

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 79 14692

Se référant : au brevet n° 78 19121 du 27 juin 1978.

(54)

Nouveaux collecteurs pour la flottation des minerais.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). B 03 B 1/04; B 03 D 1/00; C 07 C 149/20.

(22)

Date de dépôt..... 8 juin 1979, à 14 h 12 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 2-1-1981.

(71)

Déposant : SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION) SA, résidant en France.

(72)

Invention de : Etienne Larribau et Pierre Tozzolino.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Armand Kohn,
5, av. Foch, 92380 Garches.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

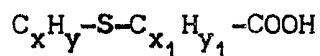
La présente invention concerne des nouveaux collecteurs pour la flottation de minerais ; elle se rapporte plus particulièrement à une série de sulfures organiques, dont au moins un des groupements organiques porte un groupe carboxylique.

5 Dans le brevet principal n° 78 19121, on a décrit une nouvelle série de composés thio-organiques jouissant d'une affinité prononcée vis-à-vis de différents minéraux et permettant d'en améliorer la flottation. La présente invention se rapporte à des composés appartenant à la même série, qui non seulement pré-
10 sentent d'aussi bonnes qualités au point de vue de la flottation, mais permettent même d'obtenir des résultats encore meilleurs.

Dans le brevet principal, on a décrit les nouveaux agents de flottation, répondant à la formule $R-S-R'$, dans laquelle chacun des groupes R et R', différents l'un de l'autre, peut être un ra-
15 dical organique saturé ou insaturé, plus particulièrement un radical hydrocarboné en C_1 à C_{20} , acylique, alicyclique, ou aromatique. Dans une des formes d'exécution, le collecteur, suivant le brevet principal, est de la forme $R-S-(CH_2)_nCOOR''$ où R'' est un alkyle en C_1 à C_{18} .

20 La présente invention est basée sur la constatation nouvelle que des sulfures organiques à fonction acide carboxylique, eux-mêmes, peuvent servir d'excellents collecteurs de la flottation.

Ainsi donc, les nouveaux collecteurs, suivant la pré-
25 sente invention, sont caractérisés en ce que au moins un des deux groupements hydrocarbonés, liés à l'atome de soufre, dans le sulfure organique, porte le groupe $-COOH$, ou bien $-COOM$ où M est un cation, en particulier d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, tel que Na, K, Ca, etc., ou bien de l'ammonium ou d'amine. Autrement
30 dit, les nouveaux agents de flottation, suivant la présente addition, peuvent être représentés par la formule



étant entendu que H peut être remplacé par un autre cation ; dans cette formule, x est un nombre entier de 2 à 20 et y de 2 à 41 ;
35 x_1 est 1 à 18, toujours inférieur à x, tandis que y_1 est de 2 à 37, toujours inférieur à y. Les composés les plus courants et les plus faciles à produire sont ceux dans lesquels C_xH_y est un alkyle en C_2 à C_{18} ou mieux en C_6 à C_{18} , linéaire ou ramifié, tandis que $C_{x_1}H_{y_1}$ est un alkényle en C_1 à C_6 ; cela correspond à la formule

$R-S-(CH_2)_nCOOH$ dans laquelle n est un nombre entier de 1 à 6 et surtout de 1 à 3.

Dans une forme d'exécution de l'invention, un ou les deux atomes d'oxygène de la fonction carboxylique peuvent être
5 remplacés par des atomes de soufre, ce qui conduit à des acides thiocarboxyliques $R-S-(CH_2)_nCSOH$ ou dithiocarboxyliques $R-S-(CH_2)_nCSSH$. Ces acides peuvent se trouver sous la forme de leurs sels, par exemple ceux de sodium, de potassium, d'ammonium, etc., notamment lorsque la flottation est effectuée en milieu
10 neutre ou basique.

Des résultats très favorables ont été obtenus avec des composés définis plus haut, dans lesquels R est un alkyle assez lourd, en C_{12} à C_{18} ; n étant relativement faible, par exemple de 1 à 3. C'est ainsi que des minerais sulfurés, en particulier chal-
15 copyrite, argentite, galène, blende, marcasite, peuvent être soumis à la flottation avec d'excellents rendements, grâce aux nouveaux collecteurs suivant l'invention.

Des essais de flottation, avec les nouveaux collecteurs, suivant l'invention, ont été effectués suivant la technique dé-
20 crite dans le brevet principal, page 2, lignes 29-39 et page 3, lignes 26-40.

EXEMPLE 1

La technique, décrite dans le brevet principal, est appliquée à des essais de flottation en présence de l'acide myris-
25 tyl-thio-acétique, c'est-à-dire acide tétradécyl-thiométhylène carboxylique ou tétradécyl-thio-2-acétique $C_{14}H_{29}-S-CH_2COOH$. La proportion de ce collecteur est de 80 g par tonne de minéral. Avec la chalcopryrite, à des pH d'environ 4, 5 à 6, les résultats sont encore meilleurs que pour les collecteurs suivant l'invention
30 du brevet principal. Comme le montre le dessin annexé, le taux de flottation atteint alors 98%.

Pour la blende, une chute rapide se produit à partir de pH 5,5, et encore plus abrupte pour la pyrite au-dessus de pH 3,5 ; ces faits sont très intéressants, puisqu'ils permettent une excellente
35 séparation de la chalcopryrite de ces minéraux. Le graphique illustre clairement cet avantage. Cette figure montre également la facilité avec laquelle les minéraux utiles se séparent du quartz et de la dolomie. Il est à noter que les essais à pH supérieurs à 7 sont effectués après l'addition de NaOH à la pulpe ; on peut consi-
40 dérer que, dans ces cas, le collecteur est sous la forme de son sel

sodique $C_{14}H_{29}-S-CH_2COONa$.

EXEMPLE 2

Des flottations, effectuées comme dans l'exemple 1, mais avec de l'acide dodécyl-thioacétique $C_{12}H_{25}-S-CH_2COOH$ à la place de l'acide myristyl-thioacétique, conduisent à des résultats semblables, mais avec une décroissance du % de minéral récupéré à $pH > 7$:

plus grande pour la chalcoppyrite,
moindre pour les galène, blende et pyrite.

10 Ainsi trouve-t-on les % suivants :

	<u>pH 5,5</u>	<u>pH 7</u>	<u>pH 10</u>
Chalcoppyrite	96	95,5	86
Galène	89	80	20
Blende	82	45	12
15 Pyrite	55	16	7

Cela montre les possibilités étendues des collecteurs suivant l'invention: selon les besoins, dans chaque cas particulier, on peut choisir le thiocomposé à R et R' convenable, approprié au travail à effectuer.

20 EXEMPLE 3

Toujours suivant le mode opératoire des exemples précédents, des essais de flottation de la chalcoppyrite ont été effectués avec 100 g d'acide palmityl-thio-acétique $C_{16}H_{33}-S-CH_2COOH$ par tonne de minéral, et - parallèlement - avec 100 g d'amyl-xanthate de K ("PAX"-collecteur commercial connu) par tonne.

On trouve, en fonction du pH, les % de minéral récupéré suivants.

	<u>pH</u>	<u>$C_{16}H_{33}SCH_2COOH$</u>	<u>Amyl-xanthate K</u>	<u>sans collecteur</u>
	4,25	93	91	31
30	5	92	87	26
	6	85	73	19
	7	72	62	16
	8	73	66	17
	9	76	80	21
35	10	86	88	23

On voit, que, jusqu'à pH 8, l'acide palmityl-thio-acétique est nettement plus avantageux que le xanthate classique.

REVENDEICATIONS

1. Nouveau collecteur pour la flottation de minerais, comportant un sulfure organique du type $R-S-R'$, dans lequel R est un radical hydrocarboné C_xH_y où x est un nombre entier de 2 à 20 et y un nombre entier de 2 à 41, caractérisé en ce que R' est un radical $C_{x_1}H_{y_1}-COOH$ où x_1 est un nombre entier de 1 à 18, toujours inférieur à x, tandis que y_1 est de 2 à 37, toujours inférieur à y.
2. Collecteur suivant la revendication 1, dans lequel le radical C_xH_y est un alkyle linéaire ou ramifié en C_6 à C_{18} , caractérisé en ce que R' est de la forme $-(CH_2)_n-COOH$, n étant un nombre entier de 1 à 6.
3. Collecteur suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que un ou deux atomes d'oxygène du groupe carboxylique sont remplacés par du soufre.
4. Collecteur suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la fonction carboxylique est neutralisée de façon à remplacer H par un autre cation, plus spécialement Na, K, Ca ou NH_4 .
5. Collecteur suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est constitué par de l'acide lauryl-thio-acétique, myristyl-thio-acétique ou palmityl-thio-acétique, ces acides pouvant être sous la forme de leurs sels de métaux alcalins.
6. Procédé pour la flottation de minéraux avec 10 à 500 ppm d'un collecteur constitué par un composé thio-organique, par rapport au poids de minéral à faire flotter, caractérisé en ce que ce composé est choisi parmi ceux des revendications 1 à 5.
7. Procédé suivant la revendication 6, appliqué à la séparation de la chalcopirite ou/et de la galène, caractérisé en ce que le pH de la pulpe est réglé entre 6 et 10.
8. Nouveau composé chimique $C_xH_y-S-C_{x_1}H_{y_1}-COOH$, dans lequel x est 12 à 18 et y respectivement 25 à 37, caractérisé en ce que x_1 est 1 à 6 et y_1 égal à $2x_1$.
9. Composé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que x est égal à 1 ou 2, y_1 étant respectivement 2 ou 4.
10. Composé suivant la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'atome d'hydrogène du $COOH$ est remplacé par un autre cation, en particulier un métal alcalin ou l'ammonium.

Planche unique

