

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 107 562
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **83401957.2**

(51) Int. Cl.³: **B 03 D 1/00**

(22) Date de dépôt: **07.10.83**

(30) Priorité: **13.10.82 FR 8217128**

(71) Demandeur: **SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION)**, Tour Aquitaine, F-92400 Courbevoie (FR)

(43) Date de publication de la demande: **02.05.84**
Bulletin 84/18

(72) Inventeur: **Maurice, Jacques**, 103 Avenue Trespoey, I-64000 Pau (FR)
Inventeur: **Guesnet, Patrice**, Résidence Eden Parc 4 rue Ramon de Carbonnière, F-64000 Pau (FR)
Inventeur: **Tozzolino, Pierre**, Chemin Rural Carrerot Serres-Moriaas, F-64160 Morlaas (FR)
Inventeur: **Muller, Guy**, Route de Monein ABOS, F-64360 Monein (FR)

(84) Etats contractants désignés: **DE SE**

(74) Mandataire: **Kohn, Armand**, 5 Avenue Foch, F-92380 Garches (FR)

(54) **Enrichissement de minerais par flottation et agents collecteurs employés a cet effet.**

(57) Procédé d'enrichissement de minerais par flottation à l'aide d'un collecteur constitué par un thio composé, ce thio composé étant un polysulfure de dialkyle ou de dialkényle, linéaires ou ramifiés.

EP 0 107 562 A1

Enrichissement de minerais par flottation et agents collecteurs employés à cet effet.

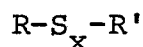
La présente invention se rapporte à l'enrichissement de minerais par flottation avec des collecteurs organiques, constitués par des thio composés. Elle vise plus spécialement le traitement de minerais à base d'oxydes et de sulfures de métaux lourds.

Des composés renfermant du soufre dans leur molécule sont employés avec succès dans la technique de flottation : c'est notamment le cas des alkyl xanthates alcalins qui comptent parmi les meilleurs collecteurs connus jusqu'à présent. De même, considère-t-on comme bons collecteurs les mercaptans d'alkyles, surtout en C_{12} à C_{16} , qui - malgré leur peu de solubilité dans l'eau - ont pu être avantageusement utilisés, émulsionnés avec des composés tensio-actifs.

La présente invention est basée sur la découverte que les propriétés collectrices d'un thio composé peuvent être intensifiées par une certaine accumulation d'atomes de soufre dans les molécules de ces composés. Ainsi a-t-on trouvé que des polysulfures de dialkyles peuvent donner des résultats meilleurs que le mercaptan correspondant ; c'est surprenant théoriquement, puisque les polysulfures présentent une structure moléculaire à deux chaînes lipophiles. Ce fait est d'ailleurs d'autant plus inattendu que les polysulfures d'alkyles à plus de C_8 sont encore moins solubles dans l'eau que les mercaptans.

Le procédé suivant l'invention consiste à effectuer la flottation de minerais ou de minéraux à la manière générale, connue en soi, mais avec au moins un polysulfure de dihydrocarbyle en tant que collecteur, ou conjointement avec un

collecteur de type connu, ce ou ces polysulfures étant représentés par la formule



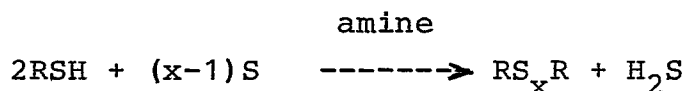
où R et R', semblables ou différents, sont des alkyles ou
5 alkényles pouvant porter des substituants et x est un nombre de valeur moyenne de 2 à 8.

Les substituants des groupes hydrocarbonés R ou/et R' peuvent être d'autres radicaux aliphatiques, cycloalipha-
10 tiques ou aryliques, des halogènes, nitriles ou de groupes fonctionnels, par exemple des OH, -COOH, NO₂, NH₂, CONH₂, esters, carbonyles, etc. Des substituants fonctionnels, procurant de l'affinité pour l'eau, sont particulièrement favorables.

15

Pratiquement, les groupes R ou/et R' sont en général en C₁ à C₁₈ linéaires ou ramifiés, et surtout en C₄ à C₁₂.

On connaît un mode de préparation de tels polysulfures,
20 qui consiste à traiter par exemple le mercaptan correspondant par du soufre, en présence d'une amine comme catalyseur, suivant la réaction :



25 Ce procédé fournit en réalité un mélange de polysulfures de différents nombres d'atomes de S, x étant en fait une moyenne de ces nombres.

Bien qu'à partir de C₈, les polysulfures suivant l'inven-
30 tion soient pratiquement insolubles dans l'eau, ils peuvent être introduits dans la pulpe de minerai à traiter sous la forme de solution dans un solvant, sous celle d'émulsion ou de dispersion extrêmement fine. Ainsi, peut-on employer le polysulfure en solution dans de l'alcool, du sulfure de car-
35 bone, du diméthyl sulfoxyde, du benzène, du kérosène, de

l'huile ou autre solvant approprié. L'émulsion peut être produite par mélange avec un liquide tensio-actif tel que polyol ou alkyl-phénol polyéthoxylé, un sulfonate de pétrole, un mercaptan polyalkoxylé, un ester d'acide gras
5 de polyoxyalkylène ou de sorbitan, etc.

Quant à la dispersion aqueuse ou autre, elle peut s'obtenir par la micronisation humide.

10 Les proportions molaires des nouveaux collecteurs, suivant l'invention, à employer dans la flottation, sont les mêmes que celles de la technique connue, c'est-à-dire en général environ 0,05 à 0,5, et plus souvent de 0,1 à 0,25 mole par tonne de minerai.

15

Les exemples qui suivent illustrent l'invention, non limitativement.

EXEMPLES 1 à 6

20

Une série d'essais de flottation est effectuée sur un minerai sulfuré de cuivre provenant de la mine Sud Africaine de Palabora, à teneur en Cu de 0,45 à 0,48%. 600 g de ce minerai sont broyés à une finesse telle que 76% de la poudre
25 traversent un tamis à mailles de 148 microns.

Après l'adjonction des adjuvants nécessaires, le produit est soumis à la flottation pendant 20 minutes à pH 7,5, dans une cellule de laboratoire de 2,5 litres du type

30 MINEMET M 130, en présence de méthyl-isobutyl carbinol comme agent moussant, ajouté à raison de 25 g par tonne de minerai.

Les collecteurs sont introduits sous la forme de mélanges
35 de 57,5% en poids de thio composés avec 42,5% de tensio-ac-

tif, nonyl phénol polyoxyéthylène, connu dans le commerce sous la marque "SIMULSOL 730". Ce sont, d'une part, (exemples 1 et 2) des mercaptans usuels en flottation et, d'autre part, (exemples 3 à 6) des polysulfures suivant l'invention ; leur proportion, en millimoles par tonne de minerai, est indiquée dans le Tableau des résultats, qui suit.

Les deux dernières colonnes de ce Tableau indiquent la teneur pourcent en Cu dans le concentré obtenu, ainsi que les % de Cu récupéré.

Ex. n°	Collecteur	Millimoles par tonne	Concentr. % Cu	% Cu récupéré
15 1	n.dodécyl mercaptan	173	10,4	30,4
2	tert.dodécyl mercaptan	"	9,4	61,0
3	pentasulfure de di-tert.dodécyle	"	14,5	66,7
4	" " "	124	13,3	48,0
20 5	trisulfure de di-tert.dodécyle	173	13,7	20,5
6	trisulfure de di-tert.nonyle	"	11,6	19,7
7	pentasulfure de di-tert.nonyle	"	12,7	58

25

Il en résulte que les concentrations en Cu, obtenues, sont toujours supérieures, avec les polysulfures, à celles que donnent les collecteurs classiques. En outre, à proportions molaires égales, les pentasulfures permettent une récupération en cuivre comparable ou supérieure à celles des mercaptans.

EXEMPLES 7 à 14

35 Des essais de flottation sont effectués avec chacun des mi-

néraux désignés dans le tableau des résultats par :

	CHAL.	-	pour la chalcoppyrite,
	GAL.	-	" " galène,
	BL.	-	" " blende et
5	PYR.	-	" " pyrite.

Dans une cellule, on introduit 265 ml d'eau, 1 g de poudre fine de minéral et 3×10^{-4} g de collecteur à essayer, par litre ; ce collecteur est utilisé sous la forme d'une solution à 1% dans de l'éthanol.

Le tableau ci-après donne les % de chaque minéral recueilli comme produit de la flottation.

15 Ex n°	Collecteur	% de minéral récupéré			
		CHAL.	GAL.	BL.	PYR.
8	Disulfure de dihexyle	94	88	84	90
9	Disulfure de lauryle et d'éthyle				
20	$C_{12}H_{25}SSC_2H_5$	92	-	91	-
10	Disulfure de dilauryle				
	$C_{12}H_{25}SSC_{12}H_{25}$	88	-	89	87
11	Trisulfure de dihexyle				
	$C_6H_{13}SSSC_6H_{13}$	92	87	76	88
25 12	Trisulfure de dilauryle				
	$C_{12}H_{25}SSSC_{12}H_{25}$	95	91	73	84
13	Pentasulfure de dilauryle				
	$C_{12}H_{25}S_5C_{12}H_{25}$	88	93	69	79
14	n.dodécyl mercaptan	81	87	64	73

30

On peut constater que les polysulfures des exemples 8 à 13 donnent des résultats supérieurs à ceux du n-dodécyl mercaptan (exemple 14) couramment employé à l'heure actuelle.

EXEMPLES 15 à 20

Essais sur la chalcoppyrite avec 3×10^{-4} g/l de collecteur.

Ex.	Collecteur		Rendements %			
N°						
5		pH	7	8	9	10
	15	C ₆ H ₁₃ S ₂ C ₆ H ₁₃	46%	45%	45%	42%
	16	C ₁₂ H ₂₅ S ₂ C ₁₂ H ₂₅	54%	49%	47%	46%
	17	C ₁₂ H ₂₅ S ₂ C ₂ H ₅	44%	44%	44%	37%
	18	C ₆ H ₁₃ S ₃ C ₆ H ₁₃	48%	43%	41%	40%
10	19	t C ₁₂ H ₂₅ S ₃ t C ₁₂ H ₂₅	88%	86%	86%	88%
	20	t C ₁₂ H ₂₅ S ₅ t C ₁₂ H ₂₅	85%	85%	85%	85%

On voit qu'avec S_2 et des alkyles à moins de 6 atomes de carbone les rendements sont mauvais.

Revendications

1. Procédé d'enrichissement de minerais par flottation à l'aide d'un collecteur constitué par un polysulfure de deux groupes hydrocarbonés aliphatiques, caractérisé en ce que ces groupes, qui sont des alkyles ou des alkényles, comportent chacun 6 à 18 atomes de carbone.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le nombre moyen d'atomes de soufre, dans le polysulfure, est de 2 à 8.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le nombre moyen d'atomes de soufre est de 3 à 5.
4. Procédé suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins un des groupes hydrocarbonés du polysulfure porte un ou plusieurs substituants fonctionnels, en particulier des -OH, -COOH, -NO₂, -NH₂, -CONH₂, esters ou/et carbonyles.
5. Procédé suivant une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polysulfure est mis à l'état d'une dispersion extrêmement fine dans un liquide, notamment dans l'eau, pour être introduit dans la pulpe de minerai à traiter.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0107562

Numéro de la demande

EP 83 40 1957

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	US-A-1 774 183 (G. MOSES et al.) * Page 1, lignes 1-30; page 1, lignes 48-78; page 2, lignes 23-61; page 2, lignes 81-103, page 2, ligne 129 - page 3, ligne 6 *	1-3,5	B 03 D 1/00
A	--- US-A-3 059 774 (M. WILSON) * Colonne 1, lignes 46-69; colonne 2, lignes 63-68 *	1-3	
A	--- GB-A- 362 366 (MINERALS SEPARATION LTD.) * Page 1, lignes 18-52; page 2, lignes 1-32 *	1,2	
A	--- FR-A-2 429 617 (ELF AQUITAINE) * Page 1, ligne 34; page 2, ligne 22 *	4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	--- US-A-2 027 357 (G. MOSES et al.) -----		B 03 D
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-01-1984	Examineur LAVAL J.C.A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			