

(19)



(11)

**EP 4 417 314 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**21.08.2024 Bulletin 2024/34**

(21) Numéro de dépôt: **23305204.2**

(22) Date de dépôt: **15.02.2023**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):  
**B03D 1/008** (2006.01) **B03D 1/014** (2006.01)  
**B03D 1/02** (2006.01) **B03D 1/004** (2006.01)  
**B03D 1/012** (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):  
**B03D 1/008; B03D 1/014; B03D 1/021;**  
**B03D 1/0043; B03D 1/012; B03D 2201/02;**  
**B03D 2203/06**

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB**  
**GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL**  
**NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
 Etats d'extension désignés:  
**BA**  
 Etats de validation désignés:  
**KH MA MD TN**

(71) Demandeurs:  
 • **Universite Mohamed VI Polytechnique**  
**Benguerir, 43150 (MA)**  
 • **OCP SA**  
**Casablanca 20200 (MA)**

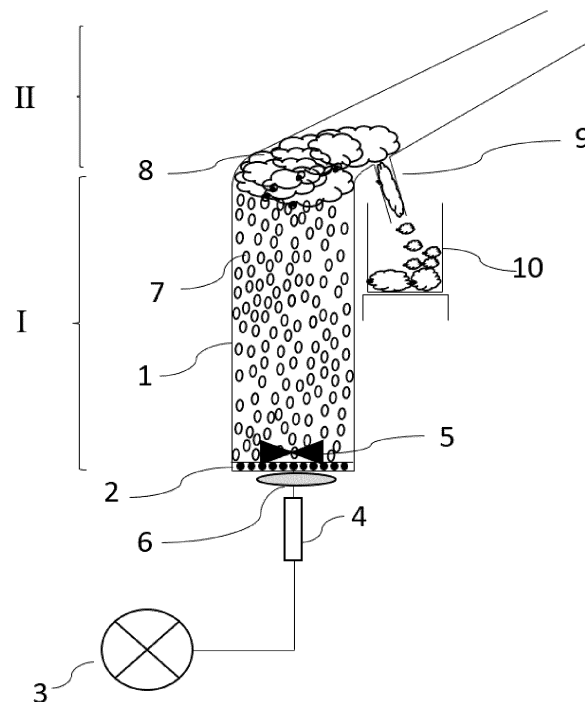
(72) Inventeurs:  
 • **BENHIDA, Rachid**  
**06000 NICE (FR)**  
 • **MOUTAOUKIL, Zakaria**  
**40160 MARRAKECH (MA)**  
 • **JOUTI, Moulay Brahim**  
**25010 KHOURIBGA (MA)**  
 • **RONCO, Cyril**  
**06100 NICE (FR)**  
 • **HAFID, Zouhair**  
**27000 NOUACEUR, CASABLANCA (MA)**

(74) Mandataire: **Regimbeau**  
**20, rue de Chazelles**  
**75847 Paris Cedex 17 (FR)**

(54) **PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE MINÉRAIS DE PHOSPHATES CONTENANT DES MÉTAUX LOURDS PAR FLOTTATION INVERSE**

(57) La présente divulgation concerne un procédé de traitement de minerais de phosphates contenant des métaux lourds par flottation inverse. Le procédé comprend l'addition à une suspension aqueuse de minerai de phosphate d'un ester monophosphorique A de formule (I),  $R_1 - O - P(=O) - (OH)_2$  (I) dans laquelle  $R_1$  est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 10 atomes de carbones, seul ou en mélange avec un composé B sélectionné dans le groupe constitué d'un ester monophosphorique de formule (II),  $R_2 - O - P(=O) - (OH)_2$  (II), dans laquelle  $R_2$  est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 18 atomes de carbones, différent du groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I), un alcool, un acide gras, une huile fixe, un sulfate, un sulfonate, un éther, et leurs mélanges.

FIGURE 1

**EP 4 417 314 A1**

## Description

## DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

**[0001]** La présente invention a pour objet un procédé de traitement de minerais de phosphates contenant des métaux lourds par flottation inverse dans lequel un ester monophosphorique est utilisé comme collecteur pour la flottation des carbonates. Le procédé selon l'invention permet de diminuer la teneur en métaux lourds des minerais de phosphates.

## ETAT DE LA TECHNIQUE

**[0002]** La consommation mondiale des phosphates, principalement pour la production d'acide phosphorique et d'engrais (95 %), a dépassé 47 millions de tonnes en 2019 et devrait atteindre plus de 50 millions de tonnes en 2023 (USGS). Les phosphates sont produits par l'extraction de roches phosphoriques recueillies dans des gisements de sédiments marins (75 %), des gisements ignés et métamorphiques (15 à 20 %) ou des gisements biogénétiques (2 à 3 %). La principale source de phosphates provient du phosphate de calcium des minerais d'apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ), dont les réserves mondiales sont principalement présentes en Afrique du Nord (Maroc), aux Etats-Unis (Florida), en Russie et en Chine. Ces minerais représentent environ 80 % de la production mondiale totale de roches phosphatées et contiennent généralement entre 18 % et 35 % en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Les types d'apatites prédominantes dans ces minerais sont la Francolite ou la Collophane, qui contiennent en plus du phosphate de calcium des quantités variables de carbonates (comme la calcite, la dolomite ou la magnésite), des silicates, des argiles (illite, kaolinite, smectite, etc.) ou même de résidus organiques.

**[0003]** Les techniques de traitement des minerais de phosphate dépendent principalement du type des minéraux de gangue associés, présents dans la roche exploitée. La méthode de valorisation historique depuis un demi-siècle est la technique de flottation par mousse. Le minerai de phosphate sédimentaire peut contenir soit de la gangue carbonatée soit de la gangue siliceuse et/ou silico-carbonatée. La silice et les phosphates présentent des propriétés physico-chimiques sensiblement différentes et peuvent être séparés facilement par flottation. En revanche, les carbonates et les phosphates présentent des propriétés physico-chimiques similaires et se comportent, lors des opérations de flottation de la même manière, ils se retrouvent tous les deux soit comme produits flottés soit comme produits déprimés.

**[0004]** Habituellement, le minerai est d'abord concassé et mis en suspension dans l'eau. Ensuite, le collecteur est ajouté, souvent en association avec d'autres additifs, tels que des agents moussants, des régulateurs de pH, des dispersants, des dépresseurs et/ou des stimulants (activateurs), afin de séparer les minéraux précieux des minéraux de la gangue du minerai. Après un certain temps de conditionnement, le processus de flottation commence alors et consiste à insuffler de l'air dans la suspension afin de désagréger les fines particules de minerai et de produire de la mousse à la surface. Trois types de procédés de flottation des phosphates ont été développés dans l'industrie pour valoriser les minerais : la flottation directe, la flottation inverse et le procédé Crago. Dans un procédé de flottation directe, le collecteur rend la surface des minéraux plus hydrophobe, tandis que les minéraux hydrophiles de la gangue n'adhèrent pas aux bulles de gaz et restent en solution. La mousse du collecteur de minéraux est ensuite retirée et traitée. Dans un procédé de flottation inverse, les minéraux précieux du minerai restent en solution et les gangues sont entraînées dans la mousse, qui est ensuite éliminée. Le procédé Crago utilise pour sa part une flottation grossière aux acides gras suivie d'une flottation par déshuilage et nettoyage aux amines.

**[0005]** L'objectif de ces procédés de flottation est d'enrichir le mélange en minéraux précieux avec le meilleur rendement possible. Afin de satisfaire la demande croissante de roches phosphatées et l'épuisement progressif des réserves mondiales de phosphate à haute teneur, les industries sont donc incitées à améliorer les technologies d'enrichissement pour valoriser les minerais de phosphate à plus faible teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**[0006]** L'élimination des carbonates du minerai de phosphate s'est avérée particulièrement difficile, et divers agents de surface non ioniques, anioniques et cationiques ont été proposés comme collecteurs

**[0007]** Des systèmes collecteurs à base d'acides gras sont généralement utilisés pour augmenter les différences d'hydrophobie entre le matériau à conserver et le matériau à éliminer. Les principaux collecteurs primaires sont basés sur des acides gras partiellement insaturés (C12-C18), qui sont employés à pH 4-5, avec de l'acide phosphorique comme dépresseur. Comme les acides gras sont peu solubles dans l'eau à ce pH, on utilise des collecteurs secondaires, généralement des agents de surface anioniques ou non ioniques, pour améliorer la sélectivité et la récupération.

**[0008]** La demande WO2018197476 décrit ainsi un mélange d'acides gras insaturés, d'alcool pégylé et d'un tensioactif à base de sulfure utilisé à une dose de 500g/t et dans une gamme de pH de 4,9 à 5,2.

**[0009]** Un mélange d'un acide gras et d'un acide sulfonique aromatique utilisé à une dose de 806g/t et dans une gamme de pH de 5,0 à 5,2 est décrit dans la demande WO210162344.

**[0010]** US 8 657 118B2 décrit un procédé de flottation inverse utilisant des mélanges de monoester phosphorique et de diester phosphorique à des teneurs de 340g/t et 500g/tonnes afin d'enrichir les minerais en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**[0011]** Les procédés de flottation inverse de l'art antérieur présentent de nombreux inconvénients. Ils peuvent impliquer

d'utiliser des agents moussants, des agents régulateurs de pH ou encore des agents activateurs. En particulier, ces procédés nécessitent des quantités élevées de collecteurs, et impliquent de travailler dans une gamme de pH acides.

**[0012]** Par ailleurs, les minerais à traiter peuvent contenir des éléments pouvant polluer les sols ou les nappes phréatiques, tels que le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), l'arsenic (As), le plomb (Pb), le nickel (Ni) ou encore le chrome (Cr).

**[0013]** Les teneurs en cadmium dans les engrais sont particulièrement surveillées par le parlement européen et d'autres institutions qui exigent des limites en cadmium dans les engrais phosphatés. D'où l'intérêt de réduire la concentration de Cd mais également d'autres métaux lourds, comme l'arsenic.

**[0014]** Dans l'ensemble, la flottation inverse des phosphates sédimentaires siliceux et calcaires représente toujours un défi industriel permanent. De ce fait, la découverte d'un collecteur et/ou une formulation appropriée combinant une élimination efficace des silico-carbonates, de bons rendements de flottation et des propriétés de mousse gérables est toujours une priorité importante dans ce domaine.

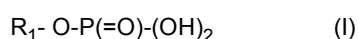
**[0015]** La calcite augmente la consommation d'acide sulfurique lors de la fabrication d'acide phosphorique et d'engrais, et des teneurs significatives en impuretés toxiques ont été identifiées dans les minerais de dolomite. Par conséquent, malgré plusieurs avancées réalisées ces dernières années pour résoudre ces problèmes, des améliorations sont encore nécessaires dans le processus de flottation de la roche phosphorique.

**[0016]** Il existe, donc, un besoin de disposer de nouveaux procédés de traitement des minerais de phosphates, plus simples et moins onéreux, permettant d'enrichir leur teneur en  $P_2O_5$  mais également de réduire leur teneur en métaux lourds, tels que le cadmium et l'arsenic.

## RESUME DE L'INVENTION

**[0017]** La présente invention porte sur un procédé de traitement de minerais de phosphates contenant des métaux lourds par flottation inverse, le procédé comprenant les étapes suivantes :

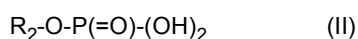
- (i) addition à une suspension aqueuse de minerai de phosphate d'un ester monophosphorique A de formule (I) :



dans laquelle  $R_1$  est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 10 atomes de carbones,

seul ou en mélange avec un composé B sélectionné dans le groupe constitué de :

un ester monophosphorique de formule (II)



dans laquelle  $R_2$  est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 18 atomes de carbones, différent du groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I),

un alcool, un acide gras, une huile fixe, un sulfate, un sulfonate, un éther, et leurs mélanges ;

- (ii) injection de gaz dans la suspension aqueuse pour former des mousses ; et
- (iii) élimination des mousses et récupération de la suspension aqueuse de minerai traitée.

**[0018]** La présente invention porte également sur l'utilisation d'un tel ester monophosphorique A, seul ou en combinaison avec le composé B tel que décrit ici, pour le traitement de minerais de phosphates contenant des métaux lourds.

**[0019]** D'autres aspects de l'invention sont tels que décrits ci-dessous et dans les revendications.

## FIGURES

**[0020]** Figure 1 : Exemple de colonne de flottation à l'échelle du laboratoire

## DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

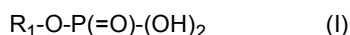
**[0021]** Les inventeurs ont mis au point un procédé répondant aux besoins exprimés. Le procédé proposé ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur. Il permet d'augmenter la teneur en  $P_2O_5$  du minerai en utilisant une quantité moindre de collecteur. Il permet en outre de réduire la teneur du minerai en métaux lourds, en particulier en cadmium

et arsenic.

**[0022]** Les différents modes de réalisation présentés dans l'ensemble de la description peuvent être utilisés seuls ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

**[0023]** Ainsi, l'invention concerne un procédé de traitement de minerais de phosphates contenant des métaux lourds par flottation inverse, le procédé comprenant les étapes suivantes :

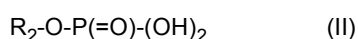
- (i) addition à une suspension aqueuse de minerai de phosphate d'un ester monophosphorique A de formule (I) :



dans laquelle  $R_1$  est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 10 atomes de carbones,

seul ou en mélange avec un composé B sélectionné dans le groupe constitué de :

un ester monophosphorique de formule (II) :



dans laquelle  $R_2$  est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 18 atomes de carbones, différent du groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I),

un alcool, un acide gras, une huile fixe, un sulfate, un sulfonate, un éther, et eurs mélanges ;

- (ii) injection de gaz dans la suspension aqueuse pour former des mousses ; et
- (iii) élimination des mousses et récupération de la suspension aqueuse de minerai traitée.

**[0024]** Avantageusement, le procédé de traitement selon l'invention permet de diminuer la teneur en métaux lourds présents dans les minerais de phosphate tels que le Cadmium, l'Arsenic, le Plomb, le Nickel, le Chrome, le Cuivre et le Zinc, en particulier le Cadmium et l'Arsenic.

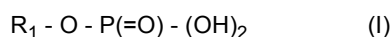
**[0025]** En particulier, le procédé selon l'invention peut permettre d'éliminer au moins 60% en poids des métaux lourds présents dans le minerai de phosphates. Avantageusement au moins 70% en poids des métaux lourds sont éliminés, de manière particulièrement avantageuse au moins 80% des métaux lourds sont éliminés.

**[0026]** En particulier, le procédé selon l'invention permet d'éliminer au moins 60% en poids du cadmium et de l'arsenic présents dans le minerai de phosphates, avantageusement au moins 70% en poids du cadmium et de l'arsenic sont éliminés, de manière particulièrement avantageuse, au moins 80% du cadmium et de l'arsenic sont éliminés.

**[0027]** Les avantages du procédé selon l'invention le rendent particulièrement applicable au traitement de minerais de phosphates à l'échelle industrielle.

#### **Etape (i)**

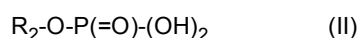
**[0028]** L'étape (i) comprend l'addition à une suspension aqueuse de minerai de phosphate d'un ester monophosphorique A de formule (I) :



dans laquelle  $R_1$  est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 10 atomes de carbones,

seul ou en mélange avec un composé B sélectionné dans le groupe constitué de :

un ester monophosphorique de formule (II) :



dans laquelle  $R_2$  est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 18 atomes de carbones, de préférence de 6 à 10 atomes de carbone, différent du groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I),

un alcool, un acide gras, une huile fixe, un sulfate, un sulfonate, un éther et leurs mélanges.

#### *Suspension aqueuse de minerai de phosphate*

- 5 **[0029]** Le minerai de phosphates, encore appelé « roches phosphatées », désigne une roche exogène contenant du phosphate. Le minerai de phosphate utile dans la présente invention peut être prélevé sur le site de Khouribga (Bni-Amir), Maroc.
- [0030]** Généralement, le minerai de phosphates a une teneur en  $P_2O_5$  allant de 18 à 35%, en poids, par rapport au poids total du minerai de phosphate.
- 10 **[0031]** La suspension aqueuse est typiquement préparée par mélange de minerai de phosphate avec de l'eau. Le minerai de phosphate se présente sous forme de particules. Avantagusement, les particules de minerai présentent une taille allant de 40  $\mu m$  à 125  $\mu m$ , ou de 40  $\mu m$  à 160  $\mu m$ . La taille des particules est déterminée par tamisage. Ainsi, avant mélange à l'eau, le minerai de phosphate est typiquement préalablement broyé et calibré.
- [0032]** Le pourcentage massique de minerai de phosphate dans la suspension aqueuse, aussi appelé pulpe, varie typiquement de 10% à 30%, préférentiellement de 10% à 20%, le pourcentage étant exprimé en % en poids par rapport
- 15 au poids total de la suspension de minerai de phosphate.
- [0033]** L'ester monophosphorique A de formule (I), seul ou en mélange avec le composé B, joue le rôle de « collecteur » pour la flottation des carbonates.
- [0034]** Le « collecteur » a la capacité de s'adsorber à la surface des particules de carbonates présentes dans le minerai de phosphates, permettant ensuite leur séparation et leur élimination au cours des étapes ultérieures du procédé.
- 20 **[0035]** Le « collecteur » va également former un complexe avec les métaux lourds présent dans le minerai, ledit complexe étant ensuite au moins en partie éliminé au cours des étapes ultérieures du procédé.

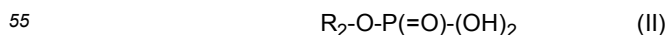
#### *Ester monophosphorique A*

- 25 **[0036]** La nature du groupement alkyle, en particulier la longueur de la chaîne alkyle et la présence de ramifications, peuvent influencer sur l'aptitude de l'ester monophosphorique à interagir avec les carbonates et les métaux lourds présents dans le minerai de phosphates.
- [0037]** Le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non comprenant 6 à 10 atomes de carbone.
- 30 **[0038]** Avantagusement, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant 6 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 7 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 8 à 9 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée comprenant 8 atomes de carbones.
- [0039]** Avantagusement, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, ramifié, saturé comprenant 6 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 8 à 9 atomes de carbone.
- 35 **[0040]** Parmi les groupements  $R_1$  ramifiés préférés, citons les groupements 2-ethylhexyl, 2-4-4 trimethylpentyl et 3-5-5 trimethylhexyl.
- [0041]** Avantagusement, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle linéaire saturé comprenant 8 ou 9 atomes de carbone ou un groupement alkyle ramifié saturé comprenant 8 ou 9 atomes
- 40 de carbone.
- [0042]** Selon certains modes de réalisation, le collecteur est constitué de l'ester monophosphorique A de formule (I) tel que décrit ci-dessus.
- [0043]** A nombre de carbones équivalents, la présence de ramifications sur la chaîne alkyle du groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A peut alors permettre de minimiser la quantité de mousse (aussi appelé flotté) qui est éliminée
- 45 lors de l'étape (iv) du procédé tout en permettant d'enrichir le minerai en  $P_2O_5$  et d'éliminer les métaux lourds.

#### *Combinaison ester monophosphorique A et composé B*

- [0044]** La combinaison d'un ester monophosphorique A et du composé B peut également avoir une influence sur la
- 50 quantité de mousse formée et l'enrichissement du minerai en  $P_2O_5$ .
- [0045]** Lorsque le composé B est présent, il est sélectionné dans le groupe constitué de :

un ester monophosphorique de formule (II) :



dans laquelle  $R_2$  est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, ayant de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence de 6 à 10 atome de carbone, différent du groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule

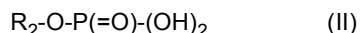
(I) tel que décrit ci-dessus,

un alcool, un acide gras, une huile fixe, un sulfate, un sulfonate, un éther et leurs mélanges.

5 **[0046]** La combinaison de l'ester monophosphorique A et du composé B peut permettre de minimiser la quantité de mousse (du flotté) qui est éliminée lors de l'étape (iv) du procédé tout en permettant d'enrichir le minerai en  $P_2O_5$  et d'éliminer les métaux lourds, par rapport à l'utilisation de l'ester monophosphorique A seul. En outre, le coût de revient de la composition comprenant l'ester monophosphorique A et le composé B peut également être diminué.

10 Combinaison ester monophosphorique A et ester monophosphorique de formule (II)

**[0047]** Selon des modes de réalisation, le composé B est un ester monophosphorique de formule (II) :



15 dans lequel le groupement  $R_2$ , différent de  $R_1$ , est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non comprenant 6 à 18 atomes de carbone, préférentiellement de 6 à 14 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée de 6 à 10 atomes de carbone.

20 **[0048]** Dans certains modes de réalisation, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant 6 à 10 atomes de carbone et le groupement  $R_2$  de l'ester monophosphorique B de formule (II), différent de  $R_1$ , est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non comprenant 6 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant 6 à 10 atomes de carbone.

25 **[0049]** Dans certains modes de réalisation, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant 6 à 10 atomes de carbone et le groupement  $R_2$  de l'ester monophosphorique B de formule (II), différent de  $R_1$ , est un groupement alkyle, ramifié, saturé comprenant 6 à 10 atomes de carbone.

**[0050]** Préférentiellement, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant 7 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 8 à 9 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée comprenant 8 atomes de carbones et le groupement  $R_2$  de l'ester monophosphorique B de formule (II), différent de  $R_1$ , est un groupement alkyle, ramifié, saturé comprenant 8 ou 9 atomes de carbone.

30 **[0051]** Un effet de synergie liée à la combinaison des deux esters monophosphoriques peut être observé, en particulier concernant l'enrichissement du minerai en  $P_2O_5$ .

Combinaison ester monophosphorique A et alcool

35 **[0052]** Selon certains modes de réalisation, le composé B est un alcool de formule  $R_3-OH$  (III),  $R_3$  étant un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non comprenant 2 à 20 atomes de carbones, préférentiellement, de 6 à 10 atomes de carbone.

40 **[0053]** Préférentiellement, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant 7 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 8 à 9 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée comprenant 8 atomes de carbones et le groupement  $R_3$  de l'alcool de formule (III) est un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant de 6 à 10 atomes de carbone.

**[0054]** Avantagusement, le pourcentage massique d'alcool est inférieur à 70%, préférentiellement inférieur à 50%, préférentiellement inférieur à 30% par rapport à la masse de l'ester monophosphorique A et de l'alcool.

45 Combinaison ester monophosphorique A et sulfate ou sulfonate

**[0055]** Selon certains modes de réalisation, le composé B est un sel d'un acide sulfonique alkylé ou un sel d'un acide sulfonique aromatique alkylé, le groupement alkyle étant linéaire ou ramifié, saturé ou non comprenant 2 à 20 atomes de carbone.

50 **[0056]** Préférentiellement, le composé B est un sel d'un acide sulfonique aromatique alkylé, le groupement alkyle étant linéaire, saturé et comprenant 10 à 14 atomes de carbone, le sel de sodium de l'acide dodécyl benzène sulfonique étant particulièrement préféré.

ou est un sulfate d'alkyle, le groupement alkyle étant linéaire ou ramifié, saturé ou non comprenant 2 à 20 atomes de carbone,

55 **[0057]** Préférentiellement, le groupement alkyle est linéaire, saturé et comprend 10 à 14 atomes de carbone, le dodécylsulfate de sodium étant particulièrement préféré.

**[0058]** Préférentiellement, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant 7 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 8 à 9 atomes de carbone, de manière parti-

culièrement préférée comprenant 8 atomes de carbones et le composé B est un sel d'un acide sulfonique aromatique alkylé, le groupement alkyle étant linéaire, saturé et comprenant 10 à 14 atomes de carbone.

**[0059]** Préférentiellement, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant 7 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 8 à 9 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée comprenant 8 atomes de carbones et le composé B est un sulfate d'alkyle, le groupement alkyle étant linéaire, saturé et comprenant 10 à 14 atomes de carbone.

**[0060]** Avantageusement, le pourcentage massique du sel d'acide sulfonique alkylé ou du sel d'acide sulfonique aromatique alkylé est inférieur à 40% par rapport à la masse de l'ester monophosphorique A et du sel d'acide sulfonique alkylé ou du sel d'acide sulfonique aromatique alkylé.

**[0061]** Avantageusement, le pourcentage massique du sulfate d'alkyle est inférieur à 50%, préférentiellement à 30%, préférentiellement à 20% par rapport à la masse de l'ester monophosphorique A et du sulfate d'alkyle.

#### Combinaison ester monophosphorique A et éther

**[0062]** Selon certains modes de réalisation, le composé B est un éther, pégylé ou non, de formule  $R_5-(OC_2H_4)_nO-R_6$  (IV) avec  $R_5$  étant un groupement alkyle ou aromatique ou aromatique alkylé et  $R_6$  étant un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène et n représente un entier allant de 0 à 10.

**[0063]** Préférentiellement,  $R_5$  est un groupement aromatique alkylé,  $R_6$  est un atome d'hydrogène et n est différent de zéro.

**[0064]** Préférentiellement, le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle, linéaire, saturé comprenant 7 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 8 à 9 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée comprenant 8 atomes de carbones et le composé B est un composé de formule (IV) avec  $R_5$  étant un groupement aromatique alkylé,  $R_6$  étant un atome d'hydrogène et n étant différent de zéro.

**[0065]** Avantageusement, le pourcentage massique de l'éther est inférieur à 40% par rapport à la masse de l'ester monophosphorique A et de l'éther.

#### Combinaison ester monophosphorique A et acide gras ou huile fixe

**[0066]** Selon certains modes de réalisation, le composé B est un acide gras ou une huile fixe.

**[0067]** De préférence, le composant B est un acide gras saturé ou non ayant au moins 12 atomes de carbone. De préférence, l'acide gras comprend de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone et plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone.

**[0068]** Avantageusement, le pourcentage massique d'acide gras est inférieur à 40%, préférentiellement inférieur à 20% par rapport à la masse de l'ester monophosphorique A et de l'acide gras.

**[0069]** Lorsque le composé B est une huile fixe, elle peut être l'huile de colza ou l'huile de tournesol.

**[0070]** Avantageusement, le pourcentage massique de l'huile fixe est inférieure à 30%, préférentiellement inférieure à 10% par rapport à la masse de l'ester monophosphorique A et de l'huile fixe.

**[0071]** Selon des modes de réalisation, le collecteur est constitué de l'ester monophosphorique A de formule (I) et du composé B tels que décrits ci-dessus.

**[0072]** Le collecteur selon l'invention est plus efficace que les collecteurs de l'art antérieur et peut être utilisé en quantité moins importante.

**[0073]** Avantageusement, la quantité de l'ester monophosphorique A et du composé B ajoutés lors de l'étape (i) varie de 100 g à 500 g par tonne de minerais de phosphates, préférentiellement de 100g à 300g.

**[0074]** Avantageusement, les collecteurs selon l'invention permettent de développer leur propre mousse sans qu'il ne soit nécessaire d'ajouter un agent moussant additionnel, tel que le méthyl isobutyl carbinol (MIBC) ou l'huile de pin.

**[0075]** De préférence, le procédé de la présente invention ne requiert pas l'usage d'un agent moussant additionnel, ni d'un agent régulateur de pH ou d'un agent activant au cours du procédé de flottation.

**[0076]** Les suspensions de minerais et de collecteurs selon l'invention sont à pH neutre et ne nécessitent pas l'ajout de régulateur de pH. Par exemple, un agent régulateur de pH est utilisé lorsque des collecteurs à base d'acides gras sont utilisés.

**[0077]** En outre, la mise en oeuvre d'activateurs de flottation, pouvant également jouer le rôle de régulateur de pH, comme l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique, n'est pas nécessaire.

Selon des modes de réalisation, le procédé de traitement selon l'invention comprend en outre une étape i') avant l'étape i) d'ajout d'un déprimant tel que l'acide phosphorique et/ou une étape ii') entre l'étape i) et l'étape ii) d'ajout d'un composé aminé pour la flottation des silicates

**Etape (i') d'ajout d'un déprimant**

**[0078]** Des agents déprimants comme l'acide phosphorique et ses dérivés, l'acide diphosphonique [DPA] et l'acide orthophosphorique [OPA] peuvent être utilisés.

**Etape (i'') d'ajout d'un composé aminé pour la flottation des silicates**

**[0079]** Afin d'éliminer les silicates du minerai de phosphates à traiter, un collecteur aminé tel que les produits des gammes FLOTINOR™ et FLOTIGAM™ peut être ajouté à la suspension aqueuse issue de l'étape i).

**Etape (ii) d'injection de gaz**

**[0080]** L'étape (ii) d'injection de gaz permet de faire flotter vers la surface de la suspension les mousses comprenant les carbonates et les métaux lourds. Pour se faire, le gaz est injecté de manière à former des bulles de gaz homogènes qui après adsorption avec les mousses vont transporter les mousses par flottation à la surface de la suspension.

**[0081]** Les bulles de gaz peuvent être formées par tous moyens connus de l'homme du métier, par exemple par un fond poreux, un verre fritté ou encore par une ou plusieurs buses d'injection.

**[0082]** Le gaz injecté à l'étape (ii) peut être de l'air, de l'azote, ou tout autre gaz inerte vis-à-vis des espèces présentes.

**[0083]** L'injection de gaz à l'étape (ii) peut être réalisée à un débit constant. L'homme du métier saura adapter le débit de l'injection de gaz.

**[0084]** L'étape (ii) est réalisée sous agitation afin d'avoir une distribution homogène des bulles de gaz dans la suspension aqueuse. L'agitation peut être assurée par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que par exemple une agitation mécanique tel qu'un rotor ou une agitation magnétique.

**[0085]** Généralement l'étape (ii) peut être réalisée durant de 5 secondes à 30 minutes, typiquement de 5 secondes à 5 minutes.

**Etape (iii) de séparation**

**[0086]** Le procédé de traitement comprend une étape (iii) de séparation des mousses contenant les carbonates et les métaux lourds de la suspension de minerai.

**[0087]** Les mousses récupérées peuvent éventuellement être retraitées afin de séparer et valoriser les métaux lourds extraits.

**[0088]** La suspension de minerai traitée obtenue à l'issue de l'étape (iii) est récupérée après élimination des mousses.

**[0089]** Couramment, les mousses sont récupérées à l'étape (iii) dans la partie supérieure de la solution d'acide phosphorique traitée par tout moyen connu de l'homme du métier. Par exemple, les mousses par flottation peuvent se déverser dans un bac de récupération.

**[0090]** L'efficacité du procédé selon l'invention est exprimée en terme :

- de pourcentage massique de produit flotté (rejeté) exprimé par rapport à la masse totale de produit flotté et de concentré séchés récupérés
- de pourcentages massiques en oxyde magnésium (MgO), en phosphate tricalcique (BPL ou bone phosphate of lime) ou  $P_2O_5$  exprimés par rapport à la masse totale de concentré séché, ainsi que la teneur en cadmium et arsenic dans le concentré. La teneur en BPL est obtenue en multipliant la teneur en  $P_2O_5$  par un facteur correctif de 2,185.

**[0091]** Typiquement, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un pourcentage massique de produit flotté (rejeté) exprimé par rapport à la masse totale de produit flotté et de concentré séchés récupérés inférieur à 25%.

**[0092]** Après traitement, le pourcentage en phosphate tricalcique (BPL ou bone phosphate of lime) ou  $P_2O_5$  exprimés par rapport à la masse totale de concentré séché, ainsi que la teneur en cadmium et arsenic dans le concentré sont respectivement augmentés et diminués par rapport au minerai non traité.

**[0093]** Avantagusement, le pourcentage en phosphate tricalcique (BPL ou bone phosphate of lime) est supérieur ou égal à 70% après mise en oeuvre du procédé selon l'invention. Avantagusement, le pourcentage en  $P_2O_5$  est supérieur ou égal à 70% après mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

**[0094]** La figure 1 illustre de manière non limitative des dispositifs pouvant mettre en oeuvre le procédé de traitement par flottation selon l'invention.

**[0095]** Dans certains modes de réalisation, le procédé selon l'invention est mis en oeuvre dans un dispositif de flottation, tel qu'une colonne de flottation combinée à un bac de récupération des mousses dans la partie supérieure de la colonne, tel que schématisé à la figure 1.

**[0096]** La partie I dite partie de traitement comprend la colonne de flottation qui se compose d'une colonne en verre

1 remplie de la pulpe de minerai de phosphate conditionnée avec le collecteur de flottation selon l'invention. Le gaz est introduit dans le fond de la colonne, les bulles de gaz se forment par le passage du gaz au travers du verre fritté 2. Le gaz est généré par un générateur de gaz 3 et son débit est contrôlé par un débit mètre 4. Le milieu est agité par un barreau aimanté 5 avec un agitateur magnétique 6 ce qui permet d'obtenir une bonne distribution des bulles de gaz 7. Les mousses 8 se forment au contact avec les bulles de gaz. Les mousses sont ensuite entraînées en tête de colonne dans une zone d'évacuation des mousses 9 correspondant à la partie II dite partie de séparation. Les mousses 8 se déversent alors dans un bac de récupération des mousses 10.

**[0097]** Le temps de séjour dans le dispositif de flottation est généralement inférieur à 30 minutes, de préférence entre 5 secondes et 5 minutes.

**[0098]** Le procédé de traitement par flottation ionique peut être mis en oeuvre à une température allant de 15 à 90°C ou encore de 20 à 80°C.

### **Utilisation de l'ester monophosphorique A, seul ou en combinaison avec le composé B**

**[0099]** Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de l'ester monophosphorique A, seul ou en combinaison avec le composé B tels que décrits ci-dessus pour le traitement de minerais de phosphates contenant des métaux lourds.

**[0100]** L'utilisation de l'ester monophosphorique A et du composé B tels que décrits ci-dessus en tant que collecteur selon l'invention permet de disposer de nouveaux procédés de traitement des minerais de phosphates, plus simples et moins onéreux, permettant d'enrichir leur teneur en  $P_2O_5$  mais également de réduire leur teneur en métaux lourds, tels que le cadmium et l'arsenic.

**[0101]** Le collecteur selon l'invention est plus efficace que les compositions de l'art antérieur et peut être utilisée en quantité moins importante.

### **EXEMPLES**

**[0102]** Les exemples suivants, non-restrictifs, illustrent des exemples de réalisation de l'invention.

**[0103]** Les échantillons de minerai de phosphate ont été collectés sur le site de l'extraction de Khouribga (Bni-Amir). Ils ont été broyés, mélangés, homogénéisés et divisés en quartiers à l'aide d'un échantillonneur à riffle. Ils ont ensuite été traités et analysés.

#### **1. Caractérisation minéralogique du minerai de phosphate**

**[0104]** La caractérisation et la quantification de ces échantillons ont été réalisées à l'aide de différentes techniques analytiques, dont l'absorption atomique et l'ICP-MS. Les résultats figurent dans le Tableau 1.

*Tableau 1 : caractérisation d'un échantillon de minerai de phosphate de Khouribga*

$P_2O_5$	$CO_2$ (%)	MgO (%)	$SiO_2$ (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
<b>28,57</b>	<b>8,66</b>	<b>0,3</b>	<b>6,42</b>	<b>27</b>	<b>13</b>

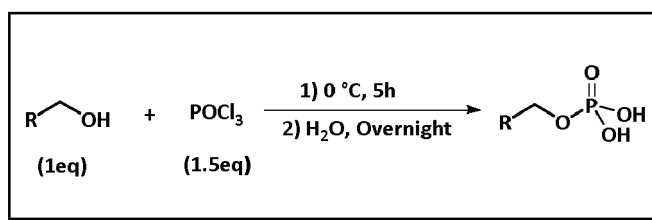
**[0105]** Le minerai de phosphate comprend des métaux lourds, en particulier du cadmium à hauteur de 27ppm et de l'arsenic à hauteur de 13 ppm.

#### **2. Synthèse des esters monophosphoriques**

**[0106]** Tous les solvants organiques ont été achetés et utilisés en l'état, sans purification. Les produits chimiques ont été achetés chez Aldrich, Merck et utilisés sans aucune purification. Les spectres RMN ont été enregistrés dans un solvant deutéré sur un spectromètre Bruker AC 400 à 400 MHz pour la RMN  $^1H$  et à 50 MHz ou 101 MHz pour la RMN  $^{13}C$ ;  $\delta$  est exprimé en ppm par rapport au TMS (0 ppm) comme étalon interne pour  $^1H$  et  $^{13}C$ ,  $H_3PO_4$  pour la RMN du Phosphore. Les schémas de fractionnement sont désignés comme suit : s (singulet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet), br (large). Les constantes de couplage (valeurs J) sont indiquées en Hertz (Hz).

**[0107]** L'alcool (1 eq) est ajouté goutte à goutte à l'oxychlorure de phosphore (V) (1,5 eq) sous agitation vigoureuse à 0°C pendant une heure sous atmosphère inerte, le mélange réactionnel est agité en continu pendant une période d'environ 4 à 5h à température ambiante. Le dichlorure de monoalkylephosphoryle obtenu est versé goutte à goutte dans l'eau glacée et l'agitation est maintenue pendant quelques heures (4-16h). Ensuite, le mélange est extrait à l'éther diéthylique, et les phases organiques combinées ont été séchées avec du sulfate de magnésium ( $MgSO_4$ ) et concentrées sous pression réduite, pour avoir le produit approprié.

**[0108]** Le schéma réactionnel de la synthèse de l'ester monophosphorique est illustré sur le schéma 1.



*Schéma 1 : Procédure Générale pour la préparation des Monophosphoric Esters*

### 3. Procédé de traitement du minéral

#### 3.1. Mode opératoire

**[0109]** Une cellule de flottation de marque Denver D-12 est utilisée. 200 g de minéral de phosphate sédimentaire sec, broyé et calibré entre 40  $\mu\text{m}$  et 160  $\mu\text{m}$ , sont mis en suspension dans 1,5 L d'eau. La pulpe est conditionnée avec 500 g par tonne (g/t) de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) comme déprimant pendant 3 min à 1200 tours/min, puis le collecteur pour la flottation des carbonates est ajouté à 250 g/t. Après 2 min de conditionnement, le collecteur aminé « FLOTINOR » pour la flottation des silicates est ajouté à hauteur de 200 g/t, suivie de 30 secondes de conditionnement. Le processus de flottation est lancé juste après l'injection de l'air. Le produit moussant (produit flotté) et le concentré sont filtrés, séchés, pesés et analysés.

**[0110]** Sauf indication contraire, le procédé de traitement est tel que décrit ci-dessus.

#### 3.2. Evaluation des différents collecteurs

**[0111]** Les procédés précédés d'un « C » correspondent à des exemples comparatifs.

#### Exemple 1 : évaluation des esters monophosphoriques

**[0112]** Le tableau 2 ci-dessous montre les résultats obtenus pour chaque collecteur en terme :

- de pourcentage massique de produit flotté (rejeté) exprimé par rapport à la masse totale de produit flotté et de concentré séchés récupérés

- de pourcentages massiques en oxyde magnésium ( $\text{MgO}$ ), en phosphate tricalcique (BPL ou bone phosphate of lime) ou  $\text{P}_2\text{O}_5$  exprimés par rapport à la masse totale de concentré séché, ainsi que la teneur en cadmium et arsenic dans le concentré. La teneur en BPL est obtenue en multipliant la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  par un facteur correctif de 2,185.

*Tableau 2*

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Alkyle Chaîne	teneur (g/t)	Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	$\text{C}_6$	250	7,43	0,29	64,92	29,70	---	---
3	$\text{C}_8$	250	24,74	0,30	71,24	32,59	8	4
4	$\text{C}_9$	125	17,27	0,28	69,56	31,83	---	---
5	$\text{C}_{10}$	250	6,68	0,29	66,59	30,47	---	---
C-6	$\text{C}_{12}$	250	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13
C-7	$\text{C}_{14}$	250	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13

## EP 4 417 314 A1

(suite)

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Alkyle Chaîne	teneur (g/t)	Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
C-8	C <sub>18</sub> (Ole yl)	250	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13

**[0113]** Le collecteur Mono-Octylphosphorique ester à une concentration de 250 g/t permet d'obtenir une teneur en BPL de 71,24 (32,59 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) avec une perte de 24,74 % en poids. Le collecteur Mono-Nonylphosphorique ester permet d'obtenir une teneur en BPL de 69,56 (31,83 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) avec une perte de 17,27 % en poids pour une concentration de seulement 125g/t.

**[0114]** Les collecteurs à longue chaîne alkyle sont sans effet pour la flottation (procédé hors invention).

**[0115]** Après traitement, la teneur en Cadmium est réduite de 75% et la teneur en arsenic est réduite de 70%.

### Exemple 2 : Evaluation de la combinaison d'esters monophosphoriques

**[0116]** Comme illustré dans les tableaux 3 à 6 ci-dessous, la combinaison de deux esters monophosphoriques permet d'optimiser la quantité de flotté rejeté tout en obtenant un concentré enrichi en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**[0117]** Les tableaux 3 à 6 illustrent l'effet de la combinaison de l'ester avec chaîne en C8 linéaire et d'un ester avec une chaîne ramifiée.

Tableau 3

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Octyl Phosphate (100%)	---	24,74	0,30	71,24	32,59	8	4
2	Octyl Phosphate (80%)	2-Ethylhexyl phosphate (20%)	18,20	0,36	70,12	32,08	7	4
3	Octyl Phosphate (60%)	2-Ethylhexyl phosphate (40%)	16,78	0,33	68,02	31,12	---	---
4	Octyl Phosphate (50%)	2-Ethylhexyl phosphate (50%)	14,56	0,33	67,68	30,97	---	---
5	Octyl Phosphate (40%)	2-Ethylhexyl phosphate (60%)	14,78	0,34	69,36	31,74	---	---
6	Octyl Phosphate (20%)	2-Ethylhexyl phosphate (80%)	14,38	0,36	69,05	31,59	---	---
7	-	2-Ethylhexyl phosphate (100%)	11,93	0,34	68,97	31,56	---	---

EP 4 417 314 A1

Tableau 4

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Octyl Phosphate (100%)	---	24,74	0,30	71,24	32,59	8	4
2	Octyl Phosphate (80%)	2,4,4-trimethylpentyl phosphate (20%)	16,30	0,34	70,22	32,13	7	4
3	Octyl Phosphate (60%)	2,4,4-trimethylpentyl phosphate (40%)	14,66	---	70,36	32,19	7	4
4	Octyl Phosphate (50%)	2,4,4-trimethylpentyl phosphate (50%)	12,93	0,46	69,03	31,58	---	---
5	Octyl Phosphate (40%)	2,4,4-trimethylpentyl phosphate (60%)	11,66	0,31	67,18	30,74	---	---
6	Octyl Phosphate (20%)	2,4,4-trimethylpentyl phosphate (80%)	11,33	0,31	69,08	31,61	---	---
7	---	2,4,4-trimethylpentyl phosphate (100%)	9,67	0,31	66,55	30,45	---	---

Tableau 5

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Octyl Phosphate (100%)	---	24,74	0,30	71,24	32,59	8	4
2	Octyl Phosphate (80%)	3,5,5-trimethylhexyl phosphate (20%)	21,32	0,32	70,35	32,19	7	4
3	Octyl Phosphate (60%)	3,5,5-trimethylhexyl phosphate (40%)	19,99	0,32	69,07	31,60	---	---
4	Octyl Phosphate (50%)	3,5,5-trimethylhexyl phosphate (50%)	20,81	0,32	70,02	32,04	8	4
5	Octyl Phosphate (40%)	3,5,5-trimethylhexyl phosphate (60%)	23,89	0,31	70,29	32,16	8	4

# EP 4 417 314 A1

(suite)

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
6	Octyl Phosphate (20%)	3,5,5-trimethylhexyl phosphate (80%)	23,48	0,41	70,05	32,05	8	4
7	---	3,5,5-trimethylhexyl phosphate (100%)	21,10	0,32	68,59	31,38	---	---

Tableau 6

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Decyl Phosphate (100%)	---	6,68	0,29	66,59	30,47	---	---
2	Decyl Phosphate (90%)	Hexyl Phosphate (10%)	8,88	0,32	66,86	30,59	---	---
3	Decyl Phosphate (80%)	Hexyl Phosphate (20%)	8,88	0,31	67,25	30,77	---	---
4	Decyl Phosphate (70%)	Hexyl Phosphate (30%)	8,39	0,30	67,60	30,93	---	---
5	Decyl Phosphate (60%)	Hexyl Phosphate (40%)	16,46	0,28	68,41	31,30	---	---
6	Decyl Phosphate (50%)	Hexyl Phosphate (50%)	12,50	0,29	67,88	31,06	---	---
7	Decyl Phosphate (40%)	Hexyl Phosphate (60%)	12,87	0,30	68,10	31,16	---	---
8	Decyl Phosphate (30%)	Hexyl Phosphate (70%)	---	---	---	---	---	---
9	Decyl Phosphate (20%)	Hexyl Phosphate (80%)	8,91	0,29	67,89	31,06	---	---
10	Decyl Phosphate (10%)	Hexyl Phosphate (90%)	7,12	0,28	65,43	29,94	---	---

## EP 4 417 314 A1

(suite)

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
11	---	Hexyl Phosphate (100%)	7,43	0,29	64,92	29,70	---	---

Exemple 3 : Evaluation de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un alcool

**[0118]** Le tableau 7 illustre l'effet de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un alcool.

Tableau 7

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Octyl Phosphate (100%)	---	23,29	0,33	71,32	32,64	8	4
2	Octyl Phosphate (90%)	1-Octanol (10%)	19,56	0,34	70,61	32,31	8	4
3	Octyl Phosphate (80%)	1-Octanol (20%)	15,59	0,34	69,85	31,96	---	---
4	Octyl Phosphate (70%)	1-Octanol (30%)	15,04	0,34	69,82	31,94	---	---
5	Octyl Phosphate (60%)	1-Octanol (40%)	11,20	0,36	68,25	31,23	---	---
6	Octyl Phosphate (50%)	1-Octanol (50%)	10,20	0,35	64,49	29,51	---	---
7	Octyl Phosphate (40%)	1-Octanol (60%)	5,73	0,33	65,25	29,86	---	---
8	Octyl Phosphate (30%)	1-Octanol (70%)	4,69	0,35	64,45	29,49	---	---
9	Octyl Phosphate (20%)	1-Octanol (80%)	1,39	0,37	63,28	28,95	---	---
10	Octyl Phosphate (10%)	1-Octanol (90%)	4,19	0,36	64,13	29,34	---	---
11	---	1-Octanol (100%)	0,84	0,36	62,95	28,80	---	---

**[0119]** Pour les compositions comprenant moins de 30% en masse d'octanol, une teneur en BPL supérieure ou égale à 32% est obtenue pour le minerai traité.

Exemple 4 : Evaluation de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un sulfate

**[0120]** Le tableau 8 illustre l'effet de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un sulfate.

# EP 4 417 314 A1

Tableau 8

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Octyl Phosphate (100%)	---	23,29	0,33	71,32	32,64	8	4
2	Octyl Phosphate (90%)	Sodium dodecyl sulfate (10%)	17,88	0,30	70,59	32,30	8	4
3	Octyl Phosphate (80%)	Sodium dodecyl sulfate (20%)	16,63	0,31	70,39	32,21	9	4
4	Octyl Phosphate (70%)	Sodium dodecyl sulfate (30%)	11,20	0,28	69,29	31,70	---	---
5	Octyl Phosphate (60%)	Sodium dodecyl sulfate (40%)	8,91	0,3	67,84	31,04	---	---
6	Octyl Phosphate (50%)	Sodium dodecyl sulfate (50%)	5,29	0,29	67,02	30,66	---	---
7	Octyl Phosphate (40%)	Sodium dodecyl sulfate (60%)	3,59	0,28	65,3	29,88	---	---
C-8	Octyl Phosphate (30%)	Sodium dodecyl sulfate (70%)	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13
C-9	Octyl Phosphate (20%)	Sodium dodecyl sulfate (80%)	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13
C-10	Octyl Phosphate (10%)	Sodium dodecyl sulfate (90%)	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13
C-11	---	Sodium dodecyl sulfate (100%)	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13

**[0121]** Pour les compositions comprenant moins de 20% en masse de sulfate, une teneur en BPL supérieure ou égale à 32% est obtenue pour le minerai traité.

Exemple 5 : Evaluation de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un acide gras

**[0122]** Le tableau 9 illustre l'effet de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un acide gras.

# EP 4 417 314 A1

Tableau 9

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Octyl Phosphate (100%)	---	23,29	0,33	71,32	32,64	8	4
2	Octyl Phosphate (80%)	Linoleic Acid (20%)	12,13	0,29	66,55	30,45	---	---
3	Octyl Phosphate (60%)	Linoleic Acid (40%)	8,93	0,30	64,79	29,64	---	---
4	Octyl Phosphate (50%)	Linoleic Acid (50%)	5,97	0,30	64,77	29,63	---	---
5	Octyl Phosphate (40%)	Linoleic Acid (60%)	4,64	0,31	64,03	29,30	---	---
6	Octyl Phosphate (20%)	Linoleic Acid (80%)	3,10	0,32	62,67	28,67	---	---
C-7	---	Linoleic Acid (100%)	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13

Exemple 6 : Evaluation de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'une huile

**[0123]** Le tableau 10 illustre l'effet de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'une huile.

Tableau 10

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Octyl Phosphate (100%)	---	23,29	0,33	71,32	32,64	8	4
2	Octyl Phosphate (90%)	Huile de Tournesol (10%)	13,30	0,3	68,98	31,56		
3	Octyl Phosphate (80%)	Huile de Tournesol (20%)	11,34	0,29	69,30	31,71	---	---
4	Octyl Phosphate (70%)	Huile de Tournesol (30%)	10,20	0,29	67,50	30,88	---	---

## EP 4 417 314 A1

(suite)

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
5	Octyl Phosphate (60%)	Huile de Tournesol (40%)	6,59	0,29	65,12	29,79	---	---
10	Octyl Phosphate (50%)	Huile de Tournesol (50%)	5,73	0,29	64,34	29,44	---	---
15	Octyl Phosphate (40%)	Huile de Tournesol (60%)	4,58	0,30	63,05	28,85	---	---
20	Octyl Phosphate (30%)	Huile de Tournesol (70%)	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13
25	Octyl Phosphate (20%)	Huile de Tournesol (80%)	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13
30	Octyl Phosphate (10%)	Huile de Tournesol (90%)	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13
	---	Huile de Tournesol (100%)	0,00	0,30	62,43	28,57	27	13

Exemple 7 : Evaluation de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un sulfonate

**[0124]** Le tableau 11 illustre l'effet de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un sulfonate.

*Tableau 11*

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Octyl Phosphate (100%)	---	23,29	0,33	71,32	32,64	8	4
3	Octyl Phosphate (80%)	Dodecylbenzene sulfonic acid (20%)	16,01	0,30	71,07	32,52	8	4
5	Octyl Phosphate (60%)	Dodecylbenzene sulfonic acid (40%)	12,56	0,30	70,03	32,04	8	4

Exemple 8 : Evaluation de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un éther pegylé

**[0125]** Le tableau 12 illustre l'effet de la combinaison d'un ester monophosphorique et d'un éther pegylé.

Tableau 12

Procédé de flottation	Collecteur		Flottation					
			Récupération (%)	MgO (%)	BPL (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cd (ppm)	As (ppm)
Référence	Composition		Flotté (Rejeté)	Teneur (%) dans le concentré				
1	Octyl Phosphate (100%)	---	23,29	0,33	71,32	32,64	8	4
2	Octyl Phosphate (90%)	IGEPAL CA-630 (10%)	22,83	0,32	71,38	32,66	7	4
3	Octyl Phosphate (80%)	IGEPAL CA-630 (20%)	20,69	0,32	70,72	32,36	8	4
4	Octyl Phosphate (70%)	IGEPAL CA-630 (30%)	18,00	0,31	70,99	32,48	8	4
5	Octyl Phosphate (60%)	IGEPAL CA-630 (40%)	18,16	0,32	68,98	31,56	-	-

### Revendications

1. Procédé de traitement de minerais de phosphates contenant des métaux lourds par flottation inverse, le procédé comprenant les étapes suivantes :

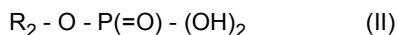
- (i) addition à une suspension aqueuse de minerai de phosphate d'un ester monophosphorique A de formule (I) :



dans laquelle R<sub>1</sub> est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 10 atomes de carbones,

seul ou en mélange avec un composé B sélectionné dans le groupe constitué de :

un ester monophosphorique de formule (II)



dans laquelle R<sub>2</sub> est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant 6 à 18 atomes de carbones, différent du groupement R<sub>1</sub> de l'ester monophosphorique A de formule (I),

un alcool,

un acide gras,

une huile fixe,

un sulfate,

un sulfonate,

un éther, et

leurs mélanges ;

- (ii) injection de gaz dans la suspension aqueuse pour former des mousses ; et

- (iii) élimination des mousses et récupération de la suspension aqueuse de minerai traitée.

2. Procédé de traitement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le groupement  $R_1$  de l'ester monophosphorique A de formule (I) est un groupement alkyle linéaire saturé comprenant 8 ou 9 atomes de carbone ou un groupement alkyle ramifié saturé comprenant 8 ou 9 atomes de carbone.

3. Procédé de traitement selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** le composé B, lorsqu'il est présent, est un alcool de formule  $R_3-OH$  (III),  $R_3$  étant un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non comprenant 2 à 20 atomes de carbones, préférentiellement 6 à 10 atomes de carbone.

4. Procédé de traitement selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** le composé B, lorsqu'il est présent, est :

un sel d'un acide sulfonique alkylé ou un sel d'un acide sulfonique aromatique alkylé, le groupement alkyle étant linéaire ou ramifié, saturé ou non comprenant 10 à 14 atomes de carbone, préférentiellement le sel de sodium de l'acide dodecyl benzène sulfonique ;

ou est un sulfate d'alkyle, le groupement alkyle étant linéaire ou ramifié, saturé ou non comprenant 10 à 14 atomes de carbone, préférentiellement le dodecylsulfate de sodium.

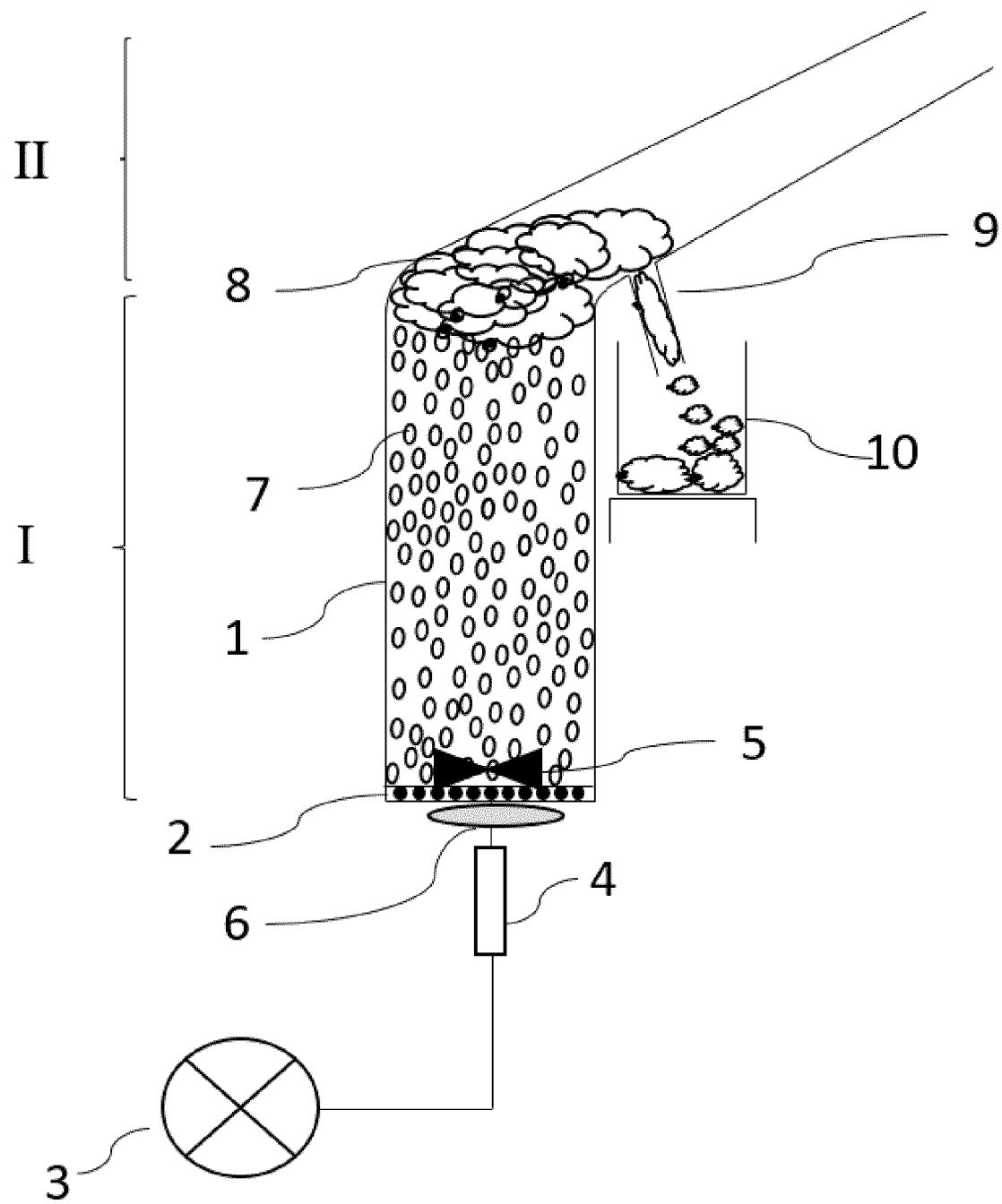
5. Procédé de traitement selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** le composé B, lorsqu'il est présent, est un ether, pégylé ou non, de formule  $R_5-(OC_2H_4)_n-O-R_6$  (IV) avec  $R_5$  étant un groupement alkyle ou aromatique ou aromatique alkylé et  $R_6$  étant un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène et n représente un entier allant de 0 à 10.

6. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la quantité de l'ester monophosphorique A et du composé B ajoutés lors de l'étape (i) va de 100 g à 500 g par tonne de minerais de phosphates, préférentiellement de 100g à 300g.

7. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre une étape i') avant l'étape i) d'ajout d'un déprimant tel que l'acide phosphorique et/ou une étape i'') entre l'étape i) et l'étape ii) d'ajout d'un composé aminé pour la flottation des silicates.

8. Utilisation de l'ester monophosphorique A seul ou en combinaison avec le composé B tels que décrits dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour le traitement de minerais de phosphates contenant des métaux lourds.

FIGURE 1





## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 30 5204

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	FR 2 471 217 A1 (HENCHIRI AMAR ET AL) 19 juin 1981 (1981-06-19) * revendications * * page 5, lignes 9-15 * -----	1-3, 6, 8	INV. B03D1/008 B03D1/014 B03D1/02
X	FR 2 489 715 A1 (BARON MICHEL [FR] ET AL) 12 mars 1982 (1982-03-12) * revendications * * page 8, lignes 3-7 * -----	1-3, 6-8	ADD. B03D1/004 B03D1/012
X	US 4 790 931 A (KOESTER RITA [DE] ET AL) 13 décembre 1988 (1988-12-13) * revendications; tableaux * * colonne 5, ligne 58 - colonne 6, ligne 22 * -----	1, 2, 4-6, 8	
T	Gregorio C Gervajio: "Fatty Acids and Derivatives from Coconut" In: "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", 15 juillet 2005 (2005-07-15), John Wiley & Sons, Inc., XP055035497, pages 1-55, DOI: 10.1002/047167849X.bio039, * page 36 - page 39; tableau 3 * -----	1, 3, 8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) B03D B01D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>Munich</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>14 juillet 2023</b>	Examineur <b>Retucci, Lisa</b>
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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 23 30 5204

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-07-2023

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>FR 2471217 A1</b>	<b>19-06-1981</b>	<b>FR 2471217 A1</b>	<b>19-06-1981</b>
		<b>MA 19017 A1</b>	<b>01-07-1981</b>
		<b>US 4324653 A</b>	<b>13-04-1982</b>
<b>FR 2489715 A1</b>	<b>12-03-1982</b>	<b>FR 2489715 A1</b>	<b>12-03-1982</b>
		<b>MA 19264 A1</b>	<b>01-04-1982</b>
		<b>US 4425229 A</b>	<b>10-01-1984</b>
<b>US 4790931 A</b>	<b>13-12-1988</b>	<b>AU 598069 B2</b>	<b>14-06-1990</b>
		<b>BR 8706550 A</b>	<b>12-07-1988</b>
		<b>CN 87107281 A</b>	<b>15-06-1988</b>
		<b>DE 3641447 A1</b>	<b>09-06-1988</b>
		<b>EP 0270933 A2</b>	<b>15-06-1988</b>
		<b>FI 875335 A</b>	<b>05-06-1988</b>
		<b>PT 86256 A</b>	<b>01-01-1988</b>
		<b>TR 24113 A</b>	<b>22-03-1991</b>
		<b>US 4790931 A</b>	<b>13-12-1988</b>
		<b>ZA 879095 B</b>	<b>06-06-1988</b>

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- WO 2018197476 A [0008]
- WO 210162344 A [0009]
- US 8657118 B2 [0010]