

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

①1 N° de publication : **2 615 505**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **88 06696**

⑤1 Int Cl⁴ : C 04 B 11/26, 7/26, 28/14; C 01 F 11/46.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 19 mai 1988.

③0 Priorité : DE, 22 mai 1987, n° P 37 17 187.9.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 25 novembre 1988.

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

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : RHEINISCH-WESTFALIS-
CHES ELEKTRIZITATSWERK AKTIENGESELLSCHAFT et
Société dite : SICOWA Verfahrenstechnik für Baustoffe
GmbH & Co. KG. — DE.

⑦2 Inventeur(s) : Thomas Johannes Koslowski.

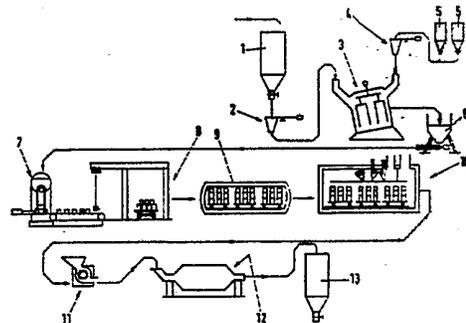
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Barnay.

⑤4 Procédé pour fabriquer du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha à partir de sulfate de calcium bihydraté finement divisé.

⑤7 Selon ce procédé, on forme (en 7) des corps moulés formés de sulfate de calcium bihydraté contenant 15 à 60 % de pores en volume, avec plus de 5 % en volume d'air dans les pores, on introduit les corps moulés dans l'autoclave 9 et on règle la croissance et la configuration cristalline des cristaux de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha au moyen d'une température de traitement comprise entre 110 °C et 180 °C ainsi qu'à l'aide de la pression de l'atmosphère de traitement et on retire les corps moulés de l'autoclave après leur recristallisation en vue de leur utilisation après séchage (en 10), concassage (en 1), broyage (en 2) et rangement dans un silo 13.

Application notamment en tant que liant pour ciments et mortiers à prise rapide.



FR 2 615 505 - A1

D

L'invention concerne un procédé pour fabriquer du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha à partir de sulfate de calcium bihydraté finement divisé, par recristallisation du sulfate de calcium bihydraté en présence de vapeur d'eau saturée. Le sulfate de calcium bihydraté, dont part le procédé conforme à l'invention, peut avoir une provenance quelconque. Il peut s'agir aussi bien de gypse naturel que de gypse produit par voie synthétique. Le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha fabriqué peut être utilisé dans différents buts, par exemple comme matériau de construction ou bien comme matériau de charge.

On connaît différents procédés pour convertir le sulfate de calcium bihydraté en sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha. L'invention part d'un procédé connu pour la fabrication du plâtre semi-hydraté sous forme alpha à partir de gypses naturels (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Vol. 12, 1976, page 301), selon lequel on introduit des morceaux de sulfate de calcium bihydraté, à savoir des morceaux de gypse naturel, dans un autoclave, dans lequel ils sont convertis, en présence de vapeur d'eau saturée et à une température de 130 à 135°C, en morceaux de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, que l'on fait sécher à une température supérieure à la limite de stabilité thermique du sulfate de calcium bihydraté et que l'on broie en vue de leur utilisation ultérieure. De façon détaillée on procède comme suit : on concasse de la pierre gypseuse provenant d'une carrière naturelle de manière à obtenir des morceaux d'une taille comprise entre 150 et 300 mm, on les introduit dans des paniers et on introduit les paniers dans un autoclave. On chauffe ce dernier d'une manière directe ou indirecte avec une vapeur dont la température est comprise entre 130 et 135°C. On règle le chauffage de manière qu'une pression de 4 à $5 \cdot 10^5$ Pa s'établisse en fonction de la courbe de vapeur saturée, en un laps de temps d'environ 4 heures. Ensuite on vide l'autoclave. On place le gypse semi-hydraté sous forme alpha obtenu, ainsi que les paniers, dans une chambre de séchage et on le fait sécher sous pression normale à environ 105°C et on le broie ensuite finement. Dans les zones superficielles du ma-

tériau en morceaux il apparaît des cristaux définis de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, qui sont le siège d'une croissance plus ou moins aciculaire. Dans le corps du matériau en forme de morceaux, on trouve, après le traitement à l'autoclave, des structures possédant une configuration cristalline diffuse ainsi que des restes de sulfate de calcium bihydraté, et ce même après de très longues durées de traitement. La configuration cristalline ainsi que la structure fine de surface ne sont pas réglées, dans le cas de ces dispositions connues. L'expression "configuration cristalline" désigne la taille des morceaux et la conformation des surfaces des cristaux. L'expression "structure fine de surface" désigne la topographie des surfaces des cristaux. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'améliorer la qualité du plâtre formé de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha ainsi fabriqué.

Dans le cas de ce qu'on appelle le plâtre chimique, du type apparaissant à l'état finement divisé par exemple lors de la fabrication de l'acide phosphorique, il est connu (Ulmans Encyklopädie der technischen Chemie, l.c., p.303,304), de malaxer du plâtre chimique brut avec de l'eau pour former une suspension ou une boue et d'envoyer cette dernière à une installation de flottation servant à éliminer les impuretés organiques. Ensuite on sépare, dans une tour de croissance ou dans un hydrocyclone, les impuretés solubles dans l'eau et les impuretés insolubles dans l'eau, que l'on peut éliminer, au moyen d'un lavage à contre-courant. On introduit alors par pompage la boue de gypse-eau dans un autoclave et on la transforme à une température d'environ 150°C et sous une pression de vapeur saturée correspondante, en sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha. On peut insérer de façon dosée, dans l'autoclave, des adjuvants servant à régler la valeur du pH et à modifier la configuration cristalline et on doit pouvoir obtenir des plâtres semi-hydratés sous forme alpha possédant des caractéristiques différentes. Dans le cas de ce procédé connu, les dispositions complexes d'épuration ainsi que la quantité d'eau importante requise pour la cristallisation, qui pose des problèmes lors de la dépollution et

du séchage, entraînent des perturbations. Ici également on obtient des cristaux de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, qui sont définis de façon aléatoire, et il n'est prévu aucune commande du procédé en liaison avec la configuration cristalline et la structure fine de surface de ces derniers. En outre la conversion n'est pas satisfaisante. Au contraire pour la fabrication de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha possédant des caractéristiques particulières pour des applications différentes, ce qui importe c'est une configuration cristalline particulière et définie et également la structure fine de surface.

L'invention a pour but d'indiquer un procédé pour fabriquer du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha à partir de sulfate de calcium bihydraté finement divisé, qui permette d'obtenir des produits qui soient constitués pratiquement complètement et d'une façon homogène par des cristaux identiques de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha et dont la configuration cristalline et la structure fine de surface puissent être réglées d'une manière recherchée et reproductible au moyen des paramètres du procédé.

Pour résoudre ce problème, la présente invention a pour but un procédé pour fabriquer du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha à partir de sulfate de calcium bihydraté finement divisé, par recristallisation du sulfate de calcium bihydraté en présence de vapeur d'eau saturée, caractérisé en ce qu'on réalise à partir du sulfate de calcium hydraté, des corps moulés qui comportent 15 à 60 % en volume de pores ainsi que, dans les pores, plus de 5 % en volume d'air (toutes les indications en pourcentage étant rapportées au volume des corps moulés individuels), qu'on introduit les corps moulés dans un autoclave, que, en présence d'une quantité d'eau suffisante dans les pores, on règle la croissance et la configuration cristalline des cristaux de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, dont la croissance s'effectue à partir de la phase en solution aqueuse, au moyen d'une température de traitement située dans la gamme comprise entre 110°C et 180° ainsi qu'au moyen de la pression de l'atmosphère de traitement dans l'autoclave et qu'on retire de

l'autoclave les corps moulés après recristallisation et qu'on les transfère pour leur utilisation. A cet effet en général on fait tout d'abord sécher les corps moulés, passés à l'autoclave, à une température supérieure à la limite de stabilité thermique du sulfate de calcium bihydraté et on les délivre ensuite pour leur utilisation, et par exemple on les broie ou on les passe au crible, en liaison avec cette utilisation. Le séchage s'effectue de façon appropriée jusqu'à l'obtention d'une teneur en eau inférieure à 1 % en masse. On réalise les corps moulés de manière qu'ils possèdent un système capillaire actif de pores ouverts.

Dans le cadre de l'invention, on peut obtenir de différentes manières l'insertion d'une quantité d'eau suffisante dans les pores. L'invention met à profit le fait que des corps moulés, qui sont formés par du sulfate de calcium bihydraté finement divisé et possèdent le volume indiqué de pores, présentent une propriété hygroscopique capillaire élevée et peuvent absorber par conséquent de l'eau de condensation. Un mode d'exécution préféré de l'invention est caractérisé à cet égard par le fait qu'on introduit les corps moulés dans l'autoclave à la température ambiante ou à une température légèrement supérieure et qu'à la surface des corps moulés se forme, par condensation de la vapeur d'eau saturée, une eau de condensation qui s'introduit ensuite dans les pores des corps moulés sous l'effet de forces capillaires. En général la quantité d'eau présente dans les pores est contenue au moins partiellement dans le sulfate de calcium bihydraté finement divisé, à partir duquel les corps moulés sont formés, par exemple sous la forme d'une humidité résiduelle. La valeur de la quantité au moins nécessaire ou optimale d'eau liée du point de vue physique peut être déterminée aisément à l'aide d'essais. Elle doit être en général égale à quelques % en masse avant le début de la recristallisation.

Conformément à l'invention, il apparaît dans les corps moulés, du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha d'une manière très complète et très homogène et ce sous la forme de cristaux identiques avec une configuration cristalline pouvant être commandée, et sans que les corps moulés

soient détruits lors de leur passage à l'autoclave sous l'effet de la formation de fissures ou d'une dissolution. Ceci est étonnant étant donné que dans les procédés décrits plus haut servant à fabriquer du plâtre semi-hydraté sous forme alpha à partir de gypse naturel, il apparaît, dans les morceaux individuels de la pierre gypseuse, des structures possédant une configuration cristalline diffuse et que la transformation ne s'effectue pas de façon satisfaisante. L'effet conforme à l'invention est basé sur le fait qu'une quantité d'eau suffisante est présente dans les cavités des pores avant la recristallisation et qu'en raison de la présence des cavités formées par les pores, il existe une place suffisante pour le transfert de matière lors de la recristallisation, qui s'effectue à partir de la phase en solution.

Pour exploiter du plâtre de désulfuration des gaz de fumées dans le domaine de la construction, il a déjà été proposé (demande de brevet allemand déposée sous le N°35 02 637), de former des morceaux du plâtre de désulfuration des gaz de fumées et de calciner ces morceaux de plâtre en faisant agir de la vapeur d'eau saturée ou surchauffée, avec ou sans l'application d'une pression, auquel cas on utilise un autoclave. On ne considèrerait pas comme nécessaire d'avoir des paramètres particuliers pour obtenir une recristallisation aboutissant à des cristaux définis. Dans le cadre de ces dispositions connues on ne peut pas fabriquer du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha avec une configuration cristalline définie et en outre on ne peut pas commander cette configuration cristalline. Mais ceci est également valable pour une disposition connue semblable (demande de brevet allemand déposée sous le N°31 17 662), qui part du plâtre de désulfuration des gaz de fumées et au moyen de laquelle on peut fabriquer des parpaings de construction principalement moyennant l'adjonction de sable.

De façon détaillée, dans le cadre de l'invention, il existe plusieurs possibilités de mise en oeuvre du procédé. Ainsi de façon appropriée on travaille avec des corps moulés qui contiennent 20 à 50 % de pores en volume. On obtient des résultats particulièrement bons en formant des corps mou-

lés possédant 25 à 35 % en volume de pores. Une règle particulière selon l'invention, qui s'est avérée fournir de très bons résultats, indique que l'on doit former des corps moulés, dans lesquels au moins la moitié du volume des pores est remplie d'air.

Dans le cadre de l'invention, la fabrication des corps moulés peut être réalisée de différentes manières. Le type de conformation dépend des paramètres physiques que possède le sulfate de calcium bihydraté finement divisé, à partir duquel on forme les corps moulés. Si ce sulfate de calcium bihydraté est sec ou pratiquement sec, on mélange un liant approprié à ce sulfate de calcium bihydraté finement divisé. On peut régler le volume des pores ou influencer sur ce volume en y insérant une mousse comme cela est également usuel dans la fabrication de matériaux de construction légers. Si le sulfate de calcium bihydraté, dont on part, possède une quantité suffisante d'eau liée physiquement, par exemple sous la forme d'humidité résiduelle ou bien si on lui ajoute cette eau en mélange, il est approprié conformément à l'invention de donner au sulfate de calcium bihydraté, par pressage, la forme de corps moulés, et ce en fonction de la teneur en eau dans le sulfate de calcium bihydraté dans la gamme de 3 à 20 % en masse avec des pressions de pressage atteignant jusqu'à 14 N/mm², pour obtenir des corps moulés résistant également au passage à l'autoclave, de préférence avec des pressions de pressage comprises entre 1 et 5 N/mm² et par exemple entre 2 et 3 N/mm². Plus la teneur en eau du sulfate de calcium bihydraté est faible, plus la pression de pressage est avantageusement élevée, et inversement, naturellement en tenant compte du volume des pores. De façon étonnante on parvient à obtenir des corps moulés qui d'une part possèdent le volume de pores essentiel pour l'invention, pour une teneur en eau correspondante, et d'autre part résistent également au passage à l'autoclave. Si l'on travaille avec des briques moulées, on peut empiler ces dernières dans l'autoclave en laissant subsister des joints ouverts, ce qui est avantageux pour la recristallisation commandée.

Dans le cadre de l'invention il est fréquent de ne

pas pouvoir se passer d'utiliser des adjuvants, en fonction de la provenance du sulfate de calcium bihydraté, comme cela est usuel également dans d'autres procédés de recristallisation du sulfate de calcium bihydraté en sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha. Ceci est valable notamment lorsque l'on doit fabriquer de gros cristaux. De tels adjuvants sont par exemple des acides carboniques acycliques, comme par exemple l'acide formique, l'acide oxalyque, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide fumarique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide citrique et l'acide gluconique, ou des sels de ces acides en une quantité usuelle. De même on peut utiliser de la lessive de sulfite usée. Le procédé conforme à l'invention permet, d'une manière étonnante, d'introduire de telles substances en tant qu'additif influençant la croissance, qui jusqu'alors n'étaient pas utilisés à cet effet. A cet égard l'invention recommande de mélanger, comme additifs influençant la croissance, du lignite et/ou de la tourbe finement broyée et/ou du bois finement broyé et/ou de l'acide humique et/ou des substances à base de bois ayant un effet identique, au sulfate de calcium bihydraté devant être transformé.

Ces additifs sont disponibles en une grande quantité et à bon marché. L'enseignement apporté par l'invention revêt une grande importance en soi en référence avec ces additifs. Ces additifs conviennent en effet également pour améliorer les produits fournis par d'autres procédés de recristallisation du sulfate de calcium bihydraté en sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha. On introduit le lignite ou la tourbe finement broyé ou les substances à base de bois, ayant un effet identique, sous la forme de particules possédant une taille inférieure à 100 μm . Il peut s'agir de lignite broyé présent en une quantité comprise entre 0,1 et 1 % en poids en masse, de préférence entre 0,5 et 0,7 % en masse. On peut introduire de la tourbe broyée en une quantité comprise entre 0,1 et 1,5 % en masse et de préférence entre 0,5 et 1 % en masse. L'expression "substance à base de bois ayant un effet identique" désigne également du bois broyé, que l'on ajoute en une quantité comprise entre 0,3 et 2 % en masse et

de préférence entre 0,7 et 1,5 % en masse. On peut ajouter l'acide humique en une quantité comprise entre 0,1 et 1 % en masse et de préférence entre 0,3 et 7 % en masse, en tant que substance à base de bois. La lessive de sulfite usée agit en une quantité comprise entre 0,1 et 3 % en masse et de préférence entre 0,5 et 2 % en masse en tant qu'additif influençant la croissance. De même on peut insérer des substances ayant un effet analogue formées à partir de lessive de sulfite usée ou de produits secondaires de transformation de la lignine native, en une quantité comprise entre 0,1 et 1 % en masse et de préférence entre 0,3 et 1,2 % en masse. Enfin en ce qui concerne ces additifs, il peut s'agir de sulfonate de lignine présent en une quantité de 0,1 à 1,2 % en masse et de préférence de 0,3 à 0,8 % en masse. Une autre disposition conforme à l'invention permettant d'influer sur la croissance réside dans le fait qu'une partie du sulfate de calcium bi-hydraté devant être transformé est constituée par du plâtre de désulfuration des gaz de fumées d'une centrale électrique fonctionnant avec du lignite, par exemple en une quantité égale à au moins 25 % en masse.

Pour produire des cristaux aciculaires de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha avec une grande vitesse de réaction, il est recommandé conformément à l'invention de travailler principalement avec une température de traitement supérieure à 140°C.

En vue de produire des cristaux, qui sont au contraire compact et en forme de colonnes, de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, on peut travailler essentiellement avec une température de traitement située dans la gamme allant de 120°C à 140°C. Le terme "principalement" signifie que lors de la recristallisation, on peut travailler pendant un bref intervalle de temps également à d'autres températures et que notamment le traitement jusqu'à l'exécution de la recristallisation peut s'effectuer également à d'autres températures.

Si on travaille avec une température de traitement supérieure à 140°C et jusqu'à 160°C, on obtient, lorsque la température de traitement augmente, un pourcentage croissant de cristaux aciculaires plus petits et plus durs d'anhydrite

de sulfate de calcium. A des températures supérieures à 160°C, on obtient, pour un temps de séjour plus long, un pourcentage croissant de fragments d'anhydrite.

Dans le cadre des dispositions décrites précédemment, on peut toujours influencer, dans toutes les gammes de températures, la forme des cristaux également au moyen de la température présente dans l'autoclave, auquel cas, en vue d'obtenir des cristaux fortement compacts de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, on travaille avec une pression croissante dans l'autoclave, pour obtenir la configuration déjà décrite des cristaux, et on injecte à cet effet un gaz dans l'autoclave. Il va de soi que dans le cadre de cette règle, on travaille avec une pression de traitement constante dans le cas de recristallisations particulières, bien que l'on puisse également modifier cette pression lors du traitement.

Dans le cadre des règles décrites, on fabrique les corps moulés de manière qu'ils ne se désagrègent pas dans l'autoclave. C'est le cas la plupart du temps sans la prise de dispositions particulières. Cependant il entre également dans le cadre de l'invention d'ajouter éventuellement un liant au sulfate de calcium bihydraté, avant la fabrication des corps moulés. Un liant approprié est notamment le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha finement divisé, que l'on peut ajouter par exemple en une quantité atteignant jusqu'à 5 % en masse. Pour régler le volume des pores, on peut mélanger le sulfate de calcium bihydraté avec une mousse appropriée, comme cela est connu par exemple pour la fabrication de matériaux de construction légers.

Le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha fabriqué conforme à l'invention peut être utilisé dans différents domaines de la technique. On va indiquer ci-après des possibilités particulières d'utilisation.

On peut utiliser le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, sous forme broyée et passée au crible, en tant que liant pour des matériaux de construction à prise immédiate et rapide dans le cas d'une utilisation souterraine, notamment lors du creusement de tunnels ainsi que lors du creusement de galeries et lors de la taille exécutée dans des ex-

exploitations minières au fond.

On peut utiliser le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, sous forme broyée et passée au crible en tant que liant pour des aires en plâtre fournissant un nivel-
5 lement automatique.

On peut utiliser le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, sous forme broyée et passée au crible en tant que composant de solidification dans des mortiers rapides pour réparations, pour la réfection rapide de revêtements
10 en béton ou de revêtements bitumineux.

On peut utiliser le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, sous forme broyée et passée au crible, en tant que matériau lors de la fabrication de produits en forme de panneaux armés de fibres et/ou de copeaux.

On peut utiliser le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, sous forme broyée et passée au crible en tant que matériau lors de la fabrication de plaques interca-
15 laires en plâtre pour murs, à l'état de mousse poreuse.

On peut utiliser le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, sous forme broyée et passée au crible en tant que matériau lors de la fabrication de granulat léger de plâtre en forme de mousse poreuse pour son utilisation dans
20 des produits formés de silicate de calcium.

On peut utiliser le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, sous forme broyée et passée au crible en tant que matériau lors de la fabrication de produits absor-
25 bants en forme de mousse poreuse pour leur utilisation en tant que liants à l'huile, liants à solvant ou litière pour bétail.

On peut utiliser le sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, sous forme broyée et passée au crible en tant que matériau pour la fabrication de moules pour des pro-
30 duits céramiques.

D'autres caractéristiques et avantages de la présen-
te invention ressortiront de la description donnée ci-après
35 prise en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 représente une installation pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, reproduisant uniquement un exemple de réalisation ;

- la figure 2 représente la dépendance de l'humidité du sulfate de calcium bihydraté, à l'état livré, vis-à-vis de la pression de pressage lors de la fabrication de corps moulés solides, empilables et résistants au passage à l'auto-clave ;

- la figure 3 représente le volume global des pores de corps moulés formés de sulfate de calcium bihydraté en fonction de la densité apparente des corps moulés et de l'humidité des corps moulés, la figure représentant des pores remplis d'air (zone en pointillés) et des pores remplis d'eau (zone non en pointillés), avec indication d'une surface de séparation (hachurée) pour un passage à l'autoclave sans apparition de fissures ;

- la figure 4 représente la zone de stabilité pour un semi-hydrate de forme alpha fabriqué conformément au procédé selon l'invention, en fonction de la température et de la pression ;

- la figure 5 représente la variation dans le temps de différentes grandeurs importantes de l'opération de passage à l'autoclave ;

- la figure 6 représente l'acquisition de la rigidité de suspensions de semi-hydrate sous forme alpha en fonction de la finesse de broyage ; et

- la figure 7 représente l'influence de la finesse de broyage sur le développement de la consistance de pâtes, qui ont été fabriquées à partir du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha produit conformément à l'invention.

L'installation représentée sur la figure 1 comporte un silo de stockage 1, qui reçoit le sulfate de calcium bihydraté fourni, sous la forme de plâtre de désulfuration de gaz de fumées. Le sulfate de calcium bihydraté est envoyé depuis le silo de stockage 1, par l'intermédiaire d'un dispositif de dosage 2, à un dispositif de mélange 3 qui est en outre relié à un dispositif de dosage 4 servant à doser les additifs, qui doivent être éventuellement ajoutés, à partir de silos de stockage correspondants 5. Le sulfate de calcium bihydraté parvient depuis le dispositif de mélange 3 dans un réservoir 6, d'où il est envoyé à un dispositif de mise en

forme 7. En ce qui concerne le dispositif de mise en forme 7, il peut s'agir d'un dispositif de pressage servant par exemple à fabriquer des corps moulés parallélépipédiques, d'une extrudeuse en aval de laquelle est monté un dispositif de coupe du cordon délivré par l'extrudeuse, d'un dispositif de granulation du type utilisé par exemple pour la fabrication de pastilles ou bien de moules de coulée comportant un système de compactage par vibrations ou de fixage chimique.

Le sulfate de calcium bihydraté est moulé dans le dispositif de mise en forme 7 sous la forme de corps moulés solides, empilables et résistants au passage à l'autoclave et qui possèdent un volume global de pores compris entre 15 à 60 % en volume, le volume global des pores incluant un volume d'air égal à au moins 5 % en volume et, lorsque le matériau de base est humide, un volume résiduel rempli d'eau. Les corps moulés, par exemple des parallélépipèdes, des briquettes ou des boulettes, ces dernières dans des paniers appropriés, sont placés au moyen d'un dispositif d'empilage 8, sur des chariots mobiles de sorte qu'il subsiste une surface aussi grande que possible, qui soit librement accessible. Les corps moulés ainsi empilés sont envoyés dans un autoclave 9 et sont passés, par lots, dans un autoclave à des températures comprises entre 110°C et 180°C, jusqu'à l'obtention d'une transformation pratiquement complète en cristaux de sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha, avec une vapeur saturée. Eventuellement on peut prévoir des sas correspondants pour les chariots portant les corps moulés et servant à les introduire dans l'autoclave 9 et à les en retirer.

On fait ensuite sécher les corps moulés, qui sont passés à l'autoclave, dans un dispositif de séchage 10 de manière qu'ils possèdent une humidité d'équilibre, par exemple une humidité inférieure à 1 % en masse, afin qu'ils puissent être ensuite concassés dans un dispositif de concassage 11, puis être broyés dans une installation de broyage 12 pour l'obtention de morceaux ayant une taille désirée pour le but d'utilisation considéré. Entre la sortie du sulfate de calcium bihydraté sous forme alpha de l'autoclave 9 jusqu'à sa sortie de l'installation de broyage 12 en direction d'un silo 13,

on maintient ce sulfate de calcium à une température supérieure à la limite de stabilité thermique, c'est-à-dire à une température supérieure à environ 45°C, afin d'éviter la transformation inverse en sulfate de calcium bihydraté. Pour le concassage, on peut utiliser par exemple un broyeur à marteaux. Le dispositif de séchage 10 peut être également installé en aval du dispositif de concassage 11 et être constitué par exemple par un séchoir à courant d'air. Eventuellement on peut réaliser le broyage et le séchage en une seule étape opératoire. Comme installation de broyage 12, il convient d'utiliser par exemple un désintégrateur ou un broyeur à boulets ou bien un broyeur Carr, en aval duquel est monté respectivement un cribleur ou séparateur à air.

La figure 2 représente, sous la forme d'un diagramme, la gamme (hachurée), qui peut être tolérée lors de la fabrication des corps moulés par pressage, d'humidités du sulfate de calcium bihydraté, que l'on a reportée en ordonnées sous la forme d'un pourcentage d'humidité, en fonction de la pression de pressage, qui est portée en abscisses en N/mm². Ces corps moulés fabriqués par pressage sont solides et peuvent être empilés et restent dénués de toute fissure lors de leur passage ultérieur à l'autoclave. De façon appropriée on donne par pressage au sulfate de calcium bihydraté délivré, la forme de corps moulés en utilisant l'humidité présente à la livraison. L'humidité à la livraison est habituellement comprise entre 5 et 20 % en masse. Si cependant, pour une raison quelconque, l'humidité dépasse 20 % en masse, on peut exécuter un séchage préalable afin de pouvoir travailler dans la zone hachurée de la figure 2. De façon appropriée, on utilise des pressions de pressage comprises entre 0,1 et 14 N/mm² et de préférence entre 1 et 5 N/mm² et notamment entre 2 et 3 N/mm².

Si l'on travaille, dans le diagramme de la figure 2, à droite de la zone hachurée, on obtient assurément des corps moulés, mais ces derniers ne peuvent pas être passés à l'autoclave sans qu'il se forme des fissures, et par conséquent se désagrègent dans l'autoclave. Dans la zone encore plus à droite sur le diagramme de la figure 2, pour une humi-

5 dité constante et dans le cas d'un accroissement supplémentaire de la pression de pressage, les corps moulés adhèrent aux outils de moulage de la presse, et un accroissement supplémentaire de la pression de pressage conduit finalement à une déliquescence du matériau à presser.

10 Pour la fabrication des corps moulés par pressage, on peut utiliser une presse pour briques silico-calcaires réglée sur de basses pression correspondantes. La pression de pressage provoque, en fonction de sa valeur, éventuellement également une certaine déshydratation du sulfate de calcium bihydraté. Il faut par conséquent régler la pression de pressage de manière que les paramètres de mise en forme restent dans la zone hachurée de la figure 2 même en tenant compte de cette déshydratation. En principe, des humidités élevées à l'état livré accroissent la tendance à la formation de fissures lors du passage à l'autoclave, tandis que de basses pression de pressage lors de la mise en forme réduisent cette tendance à la formation de fissures lors du passage à l'autoclave.

20 A la place d'un séchage préalable dans le cas d'une humidité à la livraison, de plus de 20 % en masse, du sulfate de calcium bihydraté et en vue d'améliorer la solidité et l'aptitude à l'empilage des corps moulés devant être fabriqués, on peut introduire un agent de renforcement chimique au moyen du dispositif de dosage 4, et ce notamment jusqu'à 5 % en masse du sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha, qui a été fabriqué à l'aide du procédé. Sinon on peut également utiliser du sulfate de calcium semi-hydraté de forme bêta ou bien un autre agent de fixation n'ayant pas une action alcaline. Ceci est important en particulier également lors de l'utilisation de moules de coulée en tant que dispositifs de mise en forme. L'adjonction en mélange de telles substances ou de substances indiquées plus loin, ne pose aucun problème en raison de la consistance de la structure finement divisée du matériau de départ.

35 Si l'on utilise d'autres procédés de mise en forme en dehors des technologies de formage usuelles dans le cas de briques silico-calcaires, on peut représenter de façon équi-

valente en tant que grandeurs caractéristiques, comme sur la figure 3, à la place de la pression de pressage, la densité apparente des corps moulés ainsi que leur humidité. Des volumes des pores contenant des teneurs définies en air et éventuellement en eau, s'établissent, dans les corps moulés, d'une manière conditionnée par la densité propre du gypse ($=2,315 \text{ g/cm}^3$), et par la densité apparente et l'humidité des corps moulés. Sur la figure 3 les zones claires représentent les volumes des pores contenant de l'eau et les zones hachurées représentent les volumes des pores contenant de l'air. Les hachures obliques délimitent la surface de séparation qui sépare les corps moulés qui peuvent être passés à l'autoclave sans formation de fissures (B : zone arrière) et avec formation de fissures (A : zone avant). Les corps moulés peuvent être passés à l'autoclave sans formation de fissures essentiellement lorsque le volume des pores contenant de l'air est supérieur au volume des pores contenant de l'eau. Le volume global des pores, qui est nécessaire pour un passage à l'autoclave sans formation de fissures, ainsi que sa composition peuvent par conséquent être tirés de la figure 3.

La figure 4 représente, sous la forme d'un diagramme pression/température, la courbe de pression de vapeur pour l'eau, qui représente la relation entre la pression et la température dans un autoclave lorsqu'on travaille avec une vapeur saturée. En outre la figure 4 représente la zone de stabilité (A+B) ainsi que la zone de synthèse préférée (B) pour le sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha fabriqué conformément au procédé selon l'invention. Ce sulfate de calcium peut être fabriqué dans la plage de températures comprise entre 110°C et 160°C , et on peut admettre de façon transitoire des températures atteignant jusqu'à 180°C , et on peut accroître la pression de synthèse dans l'autoclave, au moyen d'un apport de gaz comprimé, à une valeur nettement supérieure à la pression de vapeur saturée présente pour ces températures.

Pour obtenir le sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha présentant un faciès cristallin approprié, c'est-à-dire des cristaux individuels ramassés de grande taille

(grains primaires) de préférence en forme de colonnes possédant des tailles de grains moyennes (taille des grains primaires) comprises entre 250 et 1000 μm , il est préférable de choisir la zone de synthèse (B) entre 120°C et 140°C. Le sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha ainsi obtenu se caractérise également par le fait qu'il se présente sous la forme de cristaux possédant des surfaces fortement entaillées, dans le cas d'une taille de grains primaires (longueur des colonnes) très importante. Ces surfaces favorisent la réactivité et par conséquent la capacité de traitement, la solidification et l'obtention d'une solidité en un bref intervalle de temps dans le cas de mortiers ou de pâtes, que l'on fabrique en utilisant un tel sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha.

La fabrication de sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha à une pression de synthèse supérieure, c'est-à-dire dans la gamme située à droite de la courbe de pression de vapeur sur la figure 4, conduit à des cristaux encore plus fortement ramassés et possédant une surface spécifique plus petite. Il en résulte des avantages lors de la fabrication de mortiers ou de pâtes pour des applications qui se caractérisent surtout par une faible utilisation d'eau, une bonne capacité de traitement et une grande solidité.

Le fait de travailler dans la zone B conduit à un faciès cristallin régulier, les surfaces des cristaux devenant encore plus régulières et plus lisses sous l'effet de l'accroissement de la pression au-delà de la pression de vapeur saturée, par suite de l'application d'une pression appropriée. A une température supérieure, comprise entre 140°C et 160°C, on obtient une vitesse accrue de transformation, c'est-à-dire un temps plus bref de passage à l'autoclave, c'est-à-dire un faciès ou une configuration de plus en plus aciculaire des cristaux de sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha, avec un pourcentage accru de cristaux d'anhydrite de sulfate de calcium plus petits et possédant une forme plus fortement aciculaire.

Lorsqu'on travaille à des températures à partir de 120°C et en direction de 110°C, le caractère correspondant

à une forme de colonnes des cristaux diminue progressivement et le faciès cristallin devient en tant que tel plus irrégulier mais reste globalement homogène.

Des aides à la cristallisation et/ou des inhibiteurs de croissance cristalline, ajoutés au sulfate de calcium bi-hydraté avant la fabrication des corps moulés ainsi que, éventuellement des inhibiteurs de corrosion influent d'une part sur la configuration cristalline et sur la structure fine de surface et d'autre part sur les propriétés technologiques des produits therminaux fabriqués à partir du sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha fabriqués. Ces derniers sont également influencés par le broyage du sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha, qui s'effectue en fonction du but d'utilisation prévu.

La figure 5 représente la variation dans le temps de la température de la paroi intérieure de l'autoclave (courbe A), de la température à l'intérieur d'un corps moulé ayant pour dimensions 20 x 20 x 9,5 cm (courbe B) ainsi que, selon une représentation en pourcentage, la variation dans le temps du besoin en vapeur (courbe C) et de la formation d'un condensat dans le récupérateur de condensat de l'autoclave (courbe D). Comme cela résulte de la variation des courbes A et B, la température à l'intérieur des corps moulés suit la température de la paroi intérieure de l'autoclave uniquement avec un faible retard. La chute de température à l'intérieur des corps moulés une fois que la température prévue de passage de l'autoclave est atteinte, est conditionnée par la réaction de transformation endothermique et est à nouveau ensuite compensée par un apport supplémentaire de vapeur. La courbe C représente la variation dans le temps de la quantité de vapeur nécessaire pendant le passage à l'autoclave. Il est manifeste qu'il existe tout d'abord un besoin important en vapeur pour chauffer l'autoclave rempli. Ensuite le besoin en vapeur diminue pour tomber à un niveau inférieur fournissant une compensation des pertes. Ensuite à nouveau il existe un besoin accru en vapeur pour compenser la réduction de température due à la réaction de transformation endothermique. Ensuite le besoin en vapeur retombe à nouveau au niveau infé-

rieur de manière à compenser les pertes. La courbe D représente la variation dans le temps de la quantité de condensat qui se forme dans l'autoclave et est évacuée. Le premier maximum résulte de la quantité de condensat s'écoulant sur les parois de l'autoclave et sur d'autres pièces métalliques, la différence entre la quantité de vapeur (courbe C) et la quantité de condensat (courbe D) pendant cet intervalle de temps représentant la quantité d'eau qui est absorbée par les corps moulés, sert à chauffer ces derniers et subsiste également tout d'abord dans ces corps. Ce maximum est suivi par un niveau inférieur correspondant à une compensation des pertes, comme dans le cas de la courbe C.

On fait ensuite sécher les corps moulés, qui sont passés à l'autoclave, dans un dispositif de séchage 10 de manière qu'ils possèdent une humidité d'équilibre, par exemple une humidité inférieure à 1 % en masse, afin qu'ils puissent être ensuite concassés dans un dispositif de concassage 11, puis être broyés dans une installation de broyage 12 pour former des morceaux ayant une taille désirée pour le but d'utilisation considéré. Entre la sortie du sulfate de calcium bihydraté sous forme alpha de l'autoclave 9 jusqu'à sa sortie de l'installation de broyage 12 en direction d'un silo 13, on maintient ce sulfate de calcium à une température supérieure à la limite de stabilité thermique, c'est-à-dire à une température supérieure à environ 45°C, afin d'éviter la transformation inverse en sulfate de calcium bihydraté. Pour le concassage, on peut utiliser par exemple un broyeur à marteaux. Le dispositif de séchage 10 peut être également installé en aval du dispositif de concassage 11 et être constitué par exemple par un séchoir à courant d'air. Eventuellement on peut réaliser le broyage et le séchage en une seule étape opératoire. Comme installation de broyage 12, il convient d'utiliser par exemple un désintégrateur ou un broyeur à boulets ou bien un broyeur Carr, en aval duquel est monté respectivement un cribleur ou séparateur à air.

La figure 2 représente, sous la forme d'un diagramme, la gamme (hachurée), qui peut être tolérée lors de la fa-

brication des corps moulés par pressage, d'humidité du sulfate de calcium bihydraté, que l'on a reportée en ordonnées sous la forme d'un pourcentage d'humidité, en fonction de la pression de pressage, qui est portée en abscisses en N/mm^2 .

5 Ces corps moulés fabriqués par pressage sont solides et peuvent être empilés et restent dénués de toute fissure lors de leur passage ultérieur à l'autoclave. De façon appropriée on amène par pressage le sulfate de calcium bihydraté livré, sous la forme de corps moulés en utilisant l'humidité présente à
10 la livraison.

Sur la figure 6 on a représenté sous la forme d'un schéma l'acquisition de la rigidité par des suspensions de sulfate de calcium semi-hydraté de forme alpha en fonction de la finesse de broyage, et à cet effet on a porté en ordonnées la distance en mm entre les aiguilles d'un appareil de
15 Vicat, conformément à la norme allemande DIN 1168, et en abscisses le temps en minutes. Il est manifeste que, lorsque la surface spécifique O_{sp} augmente, le début de la rigidification est décalé vers des durées plus courtes. C'est pourquoi, au moins dans le cas de cristaux de sulfate de calcium
20 semi-hydraté de forme alpha possédant une surface spécifique importante, l'additif d'un agent retardateur pour la capacité de traitement est approprié par exemple sous la forme d'un monohydrate de l'acide citrique. Ainsi par exemple le début
25 de la rigidification du semi-hydrate de forme alpha possédant une surface spécifique de $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ est décalé depuis la valeur correspondant à environ 7 mn à environ 30 mn, lorsqu'on ajoute 0,02 % en masse de monohydrate de l'acide citrique.

Comme cela ressort de la figure 7, la finesse de bro-
30 yage influe sur l'établissement du caractère rigide. Sur la figure 7 on a représenté en ordonnées la résistance à la compression en N/mm^2 et en abscisses le temps en heures h, les différentes courbes représentant l'établissement du caractère
rigide pour des pâtes formées du semi-hydrate de forme alpha
35 et fabriquées à partir du semi-hydrate de forme alpha possédant des surfaces spécifiques indiquées, respectivement dans le cas d'une addition de 0,02 % en masse du monohydrate de l'acide citrique. On soumet à un passage au crible le semi-

hydrate de forme alpha possédant une surface spécifique comprise entre 3500 et 4700 cm^2/g . Dans ces cas le besoin en eau, exprimé par le rapport eau/gypse (W/G) est égal respectivement à 0,28.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour fabriquer du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha à partir de sulfate de calcium bihydraté finement divisé, par recristallisation du sulfate de calcium bihydraté en présence de vapeur d'eau saturée, caractérisé en ce qu'on réalise (en 7) à partir du sulfate de calcium bihydraté, des corps moulés qui comportent 15 à 60 % en volume de pores ainsi que, dans les pores, plus de 5 % en volume d'air (toutes les indications en pourcentages étant rapportées au volume des corps moulés individuels), qu'on introduit les corps moulés dans un autoclave (9), que, en présence d'une quantité d'eau suffisante dans les pores, on règle la croissance et la configuration cristalline des cristaux de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, dont la croissance s'effectue à partir de la phase en solution aqueuse, au moyen d'une température de traitement située dans la gamme comprise entre 110°C et 180°C ainsi qu'au moyen de la pression de l'atmosphère de traitement dans l'autoclave (9) et qu'on retire de l'autoclave les corps moulés après recristallisation et qu'on les transfère pour leur utilisation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit les corps moulés dans l'autoclave (9) à la température ambiante, que l'eau destinée à remplir les pores et nécessaire pour la recristallisation est formée par condensation de vapeur d'eau saturée sur la surface des corps moulés et est ensuite aspirée sous la forme d'un condensat, sous l'action des forces capillaires du système ouvert des pores, dans les corps moulés.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité d'eau présente dans les pores est contenue au moins partiellement dans le sulfate de calcium bihydraté finement divisé, avec lequel les corps moulés sont formés.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on forme des corps moulés contenant 25 à 35 % de pores en volume.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on forme des corps moulés, dans

lesquels au moins la moitié du volume des pores est remplie par de l'air.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on donne par pressage au sulfate de calcium bihydraté la forme de corps moulés, et ce en fonction de la teneur en eau liée physiquement dans le sulfate de calcium bihydraté, dans la gamme de 3 à 30 % en masse avec des pressions de pressage allant jusqu'à 14 N/mm², pour obtenir des corps moulés stables également lors de leur passage à l'autoclave.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que pour obtenir des cristaux aciculaires de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, on travaille principalement avec une température de traitement supérieure à 140°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans le but de produire des cristaux solides, en forme de colonnes, de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, on travaille principalement avec une température de traitement située dans la gamme comprise entre 120°C et 140°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, dans le but de produire des cristaux plus solides de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha dans l'autoclave (9), on travaille avec une pression de traitement supérieure à la pression de vapeur saturée et qu'à cet effet on injecte sous pression un gaz dans l'autoclave.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'après la recristallisation, on extrait au moins partiellement l'eau présente dans le volume des pores des corps moulés, au moyen d'une détente contrôlée de la pression dans l'autoclave (9).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'avant la fabrication des corps moulés, on mélange des additifs influençant la croissance au sulfate de calcium bihydraté.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé

en ce qu'on mélange au sulfate de calcium bihydraté, en tant qu'additifs influençant la croissance, du lignite finement broyé et/ou de la tourbne finement broyée et/ou du bois finement broyé et/ou de l'acide humique et/ou des matériaux à base de bois et fournissant le même effet.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que, à titre de disposition influençant la croissance, une partie du sulfate de calcium bihydraté recristallisant est constituée par du plâtre de désulfuration des gaz de fumées produit par une centrale électrique fonctionnant avec du lignite.

14. Utilisation du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, fabriqué conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, sous forme broyée et passée au crible, en tant que liant pour des matériaux de construction à prise immédiate et rapide dans le cas d'une utilisation souterraine, notamment lors du creusement de tunnels ainsi que lors du creusement de galeries et lors de la taille exécutée dans des exploitations minières au fond.

15. Utilisation du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, fabriqué conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, sous forme broyée et passée au crible en tant que liant pour des aires en plâtre fournissant un nivellement automatique.

16. Utilisation du sulfate de sodium semi-hydraté sous forme alpha, fabriqué conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, sous forme broyée et passée au crible en tant que composant de solidification dans des mortiers rapides pour réparations, pour la réfection rapide de revêtements en béton ou de revêtements bitumineux.

17. Utilisation de sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, sous forme broyée et passée au crible, en tant que matériau lors de la fabrication de produits en forme de panneaux armés de fibres et/ou de copeaux.

18. Utilisation du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, fabriqué selon l'une quelconque des reven-

dications 1 à 13, sous forme broyée et passée au crible en tant que matériau lors de la fabrication de plaques intercalaires en plâtre pour murs, à l'état de mousse poreuse.

5 19. Utilisation du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, sous forme broyée et passée au crible en tant que matériau lors de la fabrication de granulat léger de plâtre en forme de mousse poreuse pour son utilisation dans des produits formés de silicate de calcium.

10 20. Utilisation du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, fabriqué conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, sous forme broyée et passée au crible en tant que matériau lors de la fabrication de produits adsorbants en forme de mousse poreuse pour leur
15 utilisation en tant que liants à l'huile, liants à solvant ou litière pour bétail.

20 21. Utilisation du sulfate de calcium semi-hydraté sous forme alpha, fabriqué conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, sous forme broyée et passée au crible en tant que matériau pour la fabrication de moules pour des produits céramiques.

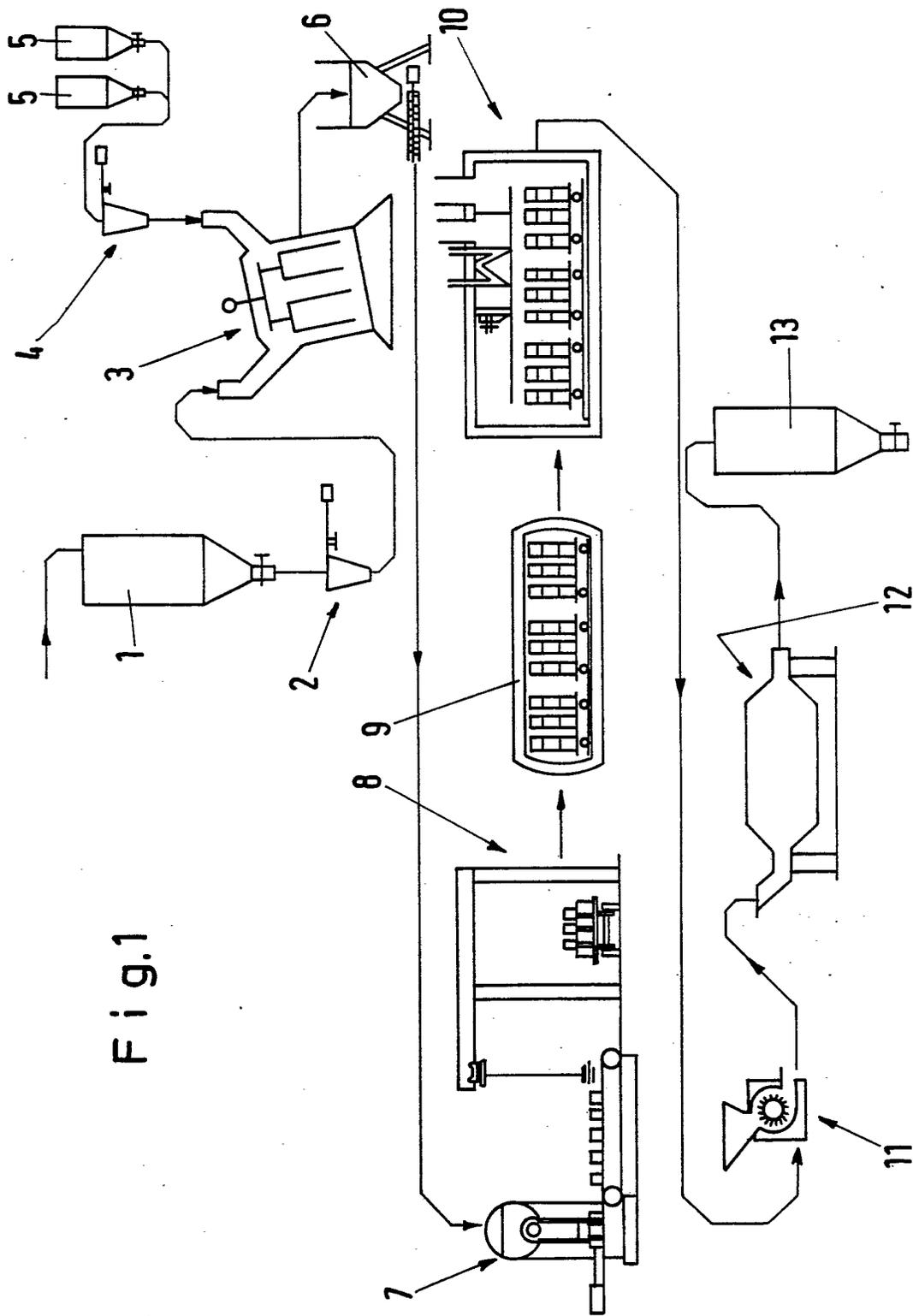
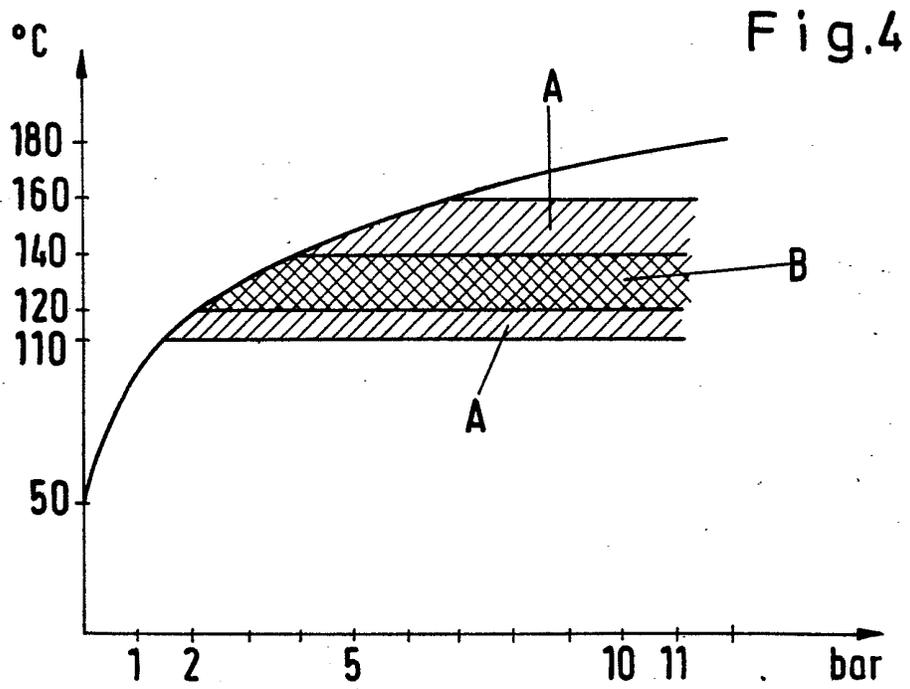
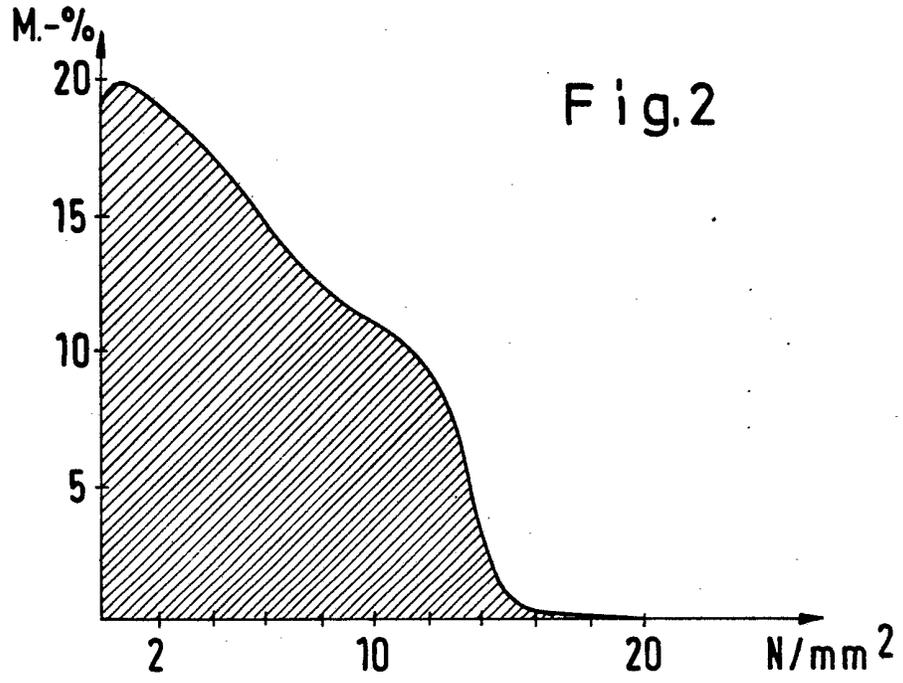


Fig.1



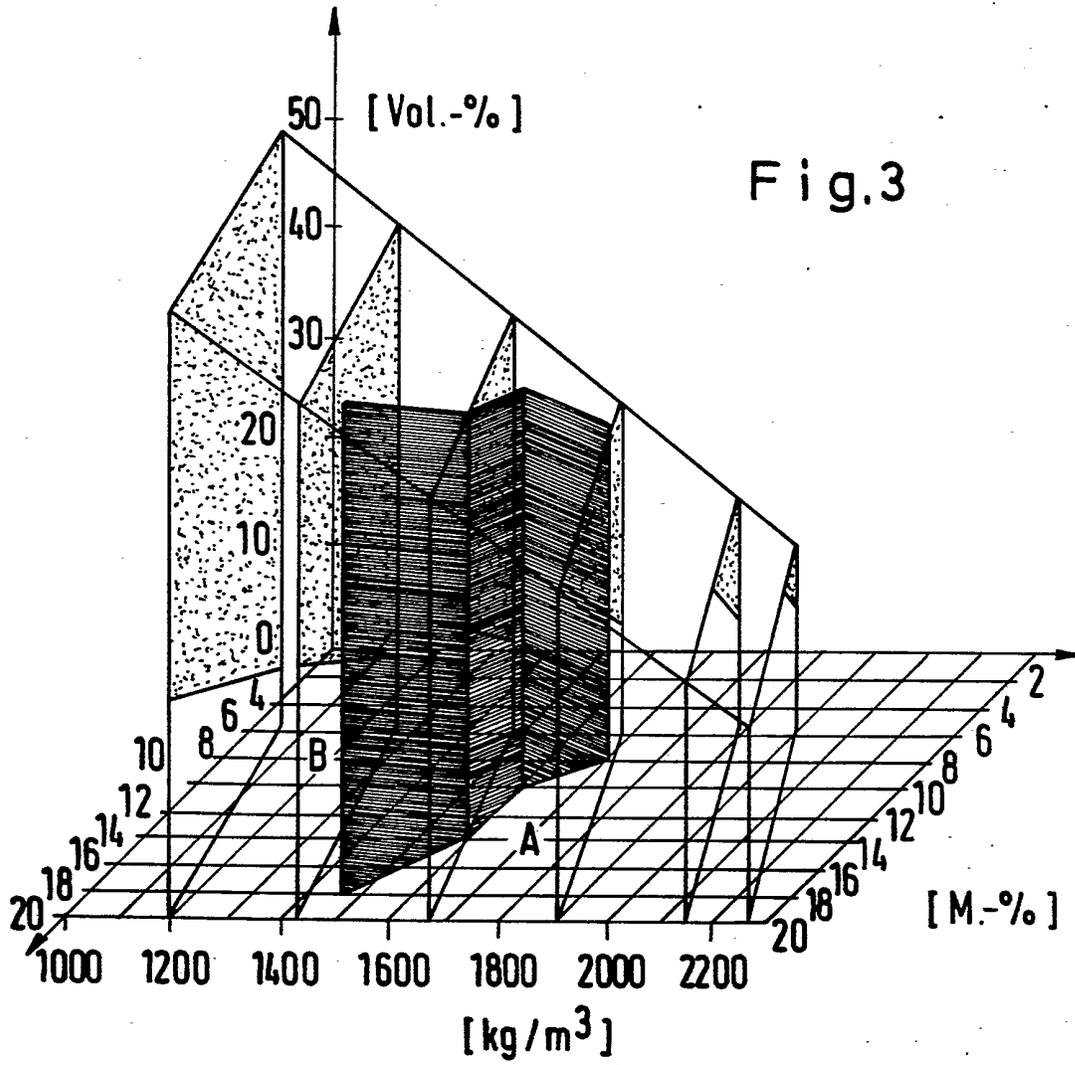


Fig.3

Fig.5

