

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION

rl



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 881.619

Classif. Internat. : C09C/C01B

Mis en lecture le :

08-08-1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 8 février 1978 à 14 h. 40

au Service de la Propriété industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : PFIZER INC.,

235 East 42nd Street, New York, N.Y. (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Pigment de magnétite rhomboédrique synthétique et son procédé d'obtention,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 9 février 1979, n° 010.647 et le 14 septembre 1979, n° 075.627 au nom de E. Mayer dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 8 août 1978

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

T. 40-0

2

081619

P.C. (MP) 6111/A
B. 73 446 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

PFIZER INC.,

ayant pour objet: Pigment de magnétite rhomboédrique synthétique
et son procédé d'obtention

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis
d'Amérique le 9 février 1979 sous le n° 010.647 et d'une
seconde demande déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 14
septembre 1979 sous le n° 075.628, toutes deux au nom de
Ernest MAYER

La présente invention concerne une magnétite convenant comme pigment. En particulier l'invention concerne de la magnétite rhomboédrique synthétique convenant comme pigment noir et susceptible aussi d'être calcinée en présence d'oxygène pour donner un pigment rouge d'oxyde ferrique alpha. On prépare cette magnétite à partir de liqueur de décapage épuisée par addition de carbonate, de préférence sous la forme de pierre à chaux ou de cendre de soude.

On connaît de nombreux brevets concernant les procédés d'obtention d'oxyde de fer à partir de liqueur de décapage. C'est ainsi qu'on peut citer les brevets des Etats-Unis d'Amérique suivants : N° 1 269 442, N° 1 824 936, N° 3 261 665, N° 3 434 797, N° 3 617 560, N° 3 617 562, N° 3 927 173, N° 4 090 888, N° 4 107 267 et le brevet britannique N° 1 218 601. Tous ces brevets sont relatifs au traitement de liqueur de décapage épuisée présentant une certaine alcalinité pour donner de l'oxyde de fer. Dans la plupart des cas, l'oxyde de fer obtenu est un oxyde noir que l'on peut utiliser comme pigment et, dans certains cas, cet oxyde de fer est ensuite calciné pour donner un pigment brun ou rouge.

Or, la présente invention permet, pour la première fois, d'obtenir, à partir de liqueur de décapage épuisée et de carbonate, une magnétite rhomboédrique synthétique présentant des caractéristiques supérieures quant à son pouvoir tinctorial et quant à sa granulométrie tout à fait particulière comme le montrent les valeurs de surfaces spécifiques élevées constatées. En outre, cette nouvelle magnétite peut être calcinée en présence d'oxygène pour donner un pigment rouge ayant des caractéristiques de coloration acceptables et de très faible prix.

La présente invention couvre un procédé d'obtention d'une magnétite rhomboédrique synthétique comprenant les stades suivants :

A. Mise en contact d'une solution de chlorure ferreux ayant une concentration en ions Fe^{++} d'environ 0,9 à 2,4 moles par litre avec une quantité stoechio-

métrique d'ions carbonate ;

B. Chauffage du mélange à une température d'environ 70 à 90°C ;

C. Aération du mélange pour oxyder le fer en magnétite présentant un rapport $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$ d'environ 0,25 à 0,38 ; et

D. Récupération de la magnétite ainsi produite, procédé perfectionné en ce sens que l'on fournit du carbonate sous la forme de particules finement divisées présentant une granulométrie moyenne inférieure à 3,5 micromètres.

Un mode de réalisation préféré consiste à calciner la magnétite à une température comprise entre 650° et 925°C en présence d'oxygène pour obtenir un oxyde ferrique alpha, et à utiliser une solution de chlorure ferreux comprenant une liqueur de décapage épuisée provenant de la fabrication de l'acier, et du carbonate de calcium comme carbonate.

L'invention couvre également la magnétite rhomboédrique synthétique obtenue par ce procédé.

Elle couvre aussi une magnétite rhomboédrique synthétique ayant une surface spécifique BET supérieure à environ 13 m²/g et une granulométrie moyenne inférieure à environ 0,08 micromètre telle que déterminée suivant le grand axe de ses particules. Cette matière a une granulométrie comprise entre environ 0,04 et 0,08 micromètre.

La nouvelle magnétite rhomboédrique synthétique de l'invention est spéciale en ce sens que, comparée à une magnétite de la technique antérieure et à une magnétite que l'on peut trouver actuellement sur le marché, elle présente (1) un fort pouvoir tinctorial relatif, (2) une faible valeur Y du pouvoir tinctorial, (3) une surface spécifique élevée et (4) une faible granulométrie.

Une valeur Y particulière du pouvoir tinctorial de la magnétite de l'invention ressort du tableau I ci-après, valeur qui est de 15,78. Les valeurs Y des magnétites concurrentes disponibles sur le marché vont de 17,73 à 25,05 comme le montre ce tableau I. Cette déter-

mination est faite en utilisant l'équation de couleur FMC-II et un spectrophotomètre Diano-Hardy. On prépare les échantillons en mélangeant 0,5 g de pigment et 1,5 g de dioxyde de titane dans une huile de dispersion dans un broyeur de couleurs Hoover. On ajoute ensuite 10 g d'une laque de nitrocellulose (Fuller-O'Brien N° 813-C-1011) et on mélange bien. On réalise une couche humide de 152 micromètres sur des cartes blanches du type "Morest White Cards" et on laisse sécher. Comme cela est bien connu dans la technique, une plus faible valeur pour Y est recherchée du fait qu'elle correspond à une teinte plus foncée laquelle, dans ce cas, indique un plus grand pouvoir tinctorial en noir.

La valeur du pouvoir tinctorial relatif résulte de la comparaison entre la nouvelle magnétite de l'invention et une très bonne magnétite que l'on trouve sur le marché et qui est vendue par la Société PFIZER sous le nom de BK-5000 qui a été prise comme référence en lui attribuant une valeur arbitraire du pouvoir tinctorial relatif de 100. La détermination est faite en utilisant le programme dit "APPLIED COLOR SYSTEM Q-check" et un spectrophotomètre DIANO-HARDY. On prépare les échantillons de la façon décrite ci-dessus pour la détermination de la valeur Y. Le tableau I montre qu'une préparation typique de la magnétite de l'invention a un pouvoir tinctorial relatif de 109,7 alors que les produits concurrents que l'on trouve sur le marché présentent des valeurs comprises entre 54,7 et 100,0.

TABLEAU I

	<u>Valeur de Y</u>	<u>Pouvoir tinctorial relatif</u>
Préparation typique de la magnétite de l'invention	15,78	109,7
Magnétite de Pfizer BK-5000	17,73	100,0
35 Magnétite de Reichard-Coulston Ref. 724	18,93	84,9
Magnétite de Pfizer BK-5099	19,89	78,7
Magnétite de Bayer Ref. 306	23,49	60,9
40 Magnétite de Toda Kogyo KM-340	25,05	54,7

La granulométrie moyenne de la magnétite selon l'invention est nettement plus petite que celle des magnétites connues, à savoir que la magnétite selon l'invention présente une granulométrie dont la valeur est la moitié de celle des magnétites synthétiques que l'on trouve sur le marché ; il faut alors de ce fait s'attendre à ce que les magnétites de l'invention concurrencent sérieusement celles dont on dispose actuellement. Le tableau II montre que la magnétite de l'invention présente une longueur plus petite qu'environ 0,08 micromètre, la détermination de la dimension étant faite suivant le grand axe des particules en utilisant la technique dite de "Quantimet Image" (avec un analyseur d'image ("Cambridge Imanco Quantimet 720, System 20" à l'aide de la technique de "Chords" sur des micrographies par transmission d'électrons avec un grossissement de 35 000) et que les magnétites comparables du commerce présentent généralement des longueurs comprises entre 0,155 et 0,197 micromètre. D'autres magnétites concurrentes du commerce ont des longueurs de 0,13 à 0,30 micromètre.

L'uniformité dimensionnelle de la magnétite selon l'invention est supérieure à celle des produits du commerce comme le montrent les déterminations de la répartition granulométrique effectuées au "Quantimet".

Du fait de ces petites dimensions et de cette répartition étroite de la granulométrie (grande uniformité des dimensions particulières), la magnétite de l'invention présente une surface spécifique exceptionnellement élevée (telle que déterminée par la méthode BET) comme le montre le tableau II ci-après. La méthode BET est une méthode normalisée et sa description en est donnée dans "Adsorption, Surface Area, and Porosity" de S.J. Gregg et K.S.W. Sing, Academic Press, 1967, chapitre 2. Le tableau II montre qu'une préparation typique de la magnétite de l'invention a une surface spécifique BET de $18,3 \text{ m}^2/\text{g}$ alors que les produits concurrents présentent des surfaces spécifiques de $8,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

TABLEAU II

	Granulométrie (micromètres)	Surface spéci- fique BET (m ² /g)
5 Préparation typique de la ma- gnétite de l'invention	0,077	18,3
Magnétite Pfizer BK-5000	0,197	8,6
Magnétite Pfizer BK-5599	0,155	8,6

Il est connu dans la technique que plus la granulométrie est petite, plus la surface spécifique est grande. On a constaté des surfaces spécifiques BET atteignant 32,5 m²/g pour des granulométries aussi petites que 0,048 micromètre.

La forme des particules de magnétite de l'invention a été déterminée par microscope par transmission d'électrons. En utilisant cette technique il a été établi que les particules sont rhomboédriques et présentent des angles de 60°.

La nouvelle magnétite selon l'invention peut être préparée à partir d'une liqueur de décapage épuisée aussi bien du type acide chlorhydrique (chlorure ferreux) que du type acide sulfurique (sulfate ferreux). Une liqueur de décapage typique présente en général une concentration en Fe⁺⁺ de 0,9 à 2,4 moles par litre. On peut utiliser cette liqueur telle qu'elle provient d'un lami-
noir d'aciérie ou bien elle peut être préalablement neutralisée ou concentrée par chauffage en présence de mitraille de fer ou par addition d'une base. Parfois, il peut être avantageux de diluer la liqueur pour obtenir la concentra-
tion désirée. Lorsqu'on utilise une liqueur neutralisée, une quantité stoechiométrique de base suffit. En fait, on préfère ne pas dépasser cette quantité puisqu'un excès de carbonate conduit à une contamination par ce dernier de l'oxyde noir. Lorsqu'on utilise une liqueur de déca-
page qui n'a pas été préalablement neutralisée, on doit utiliser une quantité supplémentaire de base suffisante pour neutraliser l'acide libre.

La base utilisée peut être choisie parmi les carbonates de calcium, de baryum, de sodium ou de strontium. Ces carbonates peuvent être des produits naturels ou bien ce peut être des produits manufacturés (précipités) pour autant que leurs particules présentent une longueur inférieure à environ 3,5 micromètres. Les bases préférées sont la pierre à chaux ayant une granulométrie allant jusqu'à environ 3,5 micromètres et la cendre de soude. En général le procédé peut être résumé de la façon suivante :

- a) on ajoute une quantité stoechiométrique de carbonate à une solution aqueuse d'un sel de fer (liqueur de décapage) tout en agitant ;
- b) après chauffage du mélange à environ 80°C, on commence l'aération ;
- c) on poursuit l'agitation, l'aération et le chauffage jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Ce stade peut être déterminé soit par titration du pourcentage de Fe^{++} par rapport à la quantité totale de $Fe^{++} + Fe^{+++}$ dans la suspension de magnétite (pourcentage nominal, 33 %) soit par analyse électrochimique, c'est-à-dire, en mesurant le potentiel d'oxydo-réduction en utilisant un électromètre avec, en combinaison, une électrode de platine ;
- d) on récupère la magnétite résultante (par exemple par filtration), on la lave et la sèche éventuellement, après quoi on peut utiliser le produit comme pigment noir ou bien on peut le calciner, en général à des températures supérieures à environ 650°C et inférieures à environ 925°C en présence d'air pour obtenir un pigment rouge ;

e) on peut ensuite traiter le pigment rouge par broyage, si on le désire.

Un des avantages de l'invention réside dans le fait que l'acide chlorhydrique coûteux utilisé pour le décapage de l'acier peut être régénéré et renvoyé à l'unité de décapage. Si on le désire, le filtrat restant après la séparation du pigment noir est acidifié au moyen

de H_2SCl_4 pour régénérer HCl . La réaction en cause est :



Le résidu, à savoir le gypse, peut être utilisé, si on le désire, dans l'industrie du bâtiment ou comme matériau de remblayage.

Dans le cas des procédés qui utilisent H_2SO_4 pour le décapage de l'acier, on ne peut pas utiliser CaCO_3 et BaCO_3 comme bases du fait que le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) insoluble ou que BaSO_4 précipitent avec la magnétite et contaminent le pigment noir. Dans ce cas, Na_2CO_3 convient.

Au cas où on utilise la liqueur de décapage à l'acide sulfurique (H_2SO_4) et que Na_2CO_3 est la base, le sel soluble Na_2SO_4 restant après la réaction entre FeSO_4 et Na_2CO_3 est ordinairement envoyé à l'égout pour des raisons économiques et de ce fait la régénération de l'acide n'est en général pas pratiquée dans le cas $\text{FeSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Un mode de réalisation préféré de l'invention est le suivant : à une solution aqueuse neutralisée de chlorure ferreux contenant d'environ 111 à 381 g de FeCl_2 par litre, on ajoute une quantité stoechiométrique de carbonate de calcium de fine granulométrie tout en agitant modérément le mélange. La granulométrie moyenne préférée du carbonate de calcium est comprise entre environ 0,6 et 3,5 micromètres. La température du chlorure ferreux doit être maintenue au-dessous de 65°C et elle peut être la température ambiante au moment de l'addition de la base. Après avoir ajouté le carbonate de calcium, on chauffe rapidement le mélange jusqu'à 80°C et, à ce moment là, on y introduit de l'air. On augmente de préférence la vitesse d'agitation et on poursuit l'aération jusqu'à ce que la réaction soit terminée. On sépare ensuite les matières solides (par exemple par filtration), on lave et on sèche. On peut alors broyer le noir séché pour obtenir un produit fini.

Dans le mode de réalisation spécialement préféré de l'invention, la concentration en Fe^{++} dans la liqueur de décapage varie entre 1,4 et 2,4 moles par litre et, bien entendu, on utilise une quantité stoechiométrique de carbonate de calcium. La granulométrie des particules de carbonate de calcium est comprise entre 0,68 et 2,5 micromètres. La précipitation est effectuée entre 20 et 65°C et l'oxydation entre 75 et 85°C. Des considérations d'ordre économique dictent ordinairement une durée d'oxydation plus courte. La durée de l'opération d'oxydation est déterminée par le débit d'air, la vitesse d'agitation et la température.

Pour des débits d'air préférés d'environ 14 à 42 litres/minute et pour une vitesse d'agitation préférée de 300 à 600 tours/minute en utilisant une turbine à ailettes inclinées, la réaction est ordinairement terminée au bout d'environ 230 à 815 minutes.

Si on désire convertir la magnétite en pigment rouge, on la charge dans un four sous forme d'un gâteau de filtre humide ou sous forme d'une poudre sèche et on la calcine en présence d'oxygène. Après calcination, on broie de préférence l'oxyde de fer rouge jusqu'à l'obtention de la finesse désirée, une granulométrie de 0,1 à 1,0 micromètre (telle que déterminée à l'appareil "Micromeritics 5000 D") étant courante.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et nullement limitatif de l'invention :

Exemple 1

On introduit 45 litres d'une solution de chlorure ferreux contenant 300 g/litre de FeCl_2 dans un réacteur de 75,7 litres équipé d'un agitateur. On chauffe la solution à 65°C tout en agitant. Lorsqu'on a atteint la température de 65°C, on ajoute, en l'espace de 10 minutes, une quantité stoechiométrique, à savoir 10,662 kg d'un carbonate de calcium précipité de granulométrie de 1,8 micromètre. On aère le mélange avec un débit d'air de 28 litres/minute et on agite à 600 tours/minute. On chauffe le mélange à 83°C et on agite et aère tout en

maintenant la température entre 78°C et 83°C jusqu'à ce que la réaction soit terminée. La durée totale de la réaction après que l'addition de la base a été terminée, est de 360 minutes. On filtre la suspension, on lave et on sèche à 70°C. Le produit résultant présente une surface spécifique BET de 25,7 m²/g, un pouvoir tinctorial relatif de 105,9 et une moyenne (harmonique) de dimension particulière de 0,052 micromètre.

On place 10 g de la magnétite séchée sur un plateau en acier inoxydable que l'on dispose dans un four à moufle de laboratoire "Thermolyne modèle 2000" dont on a fixé préalablement la température à 816°C. On chauffe l'échantillon pendant 30 minutes après quoi on le retire du four et on défait les agglomérés. On prépare des couches normalisées comme précédemment décrit pour la magnétite et on trouve que l'échantillon présente une nuance intermédiaire rouge claire et brillante.

Exemple 2

On introduit 41,8 litres d'une solution de chlorure ferreux contenant 171,8 g/litre de FeCl₂ dans un réacteur de 75,7 litres équipé d'un agitateur. Tout en agitant à 300 tours/minute, on chauffe la solution à 65°C. On ajoute ensuite une suspension de 19,5 litres contenant 5,672 kg de pierre à chaux naturelle broyée de granulométrie moyenne de 1,8 micromètre. On chauffe le mélange à 80°C et on le maintient entre 78 et 81°C tout en agitant à 300 tours/minute et en aérant avec un débit d'air de 14 litres/minute jusqu'à ce que la réaction soit terminée. La durée totale de la réaction après la fin de l'addition de la base est de 444 minutes. On recueille les matières solides par filtration puis on lave et sèche à 70°C. Le produit résultant présente une surface spécifique BET de 22,0 m²/g, un pouvoir tinctorial relatif de 116,1 et une moyenne (harmonique) de dimension particulière de 0,066 micromètre.

On calcine un échantillon de 10 g de la magnétite comme décrit à l'exemple 1. Dans ce cas, l'oxyde présente une teinte claire rouge chrome haut en couleur.

Exemple 3

On introduit 45 litres d'une solution de sulfate ferreux contenant 257,9 g/litre de FeSO_4 dans un réacteur de 75,7 litres équipé d'un agitateur. On chauffe la solution à 65°C tout en agitant à 300 tours/minute puis, en l'espace de 22 minutes, on ajoute 8,106 kg de carbonate de sodium technique du commerce (Na_2CO_3). On chauffe le mélange à 80°C et on y introduit de l'air à un débit de 14 litres/minute. On agite le mélange et on l'aère tout en maintenant la température entre 77°C et 82°C jusqu'à ce que la réaction soit terminée. La durée totale de la réaction, une fois l'addition de la base terminée, est de 815 minutes. On sépare les matières solides par filtration, on les lave et les sèche à 70°C. Le produit résultant présente une surface spécifique BET de 15,8 m^2/g , un pouvoir tinctorial relatif de 109,6 et une moyenne (harmonique) de dimension particulaire de 0,078 micromètre.

Exemple 4

On introduit 45 litres d'une solution (non neutralisée) de chlorure ferreux (pH 0,5) contenant 250 g/litre de FeCl_2 dans un réacteur 75,7 litres équipé d'un agitateur. Pour neutraliser l'acide chlorhydrique libre, on ajoute, tout en agitant à 65°C, 1,172 kg de pierre à chaux naturelle broyée ayant une granulométrie moyenne de 2,5 micromètres. On chauffe le mélange à 80°C et on y admet de l'air à raison de 42 litres/minute. Puis, en l'espace de 5 minutes, on ajoute une quantité supplémentaire de 8,878 kg du calcaire ci-dessus. L'addition terminée, on agite le mélange et on l'aère tout en maintenant la température entre 79° et 81°C jusqu'à ce que la réaction soit terminée (741 minutes). On sépare les matières solides par filtration, on les lave et les sèche à 70°C.

La magnétite résultante présente une surface spécifique BET de 20,6, un pouvoir tinctorial relatif de 110,1 et une moyenne (harmonique) de dimension particulaire de 0,065 micromètre.

On calcine un échantillon de 10 g de cette magnétite comme décrit à l'exemple 1. Dans ce cas, on obtient un pigment ayant une teinte rouge intermédiaire.

Exemple 5

5 On prépare une magnétite par précipitation comme décrit à l'exemple 1. La solution du sel de fer utilisée est une solution de chlorure ferreux et la base est un carbonate de calcium précipité ayant une dimension particulaire moyenne de 2,2 micromètres. On répète sept fois
10 le procédé, on réunit les suspensions résultantes, après quoi on sépare les solides par filtration, on les lave et on les sèche. Les conditions opératoires figurent au tableau ci-dessous.

15	Concentration en FeCl_2 (g/l)	Température de précipitation ($^{\circ}\text{C}$)	Température d'oxydation ($^{\circ}\text{C}$)	Durée d'oxydation (min)	Agitation (tr/min)	Débit d'air (l/min)
	280,3	ambiante	80	345	600	28
	280,3	"	"	300	"	"
20	234,6	"	"	232	"	"
	234,6	"	"	249	"	"
	243,8	"	"	244	"	"
	243,8	"	"	269	"	"
	244,8	"	"	619	"	"

25 Le produit composite a un pouvoir tinctorial relatif de 109,6, une surface spécifique de 18,3 m^2/g et une moyenne (harmonique) de dimension particulaire de 0,071 micromètre.

Exemple 6

30 On introduit 45 litres d'une solution de chlorure ferreux contenant 229 g/litre de FeCl_2 dans un réacteur de 75,7 litres équipé d'un agitateur. Tout en l'agitant à 300 tr/min, on chauffe la solution à 65°C . En l'espace de 4 minutes, on ajoute 10,639 kg de carbonate de
35 calcium précipité ayant une granulométrie moyenne de 0,68 micromètre. On chauffe le mélange à 80°C et on admet de l'air dans le mélange. On maintient ce dernier à 80°C sous agitation et aération jusqu'à ce que la réaction soit terminée. La

vitesse d'agitation est de 600 tr/min et le débit d'air de 28 litres/minute. La durée totale de la réaction est de 264 minutes. On sépare les matières solides par filtration, on les lave et les sèche à 70°C. La magnétite résultante présente une surface spécifique BET de 31,5 m²/g, un pouvoir tinctorial relatif de 134,6 et une moyenne (harmonique) de dimension particulaire de 0,048 micromètre.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une magnétite rhomboédrique synthétique comprenant les stades suivants :
 - A. mise en contact d'une solution de chlorure ferreux ayant une concentration en Fe^{++} comprise entre environ 0,9 et 2,4 moles/litre avec une quantité stoechiométrique d'ions carbonate ;
 - B. chauffage du mélange à une température comprise entre 70 et 90°C ;
 - C. aération du mélange pour oxyder le fer en magnétite présentant un rapport $Fe^{++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$ d'environ 0,25 à 0,38 ; et
 - D. récupération de la magnétite ainsi obtenue, procédé caractérisé par le fait que le carbonate est fourni sous la forme de particules finement divisées de granulométrie moyenne inférieure à 3,5 micromètres.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la magnétite est calcinée à une température comprise entre 650 et 925°C en présence d'oxygène pour donner de l'oxyde ferrique alpha.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution de chlorure ferreux consiste en une liqueur de décapage épuisée provenant d'une aciérie.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le carbonate est du carbonate de calcium.
5. Magnétite rhomboédrique synthétique obtenue par le procédé selon la revendication 1.
6. Magnétite rhomboédrique synthétique, caractérisée par le fait qu'elle présente une surface spécifique BET supérieure à environ 13 m²/g et une dimension particulaire moyenne inférieure à environ 0,08 micromètre mesurée suivant son grand axe.

BRUXELLES, le - 8 FEV. 1980

P. par

P. J. J. Inc.

P. par BUREAU VANDER HAEGHEN

[Signature]