



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2004/06/09

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2004/12/16

(30) Priorités/Priorities: 2003/06/16 (03.07180) FR;
2004/04/08 (04.03696) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ B03D 1/012, B03D 1/12

(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
ANGLEROT, DIDIER, FR;
COMMARIEU, ANNIE, FR;
AUBERT, THIERRY, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION DE MERCAPTANS UTILISABLE DANS UN PROCEDE DE FLOTTATION DE MINERAIS

(54) Title: COMPOUND OF MERCAPTANS USABLE IN AN ORE FLOATING PROCESS

(57) **Abrégé/Abstract:**

Composition destinée à la flottation de minerais comprenant: - de 70 à 95 % d'une combinaison (A) de n-dodécyl mercaptan (ou NDM) et de tertio-dodécyl mercaptan (ou TDM) dont le rapport pondéral NDM/TDM est compris entre 0,5 et 1,5, et - de 5 à 30 % d'un produit (B) consistant d'un ou plusieurs composés aromatiques ou aliphatiques comprenant de 4 à 100 atomes de carbone, de préférence de à 40, et possédant un ou deux groupes -OH. Procédé de récupération par flottation, de composés métalliques de valeur contenus dans des minerais, la mettant en oeuvre.

ABREGE DESCRIPTIF

Composition destinée à la flottation de minerais comprenant :

- de 70 à 95 % d'une combinaison (A) de n-dodécyl mercaptan (ou NDM) et de tertio-dodécyl mercaptan (ou TDM) dont le rapport pondéral NDM/TDM est compris entre 0,5 et 1,5, et

- de 5 à 30 % d'un produit (B) consistant d'un ou plusieurs composés aromatiques ou aliphatiques comprenant de 4 à 100 atomes de carbone, de préférence de 5 à 40, et possédant un ou deux groupes -OH.

Procédé de récupération par flottation, de composés métalliques de valeur contenus dans des minerais, la mettant en oeuvre.

- 1 -

COMPOSITION DE MERCAPTANS UTILISABLE DANS UN PROCEDE DE FLOTTATION DE MINERAIS

La présente invention concerne le domaine de l'extraction des métaux, et plus
5 spécialement la flottation des minerais, notamment des minerais à base d'oxydes et de sulfures. Elle se rapporte plus particulièrement à une nouvelle composition à base de mercaptans utilisable, notamment, en combinaison avec un agent de flottation, et à un procédé de récupération, par flottation, de composés métalliques de valeur.

La flottation est un procédé bien connu ayant pour but l'extraction d'un métal à
10 partir de minerais à basse teneur par une étape de concentration. Cette étape se situe avant un traitement ultérieur comprenant le traitement thermique (également dénommé smelting) ou la lixiviation et le raffinage. C'est notamment le cas des minerais d'oxydes et/ou de sulfures de plomb, de zinc, de cuivre, d'argent, d'or, de molybdène et des métaux appartenant au groupe du platine : platine, palladium, rhodium, ruthénium, iridium et
15 osmium.

Les minerais renferment les composés (tels que oxydes ou sulfures) des métaux à extraire (ou composés métalliques de valeur), sous la forme de cristaux qui sont dispersés dans une gangue constituée d'impuretés diverses, notamment siliceuses. Les minerais sont donc, après extraction de la mine, concassés, puis broyés en milieu humide
20 pour donner des particules de finesse suffisante pour libérer les cristaux des composés désirés.

Durant la flottation, le mélange fortement hétérogène d'une part des cristaux des composés recherchés et d'autre part des particules de gangue est donc introduit dans de l'eau contenant des additifs appropriés, notamment des agents de flottation encore
25 appelés collecteurs de flottation. De l'air est injecté dans la suspension aqueuse ainsi obtenue, placée dans un dispositif convenable (généralement une cellule de flottation), de manière à créer des bulles qui adhèrent aux cristaux des composés (tels que oxydes et/ou sulfures) contenant le métal recherché. L'adhésion des bulles aux dits cristaux est favorisée par l'action de l'agent ou des agents de flottation utilisés. Les cristaux des
30 composés métalliques remontent alors à la surface et sont récupérés sous la forme d'une mousse, également appelée concentré de flottation. Les particules de gangue sont récupérées dans la partie inférieure de la cellule de flottation.

- 2 -

Le concentré de flottation a une teneur en métal recherché qui est donc considérablement plus élevée que celle du minerai d'origine. Cette teneur dépend de la teneur initiale du minerai et de la sélectivité du procédé de flottation. La quantité de métal récupérée sous la forme de concentré de flottation est quant à elle fonction du
5 rendement du procédé.

Des agents de flottation couramment employés dans l'industrie de l'extraction des métaux incluent par exemple des xanthates alcalins de radicaux alkyle ayant moins de 6 atomes de carbone, en particulier l'éthyl-, amyl- ou isobutyl-xanthate de potassium, des mercaptobenzothiazoles, des thiocarbamates, des dithiocarbamates et
10 dithiophosphates.

Après une étape de séchage par filtration, les concentrés de flottation, par exemple dans le cas du cuivre, sont ensuite introduits, pour l'étape de traitement thermique (ou smelting), dans un four à des températures qui peuvent dépasser 1500°C. Durant cette étape, le métal recherché est séparé à l'état fondu des autres substances,
15 notamment des impuretés provenant de la gangue du minerai, qui doivent être éliminées sous la forme d'un laitier.

On comprend donc, notamment pour cette raison, qu'il est très important sur un plan pratique d'obtenir à l'issue de l'étape de flottation, outre un rendement important, un concentré ayant une teneur aussi élevée que possible en métal recherché, de manière à
20 faciliter les opérations ultérieures de traitement dudit concentré et d'isolation finale du métal. Cet intérêt technique pour des concentrés de flottation à teneur élevée en métal recherché se traduit également par la valorisation et le prix de tels concentrés, vendus par les sociétés minières aux sociétés en charge de la récupération du métal et de sa purification (ou raffinage). Cet aspect de la teneur en métal du concentré issu de la
25 flottation est particulièrement critique dans le cas du platine, dont la teneur dans les minerais est extrêmement faible, et habituellement de l'ordre de 2 à 15 ppm.

On connaît déjà l'utilisation des mercaptans comme agent de flottation.

La demande de brevet français FR 2 371 967 divulgue ainsi l'utilisation pour l'obtention de concentrés de flottation d'une solution de n-dodécyl mercaptan dans un
30 polyglycol. Toutefois ce document enseigne une telle utilisation pour l'obtention de concentrés de flottation en teneur augmentée en cuivre.

Le brevet Sud-Africain ZA 8405787 décrit la mise en œuvre comme collecteur de flottation d'une solution de tertio-dodécyl mercaptan dans l'acide crésylique. Ce document décrit également l'application de tels collecteurs pour le traitement de minerais de cuivre.

5 Or, l'industrie de l'extraction du platine, et plus spécialement de la concentration des minerais de platine par flottation est, pour les raisons indiquées ci-dessus, toujours à la recherche de nouveaux moyens permettant d'améliorer la teneur des concentrés de flottation en platine (ou sélectivité), ainsi que le rendement de la flottation.

10 L'invention a pour but de proposer un tel moyen, dont la description est donnée dans la suite du présent texte. Dans ce qui suit, les pourcentages qui sont indiqués sont, en l'absence d'indications contraires, des pourcentages correspondant à des teneurs en poids.

La présente invention a donc pour objet en premier lieu une composition destinée à la flottation de minerais comprenant :

15 - de 70 à 95 % d'une combinaison (A) de n-dodécyl mercaptan (ou NDM) et de tertio-dodécyl mercaptan (ou TDM) dont le rapport pondéral NDM/TDM est compris entre 0,5 et 1,5, et

20 - de 5 à 30 % d'un produit (B) consistant d'un ou plusieurs composés aromatiques ou aliphatiques comprenant de 4 à 100 atomes de carbone, de préférence de 5 à 40, et possédant un ou deux groupes -OH.

Il a en effet été trouvé que cette composition spécifique permet d'améliorer de façon significative la teneur en platine des concentrés de flottation qui sont obtenus à partir des minerais par la mise en œuvre des agents collecteurs usuels, ainsi que, éventuellement, le rendement de l'opération de flottation.

25 Le n-dodécyl mercaptan est le dérivé thiol du radical alkyle à chaîne linéaire ayant 12 atomes de carbone, de formule $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SH}$. C'est un produit disponible commercialement.

On entend par tertio-dodécyl mercaptan un mélange de composés de formule:



30 dans laquelle R est un radical alkyle ayant entre 9 et 15 atomes de carbone et ayant au moins un carbone tertiaire, lequel est relié au groupe SH.

- 4 -

Le nombre moyen d'atomes de carbone du radical alkyle est de 12. La teneur dans le mélange du composé de formule (I) dans laquelle R est un radical dodécyle est supérieure à 50%, de préférence supérieure ou égale à 60 % en poids.

Un tel mélange est également disponible commercialement, et peut être préparé par le
5 procédé décrit dans la demande de brevet EP 0101356.

Sans être lié en aucune façon sur le rôle exact –dans la composition selon l'invention- du produit (B), il semble que ce dernier joue un rôle d'agent dispersant et/ou moussant.

Selon une première variante préférée, le produit (B) est choisi dans le groupe
10 comprenant les phénols éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux C₁-C₄ alkyles, les crésols, les naphthols, les xylénols, les indanols, ainsi que les mélanges de ces composés. Les dits mélanges, dans lesquels les composés sont généralement présents sous la forme de leurs différents isomères, sont désignés dans le présent texte sous le terme d' "acide crésylique".

15 Selon une autre variante préférée, le produit (B) est choisi dans le groupe comprenant :

- un oligomère d'oxyde de propylène de masse moléculaire comprise entre 50 et 2000, de préférence entre 100 et 800 ; et

- le 2-méthyl-4-pentanol, composé également dénommé Méthyl IsoButyl
20 Carbinol ou MIBC, de formule :



La composition selon l'invention comprend avantageusement de 75 à 85 % de la combinaison (A) de NDM et TDM, et de 15 à 25 % du produit (B).

Selon une variante préférée, prise en combinaison avec l'une des précédentes,
25 on utilise comme produit (B) l'acide crésylique.

Selon une autre variante préférée, on utilise comme produit (B) le MIBC ou un oligomère d'oxyde de propylène de masse moléculaire comprise entre 50 et 2000, de préférence entre 100 et 800.

Selon encore une autre variante préférée, la composition selon l'invention est
30 une solution.

Une composition selon l'invention dans laquelle le rapport NDM/TDM est voisin de 1 est particulièrement avantageuse.

- 5 -

La présente invention a également pour objet un procédé de récupération par flottation, de composés métalliques de valeur contenus dans des minerais, comprenant l'introduction dans une cellule appropriée d'au moins un collecteur de flottation, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'introduction dans ladite cellule d'une quantité
5 efficace de la composition telle que définie précédemment.

On préfère utiliser comme collecteur (ou agent) de flottation un composé choisi parmi les xanthates alcalins de radicaux alkyle ayant moins de 6 atomes de carbone, les mercaptobenzothiazoles, ainsi que parmi les thiocarbamates, les dithiocarbamates et les dithiophosphates alcalins.

10 Un collecteur de flottation particulièrement avantageux est un xanthate alcalin d'un radical alkyle ayant moins de 6 atomes de carbone ou un dithiophosphate alcalin.

On préfère utiliser comme agent de flottation l'éthyl-, amyl- ou isobutyl-xanthate de potassium ou de sodium.

Dans le procédé selon l'invention, la quantité de composition à base de NDM et
15 TDM, telle que définie précédemment, à introduire dans le procédé peut être déterminée facilement par l'homme du métier à partir d'essais préalables, en fonction de divers paramètres tels que la teneur en métal recherché du minerai. Cette quantité correspond généralement à un rapport pondéral exprimé sur la base du poids de minerai traité compris entre 2 g/tonne et 150 g/tonne, de préférence entre 5 et 50 g/tonne. Le rapport du
20 poids de la composition selon l'invention sur le poids total d'agent de flottation peut varier dans de très larges limites, par exemple entre 0,5 et 200 %, de préférence entre 15 et 125%.

Le procédé selon l'invention peut convenir à la récupération de composés métalliques tels que les oxydes et/ou les sulfures, comprenant un ou plusieurs métaux
25 choisis dans le groupe contenant : le plomb, le zinc, le cuivre, le molybdène, le nickel, le cobalt, le palladium, l'osmium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, et le platine. Ledit procédé peut également convenir à la récupération desdits métaux à l'état natif.

On préfère toutefois le mettre en œuvre pour la récupération de composés de platine.

30 L'introduction de la composition selon l'invention et du ou des collecteurs de flottation peut être simultanée ou séquentielle. Généralement on préfère une introduction

- 6 -

séquentielle du ou des collecteurs de flottation, suivie de celle de la composition à base de NDM et TDM, selon l'invention.

Enfin la composition selon l'invention peut être introduite aussi bien au stade d'une flottation primaire que d'une flottation secondaire (réalisée sur la fraction stérile
5 correspondant aux particules décantées dans la partie inférieure de la cellule, lors de la flottation primaire).

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui ne sont nullement limitatifs.

10 **Exemple 1 (référence)** : Flottation de minerai de platine avec un xanthate et le dithiophosphate comme agents de flottation :

Cet essai de flottation est effectué sur un minerai sulfuré de platine de type UG2 provenant d'une mine Sud Africaine de la région de Rustenburg, ayant une teneur en platine de 2,5 ppm.

15

**Etape 1 : Préparation d'une suspension aqueuse du minerai par
broyage et tamisage**

1150 g de ce minerai sont mélangés à 572 g d'eau et introduits dans un broyeur à boulet. Le minerai est ainsi broyé durant 30 minutes. La suspension est tamisée sur un
20 tamis de maille 0,1 mm, et l'on récupère ainsi une suspension aqueuse A contenant 933 g de minerai sec, dont les particules ont un diamètre moyen (mesuré par granulométrie laser) de 40 µm.

**Etape 2 : Introduction des additifs de flottation dans la suspension
25 aqueuse du minerai**

On ajoute à la suspension A 4,5 ml d'une solution de sulfate de cuivre à 10,3 g/l, en tant qu'agent déprimant (favorisant la chute des particules de gangue dans la partie inférieure de la cellule de flottation).

Environ 2 minutes plus tard, on ajoute 79,3 mg d'isobutyl-xanthate de sodium et
30 42 mg de thiophosphate, ces 2 produits étant sous forme d'une solution aqueuse.

Environ 4 minutes plus tard, on ajoute 56 mg d'acide crésylique commercialisé par la société Rütgers-Huiles Goudrons et Dérivés.

- 7 -

On ajoute la quantité d'eau nécessaire pour avoir un volume total de 2,5 l.

Etape 3 : Flottation primaire

Après environ 1 minute de repos, le mélange obtenu à l'étape 2 est soumis à la
5 flottation pendant 5 minutes à pH voisin de 8 dans une cellule de laboratoire de 2,5 litres
du type Wemco.

On recueille par écrémage 73 g de concentré à la surface de la cellule de
flottation.

Ce concentré a une teneur en platine de 18 ppm (correspondant à la sélectivité)
10 et renferme 51,2% du Pt contenu dans le minerai traité (ce dernier pourcentage
correspondant au rendement).

Etape 4 : Flottation secondaire

On récupère la fraction stérile correspondant aux particules décantées dans la
15 partie inférieure de la cellule de flottation, à laquelle on ajoute 13 mg d'isobutyl-xanthate
de sodium et 9,7 mg de dithiophosphate de sodium.

Après mélange pendant 4 minutes, on ajoute 5,6 mg d'acide crésylique, et l'on
ajuste le volume d'eau à 2,5 l.

Le produit obtenu est soumis à la flottation durant 3 minutes dans les mêmes
20 conditions qu'à l'étape 3.

On récupère 26,5 g de concentré de flottation ayant une teneur en platine de 6,6
ppm, correspondant à un rendement de 6,8% en Pt.

Le taux de récupération total du platine (ou rendement total) est donc de 58%.

Exemple 2 :

On prépare par simple mélange la solution suivante :

NDM	:	40 %
TDM	:	40 %
Acide crésylique	:	20 %

30 Le NDM et le TDM utilisés sont les produits commercialisés par la Société
Atofina.

L'acide crésylique utilisé provient également de la société Rütgers-Huiles Goudrons et Dérivés.

Exemple 3 :

5 On répète l'exemple 1 de référence en introduisant dans l'étape 2, outre les agents de flottation, 28 mg de la solution préparée conformément à l'exemple 2.

On recueille, après la flottation primaire de l'étape 3, 67 g de concentré ayant une teneur en platine de 26,6 ppm, correspondant à un rendement de 66,4%.

10 La flottation secondaire de l'étape 4 de l'exemple 1 de référence est également répétée en ajoutant 28 mg de de la solution de l'exemple 2. On récupère 5 g de concentré de flottation ayant une teneur en platine de 10 ppm, correspondant à 1,9% de rendement.

Le rendement total est donc de 68,3%.

Exemple 4 (référence) : Flottation de minerai de platine avec un xanthate et le
15 dithiophosphate comme agents de flottation :

Cet essai de flottation est effectué sur un minerai sulfuré de platine de type UG2 provenant d'une mine Sud Africaine de la région de Rustenburg, ayant une teneur en platine de 2 ppm.

20 **Etape 1 :** préparation d'une suspension aqueuse du minerai par
broyage et tamisage

1000 g de ce minerai sont mélangés à 508 g d'eau et introduits dans un broyeur à boulets. Le minerai est ainsi broyé durant 50 minutes. La suspension est tamisée sur un tamis de maille 0,1 mm, 20 à 30 g de minerai sont prélevés pour analyse et l'on récupère
25 ainsi une suspension aqueuse A contenant 945 g environ de minerai sec, dont les particules ont un diamètre moyen (mesuré par granulométrie laser) de 30 µm environ.

Etape 2 : introduction des additifs de flottation dans la suspension
aqueuse du minerai

30 Dans la cellule de flottation agitée à 1200 tr/min, on ajoute à la suspension A 50 grammes (exprimé en équivalent par tonne de minerai broyé) de sulfate de cuivre en

solution aqueuse, en tant qu'agent déprimant (favorisant la chute des particules de gangue dans la partie inférieure de la cellule de flottation).

Environ 2 minutes plus tard, on ajoute 85 grammes (par tonne de minerai broyé) d'isobutyl-xanthate de sodium et 45 grammes (par tonne de minerai broyé) de dithiophosphate de sodium, ces 2 produits étant sous forme d'une solution aqueuse.

Environ 4 minutes plus tard, on ajoute 60 grammes (par tonne de minerai broyé) d'un acide crésylique comprenant environ 25% d'un mélange de méta et para crésol, 27% d'un mélange de 2,4-xylénol et 2,5-xylénol, et environ 30 % d'un mélange de méthyl éthyl phénol et propyl éthyl phénol. Un tel acide crésylique est commercialisé par la Société Merisol.

On ajoute la quantité d'eau nécessaire pour avoir un volume total de 2,5 l.

Etape 3 : Flottation primaire

Après environ 1 minute de mise en contact des ingrédients, le mélange obtenu à l'étape 2 est soumis à la flottation pendant 5 minutes à pH voisin de 8 dans une cellule de laboratoire de 2,5 litres du type Wemco. Le volume de la solution est maintenu à 2,5 litres par ajout d'eau pendant toute la durée de la flottation.

La masse de concentré recueilli par écrémage à la surface de la cellule de flottation est de 124 g. La teneur en platine dudit concentré (correspondant à la sélectivité) est de 12,2 ppm et la quantité de platine récupérée (exprimée en pourcentage de celle contenue dans le minerai traité, correspondant au rendement) est de 80%.

Exemple 5 :

On répète l'exemple 2 en utilisant comme acide crésylique celui mis en œuvre à l'étape 2 de l'exemple 4.

Exemple 6 :

On répète l'exemple de référence 4 en introduisant dans l'étape 2, outre les agents de flottation, 30 grammes (par tonne de minerai) de la solution préparée conformément à l'exemple 5.

La masse de concentré recueilli est de 88,7 g, pour une sélectivité de 14 ppm et un rendement de 65,9%.

Exemple 7 :

On répète l'exemple 2, en remplaçant l'acide crésylique par un oligomère d'oxyde de propylène de masse moléculaire moyenne 425, commercialisé par la société
5 BAYER sous la dénomination ARCOL® PPG-425.

Exemple 8 :

On répète l'exemple de référence 4 en introduisant dans l'étape 2, outre les agents de flottation, 30 grammes (par tonne de minerai) de la solution préparée conformément à l'exemple 7.

10 La masse de concentré recueilli est de 115,6 g, pour une sélectivité de 12,6 ppm et un rendement de 76,4%.

Exemple 9 :

On répète l'exemple 2, en remplaçant l'acide crésylique par du MIBC.

15

Exemple 10 :

On répète l'exemple de référence 4 en introduisant dans l'étape 2, outre les agents de flottation, 30 grammes (par tonne de minerai) de la solution préparée conformément à l'exemple 9.

20 La masse de concentré recueilli est de 104,8 g, pour une sélectivité de 12,8 ppm et un rendement de 70,5 %.

Ces exemples montrent que l'ajout de la composition selon l'invention aux collecteurs de flottation utilisés classiquement pour la concentration du platine, augmente
25 de manière significative la teneur en platine du concentré de flottation et/ou le rendement.

- 11 -

REVENDICATIONS

1. Composition destinée à la flottation de minerais comprenant:

– de 70 à 95 % d'une combinaison (A) de n-dodécyl mercaptan (ou NDM) et de tertio-dodécyl mercaptan (ou TDM) dont le rapport pondéral NDM/TDM est compris entre 0,5 et 1,5, et

– de 5 à 30 % d'un produit (B) consistant d'un ou plusieurs composés aromatiques ou aliphatiques comprenant de 4 à 100 atomes de carbone et possédant un ou deux groupes -OH.

10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les composés aromatiques ou aliphatiques comprennent de 5 à 40 atomes de carbone.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit (B) est choisi dans le groupe comprenant les phénols éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux C₁-C₄ alkyles, les crésols, les naphthols, les xylénols, les indanols et les mélanges de ces composés.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit (B) est choisi dans le groupe comprenant :

20 – un oligomère d'oxyde de propylène de masse moléculaire comprise entre 50 et 2000; et

– le 2-méthyl-4-pentanol (ou MIBC).

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'oligomère d'oxyde de propylène a une masse moléculaire comprise entre 100 et 800.

- 12 -

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit (B) est l'acide crésylique.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit (B) est le méthyl isobutyl carbinol (ou MIBC) ou un oligomère d'oxyde de propylène de masse moléculaire comprise entre 50 et 2000.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'oligomère d'oxyde de propylène a une masse moléculaire comprise entre 100 et 800.

10 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend de 75 à 85 % de la combinaison (A) de NDM et TDM, et de 15 à 25 % du produit (B).

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle est une solution.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le rapport NDM/TDM est voisin de 1.

20 12. Procédé de récupération par flottation, de composés métalliques de valeur contenus dans des minerais, comprenant l'introduction dans une cellule appropriée d'au moins un collecteur de flottation, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'introduction dans ladite cellule d'une quantité efficace d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'agent de flottation est un xanthate alcalin d'un radical alkyle ayant moins de 6 atomes de carbone ou un dithiophosphate alcalin.

- 13 -

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour la récupération de composés de platine.