

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 31281 B1** (51) Cl. internationale : **C04B 7/36**

(43) Date de publication :  
**01.04.2010**

---

(21) N° Dépôt :  
**31960**

(22) Date de Dépôt :  
**05.06.2009**

(30) Données de Priorité :  
**09.11.2006 FR 0654794**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :  
**PCT/FR2007/052219 22.10.2007**

(71) Demandeur(s) :  
**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES  
PROCÉDES GEORGES CLAUDE, 75, QUAI D'ORSAY F-75007 PARIS (FR)**

(72) Inventeur(s) :  
**PENFORNIS, Erwin ; DE SMEDT, Guillaume**

(74) Mandataire :  
**ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

---

(54) Titre : **PROCEDE DE FABRICATION DE CLINKER A EMISSION DE CO2 CONTROLEE.**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE UN PROCÉDÉ DE FABRICATION DE CLINKER À PARTIR D'UN CRU METTANT EN ŒUVRE : -LE PRÉCHAUFFAGE DU CRU PAR DES FUMÉES DE COMBUSTION, -LA PRÉCALCINATION DU CRU, -LA CALCINATION DU CRU PRÉCALCINÉ DANS UN FOUR ROTATIF, DANS LEQUEL LA PRÉCALCINATION ET LA CALCINATION DANS LE FOUR ROTATIF PRODUISENT DES FUMÉES DE COMBUSTION COMPRENANT DU CO<sub>2</sub>, DANS LEQUEL ON FAIT SUBIR UN TRAITEMENT D'ÉLIMINATION DE CO<sub>2</sub> AUX FUMÉES DE COMBUSTION CRÉÉES PAR LA PRÉCALCINATION SANS MÉLANGER LESDITES FUMÉES AUX FUMÉES DE COMBUSTION CRÉÉES PAR LA CALCINATION DANS LE FOUR ROTATIF.

**PROCEDE DE FABRICATION DE CLINKER  
A EMISSION DE CO2 CONTROLEE**

5

L'invention concerne un procédé de fabrication de clinker à partir d'un cru  
10 mettant en œuvre :

- le préchauffage du cru par des fumées de combustion,

- la précalcination du cru,

- la calcination du cru précalciné dans un four rotatif,

dans lequel la précalcination et la calcination dans le four rotatif produisent des fumées  
15 de combustion comprenant du CO<sub>2</sub>,

dans lequel on fait subir un traitement d'élimination de CO<sub>2</sub> aux fumées de combustion  
créées par la précalcination sans mélanger lesdites fumées aux fumées de combustion  
créées par la calcination dans le four rotatif.

20

## PROCEDE DE FABRICATION DE CLINKER A EMISSION DE CO2 CONTROLEE

La présente invention concerne un procédé de fabrication de clinker permettant de contrôler les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

Les procédés de fabrication de clinker sont parmi les procédés industriels les plus émetteurs de CO<sub>2</sub>, dans les mêmes proportions que l'industrie sidérurgique. Ils représentent chacun de l'ordre de 5 % des émissions de CO<sub>2</sub> d'origine anthropique. Cette quantité importante de rejets CO<sub>2</sub> pour la cimenterie vient non seulement de la consommation intensive d'énergie dans le procédé d'élaboration du clinker, mais surtout de la réaction de calcination du calcaire, qui libère une quantité très importante de CO<sub>2</sub> (0,5 tonne de CO<sub>2</sub> produite par ce mécanisme pour chaque tonne de clinker produite). La mise en place de nouvelles réglementations dans le cadre du protocole de Kyoto imposent aux différents pays qui ont ratifié ce protocole la réduction de ces émissions de CO<sub>2</sub>, selon des objectifs fixés par période. Si les objectifs à court-terme semblent relativement faciles à atteindre avec des mesures primaires de réduction du CO<sub>2</sub>, les objectifs moyen et long terme, qui doivent encore être établis, devraient devenir beaucoup plus contraignants, surtout pour des industries telles que la cimenterie. On recherche donc actuellement des solutions technologiques permettant d'atteindre ces objectifs futurs, et ce pour un coût raisonnable ne mettant pas en péril la viabilité de la filière actuelle.

Les solutions actuelles envisagées dans le cadre des installations de cimenterie pour réduire leurs émissions de CO<sub>2</sub> sont de deux types. Tout d'abord des mesures primaires, permettant pour un coût raisonnable d'abattre les émissions de CO<sub>2</sub> de l'ordre de 15 à 20 % au maximum ; il s'agit :

- de la diminution de la consommation de combustible carboné (amélioration du rendement énergétique, substitution du coke de pétrole par du gaz naturel)
- de l'utilisation accrue de combustibles alternatifs, considérés comme neutre par rapport au cycle de production du CO<sub>2</sub> (biomasse, déchets divers)
- de l'utilisation de substituts au clinker dans la préparation du ciment, tels que des cendres volantes de centrales thermiques et du laitier de hauts-fourneaux.

Malheureusement, ces techniques n'ont pas le potentiel de générer des réductions de CO<sub>2</sub> au delà de 15 à 20% et se heurtent très souvent à des problèmes de logistique, qui ne permettent pas de rendre ces solutions totalement pérennes.

Des mesures secondaires sont actuellement à l'étude afin de mettre en place des technologies permettant une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> beaucoup plus massives, au delà de 50 %. Les technologies envisagées sont globalement de deux types :

- les méthodes d'élimination du CO<sub>2</sub> des fumées de combustion du procédé (dites de « post-combustion »), par lavement aux amines ou par des procédés d'adsorption ou de liquéfaction, ou par membranes.
- les méthodes d'oxycombustion, permettant de concentrer le flux gazeux en CO<sub>2</sub>, en éliminant l'azote lors du processus de combustion. De cette manière, ce flux peut alors être quasiment composé exclusivement de CO<sub>2</sub> (après condensation de la vapeur) si le remplacement de l'air de combustion par l'oxygène est total, ou alors suffisamment enrichi en CO<sub>2</sub> (dans le cas d'une substitution partielle de cet air de combustion) pour permettre une utilisation plus économique des technologies de séparation du CO<sub>2</sub>.

Ces méthodes secondaires sont pour la plupart techniquement prouvées, souvent dans des domaines d'applications autres, et à des échelles plus restreintes, mais encore à des coûts prohibitifs.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de clinker permettant une récupération des fumées de combustion produites par ce procédé de manière à en éliminer le CO<sub>2</sub> à un coût rentable.

Dans ce but, l'invention concerne un procédé de fabrication de clinker à partir d'un cru mettant en œuvre :

- le préchauffage du cru par des fumées de combustion,
- la précalcination du cru,
- la calcination du cru précalciné dans un four rotatif,

dans lequel la précalcination et la calcination dans le four rotatif produisent des fumées de combustion comprenant du CO<sub>2</sub>,

et dans lequel on fait subir un traitement d'élimination de CO<sub>2</sub> aux fumées de combustion créées par la précalcination sans mélanger lesdites fumées aux fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif.

Les trois étapes de préchauffage, précalcination et calcination dans le four rotatif du procédé selon l'invention correspondent au procédé usuel de fabrication de clinker. La matière première ou cru est constituée principalement de calcaire et silice. Au cours de la première étape, ce cru est préchauffé par des fumées de combustion, par exemple par introduction du cru au sommet de cyclones au sein desquels le cru est mis en contact avec des fumées de combustion chaudes. Au cours de la seconde étape, le cru est précalciné : par la formation de chaleur par combustion, on obtient la calcination partielle du cru préchauffé selon la réaction suivante :  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} +$

CO<sub>2</sub>. Les fumées générées au cours de la précalcination servent généralement à préchauffer le cru au cours de la première étape de préchauffage. Ces fumées de combustion présentent généralement une concentration en CO<sub>2</sub> d'au moins 30 % en volume. Dans la troisième étape, ces matières précalcinées continuent alors leur chemin au travers du four rotatif, dans lequel elles sont transformées en clinker par le biais d'une réaction entre la chaux et la silice à très haute température (>1450°C). La chaleur nécessaire à cette troisième étape est fournie par une combustion au niveau de l'extrémité basse du four rotatif. Cette troisième étape crée également des fumées de combustion comprenant du CO<sub>2</sub> dans une concentration généralement d'au plus 15 %.

Selon l'invention, on fait subir un traitement d'élimination de CO<sub>2</sub> aux fumées de combustion créées par la deuxième étape de précalcination sans mélanger lesdites fumées aux fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif. Cette caractéristique est différente de la mise en œuvre de l'art antérieur, où les fumées générées par la calcination dans le four rotatif circulent ensuite en amont au travers du dispositif de précalcination et de l'espace de préchauffage des matières premières, se mélangeant avec les fumées de combustion issues de la précalcination. Dans la présente invention, les fumées de la calcination dans le four rotatif ne sont pas transmises vers le dispositif de précalcination. Elles font par contre l'objet d'une valorisation énergétique. Les deux premières étapes sont donc totalement désolidarisées de la troisième étape. Les fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif sont directement éliminées du procédé sans entrer en contact avec les produits de la première et de la deuxième étape.

Toutefois, la chaleur présente dans les fumées de combustion de la calcination mise en œuvre dans le four rotatif peut être valorisée selon différentes options. Selon une première option, au moins une partie des fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif peuvent préchauffer le cru de manière indirecte. Selon une deuxième option, au moins une partie des fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif peuvent préchauffer les réactifs introduits dans le four rotatif de manière indirecte. Selon ces deux options, par "de manière indirecte", on entend le fait que les fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif ne sont pas mélangées avec la matière à chauffer : le préchauffage se fait à travers une paroi séparant les fumées de la matière à chauffer. Le préchauffage indirect selon ces deux options permet d'éviter le mélange des fumées de combustion de la précalcination et du four rotatif selon l'invention. L'échange indirect peut se faire par tout type d'échangeur de chaleur connu entre le cru ou le cru précalciné avec les fumées de combustion issues du four rotatif. Selon une troisième option, au moins une

partie des fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif peut être utilisée dans une chaudière ou une unité de récupération de chaleur.

Selon une variante avantageuse du procédé selon l'invention, la précalcination du cru met en œuvre une oxycombustion. Par oxycombustion, on entend une combustion mise en œuvre au moyen d'un combustible et d'un oxydant présentant une concentration en oxygène supérieure à 21 %, de préférence supérieure à 25 %. Un tel oxydant peut être un mélange d'air et d'oxygène dans des proportions adaptées. L'oxycombustion permet d'enrichir les fumées de combustion en CO<sub>2</sub> au niveau de la première et de la deuxième étapes. La concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées résultant de cette oxycombustion est généralement supérieure à 50 % en volume.

Selon une mise en œuvre préférée de cette variante, l'oxydant mis en œuvre au cours de l'oxycombustion est de l'oxygène pur. Par oxygène pur, on entend un gaz oxygéné comprenant au moins 90 % d'oxygène. Cette mise en œuvre préférée permet d'obtenir des fumées de combustion présentant une concentration en CO<sub>2</sub> supérieure à 90 % après condensation. De telles fumées condensées ne nécessitent alors aucun traitement par un procédé d'élimination de CO<sub>2</sub> plus poussé. Elles peuvent être alors partiellement recyclées dans l'étape de précalcination afin d'augmenter le flux gazeux au sein des deux premières étapes et maintenir de bonnes conditions d'échange thermique convectif. L'invention couvre donc également le cas où les fumées issues de l'oxycombustion sont condensées et les fumées condensées sont au moins partiellement recyclées dans la précalcination du cru. Dans la mesure où la calcination partielle du cru crée naturellement un effluent gazeux riche en CO<sub>2</sub>, un enrichissement partiel en oxygène de l'oxydant de la combustion permet d'atteindre rapidement une concentration très élevée en CO<sub>2</sub> dans les fumées de la précalcination.

La mise en œuvre de l'invention permet de concentrer en CO<sub>2</sub> les fumées de combustion issues des zones de préchauffage et de précalcination. Ainsi, 50 à 90 % du volume global de CO<sub>2</sub> généré par la cimenterie peut être regroupé au niveau de l'ensemble du dispositif de précalcination et du préchauffeur, au sein d'un flux de fumées de combustion dont le débit est inférieur de moitié à celui d'une cimenterie selon l'art antérieur ; cette différence rend l'utilisation des procédés d'élimination du CO<sub>2</sub> des fumées de combustion beaucoup plus rentables, même dans l'état actuel des technologies car les procédés d'élimination traitent ainsi des débits moindres à des concentrations en CO<sub>2</sub> plus élevées, qui sont généralement au moins supérieures à 40 % en volume.

Selon la variante du procédé mettant en œuvre une oxycombustion au cours de la précalcination, les coûts des procédés d'élimination du CO<sub>2</sub> des fumées de combustion sont encore plus réduits en raison du débit réduit de fumées et de leur

WO 2008/056068

5

PCT/FR2007/052219

concentration encore plus élevée en CO<sub>2</sub>, qui est généralement au moins supérieure à 50 % en volume.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de clinker à partir d'un cru mettant en œuvre :
  - le préchauffage du cru par des fumées de combustion,
  - la précalcination du cru,
  - la calcination du cru précalciné dans un four rotatif,dans lequel la précalcination et la calcination dans le four rotatif produisent des fumées de combustion comprenant du CO<sub>2</sub>, caractérisé en ce qu'on fait subir un traitement d'élimination de CO<sub>2</sub> aux fumées de combustion créées par la précalcination sans mélanger lesdites fumées aux fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins une partie des fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif préchauffent le cru de manière indirecte.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins une partie des fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif préchauffent les réactifs introduits dans le four rotatif de manière indirecte.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie des fumées de combustion créées par la calcination dans le four rotatif est utilisée dans une chaudière ou une unité de récupération de chaleur.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la précalcination du cru met en œuvre une oxycombustion.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'oxydant mis en œuvre au cours de l'oxycombustion est de l'oxygène pur.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les fumées issues de l'oxycombustion sont condensées et les fumées condensées sont au moins partiellement recyclées dans la précalcination du cru.