J., Koh, P.T.L., Schwarz, M.P., Follink, B., 2014. Particle shape effects in flotation. Part 1: Microscale experimental observations. *Miner. Eng.* 58, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.004>
- Verrelli, D.I., Koh, P.T.L., Nguyen, A.V., 2011. Particle–bubble interaction and attachment in flotation. *Chem. Eng. Sci.* 66, 5910–5921. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.016>
- Verrelli, D.I., Lee, A., Schwarz, M.P., Koh, P.T.L., 2012. Forces arising during bubble-particles interaction. Presented at the Ninth International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, CSIRO, Melbourne, Australia.
- Videla, A.R., Morales, R., Saint-Jean, T., Gaete, L., Vargas, Y., Miller, J.D., 2016. Ultrasound treatment on tailings to enhance copper flotation recovery. *Miner. Eng.* 99, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.019>
- Wang, B., Peng, Y., 2013. The behaviour of mineral matter in fine coal flotation using saline water. *Fuel* 109, 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.030>
- Wang, B., Xia, D., Yu, Y., Chen, H., Jia, J., 2018. Source apportionment of soil-contamination in Baotou City (North China) based on a combined magnetic and geochemical approach. *Sci. Total Environ.* 642, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.050>
- Wang, J., Mao, Y., Cheng, Y., Xiao, Y., Zhang, Y., Bai, J., 2019. Effect of Pb(II) on the flotation behavior of scheelite using sodium oleate as collector. *Miner. Eng.* 136, 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.012>
- Wang, L., Peng, Y., Runge, K., Bradshaw, D., 2015. A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation. *Miner. Eng.* 70, 77–91. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.003>
- Wang, L., Zhong, B., Liang, T., Xing, B., Zhu, Y., 2016. Atmospheric thorium pollution and inhalation exposure in the largest rare earth mining and smelting area in China. *Sci. Total Environ.* 572, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.192>
- Wang, R., Zheng, Z., 2010. Rare Earth Complexes with Carboxylic Acids, Polyaminopolycarboxylic Acids, and Amino Acids, in: Huang, C. (Ed.), *Rare Earth Coordination Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 91–136. <https://doi.org/10.1002/9780470824870.ch3>

- Wang, S., Borisevich, A.Y., Rashkeev, S.N., Glazoff, M.V., Sohlberg, K., Pennycook, S.J., Pantelides, S.T., 2004. Dopants adsorbed as single atoms prevent degradation of catalysts. *Nat. Mater.* 3, 143–146. <https://doi.org/10.1038/nmat1077>
- Wang, W., Zhou, Z., Nandakumar, K., Masliyah, J.H., Xu, Z., 2005. An induction time model for the attachment of an air bubble to a hydrophobic sphere in aqueous solutions. *Int. J. Miner. Process.* 75, 69–82. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.04.009>
- Was, G.S., 2017. The displacement of atoms, in: *Fundamentals of Radiation Materials Science*. Springer New York, New York, NY, pp. 77–130. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3438-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3438-6_2)
- Wasström, A., Agmalm, G., Nilsson, P., 1999. Åkulla Östra mine investigation, geology (Prospekteringen. Boliden. Unpublished report No. GP99021).
- Weber, M.E., Paddock, D., 1983. Interceptional and gravitational collision efficiencies for single collectors at intermediate Reynolds numbers. *J. Colloid Interface Sci.* 94, 328–335. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90270-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90270-9)
- Wei, R., Peng, Y., Seaman, D., 2013. The interaction of lignosulfonate dispersants and grinding media in copper–gold flotation from a high clay ore. *Miner. Eng.* 50–51, 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.06.012>
- Weihed, J.B., Bergstrom, U., Billstrom, K., Weihed, P., 1996. Geology, tectonic setting, and origin of the Paleoproterozoic Boliden Au-Cu-As deposit, Skellefte District, northern Sweden. *Econ. Geol.* 91, 1073–1097. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.91.6.1073>
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2, 203–215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)
- Wu, R.S.S., Lam, K.H., Lee, J.M.N., Lau, T.C., 2007. Removal of phosphate from water by a highly selective La(III)-chelex resin. *Chemosphere* 69, 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.022>
- Wu, Y., Yin, X., Zhang, Q., Wang, W., Mu, X., 2014. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. *Resour. Conserv. Recycl.* 88, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.04.007>
- Xia, L., Hart, B., Douglas, K., 2015a. The role of citric acid in the flotation separation of rare earth from the silicates. *Miner. Eng.* 74, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.02.008>
- Xia, L., Hart, B., Loshusan, B., 2015b. A Tof-SIMS analysis of the effect of lead nitrate on rare earth flotation. *Miner. Eng.* 70, 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.008>
- Xiao, W., Cao, P., Liang, Q., Huang, X., Li, K., Zhang, Y., Qin, W., Qiu, G., Wang, J., 2018. Adsorption behavior and mechanism of Bi(III) ions on rutile–water interface in the presence of nonyl hydroxamic acid. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 28, 348–355. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64668-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64668-0)
- Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D., Doyle, F., 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* 56, 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
- Xie, J., Wang, Z., Lu, S., Wu, D., Zhang, Z., Kong, H., 2014. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials. *Chem. Eng. J.* 254, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.113>

- Xin, S., Wang, L., Li, H., Huang, K., Li, F., 2014. Synthesis of diethyl carbonate from urea and ethanol over lanthanum oxide as a heterogeneous basic catalyst. *Fuel Process. Technol.* 126, 453–459. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.05.029>
- Xing, Y., Gui, X., Pan, L., Pinchasik, B.-E., Cao, Y., Liu, J., Kappl, M., Butt, H.-J., 2017. Recent experimental advances for understanding bubble-particle attachment in flotation. *Adv. Colloid Interface Sci.* 246, 105–132. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.019>
- Xu, Z., Liu, J., Choung, J.W., Zhou, Z., 2003. Electrokinetic study of clay interactions with coal in flotation. *Int. J. Miner. Process.* 68, 183–196. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00043-1)
- Yang, H., Zhang, X., Liu, H., Cui, W., Zhang, Q., Li, Y., Yu, Z., Jia, X., 2016. Lanthanum nitrate genotoxicity evaluation: Ames test, mouse micronucleus assay, and chromosome aberration test. *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 810, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2016.09.008>
- Yang, J., Liu, Q., Zhang, L., Wu, S., Qi, M., Lu, S., Xi, Q., Cai, Y., 2009. Lanthanum chloride impairs memory, decreases pCaMK IV, pMAPK and pCREB expression of hippocampus in rats. *Toxicol. Lett.* 190, 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.07.016>
- YANG, S., 1995. Épuration des minéraux silicatés - Talcs de la société Talc de Luzenac: Mécanisme de la flottation différentielle Chlorite-Dolomite-Quartz. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Yang, X.J., Lin, A., Li, X.-L., Wu, Y., Zhou, W., Chen, Z., 2013. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environ. Dev.* 8, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2013.03.006>
- Yang, Z., 2017. Synthesis of 3-hydroxy-2-naphthyl hydroxamic acid collector: flotation performance and adsorption mechanism on bastnaesite. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* 117, 593–598. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2017/v117n6a10>
- Ye, Y., Khandrika, S.M., Miller, J.D., 1989. Induction-time measurements at a particle bed. *Int. J. Miner. Process.* 25, 221–240. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(89\)90019-7](https://doi.org/10.1016/0301-7516(89)90019-7)
- Yongxing, W., Xiaorong, W., Zichun, H., 2000. Genotoxicity of Lanthanum (III) and Gadolinium (III) in Human Peripheral Blood Lymphocytes. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64, 611–616. <https://doi.org/10.1007/s001280000047>
- Yoon, R.-H., Luttrell, G.H., 1990. The effect of bubble size on fine particle flotation, in: *Frothing in Flotation*. J.S. Laskowski, New-York, pp. 101–122.
- Yoon, R.H., Luttrell, G.H., 1986. The Effect of Bubble Size on Fine Coal Flotation. *Coal Prep.* 2, 179–192. <https://doi.org/10.1080/07349348508905163>
- Yoon, R.-H., Yordan, J.L., 1991. Induction time measurements for the quartz—amine flotation system. *J. Colloid Interface Sci.* 141, 374–383. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90333-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90333-4)
- Yorov, K.E., Shekunova, T. o., Baranchikov, a. e., Kopitsa, G.P., Almásy, L., Skogareva, L.S., Kozik, V.V., Malkova, a. N., Lermontov, S. a., Ivanov, V.K., 2018. First rare-earth phosphate aerogel: sol-gel synthesis of monolithic ceric hydrogen phosphate aerogel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 85, 574–584. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4584-3>

- Yousaf, A.B., Imran, M., Farooq, M., Kasak, P., 2018. Interfacial Phenomenon and Nanostructural Enhancements in Palladium Loaded Lanthanum Hydroxide Nanorods for Heterogeneous Catalytic Applications. *Sci. Rep.* 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22800-0>
- Yu, Y., Ma, L., Cao, M., Liu, Q., 2017. Slime coatings in froth flotation: A review. *Miner. Eng.* 114, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.09.002>
- Yuan, X.-Z., Pan, G., Chen, H., Tian, B.-H., 2009. Phosphorus fixation in lake sediments using LaCl<sub>3</sub>-modified clays. *Ecol. Eng.* 35, 1599–1602. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.08.002>
- Zhakarov, A.E., Ilie, P., Pol'kin, S.I., Solnyshkin, V.I., 1967. Reaction of sodium sulfide with pyrochlore, zircon, and monazite in flotation with sodium oleate, in: *Flotation Properties of Rare Metals Minerals, Primary Sources*. New York, USA, p. 71.
- Zhang, C., Li, L., Zhitao, Y., Xinyang, X., 2018. Density functional theory study of activation of quartz in aqueous oleate solution, in: *XXIX International Mineral Processing Congress*. Presented at the XXIX International Mineral Processing Congress, Moscow, Russia, p. Paper n°58.
- Zhang, J., Zhao, B., Schreiner, B., 2016. Rare Earth Beneficiation and Hydrometallurgical Processing, in: *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*. Springer International Publishing, Cham, pp. 19–54. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0_2)
- Zhang, M., Peng, Y., 2015. Effect of clay minerals on pulp rheology and the flotation of copper and gold minerals. *Miner. Eng.* 70, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.014>
- Zhang, W., Honaker, R., 2017a. A fundamental study of octanohydroxamic acid adsorption on monazite surfaces. *Int. J. Miner. Process.* 164, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.006>
- Zhang, W., Honaker, R., 2017b. Surface charge of rare earth phosphate (monazite) in aqueous solutions. *Powder Technol.* 318, 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.05.048>
- Zhang, W., Honaker, R.Q., 2018. Flotation of monazite in the presence of calcite part II: Enhanced separation performance using sodium silicate and EDTA. *Miner. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.042>
- Zhang, W., Honaker, R.Q., Groppo, J.G., 2017. Flotation of monazite in the presence of calcite part I: Calcium ion effects on the adsorption of hydroxamic acid. *Miner. Eng.* 100, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.020>
- Zhang, X., Du, H., Wang, X., Miller, J.D., 2014. Surface chemistry aspects of bastnaesite flotation with octyl hydroxamate. *Int. J. Miner. Process.* 133, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.08.009>
- Zhang, X., Du, H., Wang, X., Miller, J.D., 2013. Surface chemistry considerations in the flotation of rare-earth and other semisoluble salt minerals. *Miner. Metall. Process.* 30, 24–37.
- Zhao, C., Sun, C., Yin, W., Luo, B., 2019. An investigation of the mechanism of using iron chelate as a collector during scheelite flotation. *Miner. Eng.* 131, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.009>
- Zheng, Y., Cui, Y., Wang, W., 2018. Activation Mechanism of Lead Ions in Perovskite Flotation with Octyl Hydroxamic Acid Collector. *Minerals* 8, 341. <https://doi.org/10.3390/min8080341>
- Zhou, Q., Yang, H., Yan, C., Luo, W., Li, X., Zhao, J., 2016. Synthesis of carboxylic acid functionalized diatomite with a micro-villous surface via UV-induced graft polymerization and its

adsorption properties for Lanthanum(III) ions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 501, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.030>

Zhou, Z.A., Xu, Z., Finch, J.A., 1994. On the role of cavitation in particle collection during flotation - a critical review. *Miner. Eng.* 7, 1073–1084. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)00053-0](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)00053-0)

Zhou, Z.A., Xu, Z., Finch, J.A., Masliyah, J.H., Chow, R.S., 2009. On the role of cavitation in particle collection in flotation – A critical review. II. *Miner. Eng.* 22, 419–433. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.12.010>

Zhu, X.K., O’Nions, R.K., 1999. Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.* 137, 351–363. <https://doi.org/10.1007/s004100050555>



# RÉSUMÉ DE LA THÈSE

Flottation des particules fines :  
application aux résidus miniers contenant des minéraux porteurs de terres rares

La flottation des particules fines est un challenge technique que l'industrie minière doit relever pour pouvoir exploiter de manière optimale certains types de gisement dont les minerais présentent des textures particulièrement fines. Cette problématique revêt une importance particulière avec la diminution des ressources minérales considérées comme conventionnelles du point de vue de la maille de libération des minéraux d'intérêt. Il existe deux manières d'optimiser les procédés de flottation pour un minerai, la recherche des paramètres de fonctionnement optimaux des équipements de flottation existants et l'élaboration de nouveaux réactifs de flottation. Les travaux des dernières décennies ont mis en évidence qu'en raison de leurs hauts régimes hydrodynamiques favorisant le contact entre les bulles et les particules, les techniques de flottation intensive étaient beaucoup plus adaptées pour le traitement des fines que les dispositifs de flottation mécanique. Cependant, en raison du temps de résidence très court au sein de ces dispositifs de flottation, il est nécessaire que la surface des minéraux d'intérêts soit rendue particulièrement hydrophobe. En ce sens, l'amélioration des performances de flottation, pour les minerais à granularité réduite, par des techniques de flottation intensive requiert l'élaboration de réactifs de flottation plus efficaces et plus sélectifs.

L'objet d'étude qui a été choisi est un résidu fin produit à l'issue des différentes étapes nécessaires à l'extraction de l'or et du tellure à partir du minerai de la mine de Kankberg en Suède. Ce résidu à granularité fine possède une faible teneur en terres rares présentes sous la forme de monazite, un minéral de type phosphate. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit consistaient à développer un réactif permettant d'améliorer l'adsorption d'un collecteur sur la surface de la monazite pour faciliter sa récupération lors de la flottation intensive. Il ressort de ces études que les ions lanthane peuvent améliorer significativement l'adsorption des collecteurs de type carboxylate sur la surface de la monazite et donc améliorer la flottabilité de cette dernière.

Les connaissances actuelles concernant les propriétés de surface de la monazite et les mécanismes d'adsorption des collecteurs anioniques sur la surface de ce minéral sont relativement limitées. Il paraissait donc judicieux de contribuer au cours de cette thèse à l'amélioration de ces connaissances. Une étude a été menée pour évaluer l'hydroxylation de surface de la monazite qui est largement considérée dans la littérature comme influençant l'adsorption du collecteur.

La manipulation de monazite peut conduire à une exposition aux radiations en raison de la radioactivité émise par la chaîne de désintégration des actinides souvent présents en quantité significative dans le réseau cristallin de la monazite. Au cours de ce projet doctoral, la synthèse de matériaux indurés analogues à la monazite a également été étudiée dans le but de faciliter le déroulement des expérimentations qui nécessitent l'utilisation de monazite. Un protocole de synthèse de poudre de monazite suffisamment indurée pour être agitée a été développé. Des mesures de mobilité électrophorétiques ont par ailleurs montré que les propriétés de surface de ces monazites de synthèse sont identiques à celles d'une monazite naturelle à composition complexe démontrant par ailleurs que la présence de nombreuses substitutions atomiques dans le réseau cristallin de la monazite n'avait pas d'influence sur sa mobilité électrophorétique.

**Mots clés :** Flottation, fines, terres rares, lanthanides, monazite, surface, carboxylates, chlorure de lanthane, adsorption, activation, potentiel zêta, adhésion, synthèse

# THESIS ABSTRACT

Fine particles flotation :  
application to mine tailings containing rare earth bearing minerals

The flotation of fine particles is a technical challenge that the mining industry must address to efficiently exploit certain types of deposit whose ores are finely textured. This issue is of particular importance with the depletion of mineral resources considered as “conventional” with regards to the liberation mesh of minerals of interest. There are two basic approaches to optimise the flotation process for a particular ore, the research for the best working parameters of existing flotation devices and the development of new flotation reagents.

The research works in the past decades highlight that, owing to their high hydrodynamic regimes, intensive flotation technologies are more adapted to the treatment of fine particles than conventional mechanical flotation devices. However, due to the short residence time in intensive flotation cells, it is essential that the surface of the minerals of interest has been particularly hydrophobised. In this sense, the improvement of the flotation performance for fine grained ores implies both the use of new flotation technologies and the development of more efficient and more selective flotation reagents.

The selected object of studies is a fine grained residue produced after the extraction of gold and tellurium out of the ore from the Kankberg mine which is located in Sweden. This fine material contains low amounts of rare-earth elements, in the form of monazite, a phosphate mineral. The thesis works presented in this manuscript consists of developing a reagent that improves the adsorption of the collector on the surface of monazite to facilitate its recovery throughout intensive flotation. The conducted studies emphasise that lanthanum ions significantly promote the adsorption of carboxylate-type collectors on the monazite surface thereby increasing the floatability of this mineral.

Current knowledge regarding the surface properties of monazite and the mechanism of anionic collectors adsorption on the monazite surface are relatively limited. Therefore, it seems wise to contribute to improving this knowledge during this thesis. A study was carried out to assess the hydroxylation of the monazite surface which is largely considered in the literature as a phenomenon influencing the collector adsorption.

The handling of monazite may cause radiation exposure because of the radioactive decay chains of the actinide elements naturally present in the monazite crystal lattice. During this thesis, the synthesis of indurated monazite analogue materials was also investigated to facilitate the conduct of experiments. A protocol of synthesis of monazite powder sufficiently indurated to be mechanically stirred has been developed. Electrophoretic mobility measurements highlight that the surface properties of the synthetic monazite materials were similar to those of natural monazite with complex chemistry showing, in addition, that the presence of several atom substitutions in the monazite crystal lattice has no influence on its electrophoretic mobility.

**Keywords:** Flotation, fines, rare-earths, lanthanides, monazite, surface, carboxylates, lanthanum chloride, adsorption, activation, zeta potential, adhesion, synthesis