

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 562 081**

②1 N° d'enregistrement national :

**84 05175**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 09 C 1/24.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27 mars 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 4 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *THANN ET MULHOUSE SA. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Daniel Albert Hoffner et Jean-Marie  
Trautmann.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé de préparation d'oxydes de fer pigmentaires rouges à partir de sulfate ferreux résiduaire.

⑤7 Le procédé consiste à calciner du sulfate ferreux mélangé à un sel de sodium ou de potassium. Un tel additif permet de décaler vers les températures plus élevées la décomposition du sulfate de manganèse contenu à l'état d'impureté, dans la matière première. On peut, de ce fait, calciner le sulfate ferreux à la température requise pour obtenir la tonalité souhaitée sans avoir à craindre sa contamination par le manganèse. Ce dernier est éliminé de l'oxyde de fer calciné par lavage à l'eau.

**FR 2 562 081 - A1**

L'invention porte sur la préparation de  $Fe_2O_3$  pigmentaires rouges à partir de sulfate ferreux heptahydraté résiduaire, par un procédé de calcination.

La fabrication d'oxydes de fer pigmentaires rouges par  
5 calcination de sulfate ferreux a fait l'objet de nombreux  
travaux. Le procédé n'a d'intérêt économique que si la matière  
première est peu coûteuse ; c'est pourquoi il est fait appel  
dans la plupart des cas au sulfate ferreux résiduaire  
provenant soit du décapage des tôles d'acier par l'acide sul-  
10 furique, soit de l'industrie du bioxyde de titane par le  
procédé sulfurique. Dans les deux cas, le fer est accompagné  
d'impuretés métalliques qui, à moins de prendre des précau-  
tions particulières, entrent dans le réseau de l'hématite  
 $\alpha Fe_2O_3$  qui se forme durant la calcination et altèrent la  
15 pureté de teinte du pigment fini. Dans la pratique, le man-  
ganèse est l'une des impuretés qui joue un rôle particuliè-  
rement néfaste.

Le brevet FR 744 777 décrit un procédé d'obtention  
d'oxydes de fer rouges exempts de cations étrangers. Ce pro-  
20 cédé fait appel à la cristallisation du sel double  $FeSO_4$ ,  
 $Na_2SO_4$ ,  $4 H_2O$ . Mais le rendement en fer ne dépasse pas 40 % :  
60 % du fer se retrouve dans un effluent aqueux.

Le brevet français 2 438 075 décrit un procédé permet-  
tant de séparer le manganèse et la plupart des impuretés mé-  
25 talliques, conduisant ainsi à du  $Fe_2O_3$  ayant d'excellentes  
caractéristiques pigmentaires. Ce procédé fait appel à une  
double calcination et un lavage intermédiaire à l'eau au  
cours duquel les impuretés métalliques et une partie du fer  
sont éliminées. Mais la nécessité d'une deuxième calcination  
30 grève le prix de revient du pigment fini. En outre, environ  
10 % du fer sont perdus lors du lavage pratiqué entre les  
deux calcinations.

Le brevet US 1 337 407 fait réagir, au cours d'un co-  
broyage à sec, les constituants d'un mélange stoechiométrique  
35 de sulfate ferreux et d'un composé alcalin tel que le carbona-  
te de sodium.

Il cherche à éviter ainsi le dégagement d'oxydes de soufre durant la calcination ultérieure et obtient un mélange d'oxyde de fer et de sulfate alcalin. Ce procédé n'est pas économique en raison de la quantité importante d'alcali nécessaire : 4 atomes-grammes d'élément alcalin par mole de  $Fe_2O_3$  formé.

Le brevet US 2 416 138 décrit un procédé d'obtention de  $Fe_2O_3$  pauvre en Mn qui consiste à calciner entre 704 et 845°C (1300 et 1550°F) du sulfate ferreux additionné, éventuellement, d'un sel de métal alcalin puis à effectuer un lavage à l'eau pour éliminer la majeure partie du manganèse.

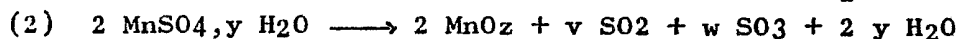
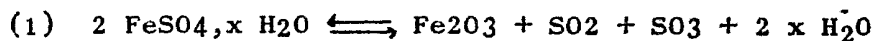
En fait, dans ce brevet, seule l'utilisation de chlorure de sodium est décrite et il est précisé qu'un taux pondéral de 0,3 %  $NaCl/Fe_2O_3$  (soit 0,008 mole d'alcalin par mole de  $Fe_2O_3$ ) est optimum et qu'il est impératif de se maintenir à des taux inférieurs à 3 % (soit 0,08 mole d'alcalin par mole de  $Fe_2O_3$ ). Dans ces conditions, et pour obtenir une bonne élimination du manganèse, il est obligatoire de conduire le processus à une température inférieure à 845°C. De ce fait, les pertes en fer, au lavage, sont importantes puisqu'elles atteignent 10 %. Par ailleurs certaines qualités d'oxyde de fer qui nécessitent une température de calcination supérieure à 845°C ne sont pas accessibles à ce procédé.

L'objet de la présente invention est un procédé de fabrication d'oxydes de fer rouges de haute qualité pigmentaire par calcination de sulfate ferreux contenant du manganèse, ce sel pouvant, en particulier, être le sous-produit du décapage des tôles d'acier par l'acide sulfurique ou le produit résiduaire de la fabrication du bioxyde de titane par le procédé sulfurique. Le procédé selon l'invention permet d'opérer à des températures de calcination supérieures à 845°C et autorise, de ce fait, l'obtention de toutes les qualités d'oxydes de fer rouges. De plus son rendement est tel que les pertes en fer sont inférieures à 5 %.

Ce procédé consiste à calciner du sulfate ferreux contenant du manganèse, à des températures comprises entre 700 et 960°C, à laver à l'eau le produit calciné puis à le sécher et à le broyer. Il se caractérise en ce que l'on incorpore au sulfate ferreux, avant calcination, un composé de sodium ou de potassium, à raison de 0,08 à 1, préférentiellement 0,08 à 0,40 atome-gramme d'élément alcalin par mole de Fe2O3.

On sait que le manganèse est l'impureté la plus gênante contenue dans les sulfates ferreux résiduaux disponibles pour la fabrication de Fe2O3 pigmentaire : lorsque la teneur de cet élément dépasse 0,1 % dans le pigment fini, la tonalité de celui-ci se dégrade, notamment pour les nuances orangées.

Bien que le sulfate de manganèse se décompose à une température plus élevée que le sulfate de fer, les intervalles de température dans lesquels s'effectue la décomposition thermique de ces 2 sulfates se chevauchent.



$$(\text{avec } 2 v + 3 w + 2 z = 8 \text{ et } v + w = 2)$$

En conséquence, dans l'état de la technique connu, une élimination poussée du manganèse par lavage après calcination nécessitant une température relativement peu élevée va toujours de pair avec la solubilisation d'une quantité importante de fer.

De façon surprenante il a été trouvé à présent que l'addition de composés du sodium ou du potassium en quantités parfaitement définies décalent de façon avantageuse les intervalles de température dans lesquels ont lieu les décompositions des sulfates de fer et de manganèse. Il en résulte que, en présence de tels additifs, on peut calciner le sulfate de fer jusqu'à 960°C tout en conservant la majeure partie du manganèse sous forme hydrosoluble, c'est-à-dire éliminable par lavage, à l'issue de la calcination.

L'incidence d'un ajout de sel de potassium sur la température de décomposition du sulfate de manganèse est illustrée sur la figure 1.

Du sulfate ferreux contenant du manganèse à raison de  $Mn/Fe_2O_3 = 0,63$  % en poids a été mélangé à un sel de potassium dans des proportions

$$p = \frac{\text{nombre d'atome-gramme d'élément alcalin}}{\text{moles de } Fe_2O_3}$$

5 de 0 - 0,029 - 0,073 - 0,146 et 0,29. Après déshydratation partielle du mélange, celui-ci a été calciné à des températures comprises entre 740 et 900°C. A l'issue de la calcination, le mélange a été traité à l'eau pour éliminer les composants  
10 solubles. Les teneurs résiduelles en Mn, en fonction de la température de calcination et du taux de K engagé apparaissent sur la figure 1.

On voit qu'avec des taux d'alcalin aussi faibles (0,008 atome-gramme par mole  $Fe_2O_3$ ) que ceux préconisés dans le brevet US 2 416 138 le taux de Mn combiné à l'oxyde de fer augmente presque aussi vite avec la température qu'en l'absence  
15 d'alcalin. On voit par contre qu'avec 0,29 atome-gramme d'alcalin par mole de  $Fe_2O_3$  on peut atteindre des températures de calcination de 900° tout en conservant un taux de Mn inférieur à 0,10 % dans le pigment fini. Il a été trouvé, en outre, que  
20 les pertes en fer, dans ce cas, se limitent à environ 1 %.

Des résultats semblables sont obtenus par ajout d'un composé de sodium.

Tout composé de sodium ou de potassium susceptible de se transformer en sulfate dans les conditions de calcination  
25 utilisées convient. C'est le cas notamment pour les hydroxydes, carbonates, chlorures, nitrates ou sulfates.

L'addition de composés de K ou de Na au sulfate de fer avant calcination permet donc de conduire cette dernière à des températures plus élevées tout en gardant la majeure partie du  
30 manganèse sous forme hydrosoluble. Or la nuance d'un oxyde de fer rouge est conditionnée par la taille de ses particules qui croît avec la température de calcination. Il est donc possible, selon le présent procédé, d'obtenir toutes les nuances de rouge en agissant sur la température de calcination, sans avoir à  
35 craindre la contamination du  $Fe_2O_3$  formé par le Mn présent.

Le taux d'agent stabilisant doit évidemment être adapté à la quantité de Mn présente dans la matière première et à la nuance de rouge que l'on désire obtenir. Avec le sulfate ferreux considéré ci-dessus on voit (figure 1) que le rôle du potassium commence à être significatif à partir de 0,08 atome-gramme d'élément alcalin par mole de  $Fe_2O_3$ . Pour obtenir les nuances les plus violacées, celles qui nécessitent les températures de calcination les plus élevées, on peut être amené à engager 1 mole d'alcalin par mole de  $Fe_2O_3$  si la teneur en Mn est très élevée. Avec les sulfates ferreux disponibles sur le marché on peut, en pratique, obtenir, dans la plupart des cas, la gamme complète des teintes recherchées par les utilisateurs en engageant 0,08 à 0,4 atome-gramme d'élément alcalin par mole de  $Fe_2O_3$ .

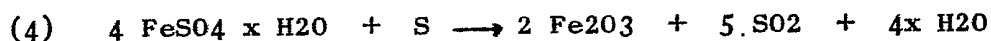
Pour éviter la formation de croûtes et de colmatages dans le four de calcination il est préférable de l'alimenter avec du sulfate de fer sous forme de granulés partiellement déshydratés. On réalise un mélange aussi intime que possible du composé stabilisant avec le sulfate de fer par tout moyen connu. Ainsi, on peut, par exemple, transformer le sel de départ en monohydrate et rajouter à celui-ci le composé de sodium ou de potassium en solution aqueuse. La quantité d'eau apportée correspond avantageusement à l'obtention d'un mélange de formule  $FeSO_4,4H_2O$ . Ce mélange se présente d'abord sous la forme d'une pâte facile à homogénéiser qui durcit ensuite selon un processus comparable à la prise du plâtre. Le solide qui en résulte est alors ramené à un état d'hydratation correspondant à  $FeSO_4,H_2O$ . Les granulés qui alimenteront le four sont obtenus par concassage et tamisage du monohydrate dopé en alcalin.

Le grillage se fait préférentiellement dans un four à chauffage externe grâce auquel il est possible d'éviter la dilution des oxydes de soufre ( $SO_2, SO_3$ ) par les gaz de chauffage ( $CO_2, N_2, O_2$  en excès) et de valoriser ces oxydes par fabrication d'acide sulfurique.

La réalisation de la calcination peut être améliorée si l'on incorpore au sulfate de fer une certaine quantité de réducteur (que nous désignerons de façon symbolique par R) tel que le carbone, le soufre ou un hydrocarbure. Le rôle du réducteur est de déplacer vers la droite l'équilibre (1) par élimination de SO<sub>3</sub> selon une réaction du type



Nous préconisons la mise en oeuvre d'une quantité de réducteur comprise entre 1 et 1,5 fois la stoechiométrie. Le réducteur dont l'emploi est particulièrement avantageux est le soufre. Dans ce cas, la réaction de grillage devient :



Aux entrées parasites d'air du four près, on voit que l'emploi de S permet d'obtenir des gaz particulièrement riches en oxyde de soufre puisque, grâce à l'emploi d'un four à chauffage indirect, la seule dilution est apportée par la vapeur d'eau. Un autre avantage se trouve dans l'obtention d'une atmosphère non oxydante favorable à la bonne tenue du métal réfractaire dont il est avantageux de garnir l'intérieur du four de calcination pour faciliter les échanges thermiques.

La mise en oeuvre de soufre est aussi particulièrement avantageuse du fait que, outre son effet bénéfique par l'apport de calories, les frais de matières premières supplémentaires engagés sont compensés par l'obtention de l'acide sulfurique correspondant.

La température maximum que doit atteindre le mélange dans le four de calcination dépend notamment du taux de manganèse présent, de la quantité d'agent stabilisant incorporée au sulfate ferreux, du temps de séjour dans le four, de la présence additionnelle de réducteur et, dans une large mesure, de la tonalité que l'on souhaite obtenir pour le pigment fini. Cette température est, en général, comprise entre 700 et 960°C. Les températures les plus basses conduisent aux pigments rouge orangé, les températures intermédiaires aux rouges neutres, les températures les plus élevées aux rouges violacés.

La substance obtenue à la sortie du four se présente sous forme de granulés de dimensions voisines de celles du sulfate de fer séché introduit initialement dans le four et contient principalement du  $Fe_2O_3$  accompagné de moins de 5 % de fer resté à l'état soluble.

Le lavage du produit grillé est effectué à l'eau, mais il peut être avantageux, pour obtenir plus facilement des pigments neutres, de compléter celui-ci par un traitement alcalin, suivi d'un dernier lavage à l'eau.

Le produit lavé et essoré est ensuite séché. Cette opération ne comporte aucune contrainte particulière et peut être effectuée par exemple dans un séchoir à bande ou un four tournant.

Le pigment sec est enfin soumis à un broyage, dans les conditions habituellement pratiquées dans l'industrie des pigments minéraux. Une micronisation peut éventuellement compléter le broyage et assurer une excellente dispersibilité du pigment dans les liants et une brillance encore plus élevée des laques pigmentées avec cet oxyde.

L'invention décrite présente donc l'avantage de permettre d'obtenir une gamme complète d'oxydes de fer rouges, pauvres en manganèse, à partir de sulfate ferreux résiduaire contenant du manganèse. Les pigments rouges obtenus présentent de ce fait une très grande pureté de teinte. Leur pouvoir colorant est supérieur à celui des meilleurs pigments de  $Fe_2O_3$  rouges actuellement disponibles sur le marché. Les pigments selon l'invention sont en outre caractérisés par des prises d'huile égales à la moitié des prises d'huile des pigments de même tonalité actuellement commercialisés. Cette dernière caractéristique est particulièrement intéressante : elle offre à l'utilisateur un avantage économique et écologique puisqu'il pourra engager moins de solvant dans les peintures contenant cet oxyde tout en obtenant la même viscosité.

Le procédé selon l'invention permet de valoriser sous forme d'acide sulfurique les oxydes de soufre formés durant la calcination. Il présente enfin l'avantage d'avoir un très bon rendement en fer, d'être simple et de ne faire appel qu'à des matières premières bon marché.

Le procédé selon l'invention et les avantages qui viennent d'être indiqués sont illustrés par les exemples ci-après. Dans ces exemples la plupart des méthodes de contrôles employées sont classiques pour l'homme de l'art. Cependant certaines  
5 d'entre elles ont été spécialement mises au point et seront explicitées ci-après.

Pour les oxydes de fer, la détermination de certaines caractéristiques colorimétriques est plus sensible si, au lieu de pigmenter une résine avec du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pur, on y incorpore un mélange de ce même  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un pigment de  $\text{TiO}_2$  en proportion  
10 donnée. On parle alors de peinture "dégradée" dans laquelle le  $\text{TiO}_2$  joue en somme le rôle de révélateur des caractéristiques colorimétriques de l'oxyde de fer. Le taux de dégradé est défini par le rapport pondéral  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Les essais  
15 comparatifs sur les pigments du commerce ont été réalisés au taux de dégradé de 25 %. L'utilisation d'un 2ème pigment tel le  $\text{TiO}_2$  en plus du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s'impose également si l'on veut déterminer le pouvoir colorant de ce  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le pouvoir colorant peut être défini par la relation :

$$20 \quad \text{PC} = \frac{100 \times 25}{t}$$

où  $t$  est le taux de dégradé qu'il faut mettre en oeuvre avec l'échantillon à examiner pour que la peinture correspondante, contrôlée à l'aide d'un colorimètre, ait la même réflectance au  
25 filtre Y que le pigment de référence auquel on le compare, engagé, lui, dans une peinture à 25 % de dégradé. On voit, par exemple, que si, pour obtenir la même intensité de teinte Y que l'oxyde de référence engagé à 25 % de dégradé, il faut dégrader l'échantillon à 21 %, le pouvoir colorant de cet échantillon par rapport à la référence est de :

$$30 \quad \text{PC} = \frac{100 \times 25}{21} = 119 \%$$

De façon qualitative, on peut résumer en disant qu'un échantillon de rouge est d'autant plus colorant qu'il faut en mélanger moins à une masse donnée de  $\text{TiO}_2$  pour obtenir le même rose de référence.

Une autre caractéristique importante d'un pigment est l'écart de teinte  $\Delta C$  qu'il présente par rapport aux produits existants de bonne qualité. Un nouvel oxyde est considéré comme satisfaisant s'il présente par rapport à l'une des qua-  
5 lités commerciales existantes un écart de teinte ne dépassant pas la limite correspondant à la précision des mesures et la sensibilité de l'oeil (soit  $\Delta C$  environ 1,5) et si, par ailleurs, son pouvoir colorant est supérieur ou égal à celui du pigment connu. Les écarts de teinte  $\Delta C$  pris en considération  
10 dans les exemples ci-après ont été établis de la façon suivante : des échantillons de peinture, à base de résine alkyde, sont préparés au taux de dégradé de 25 % avec chacun des oxydes connus et l'on mesure les coordonnées trichromatiques X, Y, Z correspondantes ; selon la même formulation, on incorpore dans  
15 le liant le pigment obtenu selon l'invention et l'on mesure également les réflectances pour les filtres tristimuli X, Y, Z. On détermine alors l'écart de teinte  $\Delta C$  (en unités Mac Adam - National Bureau of Standards - Projet de norme ASTM D 2244-64T) entre l'échantillon et les différents oxydes connus. Parmi les  
20 pigments connus, celui auquel on peut comparer un oxyde préparé selon l'invention est celui qui s'en rapproche le plus en chromaticité, c'est-à-dire celui qui présente par rapport à lui l'écart de teinte le plus faible. Cette recherche du pigment connu qui est le plus proche d'un échantillon donné fait appel  
25 à des calculs assez longs que nous avons avantageusement traités à l'aide d'un micro-ordinateur. Si  $\Delta C$  est inférieur à 1,5 on considère que la différence entre l'échantillon et la référence est insignifiante, c'est-à-dire que la pureté de teinte de l'échantillon est aussi bonne que celle du pigment correspon-  
30 dant existant sur le marché. Toutes les comparaisons présentées dans les exemples portent sur des pigments préparés selon l'invention avec leur homologue du commerce le plus proche en chromaticité. L'un des éléments particulièrement intéressant de cette comparaison est la valeur de la composante Z donnée  
35 par le colorimètre, car celle-ci est caractéristique de la tonalité du rouge obtenu.

En dégradé à 25 %, les pigments de qualité actuellement disponibles sur le marché couvrent un intervalle allant de  $Z = 14$  (pour les tonalités orangées) à  $Z = 38$  (pour la tonalité la plus violacée).

- 5 Les prises d'huile sont déterminées selon la norme AFNOR T 30-022. Il est rappelé que les chiffres exprimant la prise d'huile représentent la masse d'huile nécessaire pour obtenir une pâte ferme et lisse à partir de 100 g de pigment.

Exemple 1.

- 10 La matière première utilisée est un sulfate ferreux heptahydraté, issu de l'industrie de l'oxyde de titane par voie sulfurique et caractérisé par un rapport  $Mn/Fe_2O_3 = 0,63 \%$ .

Cet heptahydrate a été déshydraté en monohydrate dans une étuve. A la poudre obtenue, a été ajoutée une solution de  
15  $K_2CO_3$  telle que le mélange obtenu ait un taux de 0,146 atome - gramme de K/mole  $Fe_2O_3$ . La quantité d'eau était telle que le mélange obtenu correspond globalement à la formule  $FeSO_4,4H_2O$ . Un tel mélange se présente d'abord sous la forme d'une pâte facile à homogénéiser qui durcit progressivement selon un pro-  
20 cessus comparable à la prise du plâtre. Le solide obtenu à l'issue de cette opération a été soumis à un nouveau séchage pour revenir à un taux d'hydratation correspondant au monohydrate. Ce dernier a été transformé en particules de 2-4 mm de diamètre par concassage et tamisage.

- 25 La calcination a été effectuée sur 150 g de granulés ainsi obtenus, disposés dans une nacelle en matériau réfractaire tournant dans un four électrique. La température de ce dernier était programmée de manière à ce que le contenu de la nacelle soit chauffé pendant une heure à  $790^\circ C$ .

- 30 Après refroidissement, le mélange calciné a été mis en suspension dans 700 ml d'eau. Après agitation de la suspension, celle-ci a été filtrée sur un filtre Büchner et lavée à nouveau par 700 ml d'eau. Le gâteau issu de ce lavage a été remis en suspension dans 300 ml d'eau et neutralisé, sous agitation,  
35 à pH 9, par une solution aqueuse à 10 % NaOH.

Après essorage des eaux-mères de cette neutralisation, un dernier lavage par 700 ml d'eau a été pratiqué sur le Büchner.

5 Finalement le solide lavé a été séché à l'étuve et broyé dans un broyeur de laboratoire.

Les principales caractéristiques du pigment ainsi obtenu sont présentées dans la colonne e du tableau 1, comparative-ment à un pigment commercial (colonne h) de tonalité voisine, disponible sur le marché.

10 On voit (ligne H) que la teneur en Mn a été abaissée de 0,63 % dans la matière première à 0,05 % dans le produit fini. Celui-ci a un pouvoir colorant (ligne F) de PC = 119 % comparative-ment à son homologue du commerce auquel a été attribué arbitrairement un PC de 100 %. L'écart chromatique  $\Delta C = 0,8$   
15 (ligne E) par rapport à ce même homologue est faible.

La perte en fer (ligne I), durant l'opération de lavage, n'est que de 1,1 %.

On relève tout particulièrement une prise d'huile de 14 à comparer à celle de 28 pour le pigment commercial.

20 Exemples 2 à 6.

Des préparations similaires ont été faites à partir de la même matière première que dans l'exemple 1. Seuls la température de calcination et, dans certains cas, le taux d'agent stabilisant ont été modifiés. Ces modifications sont mentionnées  
25 aux lignes A et B du tableau 1.

En comparant les caractéristiques des échantillons ainsi obtenus à celles de leur homologue en teinte existant sur le marché, on peut généraliser les observations faites à propos de l'exemple 1 et tirer les conclusions suivantes :

30 - une gamme complète de pigments rouges de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pu être synthétisée à partir de sulfate ferreux résiduaire contenant 0,63 % Mn/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette gamme englobe les tonalités rouges orangées (Z = 14 - 16 en peinture dégradée à 25 %), rouges (Z  $\simeq$  16 - 22), rouges violacées (Z  $\simeq$  22 - 36). La tonalité des  
35 pigments recherchée sur le marché peut être reproduite fidèlement.

- On peut, si nécessaire, dépasser la température de 900°C à la calcination sans que le taux de Mn/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne dépasse 0,10 % dans le pigment fini.

5 - Le pouvoir colorant des échantillons obtenus par le procédé de l'invention est au moins équivalent à celui des pigments du marché.

- Leur prise d'huile est nettement améliorée.

- Les pertes en fer durant le lavage sont inférieures à 2 %.

TABLEAU 1

Caractéristiques	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5
A : Taux de K20 engagé	0,146	0,146	0,146	0,292	0,292
B : Température de calcination °C	790	800	810	850	940
C : Taux de dégradé %	21	25	21,5	25	22
D : Coordonnée trichromatique Z	14,0	13,5	15,4	15,9	17,7
E : Ecart chromatique ΔC	0,8	0,9	0,6	1,2	0,8
F : Pouvoir colorant PC %	119	100	109	100	116
G : Prise d'huile	14	28	10	24,6	10
H : % Mn/Fe203 dans le produit fini en poids	0,05	0,07	0,10	0,09	0,10
I : % de fer perdu au lavage	1,1	1,0	0,8	1,5	1,0

e : Echantillon préparé selon le procédé de l'invention.

h : Pigment commercial actuellement disponible sur le marché et dont la teinte se rapproche le plus de l'échantillon e préparé dans l'exemple : pigment homologue du marché.

A : Taux de potassium (exprimé en atome-gramme de K/mole Fe203) mélangé au sulfate de fer avant calcination.

C : Taux de dégradé t (en %) à mettre en oeuvre avec l'échantillon (e) pour obtenir le même Y que pour le pigment homologue du commerce à 25 % de dégradé (h).

D : Coordonnée trichromatique Z : à t % de dégradé dans le cas de l'échantillon e et à 25 % de dégradé dans le cas de son homologue h du commerce.

E : Ecart chromatique ΔC entre l'échantillon selon l'exemple (e) et son homologue du commerce (h).

F : Pouvoir colorant en % de l'échantillon (e) par rapport à son homologue du commerce (h) : PC = 2500/t.

G : Prise d'huile (g d'huile pour 100 g de pigment).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de pigments rouges d'oxyde de fer permettant d'utiliser, comme matière première, du sulfate ferreux heptahydraté résiduaire contenant du manganèse, ce procédé comportant une calcination entre 700 et 960°C suivie d'un lavage à l'eau, d'un séchage et d'un broyage et étant caractérisé par l'incorporation au sulfate ferreux, avant calcination, d'un composé de sodium ou de potassium à raison de 0,08 à 1, préférentiellement 0,08 à 0,4 atome - gramme d'élément alcalin par mole de  $Fe_2O_3$ .
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le sulfate ferreux heptahydraté est déshydraté partiellement et granulé avant calcination, le composé de sodium ou de potassium étant incorporé au sulfate ferreux avant ou pendant cette déshydratation.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé par l'incorporation d'un réducteur tel que le soufre au sulfate ferreux, avant calcination.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3 caractérisé en ce que l'opération de lavage comporte un traitement par une solution alcaline intercalé entre deux traitements à l'eau.

FIGURE 1