

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 570 367

②1 N° d'enregistrement national :

85 13763

⑤1 Int Cl⁴ : C 04 B 11/032.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 septembre 1985.

③0 Priorité : JP, 17 septembre 1984, n° 194468/84; 21 juin 1985, n° 135404/85; 3 juillet 1985, n° 146145/85.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 21 mars 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA. — JP.

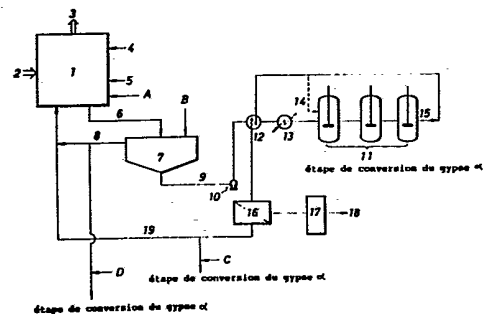
⑦2 Inventeur(s) : Yoshihiko Kudo.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SC Yves Plasseraud, Ernest Gutmann.

⑤4 Procédé pour la production d'hémihydrate de gypse sous forme α .

⑤7 Procédé pour la production d'hémihydrate de gypse sous forme α consistant à chauffer une bouillie aqueuse contenant du dihydrate de gypse et un sel d'acide sulfosuccinique comme catalyseur de cristallisation, afin de convertir le dihydrate de gypse en hémihydrate de gypse sous forme α .



FR 2 570 367 - A1

Procédé pour la production d'hémihydrate de gypse sous forme α .

5

La présente invention concerne un procédé pour la production d'hémihydrate de gypse sous forme α (hémihydrate de sulfate de calcium sous forme α , désigné
10 simplement ci-après sous le nom de "gypse α "), et plus précisément concerne un procédé comprenant :

(i) une méthode pour la production d'un gypse α présentant une densité apparente élevée et d'excellente qualité à partir de dihydrate de gypse, conformément à
15 "Liquid Methods under Saturated Vapor Pressure" (Méthodes Liquides sous Pression de Vapeur Saturée),
(ii) une méthode pour produire du gypse α présentant une densité apparente élevée et une excellente qualité comprenant (a) la conversion du dioxyde de soufre contenu
20 dans un gaz d'échappement en dihydrate de gypse par un traitement de désulfuration du gaz d'échappement et (b) le chauffage du dihydrate de gypse ainsi formé sans séparer le dihydrate de gypse du liquide utilisé pour l'absorption du dioxyde de soufre, ce qui donne du gypse
25 α et

(iii) une méthode pour produire industriellement et à faible coût du gypse α comprenant (a') la conversion du dioxyde de soufre contenu dans un gaz d'échappement en gypse α et (b') simultanément, tout en utilisant la
30 chaleur du gaz d'échappement, la conversion du dihydrate de gypse qui n'est pas obtenu à partir du dioxyde de soufre du gaz d'échappement conformément à la présente méthode de désulfuration, mais qui est obtenu par d'autres moyens, en gypse α .

35 Jusqu'à présent, le gypse α était produit par

l'un des "procédés au mouillé" à partir de dihydrate de gypse. Un procédé au mouillé représentatif consiste à chauffer une bouillie de dihydrate de gypse sous pression, à soumettre le dihydrate de gypse à une déshydratation, afin de convertir le dihydrate de gypse en gypse α , à soumettre la bouillie à une séparation solide-liquide et à sécher la matière solide ainsi obtenue pour obtenir du gypse α , ce procédé faisant partie des "Méthodes Liquides sous Pression de Vapeur Saturée".

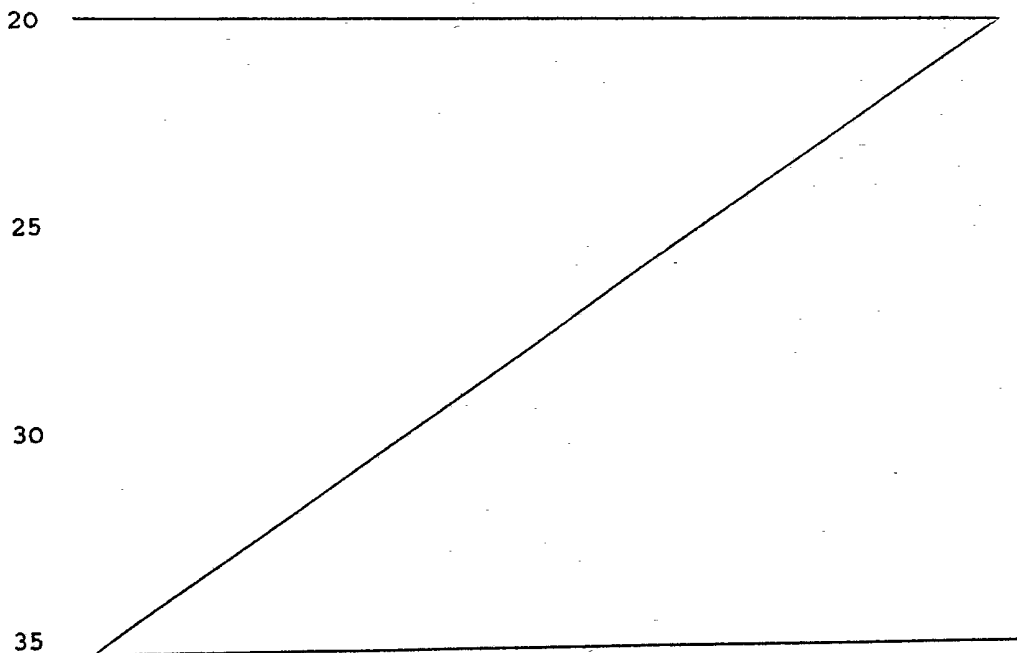
10 Dans les "Méthodes Liquides sous Pression de Vapeur Saturée", il est considéré comme indispensable d'obtenir un gypse α d'excellente qualité en utilisant une solution aqueuse d'une substance qui présente une activité catalytique pour la cristallisation du gypse α
15 (catalyseur de cristallisation) en tant que milieu réactionnel de déshydratation.

Le terme de "gypse α d'excellente qualité" signifie que celui-ci nécessite une moindre quantité d'eau de mélange pour obtenir une consistance normale et que
20 la résistance des articles façonnés en dihydrate de gypse obtenus à partir de celui-ci est élevée, car on sait que le rapport d'allongement des cristaux de ce gypse α est normalement faible et que sa densité apparente est grande. Jusqu'à présent, un grand nombre de
25 substances ont été proposées en tant que catalyseurs de cristallisation. A titre d'exemple, des sels inorganiques tels que le sulfate d'aluminium, le sulfate de magnésium, des aluns, etc, étaient connus en tant que catalyseur de cristallisation (on se référera à la
30 publication du brevet japonais N° 28-216 (1953) et à la demande de brevet japonais N° 55-162426 (1980)), et comme catalyseur organique de cristallisation, on connaissait des sels et des dérivés aminés d'acides gras supérieurs et de sulfate-esters d'alcools supérieurs,
35 etc (on se référera à la publication du brevet japonais

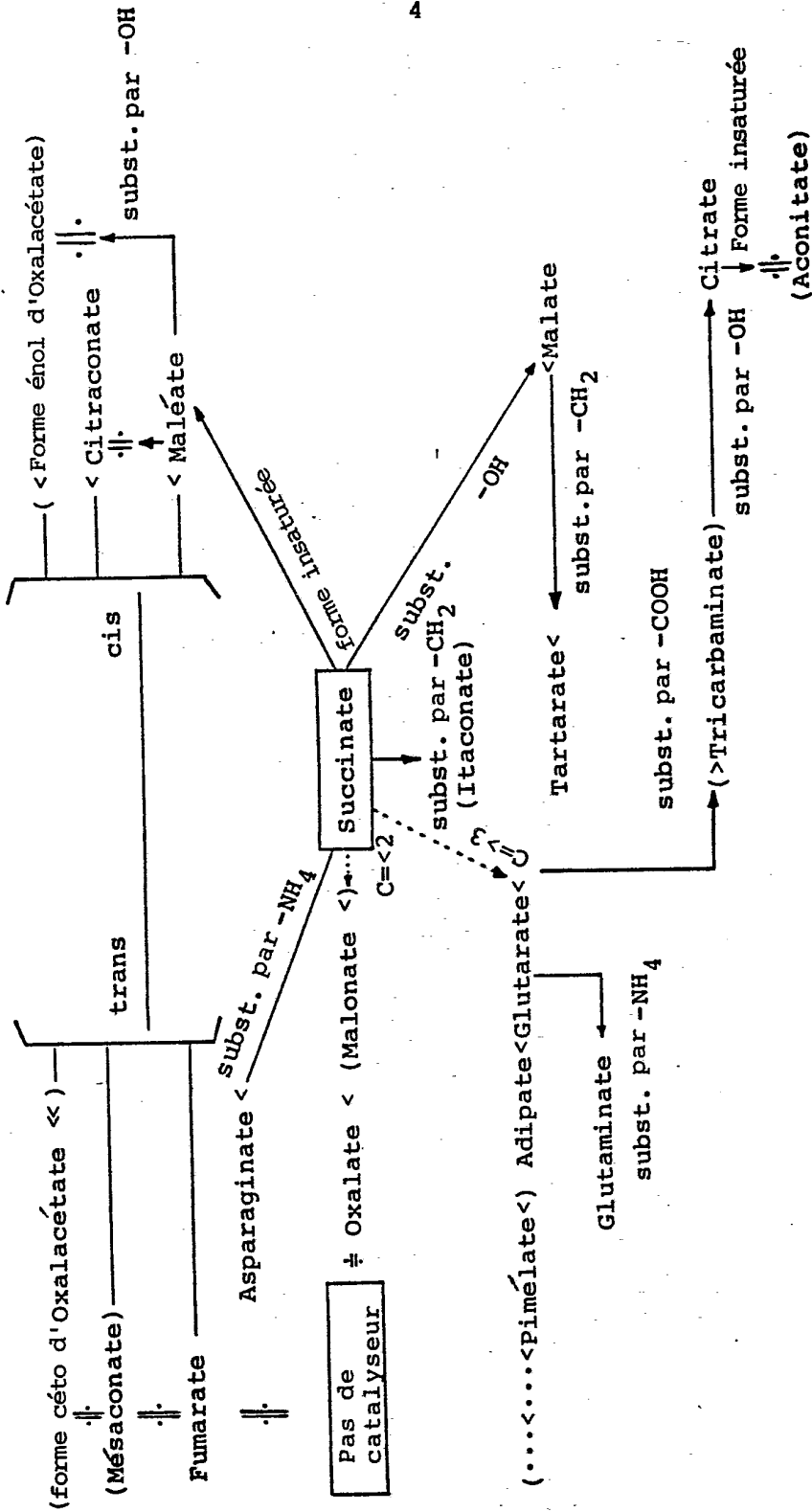
N° 31-4375 (1956)), des protéines solubles dans l'eau telles que la kératine, la caséine, des colles, etc, et des sels d'acides polycarboxyliques aliphatiques inférieurs tels que l'acide succinique, l'acide citrique, etc.

Parmi les nombreux catalyseurs de cristallisation mentionnés ci-dessus, les sels d'acides polycarboxyliques aliphatiques inférieurs, tels que les sels d'acide succinique, sont considérés comme étant les plus intéressants dans l'industrie en ce qui concerne l'efficacité catalytique, la concentration à l'utilisation et le prix.

En ce qui concerne la comparaison de l'activité catalytique des sels mentionnés ci-dessus d'acides polycarboxyliques aliphatiques inférieurs utilisés dans les "Méthodes Liquides sous Pression de Vapeur Saturée", on se référera à ce qu'indique d'une manière générale M. Sekiya dans "SEKKO et SEKKAI (Gypsum and Lime)", vol. 51, page 55 (1961).



Comparaison des activités catalytiques de sels d'acides polycarboxyliques inférieurs



Faible _____ Activité catalytique _____ Forte

(Note) 1) Les noms de composés mentionnés entre parenthèses sont des suppositions.

En outre, parmi les sels d'acides polycarboxyliques aliphatiques inférieurs mentionnés ci-dessus, le succinate de sodium est utilisé en pratique industriellement et le citrate de sodium convient pour cette utilisation (on se référera à la publication du brevet japonais N° 57-25495 (1982)).

Cependant, comme le succinate de sodium et le citrate de sodium, qui étaient considérés comme des catalyseurs utilisables pour la cristallisation, sont relativement onéreux, il n'est pas industriellement rentable d'utiliser un produit chimique pour la production d'un matériau relativement peu coûteux tel que le gypse α .

La contamination du gypse α par le catalyseur de cristallisation mentionné ci-dessus, du fait de l'utilisation de ce catalyseur dans la production de gypse α , présente le risque de provoquer un effet défavorable dans les domaines d'application du gypse α , en ce sens que le catalyseur diminue la résistance des articles façonnés en dihydrate de gypse, produits à partir de gypse α . Par conséquent, il est nécessaire de laver le gypse α à l'eau, ce qui conduit à la production d'une grande quantité d'eau par lavage du gypse α et en raison de la présence d'eau adhérent au dihydrate de gypse α et de l'eau résultant de la déshydratation de l'eau de cristallisation dans le cadre de la formation du gypse α . En outre, l'eau ainsi sous-produite (y compris les résidus de lavage) contient une substance organique constituée par le catalyseur de cristallisation, ce qui pose le difficile problème du traitement de ce contaminant. De plus, une quantité d'énergie thermique très importante est nécessaire pour éliminer l'eau sous-produite par évaporation.

A cet égard, il n'est pas nécessaire d'utiliser de catalyseur de cristallisation dans le cas de la

production d'hémihydrate de gypse sous forme β (désigné ci-après sous le nom de gypse β), car il est dans ce cas seulement nécessaire d'éliminer par chauffage l'eau adhérent au dihydrate de gypse constituant le produit de départ et l'eau formée à partir de l'eau de cristallisation lors de la déshydratation. Par conséquent, le gypse β est obtenu par des opérations simples et à faible coût.

En réalité, bien que le gypse α soit de loin supérieur au gypse β en ce qui concerne ses propriétés physiques, le gypse α ne peut actuellement être utilisé que dans un domaine extrêmement limité en raison de son coût de production élevé et la mise au point d'un procédé industriellement rentable pour la production de gypse α à faible coût fait l'objet d'une forte demande.

Compte tenu de la situation mentionnée ci-dessus, diverses tentatives ont été proposées pour la production de gypse α à un faible coût comparable à celui de la production du gypse β . Parmi ces tentatives, on citera celle qui consiste à combiner le procédé de désulfuration des gaz d'échappement du type produisant du gypse, avec la production de gypse α .

Ces tentatives peuvent grossièrement être réparties en deux types de procédés :

(i) Un procédé dans lequel du dioxyde de soufre contenu dans un gaz d'échappement est directement converti en gypse α sans production de dihydrate de gypse (on se référera à la demande de brevet japonais N° 49-83695 (1974), et aux publications de brevets japonais N° 57-53292 (1982) et N° 57-49491 (1982)).

(ii) Un procédé dans lequel, après conversion du dioxyde de soufre contenu dans un gaz d'échappement en dihydrate de gypse, la bouillie ainsi formée contenant du dihydrate de gypse est convertie en une bouillie contenant du gypse α (on se référera aux demandes de

brevets japonais N° 53-50092 (1978), N° 55-113621 (1980), N° 55-162426 (1980) et 56-129611 (1981)).

Pour produire du gypse α d'excellente qualité, il est indispensable qu'un sel d'acide dicarboxylique ou d'acide tricarboxylique tel que l'acide succinique, l'acide tartarique ou l'acide citrique soit présent comme catalyseur de cristallisation dans le système, car en l'absence d'un tel catalyseur de cristallisation organique, on n'obtient que du gypse α de faible densité apparente.

Cependant, dans le cas où ce catalyseur de cristallisation organique constitué d'acides carboxyliques est présent dans le liquide absorbant utilisé dans le procédé d'élimination du dioxyde de soufre d'un gaz d'échappement (désigné ci-après sous le nom de "procédé de désulfuration"), on se heurte aux problèmes que le catalyseur se décompose et est consommé lors de l'oxydation du sulfite ou éventuellement, que le catalyseur inhibe l'oxydation du sulfite.

Par conséquent, on n'a pas encore proposé de procédé dans lequel du dioxyde de soufre contenu dans un gaz d'échappement était fixé sous forme de dihydrate de gypse, puis dans lequel le dihydrate de gypse ainsi obtenu était converti en gypse α , le milieu contenant un catalyseur de cristallisation constitué par des acides carboxyliques étant utilisé par recyclage dans le système.

Comme cette situation résulte des faits que (1) la composition du liquide absorbant destiné à la désulfuration du gaz d'échappement est pratiquement indépendante de celle du milieu de production de gypse α , et que malgré le point (1), (2) ces deux liquides circulent dans les deux procédés (désulfuration et production du gypse α), rendant difficile la préparation d'un liquide aqueux qui agisse efficacement dans les deux procédés.

Compte tenu des problèmes techniques mentionnés ci-dessus, les études entreprises par le présent inventeur sur l'activité catalytique de cristallisation de diverses substances chimiques ne se limitant pas à 5 celles disponibles dans l'industrie, a conduit le présent inventeur à découvrir que des sels d'acide sulfosuccinique facilement synthétisables à partir d'acide maléique ou d'acide fumarique, présentaient une excellente activité catalytique. Le présent inventeur a en 10 outre découvert que lorsqu'on utilisait du sulfosuccinate de magnésium comme catalyseur de cristallisation, on évitait efficacement la co-précipitation indésirable par le sulfate de sodium et que l'on pouvait utiliser efficacement un milieu liquide dans les "Méthodes 15 Liquides sous pression de Vapeur Saturée" comme liquide absorbant pour la désulfuration d'un gaz d'échappement, et qu'en utilisant la chaleur du gaz d'échappement, le dihydrate de gypse produit par désulfuration du gaz d'échappement ou non obtenu à partir du dioxyde de 20 soufre du gaz d'échappement conformément au présent procédé de désulfuration, était converti en gypse α .

La présente invention a été réalisée sur la base de ces découvertes.

Selon un premier aspect de la présente invention, 25 il est fourni un procédé de production de gypse α , consistant à chauffer une bouillie aqueuse contenant du dihydrate de gypse et un sel d'acide sulfosuccinique comme catalyseur de cristallisation, convertissant ainsi le dihydrate de gypse en gypse α .

30 Selon un second aspect de la présente invention, il est fourni un procédé de production de gypse α , consistant à mettre en contact un gaz de combustion d'échappement contenant du dioxyde de soufre avec un liquide absorbant contenant au moins du sulfosuccinate de 35 magnésium et du dihydrate de gypse, à le soumettre à une

oxydation à l'air et à une neutralisation par de la chaux, à chauffer une bouillie contenant du dihydrate de gypse pour convertir le dihydrate de gypse en gypse α , à séparer le gypse α ainsi préparé d'un milieu liquide par
5 séparation solide-liquide, et à réutiliser le liquide séparé ainsi obtenu par recyclage en tant que liquide absorbant.

La figure annexée est un diagramme fonctionnel représentant le procédé de production de gypse α dans un
10 système d'élimination du dioxyde de soufre d'un gaz de combustion d'échappement.

La présente invention est caractérisée (1) en ce qu'un sel d'acide sulfosuccinique, de préférence le sulfosuccinate de magnésium, comme catalyseur de cristallisation, est utilisé dans le procédé de production de
15 gypse α par déshydratation par la chaleur de dihydrate de gypse selon les "Méthodes Liquides sous Pression de Vapeur Saturée", et plus précisément (2) en ce qu'un gaz d'échappement contenant du dioxyde de soufre est mis en
20 contact avec un liquide absorbant contenant au moins du sulfosuccinate de magnésium et du dihydrate de gypse (dihydrate de sulfate de calcium), éliminant ainsi le dioxyde de soufre du gaz de combustion d'échappement, en ce qu'on oxyde le sulfite ainsi formé à l'air, puis en
25 ce qu'on neutralise le sulfate ainsi formé par du calcaire, produisant ainsi du dihydrate de gypse (dihydrate de sulfate de calcium) sous forme d'une bouillie dans le liquide absorbant, en ce qu'on chauffe le dihydrate de sulfate de calcium avec l'absorbant, convertissant ainsi
30 le dihydrate en hémihydrate de sulfate de calcium (gypse α), et en ce qu'on effectue une séparation solide-liquide de la bouillie aqueuse de gypse α , le solide ainsi séparé étant recueilli sous forme de gypse α et le liquide ainsi séparé étant recyclé en vue d'être mis en
35 contact avec le dioxyde de soufre dans le gaz d'échappement.

Bien que le sel d'acide sulfosuccinique utilisé dans la présente invention comme catalyseur de cristallisation ne soit pas disponible sous la forme d'un produit chimique industriel ou d'un réactif chimique, il est facilement synthétisable à partir d'acide maléique ou d'acide fumarique (on se référera à la publication du brevet japonais N° 58-25492 (1983). En outre, lorsqu'on combine le procédé de production de gypse α à partir de dihydrate de gypse au procédé d'élimination de dioxyde de soufre d'un gaz d'échappement, le sel d'acide sulfosuccinique peut être synthétisé dans ce procédé au moyen d'anhydride maléique tout en utilisant le dioxyde de soufre du gaz d'échappement (on se référera au brevet DE-OS 3419328).

En outre, comme cela a été décrit ci-dessus, lorsque du sel de sodium ou un acide polycarboxylique aliphatique inférieur est utilisé comme catalyseur de cristallisation, les ions sodium co-précipitent avec le gypse α sous forme de Na_2SO_4 lors de l'étape de conversion du dihydrate de gypse en gypse α .

Par conséquent, la formule chimique du gypse α doit être correctement représentée par $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (où n est compris entre 0 et 1/10 et m est égal à environ 1/2). La concentration des ions sodium co-précipités dans le gypse α s'élève à environ 1 - 2 fois la concentration en Na^+ dans le milieu liquide, une fois la réaction achevée, comme le représente la formule suivante :

Teneur en Na^+ dans le gypse α (mg/kg)
 ----- = 1 - 2
 Concentration en Na^+ dans le milieu après la réaction (mg/kg)

Des expériences ont montré que le rapport indiqué ci-dessus, bien qu'il varie quelque peu en fonction de la température réactionnelle, de la concentration de

la bouillie dans le système réactionnel et de la composition du milieu liquide, reste pratiquement constant dans une gamme étendue de teneurs en Na^+ du gypse α , à savoir de 0 à 25 000 mg/kg.

5 Comme cela est bien connu, il est souhaitable que la quantité d'ions sodium contaminés dans le gypse α soit aussi faible que possible du point de vue des propriétés physiques du gypse α lors de son utilisation, et il est nécessaire que cette quantité soit inférieure à
10 1200 mg/kg et, de préférence, inférieure à 200 mg/kg, cette proportion pouvant varier selon l'utilisation.

Par conséquent, lorsque du gypse α ne contenant pas d'ions sodium est nécessaire, il est préférable
15 d'utiliser du sulfosuccinate de magnésium au lieu du sulfosuccinate de sodium.

Lorsqu'on utilise le sulfosuccinate de magnésium, comme les ions magnésium, qui diffèrent des ions sodium, ne co-précipitent pas dans le gypse α , les ions magnésium qui se déposent peuvent facilement être éliminés par lavage du gypse α obtenu. On peut également
20 utiliser un mélange de sels de sulfosuccinate de magnésium et de sulfosuccinate de sodium.

Par comparaison à l'acide succinique, dont on sait qu'il présente un excellent effet catalytique pour
25 la cristallisation lors de la conversion du dihydrate de gypse en gypse α , l'acide sulfosuccinique présente un effet semblable, même à une concentration molaire de seulement 1/5 de celle de l'acide succinique. En outre, bien que l'acide succinique ne présente qu'un faible
30 effet catalytique de cristallisation dans une gamme d'acidité inférieure à pH 4, il produit néanmoins un excellent effet au voisinage de la gamme de neutralité, l'acide sulfosuccinique présente l'avantage de donner du gypse α de bonne qualité dans une gamme de pH de 3 à 4,
35 ainsi que dans la gamme neutre.

Il est nécessaire d'utiliser le sulfosuccinate à une concentration supérieure à 1 mmole/kg afin d'obtenir un effet catalytique suffisant pour sa cristallisation.

D'une manière générale, la réaction de conversion s'effectue à une température de 110 à 150°C.

Comme le montre le procédé d'élimination de dioxyde de soufre d'un gaz d'échappement (procédé de désulfuration) en utilisant un liquide absorbant contenant un sulfosuccinate (on se référera à la publication de brevet japonais N° 58-25492 (1983) et au brevet DE-OS 3419328), le sulfosuccinate est un excellent absorbant pour la désulfuration, et une solution contenant un sulfosuccinate est un liquide absorbant ayant un excellent effet de désulfuration lorsque le sulfosuccinate constitue le principal ingrédient pour l'absorption de dioxyde de soufre gazeux, de même que lorsque du calcaire constitue le principal ingrédient pour l'absorption du dioxyde de soufre en raison de la présence d'une petite quantité de sulfosuccinate. Les carboxylates contenus dans le liquide absorbant sont inévitablement décomposés par oxydation à l'air et le degré de décomposition dépend de la concentration. Par ailleurs, comme le sulfosuccinate est moins décomposé que d'autres carboxylates ayant un effet catalytique de cristallisation, tels que le citrate et le succinate, et qu'il est efficace tant pour la désulfuration du gaz d'échappement que pour la conversion en gypse α à faible concentration, le degré de décomposition est remarquablement faible, ce produit étant par conséquent très intéressant d'un point de vue économique. Bien qu'un adipate ait été connu comme carboxylate pouvant être utilisé pour la désulfuration du gaz d'échappement, il ne présente pas un effet catalytique de cristallisation comparable à celui du sulfosuccinate et ne se prête par conséquent pas à la production de gypse α (voir exemple 1).

Pour combiner le procédé de désulfuration directement au procédé de conversion du gypse α pour obtenir un gypse α de bonne qualité, il est nécessaire que les milieux liquides circulant dans les deux procédés soient pratiquement identiques et qu'ils puissent satisfaire les exigences de ces deux procédés de façon efficace. Le sulfosuccinate est un constituant unique permettant d'atteindre ces buts.

Plus précisément, l'un des procédés de la présente invention comprend une première étape consistant (1) à mettre en contact un gaz d'échappement à température élevée contenant du dioxyde de soufre gazeux, avec un liquide absorbant contenant au moins du sulfosuccinate de magnésium et du dihydrate de gypse afin de piéger le dioxyde de soufre et (2) à le soumettre à une oxydation à l'air et à une neutralisation par du calcaire pour former du dihydrate de gypse dans le liquide absorbant, et une seconde étape consistant à (3) convertir le dihydrate de gypse ainsi formé en gypse α dans le liquide absorbant mentionné ci-dessus en tant que milieu liquide et (4) à recueillir le gypse α ainsi formé par séparation solide-liquide suivie d'un lavage, et (5) par recyclage du liquide séparé (filtrat) obtenu lors de la séparation solide-liquide et les résidus liquides de lavage obtenus lors de l'étape de lavage mentionnée ci-dessus vers l'étape de mise en contact avec le gaz d'échappement à température élevée décrite ci-dessus.

Dans le procédé de désulfuration au mouillé donnant du gypse comme sous-produit, on connaissait un système permettant d'humidifier et de refroidir préalablement le gaz d'échappement avant d'effectuer l'absorption (système à double colonne) et un système de mise en contact direct avec le gaz d'échappement (type à colonne unique) lors de l'absorption du dioxyde de

soufre gazeux du gaz d'échappement dans le liquide absorbant. Dans le premier système, comme le gaz d'échappement est soumis au procédé de désulfuration lorsque la quantité d'eau qu'il contient est complètement ou pratiquement saturée, il est difficile de maintenir l'équilibre en eau dans l'étape de désulfuration. Par ailleurs, le second système présente l'intérêt que, comme la chaleur du gaz d'échappement à haute température est réduite de façon adiabatique par le liquide absorbant, l'eau peut en être éliminée par évaporation dans une proportion correspondant à cette chaleur.

La quantité d'eau évaporée du liquide absorbant, bien qu'elle varie selon la température et la teneur en eau du gaz d'échappement, est généralement d'environ 0,7 à 1,1 tonne pour 10 000 Nm³ du gaz d'échappement. Comme environ 0,3 tonne d'eau est nécessaire en tant qu'eau supplémentaire indispensable à la mise en oeuvre du procédé de désulfuration, comme par exemple l'eau de lavage à l'entrée du gaz à haute température et l'eau de lavage destinée à l'anti-brouillard, etc, la quantité d'eau pouvant effectivement être éliminée par évaporation est d'environ 0,4 à 0,8 tonne. Par ailleurs, comme environ 1,5 à 2,5 kg/kg d'eau sont formés comme sous-produits par conversion du dihydrate de gypse en gypse α , l'eau peut être éliminée par évaporation dans une proportion correspondant à l'eau formée comme sous-produit dans le cas où le gypse α est produit à raison d'environ 200 à 500 kg pour 10 000 Nm³ de gaz d'échappement, lorsque le système de mise en contact direct avec le gaz d'échappement est utilisé. En d'autres termes, environ 200 à 500 kg de gypse α peuvent être produits en soumettant 10 000 Nm³ de gaz d'échappement au traitement de désulfuration. Cette quantité correspond à 3 000 à 8 000 ppm par rapport à la concentration en SO₂ du gaz d'échappement.

Dans la présente invention, il est essentiel que le liquide absorbant à mettre en contact avec le gaz d'échappement à température élevée contienne le sulfosuccinate de magnésium et le dihydrate de gypse, le
5 sulfosuccinate de magnésium ayant l'effet d'un absorbant du dioxyde de soufre contenu dans le gaz d'échappement et un effet catalytique de cristallisation permettant de convertir le dihydrate de gypse en gypse α , alors que le dihydrate de gypse a pour effet d'empêcher la formation
10 de calamine dans la colonne d'absorption.

Dans le liquide absorbant utilisé ici, il est préférable que la teneur en sulfosuccinate de magnésium soit d'environ 10 à 100 mmoles/kg et que la teneur en dihydrate de gypse soit d'environ 5 à 25 % en poids.

15 En outre, le liquide absorbant peut également contenir d'autres produits contribuant à l'absorption du dioxyde de soufre gazeux, tels que du calcaire. De plus, des anions des ingrédients dissous, comme par exemple divers ions organiques dérivant de la décomposition de
20 l'acide sulfosuccinique, SO_4^{2-} , Cl^- , HSO_3^- , etc, ainsi que des cations, principalement le Mg^{2+} , une petite quantité de Na^+ et une quantité encore plus faible de Ca^{2+} peuvent également être présents simultanément. En outre, un constituant solide tel que le sulfite de calcium peut également être présent en plus du calcaire.
25

Pour absorber et piéger le dioxyde de soufre contenu dans le gaz d'échappement en utilisant le liquide absorbant mentionné ci-dessus, en soumettant le sulfite ainsi formé à une oxydation à l'air et en neutralisation le sulfate ainsi préparé par du calcaire (ou
30 de la chaux éteinte), on peut utiliser n'importe quel procédé pour autant que l'on obtienne en fin de traitement la bouillie de dihydrate de gypse.

La bouillie obtenue contient généralement 5 à
35 25 % en poids de dihydrate de gypse, à un pH de 4 à 8 et

une température de 40 à 80°C. La composition de la bouillie correspond à celle du liquide absorbant duquel sont éliminés le HSO_3^- qui constitue l'ingrédient dissous et le sulfite de calcium et le calcaire qui constituent le constituant solide.

La bouillie de dihydrate de gypse obtenue par désulfuration du gaz d'échappement est concentrée et soumise à un traitement thermique. Bien que la qualité du gypse α ainsi obtenu soit fondamentalement déterminée par la composition du liquide absorbant, la température de chauffage et la durée du chauffage, il existe une relation entre la température et le temps de réaction, et lorsqu'on utilise l'absorbant comme milieu réactionnel, la réaction peut être effectuée à une température de 110 à 150°C et de préférence, de 110 à 140°C, et avec un temps de réaction de 1 à 3 heures selon la consommation d'énergie thermique et le coût des appareils. On décrira ci-après la composition du liquide absorbant ainsi que les effets obtenus par combinaison directe avec le procédé de désulfuration.

En premier lieu, le liquide absorbant contient de l'acide sulfosuccinique constituant les anions, sa concentration appropriée étant de 10 à 100 mmoles/kg pour le procédé de désulfuration. L'effet catalytique de cristallisation de l'acide sulfosuccinique ne varie pratiquement pas dans la gamme de concentration indiquée ci-dessus, celle-ci donnant un gypse α ayant une densité apparente suffisamment élevée (voir exemple 2).

Comme l'acide sulfosuccinique se décompose du fait de l'oxydation induite dans le procédé de désulfuration, des anions organiques formés comme sous-produits de sa décomposition, sont contenus en faible proportion et leur présence n'a pas d'effet sensible sur la densité apparente.

Du SO_4^{2-} est présent dans le liquide,

principalement en raison de la dissolution du Mg dans le calcaire. Bien que la concentration du Ca^{2+} diminue lorsque la concentration en SO_4^{2-} augmente en ayant pour effet d'empêcher le calaminage dans le procédé de désulfuration, une concentration excessive diminue le taux d'oxydation du sulfite.

Par conséquent, la concentration en SO_4^{2-} varie dans une large mesure selon le principe utilisé pour concevoir le procédé de désulfuration et est généralement dans la gamme de 0,5 à environ 8 % en poids. Lorsqu'on utilise ce liquide comme milieu pour la conversion de gypse α , la température du procédé de conversion diminue d'autant plus que la concentration en SO_4^{2-} augmente, ce qui présente un avantage du point de vue de l'énergie thermique. Cependant, sa limite supérieure est de 8-10 % en poids, car une concentration excessivement élevée a tendance à produire du gypse anhydre. Par conséquent, on peut obtenir du gypse α ayant une densité apparente suffisamment élevée dans la gamme de concentrations en SO_4^{2-} généralement utilisée dans le procédé de désulfuration.

Du Cl^- formé à partir de chlorures dans l'eau utilisée et de gaz chlorhydrique contenu dans le gaz d'échappement est présent sous forme concentrée dans le liquide absorbant. La concentration en Cl^- dans le liquide absorbant est gênante en ce qui concerne la corrosion des matériaux métalliques constituant l'installation de désulfuration et est généralement ajustée à une valeur inférieure à 1-2 % en poids.

Bien que la conversion en gypse α ne pose pas de problème pratique dans le cas des concentrations mentionnées ci-dessus, comme une concentration trop élevée a tendance à produire du gypse anhydre de la même manière que dans le cas d'une concentration trop élevée en SO_4^{2-} , la limite supérieure à cette concentration est

fixée à 6-8 % en poids. Par conséquent, la composition du milieu liquide servant à la production du gypse α n'est pas incompatible avec la composition liquide destinée au procédé de désulfuration.

5 Si l'on considère à présent les cations appartenant à la composition du liquide, les cations utilisés dans le liquide absorbant destiné à la désulfuration sont généralement Mg^{2+} et Na^+ et en outre, une petite quantité de Ca^{2+} correspondant à la quantité dissoute de
10 gypse. Bien que les éléments caractéristiques du procédé soient définis pour le procédé de désulfuration utilisant les différences de propriétés des ions respectifs, des liquides ne contenant que du Mg^{2+} ou essentiellement du Mg^{2+} et une petite quantité de Na^+ , ont souvent été
15 utilisés dans les procédés de désulfuration récents utilisant le calcaire comme agent de neutralisation. Par ailleurs, il est préférable que le milieu liquide servant à la conversion en gypse α ne contienne que du Mg^{2+} , ce qui permet d'obtenir du gypse α sans co-précipitation de Na^+ ayant une densité apparente élevée (voir
20 exemple 5).

On décrit ci-après un mode de réalisation particulier de la présente invention en se référant au dessin annexé.

25 Dans ce dessin, le numéro de référence 1 désigne une installation de désulfuration produisant du dihydrate de gypse comme sous-produit, dans laquelle un gaz d'échappement 2 contenant du dioxyde de soufre gazeux est désulfuré en un gaz purifié 3 au moyen d'un liquide
30 absorbant contenant au moins du sulfosuccinate de magnésium et du dihydrate de gypse, ainsi que du calcaire ou de la chaux éteinte comme agent de neutralisation 4, et de l'air d'oxydation 5, sont fournis au liquide absorbant pour former la bouillie de dihydrate de gypse.
35 La bouillie de dihydrate de gypse obtenue 6 est

recueillie et concentrée dans un épaisseur 7. La bouillie de dihydrate de gypse concentré 9 sert à la production de gypse α , le liquide en excès 8 étant renvoyé vers l'installation de désulfuration 1. Cette concentration de la bouillie est effectuée pour diminuer la quantité de liquide de traitement par unité de poids du gypse α , ainsi que pour diminuer le volume du dispositif utilisé au stade suivant et économiser l'énergie thermique nécessaire au chauffage. Par conséquent, il est souhaitable que la concentration de la bouillie épaisse 9 soit aussi élevée que possible pour autant que la bouillie puisse être manipulée et cette concentration est de préférence de 30 à 60 % en poids.

La bouillie de dihydrate de gypse 9 servant à la production du gypse α est introduite sous pression par une pompe 10 dans un récipient réactionnel 11 en vue d'être convertie en gypse α . Comme il est nécessaire de chauffer la bouillie à 110-140°C (sous une pression de 0,5-2,7 kg/cm² au manomètre) pour effectuer la réaction de conversion en gypse α , la température est augmentée par un échangeur de chaleur 12 et un réchauffeur à vapeur 13. Le chauffage peut également être effectué par injection de vapeurs directement dans le récipient réactionnel 11 au lieu d'utiliser ces échangeurs de chaleur indirects 12, 13. Le récipient réactionnel 11 servant à la conversion en gypse α peut soit être un système à écoulement à récipients multiples tels que celui représenté dans le dessin, soit être d'un type à traitement en discontinu.

Comme décrit ci-dessus, bien que la réaction de conversion en gypse α soit achevée au bout de 1-3 heures à une température prédéterminée dans le récipient réactionnel 11, si une petite quantité de cristaux d'ensemencement 14 du gypse α est préalablement ajoutée, la vitesse de la réaction de conversion en gypse α peut

être accrue de façon efficace.

La bouillie de gypse α obtenue 15 est fournie à un séparateur 16 après refroidissement jusqu'à un point d'ébullition atmosphérique et abaissement de la pression à la pression ambiante. Dans ce cas, le refroidissement peut s'effectuer soit par un procédé de refroidissement indirect consistant à utiliser l'échangeur de chaleur 12, soit par un procédé de refroidissement direct consistant à utiliser une vaporisation éclair. Les vapeurs produites par la vaporisation éclair peuvent être utilisées pour le chauffage de la bouillie de dihydrate de gypse de la façon décrite ci-dessus.

Les gâteaux de gypse α obtenus par séparation solide-liquide dans le séparateur 16 sont lavés à l'eau chaude. Dans ce cas, afin d'éviter la reconversion du gypse α en dihydrate de gypse, la bouillie et les gâteaux de gypse α sont maintenus à une température supérieure à 84°C, et le contenu en eau déposé est rapidement éliminé dans un dessiccateur 17, ce qui donne du gypse α 18. Le filtrat et le liquide de lavage provenant du séparateur 16 sont renvoyés dans l'installation de désulfuration 1, afin que le liquide de lavage utilisé pour le gypse α serve également d'eau supplémentaire dans le système de désulfuration.

Lors de la conversion du dihydrate de gypse produit dans le liquide absorbant en gypse α comme décrit ci-dessus, le sulfosuccinate de magnésium contenu dans le liquide absorbant est utilisé comme catalyseur de cristallisation dans la présente invention. L'utilisation du liquide absorbant comme milieu liquide et en ajoutant dans les proportions requises au liquide absorbant le dihydrate de gypse mentionné ci-dessus et l'autre dihydrate de gypse, produit par un moyen autre que le système de désulfuration (appelé ci-après "autre dihydrate de gypse"), l'autre dihydrate de gypse peut

également être converti en gypse α . Bien qu'aucune restriction particulière ne soit imposée au point où l'autre dihydrate de gypse est ajouté au liquide absorbant pour effectuer la conversion en gypse α ,
5 celui-ci peut en fait être ajouté (i) lors de l'étape d'addition du calcaire pour la neutralisation du liquide absorbant ayant piégé le dioxyde de soufre gazeux lors de l'étape d'absorption (étape A du dessin), (ii) lors de l'étape où la bouillie de dihydrate de gypse produite
10 dans le liquide absorbant de la façon décrite ci-dessus est prélevée à l'étape de désulfuration et convertie en gypse α (étape B du dessin), ou (iii) être ajoutée au milieu liquide obtenu après conversion du dihydrate de gypse de la bouillie en gypse α en utilisant le liquide
15 absorbant contenant du sulfosuccinate de magnésium comme milieu réactionnel, puis en séparant le gypse α obtenu (étape C du dessin).

Dans le présent fascicule, le terme d'autres dihydrates de gypse désigne les dihydrates de gypse
20 autres que le gypse dihydraté obtenu à partir du dioxyde de soufre gazeux contenu dans le gaz d'échappement et comprend un gypse formé comme sous-produit d'un autre procédé de désulfuration, ainsi que du gypse chimique tel que le gypse de sulfate d'ammonium, le gypse naturel
25 et également le gypse d'acide phosphorique et le gypse produit en soumettant du gypse anhydre d'acide fluorique à une hydratation.

Le point où l'on ajoute l'autre dihydrate de gypse peut être sélectionné de façon appropriée en
30 fonction de la qualité du dihydrate de gypse utilisé et de la qualité du gypse α recherché. A titre d'exemple, comme le dihydrate de gypse formé par absorption du dioxyde de soufre gazeux contenu dans le gaz d'échappement à haute température contient inévitablement une
35 petite quantité de suie provenant généralement du gaz

d'échappement, si l'on ajoute l'autre dihydrate de gypse lors de l'addition du calcaire au liquide absorbant ou lors de la conversion de la bouillie de dihydrate de gypse formée dans le liquide absorbant en gypse α (A ou 5 B dans le dessin), la totalité du gypse α obtenu par conversion de ces dihydrates de gypse contient une petite quantité de suie qui lui est incorporée. Le procédé mentionné ci-dessus consistant à ajouter l'autre dihydrate de gypse peut être utilisé lorsqu'on produit le 10 gypse α servant par exemple à former des plaques ne nécessitant pas une haute qualité.

Par ailleurs, le dihydrate de gypse formé dans le liquide contenant du sulfosuccinate de magnésium peut être obtenu sous forme de cristaux ayant de préférence 15 un faible rapport d'allongement en tant que produit de départ pour le gypse α , et on peut faire cristalliser l'autre dihydrate de gypse en cristaux ayant un faible rapport d'allongement en le laissant reposer pendant une période prolongée dans le liquide contenant le sulfo- 20 succinate de magnésium. Par conséquent, lorsque l'autre dihydrate de gypse ajouté de l'extérieur du système est constitué de cristaux ayant un grand rapport d'allongement, il est préférable d'ajouter l'autre dihydrate de gypse de façon à ce qu'il soit recyclé vers l'étape de 25 désulfuration (étape A dans le dessin) de façon qu'il séjourne pendant une période prolongée dans le liquide absorbant contenant le sulfosuccinate de magnésium.

En outre, si l'on souhaite produire une grande quantité de gypse α de pureté élevée, il est préférable 30 d'ajouter l'autre dihydrate de gypse obtenu à partir du système, au liquide purifié en excès provenant de l'épaississeur obtenu par épauissement de la bouillie de dihydrate de gypse qui a lieu lors de la conversion du dihydrate de gypse obtenu à partir du dioxyde de 35 soufre gazeux du gaz d'échappement, en gypse α (étape D

dans le dessin), ou à la liqueur-mère séparée après formation du gypse α , puis de le laver (étape C du dessin) pour le convertir en gypse α , ce qui permet de produire avantageusement du gypse α de pureté élevée.

5 Dans la présente invention, l'eau formée comme sous-produit lors de la conversion du dihydrate de gypse en gypse α , est renvoyée à l'étape de désulfuration pour être mise en contact avec le gaz de combustion d'échappement à température élevée dans l'un quelconque des cas
10 mentionnés ci-dessus, afin que la quantité d'eau correspondant à l'eau formée comme sous-produit soit éliminée par évaporation sous l'effet de la chaleur du gaz d'échappement en même temps que l'absorption du dioxyde de soufre gazeux.

15 Dans le présent fascicule, la concentration est indiquée pour le constituant solide par rapport à la totalité de la bouillie et, pour le constituant dissous, par rapport à la solution aqueuse à l'exclusion du constituant solide.

20 Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

Exemple 1.

Cet exemple illustre un cas où du gypse α a été produit en utilisant des sulfosuccinates (présente in-
25 vention) en tant que catalyseur de cristallisation et des catalyseurs connus (exemple comparatif) à diverses concentrations.

On utilise comme appareil de production un autoclave ayant un volume intérieur de 2,5 litres équipé
30 d'un agitateur. La température intérieure de l'autoclave peut être ajustée à une valeur spécifiée par un réchauffeur électrique du type à chauffage externe.

Dans l'autoclave décrit ci-dessus, on introduit respectivement 375 g de dihydrate de gypse obtenus par
35 le procédé de désulfuration et lavés à l'eau, puis

séchés (échantillon 1 de l'exemple 8 décrit ultérieurement) et 1,5 kg de divers types de catalyseurs de cristallisation mélangés dans le milieu d'hémihydratation à la concentration indiquée dans le tableau 1 (à une concentration de bouillie de 20 % en poids) et on les soumet à un traitement thermique à une température de $128^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pendant 1,5 heure.

Après traitement thermique, la bouillie est filtrée alors que sa température est de 95°C et les cristaux solides obtenus sont lavés avec 320 g d'eau chaude à 95°C , puis sont directement séchés à 100°C .

On détermine si les cristaux ainsi obtenus ont été ou non convertis en gypse α en soumettant l'eau de cristallisation à des mesures par application d'une analyse thermique différentielle et d'une méthode de diffraction des rayons X.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 en même temps que les types d'agents de cristallisation et que leur concentration dans le milieu liquide.

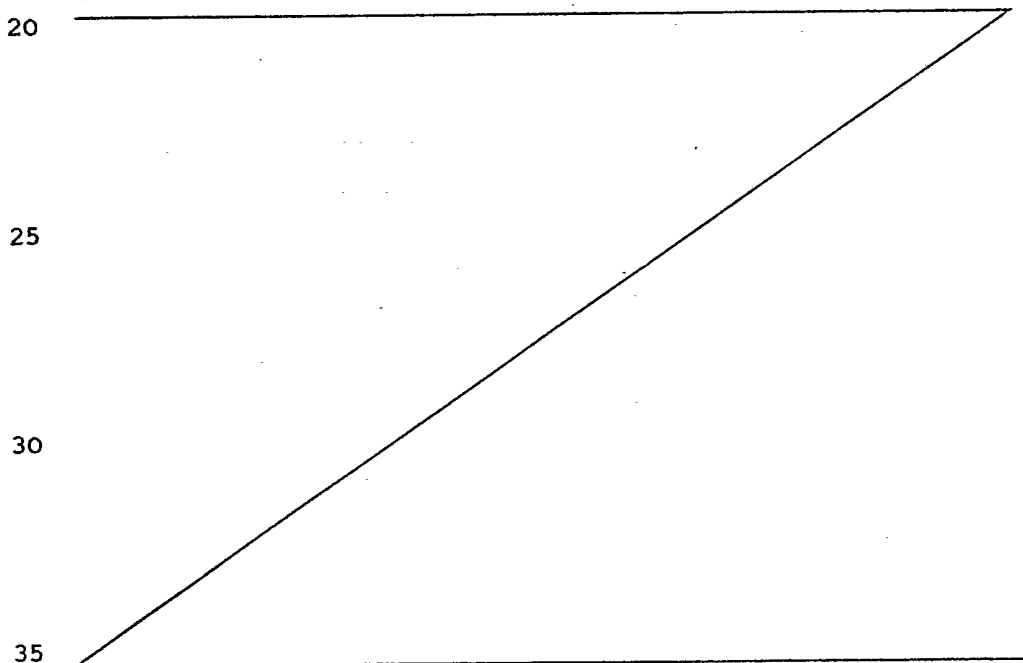


TABLEAU 1

Expérience No.	Composition du milieu		Propriétés des cristaux formés				
	Catalyseur de cristallisation	Concentration (mmole/kg)	Eau de cristallisation (% poids)	Densité apparente (g/cm ³)	Rapport d'allongement	Longueur (μ)	
11	Sulfosuccinate trisodique	2,0	6,3	1,48	1 - 2	20-100	
	"	12,3	5,9	1,62	1	20-100	
13	Succinate disodique	2,0	5,9	1,34	2 - 5	20-100	
14	"	12,3	6,0	1,46	1 - 5	20-100	
15	"	61,7	6,0	1,61	1	50-150	
16	Citrate trisodique	2,0	17,1	-	-	-	
17	"	12,3	19,1	-	-	-	
18	Adipate disodique	61,7	5,9	0,46	10-30	Plusieurs dizaines à cent et plusieurs dizaines	
19	Eau seule	0	6,2	0,19	Plusieurs dizaines	"	

(Note) 1) est la densité apparente du produit après tassement.

Les cristaux obtenus dans les expériences N° 11-15 et 18, 19 du tableau sont considérés comme étant du gypse α .

Comme le montre le tableau 1, lorsque la concentration en catalyseur de cristallisation du milieu liquide augmente, la densité apparente du gypse α augmente et par conséquent, l'effet catalytique de cristallisation devient plus important. En outre, lorsqu'on compare la concentration en catalyseur de cristallisation nécessaire pour obtenir du gypse α ayant une densité apparente identique, on peut noter que la concentration molaire en sulfosuccinate utilisée dans la présente invention peut être réduite à environ 1/5 de la concentration en succinate classique, et que le sulfosuccinate présente un excellent effet catalytique de cristallisation.

La réaction de déshydratation n'a pas eu lieu en ce qui concerne les cristaux obtenus dans les expériences N° 16 et 17 et on peut considérer qu'un traitement thermique à température plus élevée est nécessaire lorsqu'on utilise du citrate comme catalyseur de cristallisation. A cet égard, il est également indiqué dans le brevet japonais N° 57-25495 (1982) qu'une température de 140 à 150°C est nécessaire.

Plus précisément, comme le gypse α peut être obtenu par utilisation du sulfosuccinate comme catalyseur de cristallisation à une température inférieure à celle où le citrate est utilisé, la présente invention est également avantageuse en ce qui concerne les coûts de production.

Bien que l'acide adipique puisse être mentionné comme étant un acide carboxylique organique pouvant être utilisé pour le procédé de désulfuration, on peut considérer que l'acide adipique est inférieur à l'acide sulfosuccinique en ce qui concerne les performances

catalytiques.

Exemple 2.

Dans cet exemple, on étudie l'effet de la concentration en sulfosuccinate en présence d'un sel de magnésium inorganique.

On met en oeuvre les mêmes modes opératoires que dans l'exemple 1 en utilisant la bouillie ayant la composition ci-après, excepté que l'on fixe la température réactionnelle à $118^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ et la durée de la réaction à 1,5 heure, ce qui donne les résultats indiqués dans le tableau 2.

Milieu d'hémihydratation	1,5 kg
Sulfosuccinate trisodique	variable
MgSO ₄ (ramené en SO ₄ ²⁻)	5 % en poids
MgCl ₂ (ramené en Cl ⁻)	1 % en poids
pH	6,0
Dihydrate de gypse provenant de la désulfuration	375 g

TABLEAU 2

20

Expé- rience No.	Sulfosuccinate trisodique	Densité ¹⁾ apparente g/cm ³	Rapport d'allongement	Longueur (μ)
21	61,7 mmole/kg	1,70	1 - 2	20 - 100
22	12,3	1,64	1 - 3	30 - 100
23	0	0,33	environ 20	50 - 200

30

(Note) 1) : Voir tableau 1.

Tous les cristaux obtenus sont du gypse α.

On peut remarquer que l'acide sulfosuccinique présente des performances catalytiques suffisantes à une concentration sensiblement inférieure et qu'on peut en

35

outre obtenir un gypse α de qualité élevée à partir du liquide contenant les anions SO_4^{2-} et Cl^- en plus de l'acide sulfosuccinique. En outre, on notera également que l'on ne peut obtenir qu'un gypse α de faible densité apparente lorsqu'on utilise simplement le magnésium in-

Exemple 3.

Les exemples ci-après illustrent la méthode par laquelle on peut diminuer la température réactionnelle en faisant coexister un sel inorganique avec le sulfosuccinate comme catalyseur de cristallisation, et montrent l'effet du pH sur la réaction. Le résultat obtenu lorsqu'on utilise le succinate est également indiqué à titre de comparaison.

On met en oeuvre les mêmes modes opératoires que dans l'exemple 2 en utilisant la bouillie ayant la composition ci-après, pour obtenir les résultats indiqués dans le tableau 3.

	Milieu d'hémihydratation	1,5 kg
20	Sulfosuccinate trisodique	61,7 mmoles/kg
	MgSO_4 (ramené à SO_4^{2-})	5 % en poids
	MgCl_2 (ramené à Cl^-)	1 % en poids
	Dihydrate de gypse provenant de la désulfuration	375 g

Dans l'exemple comparatif, on utilise du succinate disodique en quantité équimolaire au lieu du sulfosuccinate trisodique décrit précédemment.

30

35

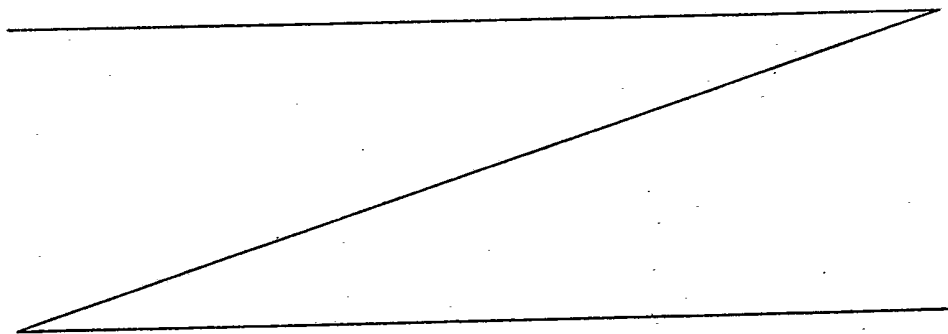


TABLEAU 3

Expérience No.		Composition du milieu		Propriétés physiques des cristaux formés			
		Catalyseur de cristallisation	pH	Densité ¹⁾ apparente (g/cm ³)	Rapport d'allongement	Longueur (μ)	
5 10	La présente invention	31 (21)	Sulfosuccinate trisodique	6,0	1,70	1 - 2	20 - 100
		32	"	3,7	1,52	3 - 5	50 - 120
	Exemple comparatif	33	Succinate disodique	3,7	0,81	7 - 13	50 - 200

15 (Note) 1) Voir tableau 1.

On peut noter que bien que tous les cristaux obtenus soient du gypse α, la température réactionnelle peut être réduite de 10°C par comparaison à l'exemple 1 en présence du sel inorganique dans le milieu liquide.

20 En outre, bien que l'on note une légère modification de l'effet catalytique de cristallisation si le pH du milieu liquide est réduit lorsqu'on utilise du sulfosuccinate (le pH ayant été ajusté par addition de H₂SO₄), l'effet catalytique de cristallisation diminue
25 sensiblement lorsqu'on diminue le pH quand on utilise le succinate. A cet égard, on savait que lorsqu'on utilisait un catalyseur du type acide carboxylique organique, l'effet catalytique de cristallisation diminuait lorsqu'on abaissait la valeur du pH du milieu liquide.

30 Comme décrit ci-dessus, comme l'effet du pH peut être pratiquement éliminé lorsqu'on utilise du sulfosuccinate comme catalyseur de cristallisation, l'intrusion de métaux lourds pouvant éventuellement être incorporée au dihydrate de gypse servant de produit de départ
35 et être introduit dans le gypse α, peut être évitée, et

par conséquent, un gypse α de pureté élevée peut être obtenu de façon avantageuse.

Exemple 4.

Le présent exemple illustre la relation entre la concentration de la bouillie de dihydrate de gypse et la conversion en gypse α .

On met en oeuvre les modes opératoires de l'exemple 1 en utilisant le milieu liquide d'hémihydratation ci-dessous, excepté que l'on fixe la température réactionnelle à $122 \pm 1^\circ\text{C}$, la durée de la réaction à 1,5 heure et que l'on utilise respectivement 570 g, 850 g et 1300 g d'eau de lavage pour obtenir les résultats indiqués dans le tableau 4-1.

Milieu liquide	1 kg
15 Sulfosuccinate trisodique	30 mmoles/kg
Mgso ₄ (ramené à SO ₄ ²⁻)	0,5 % en poids
MgCl ₂ (ramené à Cl ⁻)	0,5 % en poids
pH = 6,0	

TABLEAU 4-1

20

Expérience No.	Quantité de dihydrate de gypse (concentration de la bouillie)	Densité ¹⁾ apparente (g/cm ³)	Rapport d'allongement	Longueur (μ)
25 41	0,667 kg (40 % en poids)	1,67	1 - 3	30 - 100
42	1,0 kg (50 % en poids)	1,56	1 - 3	30 - 100
43	1,5 kg (60 % en poids)	1,55	1 - 3	30 - 100

30

(Note) 1) Voir tableau 1.

Tous les cristaux obtenus sont du gypse α . Bien que la densité apparente diminue lorsque la concentration de la bouillie augmente, cet effet est peu important. On peut considérer que la bouillie à cette

35

concentration élevée peut être traitée comme un fluide, car les densités apparentes tant du dihydrate de gypse de départ que du gypse α , sont élevées.

Chacun des gypses α produits est pulvérisé dans un broyeur à boulets pendant 30 minutes et la densité apparente, la quantité d'eau de mélange pour obtenir une consistance normale et la résistance à la compression sont mesurées respectivement pour les pulvérisats, les résultats obtenus étant indiqués dans le tableau 4-2.

10 TABLEAU 4-2

Expé- rience No.	Densité ¹⁾ apparente (g/cm ³)	Quantité d'eau de mélange pour une consistance normale(%)	Résistance à la compression à sec (kg/cm ²)
15 41	1,80	30	430
42	1,77	32	400
20 43	1,77	33	390

(Note) 1) Voir tableau 1.

Chacun des gypses α présente des propriétés physiques satisfaisantes, comme l'indique le tableau.

25 Exemple 5.

Cet exemple illustre le type et la concentration des cations. On met en oeuvre les mêmes modes opératoires que dans l'exemple 2 en utilisant la composition de bouillie ci-après, pour obtenir les résultats indiqués dans le tableau 5.

Milieu liquide d'hémihydratation	1,5 kg
(concentration en anions	1,508 équivalents/kg)
Acide sulfosuccinique	61,7 mmoles/kg
SO ₄ ²⁻	5 % en poids
35 Cl ₄ ⁻	1 % en poids

pH = 6,0

Dihydrate de gypse provenant
de la désulfuration

375 g

TABLEAU 5

5

Expé- rience No.	Equivalent en cation du milieu liquide d'hémihydratation		Densité ¹⁾ apparente (g/cm ³)	Rapport d'allon- gement	Longueur (μ)
	Mg ²⁺ (%)	Na ⁺ (%)			
10 51 (21)	87,7	12,3	1,70	1 - 2	20 - 100
52	78,5	21,5	1,53	2 - 3	50 - 100
15 53	69,2	30,8	1,51	3 - 5	30 - 100
54	59,9	40,1	1,30	4 - 7	50 - 120

20 (Note) 1) Voir tableau 1.

Tous les cristaux obtenus sont du gypse α . Les résultats montrent que l'on peut obtenir un gypse α de densité apparente plus élevée lorsque la quantité de Na⁺ diminue.

25 Exemple 6.

Cet exemple illustre la relation entre la concentration en Na⁺ du milieu liquide et la co-précipitation du Na⁺ dans le gypse α lorsqu'on utilise du sulfosuccinate de sodium, du sulfosuccinate de magnésium et
30 une solution de leurs mélanges, comme catalyseur de cristallisation.

On effectue la réaction selon les mêmes modes opératoires que dans l'exemple 1 en utilisant une bouillie à 60 % en poids ayant la composition indiquée
35 ci-dessous, excepté que l'on réalise la réaction à une

température de $130 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes et à une température de $125 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant 40 minutes respectivement et que l'on effectue un lavage avec 1,3 kg d'eau chaude, pour obtenir les résultats indiqués dans le tableau 6.

5	Milieu liquide d'hémi-hydratation	1,0 kg
	Sulfosuccinate de sodium et/ou sulfosuccinate de magnésium	31 mmoles/kg
	MgSO_4 (ramené à SO_4^{2-})	2,5 % en poids
10	MgCl_2 (ramené à Cl^-)	0,5 % en poids
	pH	6 - 6,5
	Dihydrate de gypse provenant de la désulfuration	1,5 kg

15

20

25

30

35

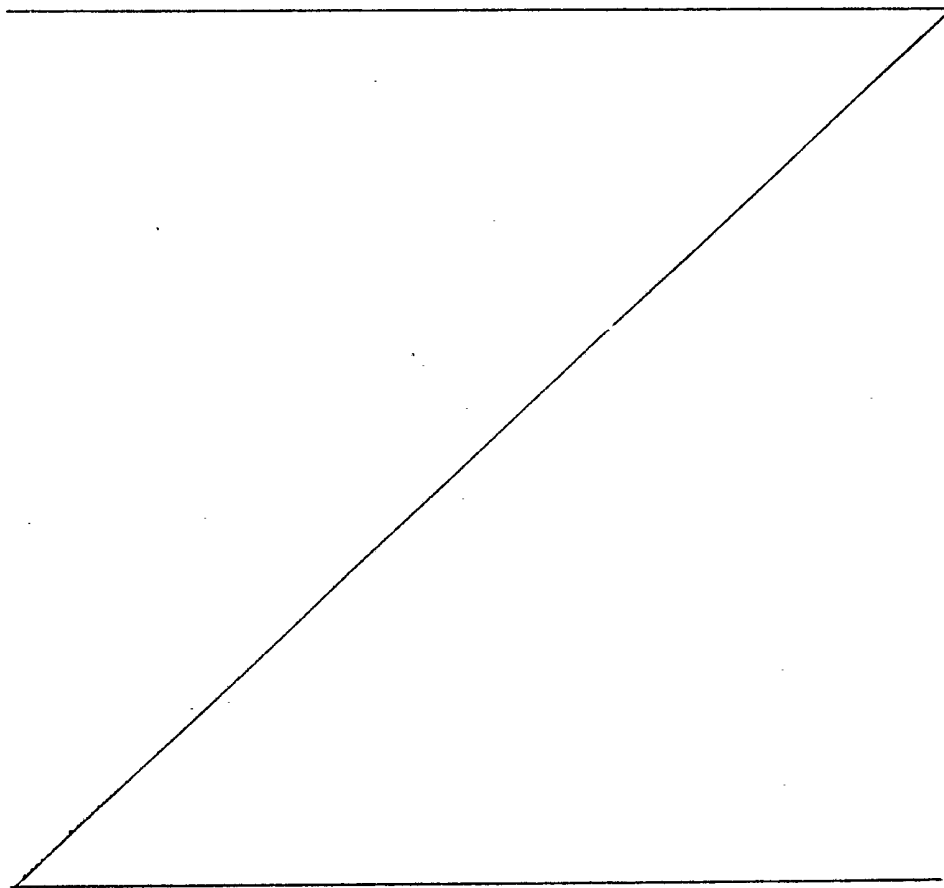


TABLEAU 6

Expé- rience No.	Concentration en Na ⁺ du mi- lieu (mg/kg)	Température et durée de la réaction	gypse α		Concentration en Na ⁺ du mi- lieu après la réaction (mg/kg)	Rapport de con- tra- ction en Na
			Densité apparente (g/cm ³)	Teneur en Na ⁺ (mg/kg)		
61	2140	130+1°C 20 min	1,50	1100	620	1,8
62	1605	"	1,49	820	430	1,9
63	1070	"	1,47	570	290	2,0
64	535	"	1,47	300	140	2,1
65	0	"	1,52	0	0	-
66	1070	125+1°C 40 min	1,56	570	310	1,8
67	535	"	1,42	270	155	1,7

(Note) 1) Voir tableau 1.

Notes :

(1) Le sulfosuccinate de sodium et le sulfosuccinate de magnésium sont utilisés comme catalyseur de cristallisation dans les expériences N° 61 et 65 respectivement, et le sulfosuccinate de sodium et le sulfosuccinate de magnésium mélangés selon les rapports molaires 3:1, 2:2, 1:3, 2:2 et 1:3 sont utilisés dans les expériences N° 62, 63, 64, 66 et 67 respectivement.

(2) Le rapport de concentration en Na^+ désigne le rapport de la teneur en Na^+ du gypse α à la concentration en Na^+ du milieu liquide après la réaction, celui-ci étant d'environ 2.

Comme le montre le tableau 6, étant donné que le degré de co-précipitation du Na^+ dans le gypse α augmente lorsque la concentration en Na^+ du milieu liquide s'accroît, il est nécessaire de diminuer la concentration en Na^+ du milieu liquide en utilisant de l'acide sulfosuccinique, par exemple sous la forme d'un sel de magnésium lorsqu'il est nécessaire de diminuer la teneur en Na^+ du gypse α .

Exemple 7.Absorption du SO_2 dans un gaz de combustion d'échappement à haute température.

Un gaz de combustion d'échappement provenant d'une huile carbonée lourde (température 180°C , concentration en SO_2 : 1400 ppm) est mis en contact direct, à un débit de 30 000 Nm^3/h , avec un liquide absorbant contenant 45 mmoles/kg de sulfosuccinate de magnésium et de 10 à 15 % en poids de dihydrate de gypse cristallin, ce qui conduit à l'absorption du dioxyde de soufre gazeux contenu dans le gaz d'échappement et à l'évaporation d'une partie du contenu en eau du liquide absorbant par la chaleur du gaz d'échappement. L'eau s'évapore à la vitesse de 3,1 tonnes/h en accompagnant l'effluent gazeux (température 58°C , concentration en SO_2 1-2 ppm,

humidité 18 % en volume) purifié par l'absorption et évacué.

Préparation du dihydrate de gypse à partir du dioxyde de soufre gazeux.

5 On soumet le liquide absorbant, après l'absorption, à une neutralisation par du calcaire (d'une taille de grain de 0,074 mm) et à une oxydation à l'air par un procédé classique, pour préparer une bouillie de dihydrate de gypse ayant une concentration de 10 à 15 % en
10 poids et régénérer le liquide absorbant. On prélève ensuite une partie de la bouillie et on obtient un gâteau de dihydrate de gypse (330 kg/h sur la base du poids sec) par centrifugation.

15 La composition du constituant liquide de la bouillie de dihydrate de gypse est la suivante.

	Acide sulfosuccinique	45 mmoles/kg
	SO ₄ ²⁻	4,6 % en poids
	Cl	0,8 % en poids
	Mg ²⁺	13040 mg/kg
20	Na ⁺	4050 mg/kg
	pH	5,8

25 Lors du fonctionnement de l'appareil de traitement par absorption et formation du dihydrate de gypse, on utilise 1,2 tonne/h d'eau pour le lavage de la paroi d'introduction du gaz d'échappement dans la colonne d'absorption, du système d'étanchéité à pompe, etc, et en outre, on utilise 2,0 tonnes/h d'eau supplémentaires comme eau de complément.

30 Conversion du dihydrate de gypse en gypse α (expérience N° 71).

On laisse reposer une bouillie de dihydrate de gypse à 12,5 % en poids obtenue à partir d'une partie de la bouillie de dihydrate de gypse préparée de la façon décrite ci-dessus, pour obtenir une bouillie à 30 % en
35 poids dont on introduit 2,5 kg (contenant 0,75 kg de

dihydrate de gypse) dans un autoclave ayant un volume intérieur de 2,5 litres équipé d'un agitateur et on la soumet à un traitement thermique à une température de solution de $115^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pendant 2,5 heures sous agitation. On filtre la bouillie à chaud, à 95°C , et, après lavage à l'eau chaude à 95°C , on sèche directement les cristaux à 100°C .

Les cristaux obtenus contiennent 6,1 % en poids d'eau de cristallisation et on vérifie qu'il s'agit de gypse α par une analyse thermique différentielle et un procédé de diffraction des rayons X. Les cristaux ont une forme telle qu'ils présentent un rapport d'allongement de 1 à 3 et une longueur de 30 à $110 \mu\text{m}$ et qu'ils présentent une densité apparente de $1,61 \text{ g/cm}^3$.

Lorsqu'on pulvérise ensuite le gypse α ainsi obtenu dans un broyeur à boulets pendant 30 minutes, on porte la densité apparente à $1,70 \text{ g/cm}^3$. Le pulvérisat nécessite une quantité d'eau de mélange pour une consistance normale de 37 % et présente une résistance à la compression à sec de 320 kg/cm^2 .

Conversion du dihydrate de gypse en gypse α (expérience N° 72).

A une bouillie de dihydrate de gypse à 12,5 % en poids obtenue à partir d'une partie de la bouillie de dihydrate de gypse (2 kg) préparée de la façon décrite ci-dessus (contenant 0,25 kg de dihydrate de gypse), on ajoute 0,5 kg de dihydrate de gypse obtenu au moyen du système (dihydrate de gypse ayant la qualité d'une plaque de plâtre obtenue par traitement de sulfuration des gaz d'échappement par le procédé au gypse au sulfite de sodium) pour préparer une bouillie à 30 %.

On introduit la bouillie dans un autoclave d'un volume intérieur de 2,5 litres équipé d'un agitateur et on la soumet à un traitement thermique à une température de solution de $115^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pendant 2,5 heures avec

agitation. On filtre la bouillie ainsi obtenue à chaud à 95°C et, après lavage avec 0,9 kg d'eau chaude à 95°C, on sèche directement les cristaux à 100°C.

La quantité d'eau de lavage est déterminée de
5 telle manière que le sulfosuccinate de magnésium restant
déposé sur les cristaux soit limité à moins de 100 ppm.
La quantité d'eau nécessaire pour le lavage correspond à
1,2 tonne/h, même lorsqu'on obtient une quantité de
gypse α trois fois supérieure à la quantité de dihydrate
10 de gypse obtenue à partir du dioxyde de soufre gazeux du
gaz d'échappement, cette quantité étant inférieure aux
2,0 t/h d'eau fournies comme eau de complément. Par consé-
quent, on notera que l'on peut obtenir une quantité de
gypse α supérieure à celle que l'on obtient à partir du
15 dihydrate de gypse provenant du dioxyde de soufre gazeux
contenu dans le gaz d'échappement.

Les cristaux obtenus de la façon décrite ci-
dessus contiennent 6,1 % en poids d'eau de cristallisa-
tion et on confirme qu'il s'agit de gypse α par une
20 analyse thermique différentielle et un procédé de dif-
fraction des rayons X. Les cristaux ont une forme telle
qu'ils présentent un rapport d'allongement de 2 à 5 et
une longueur de 30 à 110 μm , ainsi qu'une densité appa-
rente de 1,21 g/cm^3 .

25 Lorsque l'on pulvérise le gypse α dans un
broyeur à boulets pendant 30 minutes; on porte la den-
sité apparente à 1,60 g/cm^3 et le pulvérisat nécessite
une quantité d'eau de mélange donnant une consistance
normale de 38 % et une résistance à la compression à sec
30 de 310 kg/cm^2 .

Exemple 8.

Cet exemple illustre le résultat de la conver-
sion en gypse α de divers dihydrates de gypse ajoutés de
l'extérieur du système et utilisés pour la conversion en
35 gypse α au moyen d'un milieu liquide d'hémihydratation
contenant du sulfosuccinate de magnésium comme

catalyseur de cristallisation.

Le type et la propriété des dihydrates de gypse utilisés pour l'expérience sont indiqués dans le tableau 7. On sèche les dihydrates de gypse avant de les utiliser pour l'expérience.

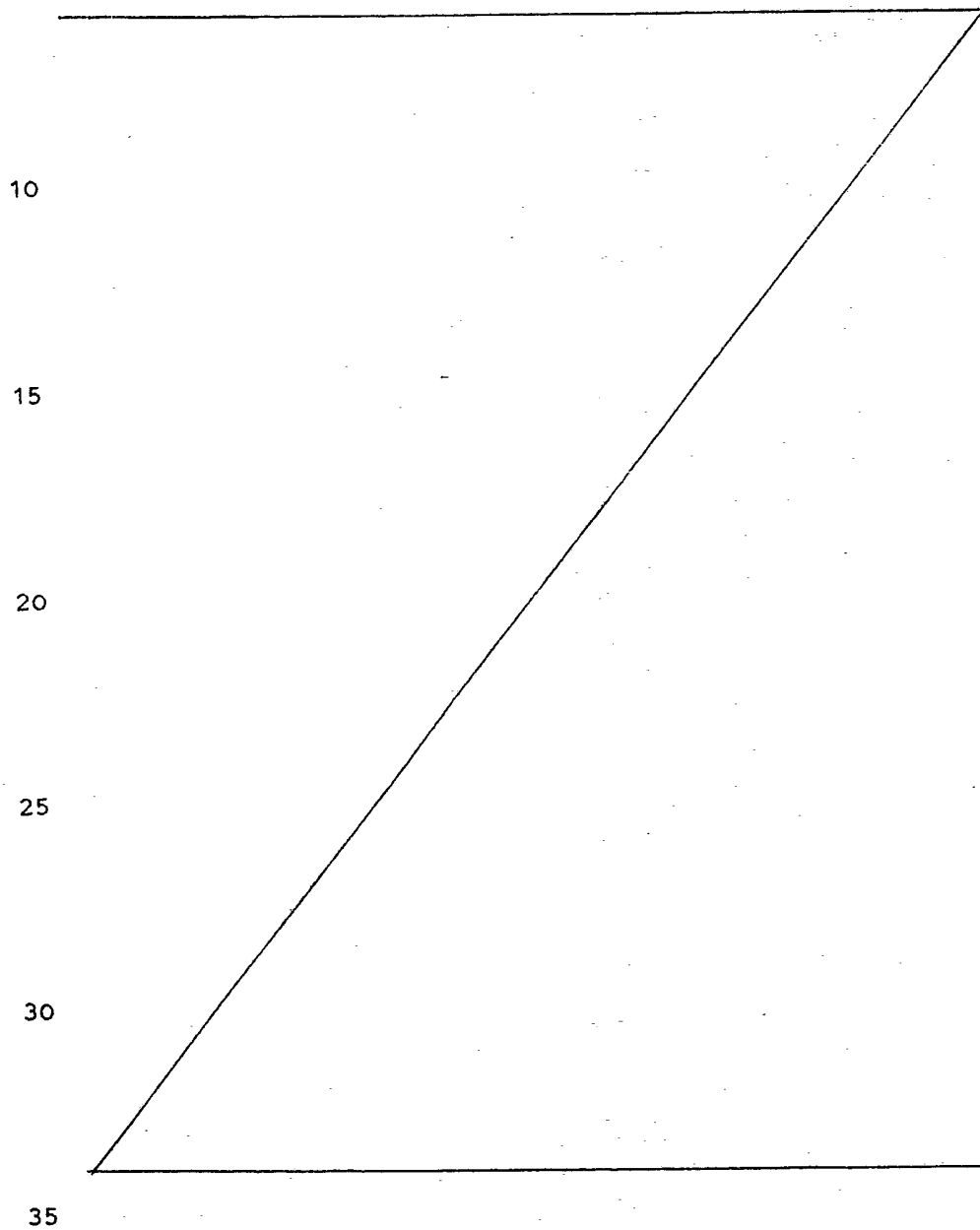


TABLEAU 7

Echantillon N°	Dihydrate de gypse	Teneur en eau (% en poids)	Densité apparente du produit après lavage, séchage et tassage (g/cm ³)	Eau de cristallisation (% en poids)
1	Produit par l'opération de désulfuration de l'exemple 7	5	1,43	20,4
2	Produit de qualité de plaque de plâtre obtenu par le traitement de désulfuration utilisant la méthode au gypse de sulfite de sodium	7	1,09	20,6
3	Gypse à l'acide phosphorique obtenu par le procédé hémihydrate-dihydrate	10	1,17	19,3
4	Produit par hydratation à partir de gypse anhydre sous-produit de l'acide fluorhydrique	10	0,85	16,9
5	Gypse sous-produit de l'acide silicique actif	4	1,24	20,8
6	Produit par désulfuration de raffinage	7	1,06	20,9

La composition du milieu liquide d'hémihydratation utilisée pour la conversion du dihydrate de gypse en gypse α est la suivante.

Composition du milieu liquide d'hémihydratation (par kg)

5	Sulfosuccinate de magnésium	6,94 g (30 mmoles)	
	MgSO ₄	31,35 g (2,5 % en poids en SO ₄ ²⁻)	
	MgCl ₂	4,52 g	} (0,5 % en poids en Cl ⁻)
	NaCl	2,63 g	
10	pH	6,0	

La conversion en gypse α dans chacun des exemples est effectuée dans les conditions indiquées ci-après.

Expériences 81 et 82.

15 Dans un autoclave ayant un volume intérieur de 2,5 litres équipé d'un agitateur, on introduit 1,5 kg d'échantillon de gypse et 1,0 kg du milieu liquide décrit ci-dessus, et on les soumet à un traitement thermique à une température de solution de $122 \pm 1^\circ\text{C}$

20 pendant 1,5 heure avec agitation. On filtre la bouillie obtenue à chaud à 95°C et, après lavage avec 1,3 kg d'eau chaude à 95°C , on sèche directement les cristaux à 100°C .

Expériences 83 et 84.

25 On met en oeuvre les mêmes modes opératoires que dans l'expérience 81, excepté que l'on utilise 1 kg de l'échantillon de gypse.

Expériences 85 et 86.

30 On met en oeuvre les mêmes modes opératoires que dans l'expérience 81, excepté que la température réactionnelle est de $125^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ et que la durée de la réaction est d'une heure. Les résultats de chacune de ces expériences sont indiqués dans les tableaux 8-1 à 8-3.

TABLEAU 8-1

Expérience N°		81	82
5	Dihydrate de gypse soumis à l'essai		Echantillon 1 (1,5 kg) Echant. 22 (1,0 kg)
10	Propriété du gypse α	Eau de cristallisation (% en poids)	6,06
	Densité 1) apparente (g/cm ³)	1,55	1,30
	Rapport d'allongement	1 - 3	1 - 3
15	Longueur (μ)	30 - 100	30 - 100
20	Densité apparente du pulvérisat obtenu au broyeur à boulets (g/cm ³)	1,77	1,69
	Quantité d'eau de mélange pour une consistance normale (%)	33	34
	Résistance à la compression à sec (kg/cm ²)	390	380
25			

(Note) 1) Voir tableau 1.

Note : Bien que les propriétés du gypse α obtenu à partir de l'échantillon mixte de l'expérience N° 82 soient plutôt inférieures à celles des produits obtenus dans l'expérience N° 81, ce gypse peut néanmoins être considéré comme étant un gypse α de bonne qualité.

TABLEAU 8-2

Expérience N°		83	84
5	Dihydrate de gypse soumis à l'essai	Echant. 1 (333 g) Echant. 3 (667 g)	Echant. 1 (333 g) Echant. 4 (667 g)
10 α	Eau de cristallisation (% en poids)	6,20	5,19
	Densité ¹⁾ apparente (g/cm ³)	0,91	1,59
	Rapport d'allongement	1 - 3	1 - 3
	15	Longueur (μ)	2 - 30

(Note) 1) Voir tableau 1.

Note : Le gypse α de l'expérience N° 83 présente une faible densité apparente et le gypse α de l'expérience N° 84 contient du gypse anhydre, ces deux produits présentant un domaine d'application limité en raison de leur qualité.

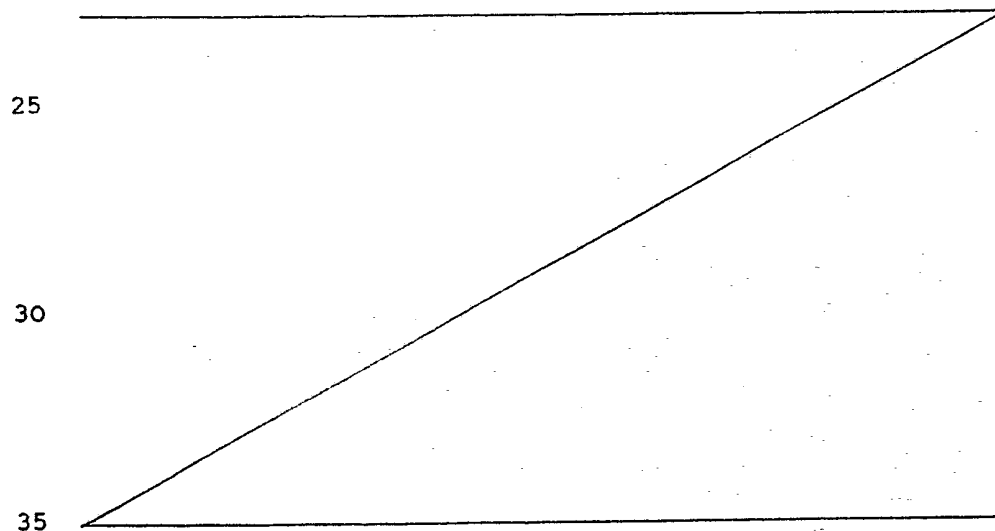


TABLEAU 8-3

Expérience N°		85	86
Propriétés du gypse α	Dihydrate de gypse soumis à l'essai	Echant. 5 (1,5 kg)	Echant. 6 (1,5 kg)
	Eau de cristallisation (% en poids)	5,83	5,81
	Densité apparente (g/cm ³)	1,44	1,40
	Rapport d'allongement	1-5	1-3
	Longueur (μ)	30-100	20-50
	Quantité d'eau de mélange pour une consistance normale (%)	37,6	38,5
	Blancheur (% HB)	92,9	91,0
	Temps de coagulation Début Fin	6 min 15 sec 29 min	7 min 45 sec 36 min
	Coefficient de dilatation du coagulat (3 heures plus tard)%	0,727	0,642
	Résistance à la traction au mouillé (3 heures plus tard, kg/cm ²)	19,1	19,8
	Résistance à la compression au mouillé (3 heures plus tard, kg/cm ²)	138	126

Note : Comme le montre le tableau, le gypse α obtenu à partir des échantillons 5 et 6 peut être estimé comme un gypse α standard de pureté élevée.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'hémihydrate de gypse sous forme α consistant à chauffer une bouillie aqueuse contenant du dihydrate de gypse et un sel d'acide sulfosuccinique comme catalyseur de cristallisation, afin de convertir le dihydrate de gypse en hémihydrate de gypse sous forme α .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration de ce sel d'acide sulfosuccinique est de 1 à 100 mmoles/kg sur la base de la solution aqueuse.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ce sel d'acide sulfosuccinique est le sulfosuccinate de magnésium.

4. Procédé de production d'hémihydrate de gypse sous forme α , comprenant les opérations consistant à mettre en contact un gaz de combustion d'échappement contenant du dioxyde de soufre avec un liquide absorbant contenant au moins du sulfosuccinate de magnésium et du dihydrate de gypse, à le soumettre à une oxydation à l'air et à une neutralisation par du calcaire, à chauffer la bouillie ainsi formée contenant du dihydrate de gypse pour convertir le dihydrate de gypse en hémihydrate de gypse sous forme α , à séparer l'hémihydrate de gypse sous forme α ainsi préparé d'un milieu liquide par une séparation solide-liquide, et à réutiliser le liquide ainsi séparé par recyclage en tant que liquide absorbant.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que cette conversion du dihydrate de gypse en hémihydrate de gypse sous forme α s'effectue par chauffage d'une bouillie aqueuse contenant du dihydrate de gypse α obtenue par le procédé de la revendication 4, et du sulfosuccinate de magnésium ainsi que du dihydrate de gypse produit par un moyen autre que le procédé de la revendication 4.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que cette conversion du dihydrate de gypse en hémihydrate de gypse sous forme α s'effectue par chauffage d'une bouillie aqueuse comprenant du dihydrate de gypse produit par un moyen autre que le procédé de la revendication 4, et un filtrat en tant que milieu liquide obtenu par chauffage d'un milieu absorbant contenant du dihydrate de gypse et du sulfosuccinate de magnésium, et en ce que l'on sépare de l'hémihydrate de gypse sous forme α ainsi préparé.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit milieu liquide est un liquide surnageant séparé obtenu par concentration d'une bouillie aqueuse contenant du dihydrate de gypse produite par un procédé d'élimination du dioxyde de soufre d'un gaz de combustion d'échappement.

8. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que ce dihydrate de gypse produit par un moyen autre que le procédé de la revendication 4 est au moins l'un de ceux qui est sélectionné dans le groupe constitué par du gypse produit par un autre procédé d'élimination du dioxyde de soufre d'un gaz de combustion d'échappement, du gypse chimique, du gypse naturel, du gypse aux acides phosphoriques et du gypse produit par hydratation de gypse anhydre aux acides fluoriques.

9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration du sel d'acide sulfosuccinique est de 10 à 100 mmoles/kg sur la base du liquide absorbant, et que la concentration du dihydrate de gypse est de 5 à 25 % en poids sur la base du liquide absorbant.

10. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration du dihydrate de gypse, lors de la conversion du dihydrate de gypse en hémihydrate de gypse sous forme α , est de 30 à 60 % en poids

sur la base de la bouillie aqueuse.

11. Procédé selon la revendication 1 ou 4, caractérisé en ce que cette conversion s'effectue à une température dans la gamme de 110 à 150°C.

5

10

15

20

25

30

35

FIGURE UNIQUE

