

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: 83401617.2

⑸ Int. Cl.³: **B 03 D 1/02**

⑱ Date de dépôt: 05.08.83

⑳ Priorité: 25.08.82 US 411250

④③ Date de publication de la demande:
04.04.84 Bulletin 84/14

⑧④ Etats contractants désignés:
DE FR GB

⑦① Demandeur: **FREEPOR T KAOLIN COMPANY**
200 Park Avenue
New York, NY 10017(US)

⑦② Inventeur: **Young, Raymond H.**
1866 Wood Valley Road
Macon Georgia 31211(US)

⑦④ Mandataire: **Bonnetat, Christian et al,**
Cabinet PROPI Conseils 23 rue de Léningrad
F-75008 Paris(FR)

⑤④ Procédé de traitement d'une argile pour en éliminer les impuretés à base de titane.

⑤⑦ Procédé de traitement d'une argile pour en éliminer les impuretés minérales à base de titane, ce procédé comprenant les phases consistant à : (a) mélanger ladite argile, sous la forme d'une suspension aqueuse ayant une teneur en solides d'argile d'au moins 25 % en poids, avec un collecteur des impuretés minérales à base de titane, un agent réducteur et un activateur comprenant un sel ferreux hydrosoluble ; (b) conditionner le mélange résultant de suspension aqueuse d'argile, de collecteur, d'agent réducteur et d'activateur, à une teneur en solides d'au moins 25 % en poids, pendant un temps suffisant pour y dissiper au moins 25 chevaux-vapeur-heures d'énergie par tonne de solides ; (c) soumettre le mélange conditionné à un traitement de flottation par moussage et éliminer les impuretés à base de titane avec la mousse ; et (d) récupérer de l'argile ayant une teneur réduite en impuretés minérales à base de titane.

Procédé de traitement d'une argile pour en éliminer les
impuretés à base de titane.

La présente invention se rapporte à des procédés pour traiter des argiles telles que le kaolin, en vue de donner de la brillance à l'argile et de la rendre plus avantageuse pour l'utilisation dans les industries telles que l'industrie du papier et l'industrie des enduits et elle concerne plus particulièrement des procédés pour traiter l'argile dans lesquels on conditionne une suspension d'argile avec des activateurs et des produits chimiques de conditionnement et on la soumet ensuite à une flottation dans un processus de flottation à l'air.

Dans le brevet U.S. 3 979 282, il est reconnu que le fer ferreux est capable d'agir comme activateur lorsqu'il est ajouté sous la forme d'un sel hydrosoluble dans une opération de conditionnement et de flottation de l'argile. Toutefois, on ne trouve dans ce brevet ni dans aucun autre document de la technique antérieure de description ou de suggestion de mesures pour empêcher l'oxydation du sel ferreux, ajouté avant ou pendant l'opération de conditionnement, qui ainsi passe à l'état ferrique. Plus particulièrement, le brevet ne décrit ni ne suggère l'utilisation d'un agent réducteur avant ou pendant le conditionnement pour faire en sorte que le sel ferreux reste à l'état ferreux.

L'importance qu'il y a à maintenir le sel ferreux à l'état ferreux n'avait pas été reconnue antérieurement dans la technique antérieure. Par exemple, les brevets U.S. 3 655 038 et 3 923 647 introduisent en réalité du peroxyde d'hydrogène juste avant le conditionnement ou la flottation. Cette procédure se traduit évidemment par la transformation des composés ferreux contenus initialement dans l'argile en des composés ferriques.

Le brevet U.S. 3 072 255 décrit la sulfuration d'une argile dispersée à l'aide de H_2S ou de Na_2S , suivie par un conditionnement ou une flottation de la barbotine d'argile. La procédure de ce brevet pourrait avoir pour résultat la formation d'un sulfure ferreux qui est hydrosolu-

ble et qui se décompose dans l'eau chaude et n'est généralement pas considéré comme un activateur pouvant être utilisé pour conditionner l'argile avant la flottation. Après la sulfuration, le brevet propose une neutralisation et un conditionnement par l'acide oléique, suivi d'une addition d'une matière alcaline et d'une matière particulière telle que le graphite, un sulfure, du charbon ou équivalent, suivie d'un conditionnement additionnel. Il n'est pas prévu dans le brevet de moyens pour maintenir le fer à l'état ferreux pendant le conditionnement de la barbotine. En outre, le procédé de ce brevet exige d'ajouter une matière particulière pour favoriser la flottation, c'est-à-dire pour favoriser l'amélioration des qualités de brillance de l'argile. L'inaptitude de ce brevet à réaliser une brillance adéquate est admise dans le brevet U.S. 3 353 668 qui se rapporte au procédé de préparation d'une "argile" qui a été partiellement rendue "brillante" et range l'argile traitée par le procédé du brevet U.S. 3 072 255 dans la même catégorie que l'argile brute (colonne 2, lignes 69 - colonne 3, ligne 1).

Le brevet U.S. 4 186 027, bien qu'il ne se rapporte pas à un processus de flottation, décrit la réduction du fer contenu dans l'argile à sa forme ferreuse en utilisant de l'hyposulfite de sodium, suivie d'une filtration pour séparer le fer de l'argile.

On utilise depuis de nombreuses années l'ion calcium comme activateur pour conditionner les suspensions d'argiles pour l'élimination par flottation des impuretés du kaolin. Toutefois, on a constaté que certaines argiles ne répondent pas à l'activation par l'ion calcium. En vue d'améliorer la réponse des argiles qui sont défail- lantes, on a essayé une série de sels chimiques contenant des ions autres que l'ion calcium en tant qu'activateurs dans le procédé selon l'invention. Bien que certains ions de métaux lourds améliorent la réponse de certaines argiles, ils sont inacceptables en raison de leur nature toxique.

L'ion métallique le plus efficace qui ne possède pas de nature toxique est l'ion ferreux qui a déjà été suggéré en tant qu'activateur (brevet U.S. 3 979 282). Toutefois, l'utilisation de l'ion ferreux est compliquée en raison de la facilité avec laquelle il s'oxyde pendant la phase de conditionnement. De cette façon, il est quelquefois nécessaire d'en utiliser des quantités excessives qui, dans de nombreux cas, provoquent la floculation de la suspension, ce qui se traduit par un moins bon conditionnement de la suspension d'argile.

Après de nombreuses tentatives effectuées pour réduire l'oxydation de l'ion ferreux, on a constaté qu'une substance réductrice telle que l'hyposulfite de sodium, ajoutée à la suspension avec le sel ferreux, maintient l'ion fer dans un état réduit pendant la phase de conditionnement du procédé selon l'invention. Plus tard, on a découvert que, s'il y a initialement dans l'argile suffisamment d'ions de fer réductible, il suffit du seul agent réducteur pour l'activation et qu'aucun activateur additionnel n'est nécessaire.

L'utilisation d'un activateur ion ferreux dans des conditions réductrices améliore également considérablement la réponse des argiles qui, ordinairement, ne peuvent pas être activées par l'ion calcium. En outre, l'utilisation du système ion ferreux/agent réducteur améliore également la réponse des argiles qui, ordinairement, sont activées par l'ion calcium.

Un procédé d'amélioration de la brillance applicable à l'argile consiste à réduire l'ion ferrique habituellement présent en quantité variable en un ion ferreux, en ajoutant un composé réducteur chimique. Actuellement, les sociétés de production de kaolin utilisent l'hyposulfite de sodium pour effectuer cette réduction de l'ion ferrique. L'ion ferreux formé par la réduction est soluble dans la phase aqueuse de la suspension et peut être éliminé par filtration ; la teneur en fer de l'argile est ainsi abais-

sée sans flottation. Normalement, on ajoute une quantité de l'agent réducteur qui suffit pour maintenir le composant ferreux qui reste dans l'argile sous une forme réduite jusqu'à la phase de filtration et au-delà de cette phase.

Le fer présent dans un échantillon d'argile ne peut pas être réduit en totalité à sa forme ferreuse. Pour cette raison, une argile particulière peut avoir une forte teneur en fer, dont une grande partie peut ne pas être facilement réductible à la forme ferreuse nécessaire pour l'activation. La teneur totale d'une argile en fer ne donne donc pas une information adéquate sur le fait que l'argile peut ou ne peut pas fournir in situ du fer ferreux en quantité suffisante pour assurer une activation adéquate ni sur le fait qu'il est ou non nécessaire d'ajouter un ion ferreux additionnel ou un autre activateur, par exemple un ion calcium. On a constaté que la différence de brillance d'un échantillon d'argile - avant et après le traitement par l'hyposulfite de sodium - constitue une mesure fiable de la quantité de fer réductible présente dans une argile particulière. Ces différences de brillance sont illustrées dans les exemples suivants et sont caractérisées dans les exemples suivants par des niveaux faibles, moyens ou élevés de fer réductible.

Le nouveau procédé comprend les phases consistant à :

- (1) préparer une dispersion aqueuse d'argile ;
- (2) blanchir facultativement l'argile avec un agent blanchissant oxydant ;
- (3) ajouter un agent réducteur capable de réduire l'ion ferrique en ion ferreux, un activateur additionnel étant ajouté si nécessaire ;
- (4) conditionner la suspension d'argile pendant un temps suffisant pour y dissiper au moins 25 CV-h d'énergie par tonne de solides de l'argile et laisser la température de la suspension croître sans régulation ; et

(5) soumettre la suspension conditionnée à une flottation par moussage, éliminer les impuretés à base de titane avec la mousse et récupérer une argile possédant une teneur réduite en impuretés à base de titane.

5 En général, la dispersion aqueuse de la charge d'argile contient une teneur en solides qui est appropriée et économique pour le travail, par exemple au moins environ 20 % de solides, de préférence entre environ 20 % et environ 70 % de solides. On peut utiliser une teneur en solides d'environ 30 % à environ 40 %. La charge est préparée de la façon classique en agitant l'argile avec de l'eau et un agent dispersant, par exemple, une composition dispersante formée de préférence de silicate de sodium. Normalement, on utilise 0,05 à 0,5 % en poids de l'agent dispersant, calculé sur la base du poids de la charge sèche.

La dispersion est ensuite traitée facultativement avec un agent blanchissant oxydant tel que l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium ou le persulfate de potassium, de préférence le persulfate de potassium que l'on peut se procurer dans le commerce sous la marque de fabrication de "Oxone" de DuPont and Co. La quantité d'agent blanchissant utilisée est entre 0,01 % et 0,1 % en poids calculée sur la base du poids sec de la charge aqueuse d'argile. Ensuite, on ajuste le pH de la dispersion, par une addition de réactifs alcalins, dans l'intervalle de pH de 4,5 à 7,0, le pH de 6 à 7 étant préféré. On laisse l'agent blanchissant oxydant réagir pendant au moins environ 15 heures, par exemple pendant 15 à 24 heures, avant de poursuivre le traitement. La suspension résultante est de préférence tamisée à travers un tamis à mailles de 0,043 mm pour éliminer les impuretés ayant une dimension de particules supérieure à 44 micromètres (diamètre de la sphère équivalente). On peut utiliser d'autres agents blanchissants oxydants, y compris les composés minéraux ou organiques hydrosolubles contenant dans leur molécule de l'oxygène facilement disponible capable de

blanchir, tels que le persulfate d'ammonium, le permanganate de potassium, le peroxyde d'hydrogène et équivalents.

La suspension d'argile est ensuite mélangée à un agent réducteur capable de réduire au moins une partie des impuretés à base de fer contenues dans la suspension d'argile à leur forme ferreuse. L'agent réducteur a en outre pour effet d'empêcher ou de retarder la retransformation de la forme ferreuse en son état plus oxydé. On dispose d'un grand nombre de différents types d'agents réducteurs appropriés, y compris l'hyposulfite de sodium, l'hyposulfite de zinc, le dioxyde de soufre, des sulfoxylates tels que le formaldéhyde sulfoxylate de sodium et équivalents. La quantité d'agent réducteur utilisée dépend de son activité, de la sévérité des conditions d'oxydation auxquelles la suspension sera ultérieurement soumise et de la quantité de fer réductible disponible pour la transformation en la forme ferreuse. En général, une quantité de 1 à 25 livres par tonne d'agent réducteur tel que l'hyposulfite de sodium ou de zinc est une quantité satisfaisante et une quantité de 2,5 à 15 livres par tonne est préférée.

Si la suspension d'argile ne contient pas naturellement une quantité suffisante de fer réductible à sa forme ferreuse pour assurer un niveau d'activation adéquat, on peut ajouter un ion activateur additionnel, par exemple, l'un quelconque des ions alcalino-terreux, y compris le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum, ou l'un quelconque des ions de "métaux lourds" tels que l'ion ferreux (préféré), le cuivre cuivrique, le manganèse manganoux et le zinc, sous la forme d'un sel tel qu'un chlorure, nitrate, acétate, oxyde ou d'un mélange de sels, de préférence d'un sel ferreux hydrosoluble, à une concentration comprise entre 0,005 % et 0,15 % ou plus en poids de la charge sèche (ou de 0,1 à 3 livres par tonne de solides dans la dispersion) de préférence dans l'intervalle de 0,01 % à 0,075 % en poids (0,2 à 1,5 livre par tonne de solides de la suspension).

Un agent collecteur oléophile anionique est également ajouté à la dispersion avant le conditionnement. Les réactifs collecteurs de ce genre comprennent les acides gras ayant 8 à 20 atomes de carbone, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide laurique, l'huile de suif, le pétrole rouge, les acides gras de l'huile de noix de coco, et l'acide sulfo-oléique. Le collecteur anionique préféré est l'acide oléique. Le réactif collecteur est ajouté habituellement en une quantité de 0,005 % à 1,5 % en poids de la charge sèche (ou 0,1 à 30 livres par tonne de solides de la suspension), l'intervalle préféré étant de 0,01 % à 0,5 % (ou 0,2 à 10 livres par tonne de solides de la suspension).

Le conditionnement de la suspension aqueuse d'argile est exécuté après l'addition de l'agent réducteur, des ions activateurs, éventuellement, et du collecteur. Le conditionnement est exécuté par agitation du mélange de la suspension, des ions activateurs et du réactif collecteur pendant une période de temps de l'intervalle de 5 minutes à 180 minutes. Un temps d'environ 10 à 120 minutes est habituellement nécessaire. Pour obtenir les résultats optimaux, on préfère une grande intensité de mélange, telle que celle obtenue avec un appareil connu sous la désignation de "Kady Mill", fabriqué par Kinetic Dispersion Corp., Buffalo, New York, E.U.A. Le conditionnement correspond à un apport d'énergie d'environ 25 à 1000 CV-h (chevaux-vapeur-heures) par tonne de charge sèche. Un appareil particulièrement satisfaisant est décrit et revendiqué dans la demande de brevet déposée concurremment avec la présente par la même Demanderesse et intitulée "Appareil et procédé de conditionnement d'argile à haute densité".

La suspension aqueuse conditionnée peut être préparée pour la flottation par addition d'un agent dispersant appartenant au groupe des sels polycarboxylates. L'agent dispersant préféré est un sel polyacrylate hydrosoluble ajouté en une quantité comprise entre 0,05 % et 0,3 % en poids de la charge sèche (ou de 1 à 6 livres par tonne de solides

de la suspension), 0,15 % à 0,25 % en poids de charge sèche (ou 3 à 5 livres par tonne) étant la quantité préférée. Le sel de lithium de l'acide polyacrylique est préféré, bien que les sels de sodium et d'ammonium donnent également de bons résultats et que les sels de magnésium et de potassium ou les mélanges de plusieurs quelconques des sels mentionnés plus haut puissent également être utilisés. En combinaison avec certaines argiles, en particulier les argiles grossières ou les suspensions d'argiles diluées, on peut substituer le silicate de sodium ou des sels polyphosphates à une certaine quantité ou à la totalité des sels polyacrylates défloculants ajoutés après le conditionnement et avant ou pendant la flottation. Les sels acrylates ayant un poids moléculaire moyen de 500 à 10 000 (de préférence de 750 à 2400) peuvent être utilisés comme dispersants dans le procédé de cette invention.

La suspension conditionnée peut être diluée pour la flottation, ou ne pas l'être, à volonté. Le pH de la suspension conditionnée avec le dispersant ajouté est réglé pour le moussage optimum, qui est dans l'intervalle de 6,0 à 8,0 ; un intervalle préféré est de 7,2 à 7,8 pour la plupart des kaolins ; toutefois, le pH pour la flottation dépend de la charge initiale.

Le procédé préféré de flottation dans la présente invention n'exige pas l'addition d'adjuvants de moussage tels que les agents de moussage utilisés dans la technique antérieure. Le moussage est de préférence conduit dans une cellule de moussage modifiée ayant la constitution représentée et décrite dans la demande de brevet déposée concurremment avec la présente par la Demanderesse et intitulée "Appareil et procédé de flottation par moussage". On peut également utiliser les cellules de flottation produites industriellement par la Denver Co et la Wemco Co.

Les impuretés à base de dioxyde de titane sont éliminées avec la mousse et la suspension d'argile résultante est ensuite récupérée par floculation, blanchiment

réducteur, filtration et séchage, ou par une autre technique de récupération quelconque. La suspension d'argile peut être soumise après la flottation à un traitement consécutif désiré quelconque, par exemple, à un fractionnement, un blanchiment réducteur, une floculation, une filtration et/ou un séchage.

Les exemples ci-dessous servent à illustrer la flottation du kaolin et sont donnés pour faciliter la compréhension de l'invention et ne doivent pas être considérés comme limitatifs de l'invention. Dans les exemples, "ppt" signifie quantité de 0,4536 kg (livre avoirdupois) du réactif par tonne de solides de l'argile. Le pourcentage de dioxyde de titane a été déterminé par fluorescence par rayons X et on a mesuré la brillance selon la norme TAPPI T-646 OX-75. Toutes les autres indications de parties et pourcentages sont données sur la base du poids, sauf spécification contraire. En outre, les températures sont données sur l'échelle centigrade, sauf indication contraire. Le sigle TREP signifie procédé d'élimination et d'extraction du titane selon l'invention.

Exemples 1 à 3

Comparaisons A - D

Dans chaque exemple et chaque comparaison, on a préparé une suspension d'argile à partir d'argile extraite dans la région de Wilkinson County ou la région de Sandersville de Géorgie (E.U.A.). L'argile avait une proportion de particules de 79 % de moins de 2 μ m e.s.d. (diamètre sphérique équivalent) dans la charge d'argile refoulée par pompe à l'installation.

Réactifs utilisés :

Acide oléique : Nuance alimentaire U.S.P.

Chlorure de calcium : ajouté sous la forme d'une solution aqueuse à 10 %

Silicate de sodium qualité N : approximativement 37,7 % de solides (aqueux)

Polyacrylate de sodium : environ 43 % de solides

(aqueux). Poids moléculaire 1500

Prétraitement de la charge :

La suspension d'argile a été traitée avec un agent dispersant silicate de Na qualité "N" de 4,4 ppt, puis
5 passée au tamis à mailles de 0,061 mm pour éliminer le mica, le sable et les autres particules grossières. La suspension d'alimentation avait une teneur en solides de 32,5 % et un pH initial de 6,7. La suspension a été combinée à 1
10 ppt d'Oxone (produit de E.I. DuPont comprenant du persulfate de potassium) et le pH a été ajusté sur une valeur de 6,5 à 6,0 à l'aide de NaOH aqueuse. On laisse ensuite la suspension presque neutre reposer pendant environ 15 à 24 heures avant de la traiter. Ceci a donné à l'Oxone le temps d'agir sur la matière éventuellement oxydable contenue dans le produit brut. Après le traitement par l'Oxone,
15 le pH de la suspension était généralement de 6,5 à 6,8, pH auquel on devrait commencer le conditionnement. (Les suspensions possédant une valeur de pH aussi basse que 6,1 peuvent être traitées de façon satisfaisante par le procédé TREP conformément à l'invention.)
20

Conditionnement :

Le conditionnement de la suspension d'alimentation traitée par l'Oxone a été effectué en utilisant la quantité de CaCl_2 et d'acide oléique indiquée plus haut.
25 Les niveaux de pourcentages sont basés sur l'utilisation de réactifs anhydres. Le conditionnement a été effectué dans l'appareil de Kinetic Dispersion (KADY), en utilisant 2500 ml de charge prétraitée. On doit fixer la quantité de produits chimiques à utiliser ainsi que mesurer les produits chimiques et les préparer pour l'addition. On introduit la suspension dans la cellule de l'appareil KADY et on descend le rotor dans la cellule. Après avoir descendu le rotor, on a mis l'appareil KADY en marche et on a immédiatement ajouté les réactifs.
30

35 On a laissé la suspension se conditionner pendant 20 minutes et la température finale était d'environ 82 °C.

Après le conditionnement, le pH devrait être dans l'intervalle de 6,1 à 6,3.

Élimination du complexe acide oléique-impuretés à base de TiO_2 et post-traitement :

5 On a placé les 2500 ml de suspension conditionnée dans une cellule Denver et on a dilué à 4 litres avec de l'eau du robinet. Les solides étaient généralement dans l'intervalle de 20 à 30 %. On a ajouté du polyacrylate de sodium en une quantité de 4 ppt, en qualité de dispersant
10 de post-conditionnement. On a laissé ce dispersant se mélanger à la suspension pendant quelques minutes avant de commencer le moussage. Après l'addition de polyacrylate, on a ajouté du HCl dilué pour abaisser le pH à une valeur de 6,2 à 6,5 et on a commencé le moussage. On a fait fonc-
15 tionner la cellule Denver à 1200 tr/mn pendant 45 minutes. Pendant la poursuite du moussage, on a élevé le pH à une valeur maximum de 7,8, si elle était nécessaire pour améliorer l'élimination des impuretés. Tous les ajustements du pH effectués pendant le moussage ont été obtenus par abais-
20 sement à l'aide de HCl dilué (4 : 1) ou par élévation avec NH_4OH diluée (9 : 1).

Lorsque les impuretés ont été éliminées, on a flocculé la suspension par addition de H_2SO_4 à 10 % jusqu'à obtenir un pH de 3, on l'a blanchie avec 15 ppt de K-Brite
25 (forme commerciale d'hyposulfite de sodium), filtrée et séchée.

La brillance TAPPI a été mesurée sur un appareil d'essai de brillance de Martin-Sweets et l'analyse de TiO_2 a été déterminée par la fluorescence par rayons X. Dans
30 les exemples suivants, le sigle "GEB" signifie la brillance TAPPI. "Charge" signifie la suspension d'argile après dispersion à l'aide du dispersant silicate de sodium. "Non bl." signifie non blanchi. "Bl" signifie blanchi à l'aide du blanchissant réducteur d'hyposulfite de sodium, comme dé-
35 crit plus haut. "Diff. en GEB" signifie la différence de brillance TAPPI de la suspension de charge blanchie par ré-

duction, comparativement à la suspension de charge non blanchie, et constitue une mesure de la quantité de fer réductible contenue dans ladite suspension de charge.

5 (1) Comparaison entre l'activateur ion ferreux formé in situ avec activateur ion calcium et l'activateur ion ferreux dans des échantillons d'argiles possédant un niveau de fer moyen et présentant une réponse médiocre à l'activation Ca^{++} .

10 Charge - on a utilisé un kaolin brut du Comté de Wilkinson, à grain fin. On l'a dispersée avec 4,4 ppt de silicate de sodium qualité "N". L'analyse granulométrique a montré que 79 % des particules étaient de moins de 2 μm . La suspension de charge possédait une teneur en solides de 32,5 % et un pH initial de 6,7.

15 Comparaison A - la suspension de charge a été conditionnée avec de l'acide oléique et du $CaCl_2$, comme décrit plus haut, en utilisant les quantités et types de réactifs énumérés ci-après. Agitation dans l'appareil KADY pendant 20 minutes - transfert à une cellule de flottation
20 Denver et moussage avec de l'air comme décrit plus haut. Le produit a été isolé par le mode de floculation, blanchiment, filtration et séchage décrits ci-dessus. Le produit a été soumis à une analyse de détermination du pourcentage de TiO_2 et du GEB. Les résultats sont donnés au tableau I,
25 à la ligne de comparaison A.

 Réactifs - chlorure de calcium - 0,25 ppt

 Acide oléique - 2,5 ppt

30 Comparaison A - une autre partie de la suspension de charge a été conditionnée comme décrit plus haut mais avec remplacement du réactif chlorure de calcium par du sulfate ferreux, dans la quantité indiquée au tableau I. La suspension a été traitée de la même façon que dans (A) ci-dessus. Les résultats sont indiqués au tableau I.

35 Exemple 1 - On a conditionné un troisième lot avec une autre partie de la suspension de charge en présence de 7,2 ppt d'hyposulfite de sodium - pour réduire les

ions ferriques en ions ferreux - le niveau d'acide oléique restait le même dans tous les lots. On n'a pas utilisé d'activateur additionnel. La suspension conditionnée a été soumise à la flottation et le produit isolé par la procédure indiquée plus haut. Les résultats sont indiqués au tableau I.

TABLEAU I

Comparaison entre l'activation par Ca^{++} , Fe^{++} additionné et Fe^{++} formé in situ dans de l'argile ayant un niveau moyen de fer réductible.

Comparaison ou exemple	Activateur	Dosage (ppt)	% TiO_2	GEB		% TiO_2 éliminé	Diff en GEB
				nonbl.	bl.		
-	Charge	-	1,73	86,4	88,0	-	1,6
A	$\text{Ca}^{++}(\text{CaCl}_2)$	0,25	1,53	-	88,3	11,6	
B	$\text{Fe}^{++}(\text{FeSO}_4)$	0,25	1,00	-	89,7	42,2	
1	Hyposulfite de sodium	7,2	1,11	-	88,8	35,8	

Ces résultats montrent l'amélioration obtenue en utilisant des activateurs du type ion ferreux pour ce type d'argile à grain fin par rapport à l'utilisation d'un activateur du type ion calcium. Cette charge illustre un type d'argile qui ne répond pas bien à un activateur Ca^{++} . L'utilisation de l'hyposulfite de sodium pour engendrer un activateur de fer réduit suggère que la quantité de fer réductible peut être inférieure à 0,25 ppt.

L'exemple 1 illustre la supériorité de la formation in situ de fer, qui s'est traduite par l'élimination d'une quantité de TiO_2 trois fois plus grande que celle qui était éliminée lorsqu'on utilisait l'activateur Ca^{++} .

(2) Comparaison entre l'activateur ion ferreux formé in situ et l'activateur ion calcium dans une argile présentant une bonne réponse à l'activation par le calcium mais ne contenant qu'un faible niveau de fer réductible.

Charge - argile brute de Sandersville dispersée avec 2,7 ppt de silicate de sodium qualité "N". La teneur en solides était de 37,8 %.

5 Comparaison C - La suspension a été conditionnée en utilisant les types et quantités de réactifs indiqués plus bas, de la façon décrite plus haut et soumise à une flottation dans une cellule Denver pour servir d'échantillon de comparaison. Le produit a été isolé de la façon décrite plus haut.

10 Les résultats sont donnés au tableau II ci-dessous.

Réactifs - chlorure de calcium - 2,0 ppt

Acide oléique - 5,0 ppt

15 Exemple 2 - Une autre partie de la charge décrite ci-dessus a été conditionnée de la façon décrite plus haut mais contenait 7,5 ppt d'hyposulfite de sodium substitué au réactif chlorure de calcium utilisés dans la comparaison C. Le niveau de l'acide oléique restait constant. Les résultats de ces deux opérations sont donnés au tableau
20 II.

TABLEAU II

Comparaison de l'activation par Ca^{++} avec l'activation par Fe^{++} formé in situ dans une argile brute à faible niveau de fer réductible.

Comparaison ou exemple	Activateur	Dosage (ppt)	%TiO ₂	GEB		%TiO ₂ éliminé	Diff en GEB
				nonbl.	bl.		
-	Charge	-	1,56	85,7	86,5	-	0,8
30 C	Ca ⁺⁺ (CaCl ₂)	2,0	0,68	-	88,6	56,4	
2	Hyposulfite de sodium	7,5	0,85	-	87,2	45,5	

25 Ces résultats confirment que la teneur en fer réductible est à un faible niveau dans ce type particulier
35 d'argile, comme indiqué par la différence en GEB entre un échantillon blanchi et un échantillon non blanchi de la

charge et que, de ce fait, il n'est pas aussi efficace que l'ion calcium dans ce cas. De plus, il suffirait de plus petites quantités d'ion activateur Fe^{++} ajoutées pour porter le rendement au niveau ou même au-dessus du niveau de celui obtenu avec l'activateur ion Ca^{++} .

(3) Comparaison entre l'activation par ion ferreux formé in situ et l'activation par ion calcium dans des argiles contenant un niveau élevé de fer réductible.

10 Charge - on a dispersé une argile crue provenant de la région de Sandersville, avec 2,1 ppt de silicate de sodium qualité "N" pour donner une suspension ayant une teneur en solides de 37,6 %.

Réactifs - chlorure de calcium - 2 ppt

15 acide oléique - 5 ppt

Comparaison D - La suspension de charge a été conditionnée comme décrit plus haut en utilisant les types et quantités de réactifs appropriés pour fournir un échantillon de comparaison. Cet échantillon a été isolé de la façon décrite plus haut par floculation, blanchiment, filtration et séchage. Les résultats sont donnés au tableau III.

25 Exemple 3 - On a conditionné une autre partie de la charge identifiée ci-dessus comme décrit plus haut, en remplaçant le réactif chlorure de calcium par 7,5 ppt d'hyposulfite de sodium. Le conditionnement, la flottation et l'isolation du produit étaient identiques aux procédures décrites plus haut. Les résultats sont donnés au tableau III.

0104961

TABLEAU III

Comparaison entre l'activation par Ca^{++} et Fe^{++} formé in situ dans une argile ayant un niveau élevé de fer réductible.

Comparaison ou exemple	Activateur	Dosage (ppt)	%TiO ₂	GEB		%TiO ₂ éliminé	Diff en GEB
				nonbl.	bl.		
-	Charge	-	1,65	82,0	84,7	-	2,7
D	$\text{Ca}^{++}(\text{CaCl}_2)$	2	0,44	-	89,7		73,3
3	Hyposulfite de sodium	7,5	0,19	-	91,1		88,5

Les résultats indiqués au tableau III montrent qu'il se forme dans la phase de conditionnement du traitement une quantité de fer réduit suffisante pour abaisser considérablement le niveau de TiO₂ résiduel largement au-dessous de celui qu'on peut obtenir avec l'activation par Ca^{++} .

Dans la comparaison D, il n'était pas possible d'utiliser un niveau plus élevé d'ion calcium pour produire un résultat équivalent à celui de l'hyposulfite de sodium dans l'exemple 3 parce qu'un accroissement de 10 % du niveau d'ion calcium produisait une floculation de la suspension avant que la phase de conditionnement n'ait pu être terminée.

Les exemples donnés plus haut montrent que l'on peut former, dans une suspension d'argile, un ion fer réduit qui agit comme activateur pour l'impureté TiO₂ fortement colorée. La concentration de l'activateur fer réduit formé in situ est importante et on peut l'estimer en mesurant la brillance (TAPPI) GEB de la charge avant et après le blanchiment réducteur. Plus la différence en GEB est grande, plus le fer réduit formé in situ est efficace comme activateur.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Un procédé de traitement d'une argile pour en éliminer les impuretés minérales à base de titane, ce procédé comprenant les phases consistant à : (a) mélanger ladite argile, sous la forme d'une suspension aqueuse ayant
5 une teneur en solides d'argile d'au moins 25 % en poids, avec un collecteur des impuretés minérales à base de titane, un agent réducteur et un activateur comprenant un sel ferreux hydrosoluble ; (b) conditionner le mélange résultant de suspension aqueuse d'argile, de collecteur, d'agent réducteur et d'activateur, à une teneur en solides
10 d'au moins 25 % en poids, pendant un temps suffisant pour y dissiper au moins 25 chevaux-vapeur-heures d'énergie par tonne de solides ; (c) soumettre le mélange conditionné à un traitement de flottation par moussage et éliminer les
15 impuretés à base de titane avec la mousse ; et (d) récupérer de l'argile ayant une teneur réduite en impuretés minérales à base de titane.

2 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel, avant de mélanger ladite suspension
20 d'argile avec ledit collecteur, l'agent réducteur et l'activateur, on blanchit la suspension d'argile avec un agent blanchissant oxydant à un pH d'environ 6 à environ 7.

3 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel ladite phase de conditionnement (b)
25 est exécutée dans une cuve de conditionnement et la suspension d'argile conditionnée résultante est transférée, sans dilution, à un dispositif de flottation par moussage dans lequel s'effectuent les phases (c) et (d).

4 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel ladite argile contient des impuretés
30 minérales à base de fer, pouvant être réduites en un sel ferreux et ledit activateur est un sel ferreux formé in situ par l'addition dudit agent réducteur en remplacement d'une certaine proportion ou de la totalité de l'activa-

teur ajoutée dans la phase (a).

5 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 4, dans lequel ledit agent réducteur est l'hyposulfite de sodium.

5 6 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 2, caractérisé en ce que ledit agent blanchissant oxydant est le monopersulfate de sodium.

7 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel on ajoute un défloculant constitué par un sel polyacrylate à la suspension d'argile conditionnée après le conditionnement et avant la flottation.

10 8 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 7, dans lequel on utilise un polyacrylate de sodium en qualité de sel polyacrylate défloculant dans la phase
15 (c).

9 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 7, dans lequel on utilise un polyacrylate de lithium en qualité de sel polyacrylate défloculant dans la phase
(c).

20 10 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 7, dans lequel ledit agent réducteur est ajouté en une quantité de 2,5 à 15 livres par tonne.

11 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel ladite argile contient une quantité
25 suffisante d'impuretés minérales à base de fer pouvant être réduit en un sel ferreux et aucun autre activateur n'est ajouté dans la phase (a).

12 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel, avant le blanchiment par oxydant, la-
30 dite suspension d'argile subit une dispersion au moyen d'un dispersant.

13 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 12, dans lequel ledit dispersant est le silicate de sodium.

35 14 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel ledit collecteur est l'acide oléique

et ledit activateur comprend également du chlorure de calcium.

15 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel ledit collecteur est l'acide oléique.

5 16 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel, après ladite flottation par moussage (c), ladite suspension est floculée et blanchie à l'aide d'un agent blanchissant réducteur.

10 17 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 16, dans lequel ladite suspension est floculée à l'aide d'acide sulfurique et ledit agent blanchissant réducteur est l'hyposulfite de sodium.

15 18 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 16, dans lequel, avant la floculation et le blanchiment par réducteur, on laisse ladite suspension déposer et on la déshydrate par décantation.

19 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 1, dans lequel ladite phase de conditionnement (b) est exécutée à un pH de moins de 7.

20 20 - Procédé comme revendiqué dans la revendication 19, dans lequel ladite phase de flottation (d) est exécutée initialement à un pH acide et ensuite, à un pH alcalin.