# REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Saad Dahlab Blida

Faculté des Technologie



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie Chimique

# Thème

Analyse énergitique d'un calcinateur de cimenterie

*Réalisé par : D. RAHOU*  dirigé par:

Ľ.

Mr D. TOUIL



#### الملخص

تمت دراسة تحليل الطاقة في حدة كلسنة(FSL) لمصنع الاسمنت بشلف من خلال النمذجة الرياضية لدراسات محاكاة أنظمة الاحتراق مع الغاز الطبيعي لموقد بقناة واحدة.

التحقق من صحة هذا النموذج من خلال تحليل المنتجات القابلة للاحتراق، والتركيبة الكيميائية و المعدنية للطحين المكلس بالنسبة لمختلفة معلومات التشغيل، بغية التحسينات الطاقوية، البيئية والإنتاجية في هذا التثبيت.

#### كلمات البحث:

الاسمنت وحدة كلسنة، والطاقة الاحتراق النمذجة.

#### Résumé

L'analyse énergétique du calcinateur (FLS)de cimenterie de Chlef a été étudiée par une modélisation mathématique pour réaliser des études de simulation des systèmes de combustion avec le gaz naturel au bruleur monocanal.

Ce modèle est validé par des analyses des produits de combustions, la composition chimique et minéralogique de la farine calciné par rapport aux divers paramètres opératoires, en vue de l'optimisation énergétique, environnementale et productive de cette installation.

#### Mots clés :

Ciment, calcinateur, énergétique, modélisation, combustion.

#### Abstract

The energy analysis of calciner (FLS) of cement factory of Chlef was studied by a mathematical modeling to make studies of simulation of the systems of combustion with natural gas with the burner monocanal.

This model is validated by analyses of the products of combustions, the chemical and mineralogical composition of the flour calcined compared to the various operational parameters, for energy optimization, environmental and productive of this installation.

#### Key words:

Cement, calciner, energetics, modeling, combustion.

# Table des matières

Résumé

Nomenclateur

Liste des figures et des tableaux

# Introduction générale

1

# Chapitre I : La cuisson industrielle du clinker à ciment et Procédé de précalcination

Introduction

I.1 Description du procédé de fabrication du ciment par voie sèche2
I.2 Préparation du mélange cru à ciment2
I.2.1 Réception et contrôle des matières premières
I.2.2 Extraction, concassage et stockage des matières premières
I.2.3 Préhomogénéisation
I.2.4 Dosage, broyage, séchage et homogénéisation du mélange cru5
I.2.5 Propriétés d'usage de la farine crue
I.3 Cuisson du clinker
I.3.1 Processus physico-chimique de transformation de la farine crue en clinker
I.3.2 Impact de la cuisson sur l'environnement10
I.4 Développement technologique de la précalcination10
I.4.1 Modes de calcination
I.4.2 Différents types de Précalcinateurs
ChapitreIIDescription et Paramètres opératoires du Précalcinateur de la cimenterie de Chlef

#### Introduction

II.1 Préchauffage et précalcination de la farine crue	14
II.1.1 Description du procédé	14
II.1.2 Distribution de la température des gaz	14

II.1.3 Conditions opératoires de fonctionnement du calcinateur	17
II.1.4 Fonctionnement des brûleurs du calcinateur	17
II.2 Mesures et relevés des paramètres opératoires	18
II.3 Impacts productif et énergétique du calcinateur	19

# Chapitre III : Modélisation du précalcinateur

# Introduction

III.1. La combustion du gaz naturel	21
III.1.1 Le pouvoir calorifique d'un gaz naturel	22
III.1.2 Réaction chimique du méthane	23
III.1.3. Air théorique	23
III.1.4 La cinétique de combustion	23
III.1.4.1 Schéma cinétique globale à une réaction	23
III.1.4.2 Schémas cinétiques globaux à 2 réactions	24
III.1.4.3 Schéma cinétique de NOx	24
III .2 Décomposition du carbonate de calcium	25
III.2.1 Cinétique de décomposition	25
III.2.2 Représentation du modèle des écoulements gaz-solide	25
III.2.3 Temps de séjour des particules solides et du gaz dans le cyclone	29
III.3 Formulation mathématique du modèle	29
III .3.1 Notation des différentes espèces chimiques	29
III.3.2 Bilan massique sur la matière et le gaz	29
III .3.3 Bilan thermique sur la boite à fumée	
III.3.4 Bilan thermique sur le calcinateur	
III.4 Hypothèses simplificatrices	31
III.5 Equations de calcul des propriétés physico-chimiques et des grandeurs	
thermodynamiques	31
III .5.1 Propriétés physico-chimiques	31
III .5.2 Grandeurs thermodynamique	31

# **Chapitre IV : Résultats et Interprétations**

# Introduction

Conclusion générale	
IV.2. Taux de décarbonatation et fraction du gaz CO <sub>2</sub>	36
IV.1. Evolution de l'émission des gaz NOx, CO et CH <sub>4</sub>	34

Annexe

### **Conclusion générale**

Le modèle proposépour la procédé de précalcination de la farine crue à ciment dans le calcinateur de la cimenterie de Chlefest basé sur une configuration de mélangeurs parfaits avec reflux du solide, décrivant la zone de calcination, ainsi que l'échange de chaleur dans la boite à fumée. Il est validé par les mesures expérimentales, et permet le calcul des échanges de matière et d'énergie dans ce système.

Les principales conclusions de ce travail peuvent être résumées comme suit :

- L'augmentation du temps de séjour du gaz dans le calcinateur contribue à l'augmentation d'émission de CO, les imbrulés CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> et la diminution de NOx.
- L'augmentation de la température du calcinateur implique l'augmentation du taux de décarbonatation du carbonate de calcium et en conséquence le dégagement de CO2. Elle permet d'autre part de générer plus d'émissions de gaz (NO<sub>x</sub>, CO et autres..).
- Dans la pratique, étant données les contraintes de ce procédé, il apparaît certainement judicieux d'optimiser cette température pour minimiser ces émissions.

Enfin comme perspective et poursuite de ce travail, l'utilisation de ce modèle dans la simulation des différents échanges mis en jeu permet d'étudier le processus de calcination de la farine crue à ciment par rapport aux divers paramètres opératoires et de réaliser ainsi l'étude paramétrique en vue de l'optimisation énergétique, environnementale et productive de cette installation.

# Liste des figures

	Figure I.1 : Procédé de fabrication de ciment par voie sèche	2
	Figure I.2 : Etapes de fabrication du ciment par voie sèche	3
	Figure I.3 : Le calcaire, l'argile et le minerai de fer d'une cimenterie	4
	Figure I.4 : Pré-homogénéisation des matières premières	5
	Figure I.6 : Le clinker	8
	Figure I.6 : Ligne de cuisson par voie sèche	8
	Figure I.7 : Représentation d'un système de précalcination	11
	Figure I.8 : Calcinateur IHI flash.	13
	Figure I.9 : Courants matière et gaz dans le calcinateur RSP	13
	Figure I.10 : Calcinateur KVS.	14
	Figure I.11 : Calcinateur FL. Smidth	15
	Figure II.1 :Ligne de cuisson de l'ECDE	16
	Figure II.2 : Distribution de la température dans le Préchauffeur à cyclones	16
	Figure II.3 : Distribution de latempérature dans le calcinateur	17
	Figure II.4 : Schéma du bruleur du calcinateur	18
	Figure III.1 : Représentation simplifiée du calcinateur	21
	Figure III.2 : Variation du volume des gaz brûlés en fonctiondu PCI du gaz naturel.	22
	Figure III.3 : Représentation du modèle de décomposition du CaCO <sub>3</sub>	26
	Figure III.4 : Représentation du calcinateur et de la boite à fumée par des mélangeurs parfaitement agité avec reflux du solide.	27
	Figure III.5 : Dimensions géométriques spécifiques du cyclone	28
Fi	gure III.6 : Organigramme de résolution des équations	33
	Figure IV.2 : Fraction massique de CO en fonction de temps de séjours	28
	Figure IV.3 : Fraction massique de CH <sub>4</sub> en fonction de temps de séjours	36
	Figure IV.4 : Fractions massiques des gaz de (CO, CH <sub>4</sub> , NO) en fonction de température	36
Fi	gure IV.5:Taux de décarbonatation de la charge en fonction de la température	37
	Figure IV.6 :Fraction massique de CO2 en fonction de temps de séjours	37

# Liste des tableaux

Tableau I.1 : Teneurs des oxydes dans le cru	6
Tableau I.2 : Teneurs moyennes des composants secondaires d'une farine crue6	
Tableau II.1. Conditions opératoires de fonctionnement du calcinateur	17
Tableau II.2 Données opératoires du gaz et de la farine	18
Tableau II.3 Composition massique de l'air et des gaz de combustion	19
Tableau II.4 Composition chimique de la farine entrée - sortie calcinateur	19
Tableau II. 5. Analyse comparative du procédé de cuisson	19
Tableau III.1. Propriétés thermo physiques du méthane.	22
Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de la réaction de combustion de méthane (CH4)	24

#### Introduction générale

L'industrie cimentière est un grand secteur consommateur d'énergie et une source fortement émettrice de gaz à effet de serre ( $CO_2$ , NOx et les imbrûlés), provenant des besoins en énergie calorifique pour la cuisson du clinker, de la production d'électricité consommée et de la calcination du calcaire. La volonté affirmée de réduire les émissions de gaz à effet de serre dans ce secteur, doit porter sur la maîtrise de l'énergie par des actions à entreprendre en faveur de l'accroissement de l'efficacité énergétique. Ce qui permet de préserver l'environnement et de prolonger la durée de vie des ressources fossiles au profit des générations futures

La plupart des développements en matière de pyrotechnique pour la fabrication du ciment des dernières années concernaient les calcinateurs. Tous les calcinateurs des cimenteries algériennes actuelles sont dotées de systèmes de combustion au gaz naturel. A sa fonction originale de calcination de la farine crue (80% calcaire, 20% argile) est venue s'ajouter les caractéristiques principales de la combustion du gaz naturel qui sont l'inflammation et la combustion complète. Ceci constitue un défi particulier pour la conception des calcinateurs étant donné qu'un allumage et une combustion complète fiables du combustible impliquent souvent des caractéristiques de conception contraires aux exigences d'une décarbonatation aussi uniforme que possible.

Une approche réaliste de la conception des calcinateurs doit se baser sur une meilleure efficacité énergétique et le minimum de génération des effluents, en particulier les gaz à effet de serre. Pour résoudre l'optimisation du calcinateur peut être réalisée économiquement par simulation numérique sans nécessiter des modifications successives de l'installation de production.

Le travail utilise la modélisation mathématique pour réaliser des études de simulation des systèmes de combustion avec le gaz naturel au brûleur monocanal dans le calcinateur de la cimenterie de Chlef. L'approche consiste àdévelopper d'une modèle calcinateur, qui sera validé par des analyses des produits de combustion, de la composition chimique et minéralogique de la farine calcinée et des mesures de températures et de pression des gaz à la sortie du système. Le modèle permet ainsi de réaliser l'étude paramétrique en vue de l'optimisation énergétique, environnementale et productive.

1

#### Introduction

Dans ce chapitre nous présentons tout d'abord un résumé des principales étapes du procédé de fabrication du ciment portland en voie sèche, en particulier la cuisson du clinker à ciment. Nous décrivons ensuite, le procédé de précalcination de la farine crue.

#### I.1 Description du procédé de fabrication du ciment par voie sèche

Les procédés de fabrication du ciment par voie sèche supplantent progressivement les procédés par voie humide, semi- sèche et semi-humide. Les procédés par voie sèche constituent à ce jour les modes d'élaboration du ciment les plus modernes et les plus performants. La fabrication et la mise en œuvre du ciment Portland par voie sèche passent par différentes étapes de transformations physico-chimiques, sous l'action d'importantes quantités d'énergie mécanique et thermique tel qu'illustré en figure I.1. Comme son nom l'indique, ce procédé utilise une matière sèche où les étapes de séchage se déroulent à l'extérieur du système de cuisson. La récupération d'une grande partie des calories, contenues dans les gaz du four, et l'absence de déshydratation en font la méthode la moins vorace en consommation d'énergie thermique [1]. Le progrès dans la mouture fine et l'homogénéisation des mélanges secs permet d'obtenir aujourd'hui des ciments Portland de qualité, ce qui fait au cours des dernières décennies, la voie sèche devient de plus en plus utilisée.



Figure I.1 : Procédé de fabrication de ciment par voie sèche [1]

#### I.2 Préparation du mélange cru à ciment

L'alimentation des fours requiert une matière sous forme de farine, ayant la finesse et la composition chimique désirées. Le mélange subit en général des opérations de préparation et de traitements préalables (figure I.2) qui sont suivies avec grand soin pour assurer une qualité constante de clinker et de ciment.



Figure I.2. Etapes de fabrication du ciment par voie sèche [2]

#### I.2.1 Réception et contrôle des matières premières

Le cimentier mélange plusieurs matériauxde composition chimique ou de composition minéralogique différente pour préparer le cru destiné à la fabrication du clinker. Les contrôles de réception des matières premières acceptées dans le processus sont plus légers. Ils sont souvent limités à la détermination d'une ou plusieurs caractéristiques de base du matériau (titre en carbonate d'un calcaire, etc..). Ils sont destinés à mettre en évidence des valeurs moyennes et les variations des caractéristiques granulométriques, chimique et minéralogique du matériau pouvant influencer le procédé. Les matières premières principales entrant dans la fabrication des ciments portlands sont constituées de calcaires et d'argiles, de sables et de

minerais de fer (figure I.3). D'autres matières premières sont considérées comme principales dans certaines cimenteries telles que le marne, le schiste, le laitier, la pouzzolane, le tuf, etc.

• Les calcaires sont constitués, principalement, de carbonate de calcium titrant au minimum 90% de CaCO<sub>3</sub>, qui se présente sous forme de calcite ou d'aragonite. La calcite est la forme cristalline la plus stable et la plus courante de CaCO<sub>3</sub>. Elle est souvent accompagnée de petites quantités d'argiles, de sable, de limon et surtout de dolomite qui est un carbonate double de calcium et de magnésium de formule [Ca, Mg] (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

• Les argiles sont formées essentiellement de silice, d'alumine et de fer. Leurs teneurs sont variables d'une argile à une autre. Les argiles utilisées sont généralement constituées de plusieurs minéraux en proportions variables. Les plus répandues sont la montmorillonite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.nH<sub>2</sub>O), l'illite ([K<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O], 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6SiO<sub>2</sub>), la kaolinite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2SiO<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O) et la chlorite (10[Mg, Fe] O, 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6SiO<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O). L'utilisation des ajouts correctifs est sans cesse croissante. Ils sont ajoutés au mélange de calcaire et d'argile pour ajuster les teneurs en certains oxydes comme SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figure I.3. Le calcaire, l'argile et le minerai de fer d'une cimenterie [2]

Si les matières premières permettent de réaliser un mélange cru pour la fabrication du ciment, ces mêmes matières premières apportent souvent des impuretés dont les effets se manifestent au niveau de la qualité du ciment et, éventuellement, au niveau du procédé de sa fabrication.

#### I.2.2 Extraction, concassage et stockage des matières premières

Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique ou encore par ripage au bulldozer. La roche est reprise par des dumpers vers un atelier de concassage. Pour produire des ciments de qualités constantes, les matières premières doivent être très soigneusement échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulière dans le temps.

Le calcaire abattu à l'explosif subit deux opérations de concassage. Un concassage primaire qui permet de réduire la granulométrie de 1000 mm à l'entrée jusqu'à 100 mm à la sortie et un

second concassage qui permet de réduire la granulométrie jusqu'à 30 mm. L'argile subit un concassage unique qui réduit la taille des particules à 30 mm.

# I.2.3 Préhomogénéisation

Le cru à partir duquel est fabriqué le clinker, est constitué par un mélange de matières premières naturelles qui contiennent les éléments nécessaires à l'élaboration du ciment dans les proportions qui conviennent à l'obtention d'un produit de qualité. Il est donc nécessaire de créer un mélange optimisé de matières premières qui présentent la composition requise. Une combinaison intime des différents matériaux préalablement concassés doit être réalisée, de manière à disposer d'un mélange de caractéristiques chimiques et physiques uniformes dans sa masse. Si la qualité des matériaux extraits des carrières est variable, la phase de pré homogénéisation consiste à procéder à un pré-mélange en les disposant en couches successives selon la longueur ou la circonférence du hall de stockage et en les prélevant perpendiculairement à l'axe des couches (figure I.4). Quand la composition chimique des matériaux extraits est relativement homogène, des systèmes plus simples de stockage et de reprise sont suffisants



Figure I.4 Pré-homogénéisation des matières premières [2]

## I.2.4 Dosage, broyage, séchage et homogénéisation du mélange cru

Le pesage et le dosage précis des matériaux introduits dans le broyeur sont importants car ils déterminent la constance de la composition chimique du cru, essentielle pour la stabilité de fonctionnement du four et pour l'obtention d'un ciment de qualité. Le mélange (calcaire,argile) et les additifs sont acheminés respectivement vers la trémie du mélange et les silos d'additifs par des bandes transporteuses. L'extraction de la matière première se fait par un tablier métallique qui déverse dans un doseur constitué par un peseur et

une bande entraînée par un moteur à courant continu à vitesse variable. La matière première ainsi dosée, conformément aux analyses du laboratoire, est acheminée au moyen d'une bande transporteuse vers une trémie, pour être ensuite déversée dans un convoyeur d'alimentation du broyeur.Le mélange cru est broyé dans un broyeur à boulets à deux compartiments (compartiment de dégrossissage et de finition) en poudre fine et séché simultanément à l'aide des gaz chauds du four et/ou de l'air d'exhaure du refroidisseur. Un four auxiliaire peut être nécessaire pour fournir le complément de chaleur nécessaire si les matières premières contiennent une forte proportion d'humidité. Après broyage, le cru doit être homogénéisé une nouvelle fois pour être parfaitement homogène, de caractéristique chimique uniforme. L'homogénéisation pneumatique du mélange cru est réalisée par un brassage intime par l'air dans des silos conçus pour contenir plusieurs heures de production de farine crue.

#### I.2.5 Propriétés d'usage de la farine crue

La finesse et la composition chimique du produit issu du broyage des matières premières jouent un rôle important dans la cuisson du clinker.

#### Composition chimique de la farine crue

La préparation du cru consiste à réaliser un mélange homogène de matières premières dans les proportions permettant d'obtenir un clinker dont la composition chimique respecte les limites précisées par le tableau I.1 suivant:

Teneur %	Oxyde						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	$K_2O$ , $Na_2O$	SO <sub>3</sub>
Limite	60-69	18-24	4-8	1-5	< 5	< 2	< 3
Moyenne	65	21	6	3	2	1	1

Tableau I.1 : Teneurs des oxydes dans le cru [3]

Ce tableau indique les valeurs usuelles dans lesquelles s'inscrit la composition de cru de la cimenterie dans son ensemble. Les composants secondaires de la farine crue peuvent influencer la qualité du clinker, leur dosage ne doit pas être négligé. Des exemples de teneurs moyennes d'une farine crue industrielle sont cités dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Teneurs moyennes des composants secondaires d'une farine crue [3]

Elément	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	SO <sub>3</sub>	MgO
Teneur (%)	0,5 - 1,3	0,05 -0,5	0,01- 0,02	0,1-0,5	< 2

#### Finesse de la farine crue

La finesse optimale de broyage des crus se détermine expérimentalement, en fonction des matériaux particuliers utilisés par chaque usine et compte tenu du coût des opérations de broyage, il convient cependant de noter que les meilleurs clinkers sont obtenus à partir de crus très fins. Lorsque les matériaux sont naturellement homogènes, comme le sont les marnes par exemple, il n'est pas besoin de recherché une finesse extrême. Quand ils sont hétérogènes au départ, et que le cru résulte de mélanges artificiels, il est par contre nécessaire de rechercher une grande finesse pour rendre les matériaux homogènes à l'échelle microscopique, et ainsi faciliter les réactions chimiques au cours de la cuisson. A l'échelle industrielle, la finesse de la farine crue se caractérise par un refus au tamis 90µm de l'ordre de 5 à 20 % [3].Pliskin[2] rapporte que la finesse de la farine crue utilisée dans l'industrie cimentière française, est un refus de l'ordre de 1 à 1.5 % au tamis 160 µm.

#### I.3 Cuisson du clinker

La cuisson est le processus de transformation de la farine crue en clinker, par un apport thermique suffisant, pour obtenir des réactions chimiques complètes (clinkérisation) conduisant à la formation des principaux composés de ce semi-produit (figure I.5). Le procède de cuisson (figure I.6) comporte un préchauffeur à cyclones, un four rotatif et un refroidisseur à grilles. Le préchauffage de la farine crue s'effectue dans la partie supérieure du préchauffeur à cyclones. La décarbonatation a lieu dans la partie basse du préchauffeur et la partie amont du four rotatif. La clinkérisation se fait toujours dans la partie aval du four rotatif. Les gaz chauds sont produits dans le four par combustion du gaz naturel. Des ventilateurs situés après le préchauffeur et le refroidisseur aspirent les gaz à travers ces installations. Après passage dans le préchauffeur, la farine progresse vers l'aval sous l'effet de la rotation et la pente du four (3.5%). Au fur et à mesure de son acheminement, la matière s'échauffe jusqu'à clinkérisation vers 1400 à 1500°C. A la sortie du four, le clinker tombe dans un refroidisseur où se produisent les échanges thermiques permettant une récupération de chaleur et son refroidissement jusqu'à une température de 80 à 100 °C, pour le transporter et le broyer.



Figure I.5. Le clinker



Figure I.6. Ligne de cuisson par voie sèche [2]

#### I.3.1 Processus physico-chimique de transformation de la farine crue en clinker

Dans la fabrication du clinker à ciment Portland, la matière crue est chauffée jusqu'à la température de cuisson maximale. A ces températures, et au cours du chauffage, se déroulent différents processus de transformation de la farine. On peut distinguer ainsi différentes étapes de transformations.

#### • La déshydratation

Un chauffage de la farine crue à 100 °C élimine l'eau libre non combinée. L'eau adsorbée par les argiles est libérée et s'échappe entre 100 et 300 °C. La déshydratation proprement dite des argiles, c'est à dire la libération de l'eau chimiquement combinée sous forme d'ionshydroxydes

OH, se produit entre 300 et 800 °C, selon la nature et la granulométrie de l'argile. Ainsi, la Kaolinite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2SiO<sub>2</sub> .2H<sub>2</sub>O) se transforme en Metakaolin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2SiO<sub>2</sub>) entre 500 et 700 °C. A ce stade, les différents composés tels que SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub> s'activent et deviennent susceptibles de déclencher des réactions.

#### • La décarbonatation

Les carbonates de calcium, qui constituent près de 80 % du cru, sont décomposés lors du chauffage en oxyde de calcium (CaO) et  $CO_2$  selon la réaction suivante :

 $CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2$ 

Cette réaction de décomposition, hétérogène et réversible, est fortement endothermique. L'enthalpie de la réaction, variable selon la nature du calcaire est d'environ 1672 kJ / kg de CaCO<sub>3</sub> entre 800 et 900 °C[**2**]. La décomposition du carbonate de magnésium en MgO et CO<sub>2</sub> est une réaction beaucoup moins intéressante pour la cuisson du clinker.

$$MgCO_3 \Leftrightarrow MgO + CO_2$$

L'enthalpie de décomposition de MgCO<sub>3</sub> est d'ordre de  $\Delta H_{298K} = 1395 \text{ kJ} / \text{kg}$  [3].

#### • Réactions en phase solide

Les réactions solides – solides sont des réactions lentes régies par les lois de diffusion. Le CaO formé par la décarbonatation entre 750 et 900 °C est très réactif. Il se combine lentement avec les oxydes présents et les composés déjà formés. Les réactions solide – solide entre CaO et oxydes conduisent à la formation de composés intermédiaires complexes, pauvres en CaO tels que : le silicate mono calcique CS(CaOSiO<sub>2</sub>) et le silicate bicalciqueC<sub>2</sub>S(2CaOSiO<sub>2</sub>). La teneur du mélange en CaO libre reste donc très faible, moins de 2% jusqu'à 850°C. Ces réactions se poursuivent jusqu'à environ 1250°C.

#### • Clinkérisation

À partir d'une température de 1320°C, variable selon la composition chimique du cru, une phase liquide apparaît. Elle est constituée du mélange de C<sub>3</sub>A(3CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et C<sub>4</sub>AF (4CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) fondus. Vers 1450°C, cette phase liquide représente environ 20 à 30% de la masse du cru selon la valeur du module silicique. La fusion partielle du cru et des composés formés précédemment constitue le phénomène de clinkérisation, terme qui caractérise un processus physico-chimique de formation de matières premières sans fusion totale. L'alite C<sub>3</sub>S(3CaOSiO<sub>2</sub>), élément essentiel du clinker, se forme au cours de la clinkérisation. La chaux libre CaO et le silicate bicalcique C<sub>2</sub>S baignant dans la phase liquide se combinent pour donner l'alite. La réaction de formation de C<sub>3</sub>S est essentiellement une réaction de dissolution et de cristallisation. La durée de la réaction est d'environ dix à quinze minutes.

#### o Refroidissement

Une fois la zone de cuisson franchie, les caractéristiques du clinker ne sont pas toutes figées. Pour cela ont procédé à la cristallisation de la phase liquide par un refroidissement rapide (trempe) qui a un effet bénéfique sur sa qualité. Il permet la cristallisation des aluminates et ferrites ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ) tout en évitant la décomposition du  $C_3S$  en  $C_2S$  et CaO. Ainsi, les silicates  $C_3S$  et  $C_2S$  restent quasiment inchangés du point de vue composition et forme.

#### I.3.2 Impact de la cuisson sur l'environnement

La clinkérisation est la partie la plus importante du procédé de fabrication de ciment pour ce qui concerne les émissions de gaz à effet de serre. Les émissions de dioxyde de carbone  $(CO_2)$ , oxydes d'azote  $(NO_x)$  et de soufre  $(SO_2)$ , générées dans ces fours de cuisson contribuent notablement au réchauffement de l'atmosphère. Le CO<sub>2</sub> provenant de la combustion dépend de la consommation calorifique de l'installation. Les émissions sont comprises entre 300 et 500 kg de CO<sub>2</sub> par tonne de clinker pour tous combustibles confondus. Les émissions de SO<sub>2</sub> sont faibles de l'ordre de 0,6 kg / t de clinker. En fait, la majeure partie du SO<sub>2</sub> formé à partir du soufre du combustible, dont la teneur moyenne est de l'ordre de 3% (le gaz naturel n'est pas pris en considération) se combine aux oxydes alcalins pour former des sulfates qui sont fixés sur le clinker. Les émissions d'oxyde d'azote sont plus difficilement maîtrisables ; elles atteignent 2 kg/t de clinker. Ces oxydes se forment à la sortie des brûleurs du four aux hautes températures de flamme, nécessaires pour la cuisson du cru, par oxydation de l'azote moléculaire de l'air et de l'azote contenu dans le combustible. De ce fait, toute mesure de réduction de la dépense spécifique d'énergie calorifique, permettra de réduire l'utilisation de combustibles fossiles primaires et donc de réduire les émissions de gaz à effet de serre associées.

Par ailleurs, la décarbonatation du carbonate de calcium, contenu dans la farine crue, contribue aussi aux émissions de  $CO_2$ . En effet, le calcaire se décompose en  $CO_2$  qui s'échappe à la sortie du préchauffeur et en CaO (chaux libre). Le  $CO_2$  émis lors de cette décarbonatation est évalué à 520 kg/t clinker [4].

#### I.4 Développement technologique de la précalcination

Durant les années antérieures, la recherche s'est développée pour améliorer le procédé de fabrication du ciment tout en fixant pour objectif principal l'optimisation du coût énergétique de production avec l'atténuation autant que possible des pertes énergétiques. En effet, depuis 1966, les constructeurs japonais se sont penchés sur le développement de la calcination dans la tour de préchauffage. Au stade actuel de développement de la technologie, la meilleure solution consiste à subdiviser le processus de cuisson tel qu'il se déroule au niveau de deux installations distinctes **[3]**:

- Préchauffage et calcination de la matière première avant son introduction au four principal
- Stade de clinkérisation dans le four rotatif.

Cette nouvelle conception du four rotatif, préchauffage et cuisson partielle dans le calcinateur, est représentée en figure I.7 ci-dessous.



Figure I.7 : Représentation d'un système de précalcination

L'adjonction d'un précalcinateur au préchauffeur présente un effet bénéfique additionnel sur la performance énergétique du procédé. La précalcination consiste à reporter vers l'échangeur à cyclones, l'essentiel de la phase de décarbonatation (90%) qui s'effectue dans le four. Ce qui permet de limiter les dimensions du four, tout en réalisant des productions élevées, d'où un effet positif sur la durabilité des revêtements du four. Au Japon, 90% des fours rotatifs sont aujourd'hui équipés de systèmes de précalcination[**2**].

#### I.4.1 Modes de calcination

Compte tenu du rôle important du calcinateur dans le procédé de fabrication de ciment et de ses conditions de fonctionnement, on peut citer les différents types de calcination suivants **[3]** 

#### Calcination complète

La combustion de 60-65% du combustible dans le calcinateur conditionne un taux de calcination élevé soit de l'ordre de 90-95% tout en assurant un accroissement des performances du four.Les précalcinateurs alimentés d'air tertiaire (air chaud externe au four, récupéré du processus de refroidissement du clinker) conduit à des capacités de calcination très hautes avec faibles consommations thermiques.

#### Calcination partielle

La précalcination partielle est limitée à un taux de calcination de l'ordre de 60-65% avec combustion de 25-30% de combustible dans les préchauffeurs. Dans ce cas, l'implantation du calcinateur n'est pas nécessaire. Il suffit d'alimenter simultanément en combustible aussi bien le four que le fond des cyclones. Cette technologie pourrait trouver des applications le

cadre de la modernisation ultérieure de la ligne de four existante, sans pour autant accroître sa capacité lorsque l'alimentation est inadéquate et que l'extension de ligne n'est pas économiquement garantie. Cette technologie a été développée principalement par la compagnie Humboldt-Wedag et le procédé fut nommé Pyroclone[**3**].

#### I.4.2 Différents types de Précalcinateurs

#### Calcinateur IHI flash

Ce calcinateur est composé de deux chambres: la chambre de vortex et la chambre de réaction chimique. La chambre de vortex est située vers l'aval de la conduite d'air tertiaire, soit à l'entrée de gaz au four. Sur le plan économique, le procédé prévoit leur mélangeage. Le vortex est à l'origine d'une distribution favorable de la température lequel conditionne de faibles températures aux parois de la chambre de réaction. Schématiquement, la chambre de réaction chimique occupe la majeure partie du calcinateur. (Figure I.8)





IHI flash.

Le procédé SP du calcinateur**IHI**, en raison de son degré de calcination élevé, de l'ordre de 85-90%, donne une capacité spécifique assez importante du four rotatif, qui pourrait avoisiner 3,3 t/m<sup>3</sup> /jour avec une consommation d'énergie de l'ordre de 3200 kJ / kg de clinker. Une partie considérable de la matière est admise dans les gaz du four lesquels coulent à partir du conduit vertical. Le combustible n'alimente pas la chambre de réaction, mais il est introduit premièrement dans la chambre du brûleur où le mélangeage est assuré moyennant des buses d'air. Cette disposition assure des conditions plus stables de la combustion du combustible, soit une consommation de 3100-3150 kJ/kg de clinker.

Calcinateur

#### \* Calcinateur RSP

Le calcinateur RSP se compose de deux chambres: préchauffage et calcination (Figure I.9). La chambre est chauffée moyennant des brûleurs à buses où 55-70% du combustible (gaz naturel) est consommé alors que seul 30-45% l'est dans le four. A ce niveau, le degré de précalcination peut atteindre 90-95%. Dans ces fours, la consommation énergétique varie de 3050 à 3180 kJ/kg de clinker pour les grandes installations.



Figure I.9 Courants matière et gaz dans le calcinateur RSP

## ✤ Calcinateur KVS

Le calcinateur KVS est un réacteur sous forme de bouteille qui constitue la chambre des réactions, chauffée moyennant de deux brûleurs disposés de part et d'autre du calcinateur (figure I.10) avec un canal de l'air tertiaire. Dans le calcinateur KVS, la matière première à l'état granulée est presque totalement calcinée (90-95%).La consommation d'énergie est d'environ 3240kJ/kg de clinker.



#### \* Calcinateur F. L. Smidth

C'est le type de calcinateur installé à la cimenterie de Chlef l'**ECDE** et objet de notre étude. Il se présente sous la forme d'un cylindre avec des surfaces de base en forme conique. (Figure I.11)Il est alimenté par le bas avec de l'air chaud à la température 900<sup>0</sup>C. Le combustible est livré dans une partie conique ducalcinateur tandis que la farine crue du troisième étage de la tour de préchauffage se trouve géométriquement légèrement au-dessus. La distribution du combustible est telle que le four est alimenté avec 1250 kJ/kg de clinker et le calcinateur à 1880 kJ/kg de clinker. Le taux de calcination atteint 80-95% et la température des gaz d'échappement 950<sup>o</sup>C, tandis que celle de la consommation énergétique est de l'ordre de 2300 kJ/Kg de clinker. Il est bien connu, que la conduite de l'air tertiaire du calcinateur joue un rôle dans la cuisson.



Figure I.11. CalcinateurFL. Smidth

#### Introduction

Nous décrivons dans ce chapitre le procédé de fonctionnement du précalcinateur de la cimenterie de Chlef et nous donnons les paramètres opératoires de son fonctionnement mesurés et relevés.

#### II.1 Préchauffage et précalcination de la farine crue

#### II.1.1 Description du procédé

La matière broyée, séchée et homogénéisée est introduite dans le préchauffeur à suspension constitué de 4 étages de cyclones, chaque étage comporte deux cyclones identiques (une partie Sud et une partie Nord). La farine injectée dans la tour est mise en suspension dans le courant gazeux ascendant sortant du four rotatif et descend jusqu'à l'entrée du four en 20secondes environ[3]. Les gaz issus de la boite à fumée montent jusqu'au sommet de la tour de préchauffage en 5 secondes environ (aspirés par le ventilateur SP). Les échanges sont très rapides, les gaz, en 5 secondes, passant de 1000°C de la boite à fumée à 350°C au sommet de la tour. La matière, en 20 secondes, passe d'environ 50°C au sommet de la tour, à 900°C à l'entrée du four (échange thermique à contre-courant). L'alimentation de la farine crue se fait au niveau de la conduite gaz de C3, qui joue le même rôle que C1, C2, tandis que le cyclone C4 sépare les gaz de la matière. La matière préchauffée alimentant le calcinateur est constituée de 100% de la farine sortante du cyclone 2 sud et 30% du cyclone 2 nord (figure II.1). La quantité restante du cyclone 2 nord est évacuée vers la boite à fumée. Dans le calcinateur la matière subit une décarbonatation (élimination partielle du CO<sub>2</sub>) au moyen des deux bruleurs alimentés au gaz naturel, après elle s'achemine vers la boite à fumée avec les 70% de matière du cyclone 2 nord.

#### II.1.2 Distribution de la température des gaz

Le contrôle du niveau de température des gaz et l'analyse rigoureuse de ses fluctuations dans les différentes zones de cuisson permet de concevoir des moyens permettant la réduction du coût énergétique tout en palliant aux pertes thermiques afin de favoriser l'obtention d'un clinker debonne qualité. La figure II.2 présente la distribution de la température dans la tour de préchauffage du procédé de fabrication du ciment de l'ECDE de Chlef. La température est mesurée en plusieurs points dans chaque zone du procédé. Dans la tour de préchauffage, elle évolue étage par étage dans le sens descendant de la farine. La figure II.3 donne le champ de température au sein du calcinateur



Figure II.1.Ligne de cuisson de l'ECDE



Figure II.2.Distribution de la température dans le Préchauffeur à cyclones

Figure II.3.Distribution de la température dans le calcinateur



#### II.1.3 Conditions opératoires de fonctionnement du calcinateur

Pour assurer les meilleures conditions de calcination de la farine crue dans le calcinateur, il est impératif d'adopter le diagramme de variation de température telle que présenté dans le tableau II.1.

Dépression (mbar)	-6 à -2
Température ( <sup>0</sup> C)	830 à 970
Débit de gaz naturel (Nm <sup>3</sup> /h)	2250 à 2400

Tableau II.1. Conditions opératoires de fonctionnement du calcinateur[5]

#### II.1.4Fonctionnement des brûleurs du calcinateur

Le brûleur joue un rôle primordial dans la conception, la construction et le fonctionnement du calcinateur. Il fournit l'énergie thermique au calcinateur. Son rôle se rapporte à l'hydrodynamique des gaz de combustion, en provoquant la circulation des gaz brûlés, favorisant ainsi une bonne distribution de la température dans l'enceinte de calcinateur. La figure II.4 montre les différentes parties constitutives du brûleur. La tête (4) est constituée de la buse (7) et du cône de réglage (6). La buse est fixée à la tuyère du brûleur à gaz. La buse est percée en son centre d'un grand trou entouré de petits trous oblongs (5) disposés en cercle. Ces derniers contribuent à la régulation de la forme de la flamme avec le cône de réglage. La tige de régulation (2) porte des ailettes de guidage radiales (3) dont la fonction est d'assurer le positionnement concentrique du cône. Le débit de gaz est régulé par le détendeur dans le poste d'alimentation de gaz. Le réglage du cône n'a qu'une faible influence sur la consommation du gaz naturel.



Figure II.4.

Schéma du bruleur du calcinateur

#### II.2 Mesures et relevés des paramètres opératoires

Les paramètres opératoires de fonctionnement du calcinateur ont été mesurés et enregistrés sur une marge de 72h durant notre séjour à la cimenterie. Ainsi, nous donnons respectivement aux tableaux II.2, II.3 et II.4, les valeurs moyennes de ces paramètres.Au cours de cette période, la température et le degré hygrométrique de l'air ambiant sont restés stables aux valeurs de 30°C et 50%. Ainsi, nous donnons au tableau II.3 la composition de l'air.

Débit massique du clinker (kg/s)	43.33
Débit massique de la farine entrée précalcinateur (kg/s)	72.14
Débit massique du gaz entrée précalcinateur (kg/s)	27.80
Température moyenne de la farine entrée précalcinateur (°C)	793
Température moyenne de la farine sortie précalcinateur (°C)	1000
Température du gaz à l'entrée de la boite à fumée (°C)	1100
Pression du gaz à l'entrée du précalcinateur (bar)	0.985
Débit du gaz naturel injecté dans le précalcinateur (Nm <sup>3</sup> /h)	2000
Diamètre moyen de la particule de la farine crue (µm)	30

Tableau II.2 Données opératoires du gaz et de la farine

Composition	$O_2$	$CO_2$	$N_2$	H <sub>2</sub> O	СО	CH4	NO <sub>X</sub>
Air ambient	0.2080	0	0.7825	0.0095			
Gaz entrée précalcinateur	0.0392	0.2644	0.7025	0	0	1	0.0023
Gaz sortie précalcinateur	0.0294	0.2149	0.7556	0	0.0002	0.0035	0.0015

Tableau II.3 Composition massiquede l'air et des gaz de combustion

Tableau II.4 Composition chimique de la farine entrée - sortie calcinateur

	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	CaSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$K_2SO_4$
Entrée	75.68	0	3.68	14.65	0	0.9	1.91	0.49	0.19	0.6	0.11
Sortie	8.90	0	3.68	14.65	66.33	0.9	1.91	0.49	0.19	0.60	0.11

# II.3 Impacts productif et énergétique du calcinateur

L'installation du calcinateur dans le processus de fabrication de ciment a permis d'améliorer les performances de l'unité aussi bien sur le plan énergétique que sur sa productivité. Le tableau II.5 met en exergue les différences essentielles pour le procédé avant et après installation du calcinateur.

# Tableau II. 5. Analyse comparative du procédé de cuisson [5].

Paramètres de comparaison.	sanscalcinateur	aveccalcinateur
Consommation du gaz naturel brûleur principal	15000 Nm <sup>3</sup> /h	11500 Nm <sup>3</sup> /h
Taux de calcination de la farine	45%	80%
Capacité de cuisson du clinker	215 tonnes/h	270 tonnes /h

#### Consommation d'énergie

Avant l'installation du calcinateur, le four consommait beaucoup d'énergie pour produire du clinker. Pour atteindre une température de 1600 <sup>0</sup>C, il fallait un débit de gaz de combustion de 15000 Nm<sup>3</sup>/h. Néanmoins, cette température très élevée est à l'origine des pertes thermiques considérables. Avec l'installation du calcinateur en amont du four, l'atelier de cuisson consomme moins d'énergie. Ainsi, pour un débit de gaz de combustion de 11500 Nm<sup>3</sup>/h, la température de clinkérisation de la matière dans le four ne dépasse pas 1450°C

#### Augmentation du taux de calcination

Dans le processus de fabrication de ciment et avant l'installation du calcinateur, la réaction endothermique de décarbonatation du calcaire, très consommatrice d'énergie, se produisait au niveau du four rotatif. Le  $CO_2$  dégagé altère le revêtement du four constitué de briques réfractaires tout en occasionnant:

- Une diminution de la performance du procédé ;
- Une dégradation de la qualité du clinker ;
- Des pannes très fréquentes;
- Une nécessité de l'arrêt total pour la maintenance.

Par conséquent le taux de calcination au niveau de calcinateur était augmenté de double par rapport à l'ancienne conception.

#### Augmentation de la production de clinker

Dans la technologie classique du procédé de fabrication de ciment, la production de clinker dans chaque four ne dépassait guère les 215 tonnes/h pour un taux de calcination de 45%. Actuellement, l'installation du calcinateur permet d'atteindre des quantités de 270 tonnes / h avec un taux de calcination de 80%.

#### Introduction

Le modèle du calcinateurque nous présentons (figure III.1), repose principalement sur une représentation macroscopique des écoulements gaz-solide avec la connaissance des cinétiques de réactions de décarbonatation du carbonate de calcium et de la combustion du méthane pour ce type de procédé. L'utilisation du taux de reflux permet l'évaluation de la quantité de poussières entraînée par le gaz à la sortie du calcinateur. Le modèle permet, à partir de données facilement accessibles à la cimenterie et de lois fondamentales de la thermodynamique, de calculer la température du gaz, du solide, et la composition des différentes espèces de la charge de farine et du gaz.



Figure III.1. Représentation simplifiée du calcinateur

#### III.1. La combustion du gaz naturel. [7]

Dans l'industrie cimentière algérienne, le combustible utilisé est le gaz naturel. Le gaz naturel est essentiellement constitué de méthane, le plus léger de tous les hydrocarbures. Il constitue 81% du gaz brut d'HassiR'Mel. Le gaz naturel contient également d'autres hydrocarbures (éthane, propane, butane) et même des gaz inertes tels que l'azote ou le gaz carbonique. Compte tenu de sa forte teneur en méthane, les gaz naturels possèdent généralement des propriétés physiques et chimiques voisines de celles du méthane. Le tableau III.1 rappelle quelques-unes des propriétés du méthane.

Masse volumique (g/dm <sup>3</sup> )	0,7168
Densité par rapport à l'air	0,554
Pouvoir calorifique supérieure (PCS) (Kcal/m <sup>3</sup> )	9510
Pouvoir calorifique inférieure (PCI) (Kcal/m <sup>3</sup> )	8570
Température d'auto inflammation (°C)	580

Tableau III.1. Propriétés thermo physiques du méthane.

## III.1.1 Le pouvoir calorifique d'un gaz naturel

La caractéristique thermique essentielle du gaz naturel est leur pouvoir calorifique. Plus grand est le pouvoir calorifique du combustible, plus élevée est sa valeur thermique.On appelle pouvoir calorifique (chaleur de combustion) d'un gaz naturel la quantité de chaleur fournie par la combustion complète de  $1m^3$  du combustible gazeux dans les conditions normales.

Le graphe de la figure III.2 montre la variation du volume des gaz brûlés en fonction du PCI du gaz naturel, c'est-à-dire de la teneur en hydrocarbures. Pour le gaz naturel algérien avec un PCI de 8450 Kcal/m<sup>3</sup>, le volume de gaz brûlés se situe aux environs de 12,4 Nm<sup>3</sup>/m<sup>-3</sup> de gaz naturel.



Figure III.2. Variation du volume des gazbrûlés en fonction du PCI du gaz naturel. [7]

# III.1.2 Réaction chimiquedu méthane

Il est supposé que le combustible ne renferme que des atomes de carbone et d'hydrogène et que la combustion totale est obtenue par réaction chimique en présence d'oxygène suivant les rapports stoechiométriques définis par l'équation de conservation de matière suivante :

$$C_X H_Y + \left(X + \frac{Y}{4}\right)O_2 \Rightarrow XCO_2 + \frac{Y}{2}H_2O$$

En considérant que l'air comburant est composé de 21% d'oxygène et 79% d'azote on aura la réaction suivante :

$$C_{X}H_{Y} + \left(X + \frac{Y}{4}\right)O_{2} + \frac{79}{21}\left(X + \frac{Y}{4}\right)N_{2} \Rightarrow XCO_{2} + \frac{Y}{2}H_{2}O + \frac{79}{21}\left(X + \frac{Y}{4}\right)N_{2}$$

De point de vue bilan de matière, les gaz inertes en l'occurrence l'azote  $N_2$ , pourraient ne pas figurer dans l'équation réactionnelle stœchiométrique. Cependant, compte tenu de variation de température entre les produits et les réactifs, le bilan enthalpique doit prendre en considération la contribution des inertes.

#### III.1.3. Air théorique

L'air théorique est strictement la quantité nécessaire pour obtenir une combustion complète. Il faut en général fournir plus d'air en pratique pour obtenir une combustion complète, si bien qu'on définit un coefficient d'air théorique par l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{Air \text{ utilisé}}{Air \text{ théorique}} \qquad \gamma \ge 1$$

L'équation de réaction chimique s'écrit :

$$C_{X}H_{Y} + \gamma \left(X + \frac{Y}{4}\right)O_{2} + \frac{79}{21}\left(\gamma - 1\right)\left(X + \frac{Y}{4}\right)N_{2} \Rightarrow XCO_{2} + \frac{Y}{2}H_{2}O + \left(\gamma - 1\right)\frac{79}{21}\left(X + \frac{Y}{4}\right)O_{2} + \left(\gamma - 1\right)\frac{79}{21}\left(X + \frac{Y}{4}\right)N_{2}$$

#### **III.1.4 La cinétique de combustion**

#### III.1.4.1 Schéma cinétique globale à une réaction

La réaction globale la plus simple représentant la combustion du méthane c'écrit :

$$CH_4 + 2O_2 \Leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

La vitesse de la réaction est généralement exprimée par :

$$r_{CH_4} = A.T^{\mathbf{a}}.\exp\left[-.4,18.10^{3}E_{\mathbf{a}}/RT_{K}\right]\left(C_{CH_4}\right)^{\mathbf{b}}.(C_{O_2})^{\mathbf{c}}$$
(III.1)

Les paramètres cinétiques A, a, E, b, et c donnés au tableau III.2 sont évalués de façon à reproduire correctement les caractéristiques globales de flammes de prémélange (vitesse,

limites d'inflammabilité ou profile de température). L'hypothèse la plus commune est de considérer que les ordres partiels par rapport au méthane et à l'oxygène sont égaux aux coefficients stœchiométriques considérés dans la réaction globale. Coffee et Coll[8] ont ainsi établi une loi de vitesse de la réaction globale en supposant un ordre partiel égal à 1 pour le combustible et 2 pour le comburant.

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de la réaction de combustion de méthane (CH<sub>4</sub>) [8]

Log <sub>10</sub> A	a	В	c	E (kcal/mol)
18	0	1	2	29.1

#### III.1.4.2 Schémas cinétiques globaux à 2 réactions

Les modèles à deux réactions globales permettent quand à eux de reproduire la nature séquentielle de la réaction, en tenant de la formation intermédiaire de CO. Les réactions globales considérées sont alors du type :

$$CH_4 + 3/2 O_2 \Leftrightarrow CO + 2H_2O$$

#### $CO + 1/2 O_2 \Leftrightarrow CO_2$

Le modèle cinétique à 2 réactions globales de Dryer et Glasseman[9] donne la vitesse de la réaction globale de formation de  $CO_2$  en fonction de la concentration en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène suivant une loi de la forme :

$$r_{CO_2} = A.\exp\left[-Ea / RT_K\right] (C_{CO}) . (C_{H_2O})^{0.5} . (C_{O_2})^{0.25}$$
(III.2)

 $Log_{10}A = 8.7$ 

#### III.1.4.3 Schéma cinétique de NOx

Les oxydes d'azote, NOx plus précisément des mélanges de NO et  $NO_2$  sont formés à la fois à partir de l'azote de l'air et de l'azote du combustible. La cinétique de formation de NOx est dominée par la réaction de Zeldovich**[10]** :

#### $N_2+O_2 \Leftrightarrow 2NO$

Le modèle cinétique exprime la vitesse de formation du NO:

$$r_{NO} = 8,52 \times 10^{11} . \exp[-13500 \times 4,18/RT_K)] . (C_{N_2}) . (C_{O_2})^{0,5}$$
 (III.3)

#### III .2 Décomposition du carbonate de calcium

La chaux vive (CaO) se forme à partir de la décomposition thermique du carbonate de calcium 44% de la masse s'en vont sous forme de  $CO_2$ . Si la dissociation du CaCO<sub>3</sub> s'en fait environ 900°C le produit de cuisson conserve la forme extérieure et la dimension du grain de calcaire primitif. La chaux vive obtenue fournit dans ce cas un corps de porosité élevée (théoriquement 52%).Le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) se décompose au chauffage en oxyde de calcium (CaO) et endioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) :

#### $CaCO_3CaO + CO_2$

$$\stackrel{\longrightarrow}{\longrightarrow}$$

Cette réaction de décomposition, hétérogène et réversible, est fortement endothermique. On peut déterminer sa caractéristique thermodynamique à l'aide de l'enthalpie de réaction  $\Delta H$  et de la pression d'équilibre  $P_{CO2, éq}$  dont la relation s'exprime par la formule suivante :

$$P_{eq} = \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right] (\text{III.4})$$

Ces grandeurs sont fonction de la température et sont influencées, entre autres, par la nature du calcaire, le degré d'impureté et surtout par l'état du réseau de la calcite, de sorte qu'en pratique chaque type de calcaire possède sa propre enthalpie de réaction et sa propre fonction pression d'équilibre -température. Les valeurs données par la littérature pour les enthalpies de réaction sont en partie considérablement différentes. Ces différences sont plus grandes dans le domaine de 800 à 1000 °C, qui présente le plus d'intérêt. C'est pourquoi, pour les calcules pratiques, on peut tabler sur  $\Delta H_{900}$ =1660 kJ/kg CaCO<sub>3</sub> comme valeur constante pour le domaine de température mentionné[**11**].

#### III.2.1 Cinétique de décomposition

La réaction de décomposition du calcaire se caractérise par le fait qu'elle se produit dans un front de décomposition (zone de réaction), dans lequel le noyau non décomposé de  $CaCO_3$  et l'enveloppe de CaO qui s'est formé se touchent (figure III.3). Ce front de décomposition se déplace de la périphérie vers le centre à une vitesse déterminée. En même temps, il y a transfert de chaleur de l'extérieur vers le noyau et dégagement de  $CO_2$  vers l'extérieur. Cette réaction présente les 5 étapes suivantes [12] :

• Transfert de la chaleur du milieu à la surface des particules (généralement par convection).

• Conduction de la chaleur à travers la couche déjà décomposée vers la zone de réaction.

• Réaction chimique dans la zone de réaction (avec utilisation de la quantité de chaleur apportée, dégagement de CO<sub>2</sub>, germination et recristallisation du CaO formé).

- Diffusion du CO<sub>2</sub> à travers la couche de CaO vers la surface des particules.
- Passage de matières de la surface des particules vers l'environnement.



Figure III.3. Représentation du modèle de décomposition du CaCO<sub>3</sub>

La vitesse globale des réactions est une fonction des vitesses de ces 5 étapes. Dans la mesure où ces vitesses se situent dans un même ordre de grandeur, il, s'établit un équilibre entre elles, dans les conditions de température et de pression partielle de  $CO_2$ , à la surface, ou plutôt sur le front de décomposition, de sorte que la vitesse globale de réaction et la vitesse des diverses étapes acquièrent la même valeur. Si une étape se déroule avec une lenteur extrême, elle détermine la vitesse de l'ensemble de la réaction.

La constante de vitesse est décisive pour la vitesse de décomposition chimique de CaCO<sub>3</sub>; à son tour elle dépend de la grosseur des grains  $d_p$  de la pression partielle de CO<sub>2</sub>,  $P_{CO2,env}$ du milieu et de la température  $T_{M,d}$  de la zone de décomposition. Elle s'exprime alors par l'équation (III.5) suivante :

$$k = \frac{1}{d_p} \left( \frac{1}{p_{CO_2,env}} - \frac{1}{p_{\acute{eq}}} \right) A \exp \frac{-E_A}{R.T_{M,d}}$$
(III.5)

#### III.2.2Représentation du modèle des écoulements gaz-solide

Pour la représentation de la transformation de la matière dans le calcinateur, nous proposons une modélisation de type génie chimique Mureau, **[13]**basée sur le concept des bilans, permettant donc d'établir un modèle de procédé à partir des lois fondamentales de la conservation de la masse et de l'énergie. L'ensemble des équations du bilan de matière et du bilan thermique forment les équations du modèle ; elles sont couplées entres elles par la cinétique des réactions. Le modèle proposé est une série de deux mélangeurs parfaits avec reflux du solide (R) supposé constant, permettant l'évaluation de la quantité de poussières entraînée par le gaz. Cette configuration (figure III.4) semble la plus recommandée à ces installations, compte tenu de l'uniformité du mélange entre le gaz (G) et la farine (S) . Le calcinateur et sa conduite de liaison du gaz ascendant forment l'étage "K". La boite à fumée et la partie amont du four sont considérées comme étant l'étage (K+1) et N. AF sont les débits massiques de l'air faux (air incontrôlable infiltré à cause de l'inétanchéité). Pour le calcul des temps séjour des particules solides et du gaz dans le calcinateur, la géométrie de cette installation est assimilée à celle d'un réacteur cyclone.



Figure III.4 : Représentation du calcinateur et de la boite àfumée par des mélangeurs parfaitement agité avec reflux du solide.

#### III.2.3 Temps de séjour des particules solides et du gaz dans le cyclone

Le temps de séjour moyen des particules solides dans un réacteur cyclone représenté en figure III.5, est fonction du temps de chute libre de ces particules et surtout du critère de Reynolds  $\text{Re}_0$  calculé dans les conditions d'entrée du cyclone par l'équation :



Figure III.5. Dimensions géométriques spécifiques du cyclone

:

$$\operatorname{Re}_{0} = \frac{4G}{\pi d_{0} \, \mu_{g}} \qquad (III.6)$$

Où,  $\ \mu_{g}$  est la viscosité dynamique du gaz calculée à la température d'entrée.

G est le débit massique du gaz à l'entrée de la conduite (kg/s).

 $d_0$  est le diamètre hydraulique de l'entrée du cyclone défini par :

$$d_0 = \frac{4H.B}{2(H+B)}$$
 (III.7)

 $ts_k$  est déterminé par la corrélation de Villermaux et al [14]

$$t_s - t_0 = 4.11.10^{-5} Re_0^{1.09}$$
 (III.8)

$$t_0 = \sqrt{\frac{4H}{9.81}}$$
 (III.9)

 $t_0$  :temps de chute libre des particules solides.

Le temps de séjour moyen du gaz dans le réacteur cyclone est calculé par la corrélation de Leith et al **[15]**:

$$\tau_{g} = \frac{1}{(ab)u_{g}} \left( V_{S} + \frac{V_{NL}}{2} \right) \text{(III.10)}$$

 $V_{\text{NL}}$  : volume de cyclone à la longueur normale,  $m^3$ 

Vs : volume annulaire au-dessus de conduit, m<sup>3</sup>

#### **III.3** Formulation mathématique du modèle

#### III .3.1Notation des différentes espèces chimiques

Nous affectons aux différentes espèces chimiques du gaz et de la matière un indice spécifique.

#### Pour la phase solide:

$\mathbf{i} = 1$ :CaCO <sub>3</sub>	$\mathbf{i} = 2$ : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\mathbf{i} = 3$ : SiO <sub>2</sub>
<b>i =4</b> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>i</b> = <b>5</b> : CaO	<b>i = 6</b> : MgO
$\mathbf{i} = 7$ : CaSO <sub>4</sub> $\mathbf{i} = 8$	:K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>i</b> =9 : Na <sub>2</sub> O	
<b>i =10</b> : K <sub>2</sub> O		

#### Pour la phase gazeuse:

 $i = 10: CO_2$   $i = 11: O_2$   $i = 12: N_2$  et  $i = 13: H_2O$  $i = 14: CH_4$  i = 15: CO  $i = 16: NO_x$ 

#### III.3.2 Bilan massique sur la matière et le gaz

Pour la boite à fumée et pour une espèce i donnée, le bilan sur la matière s'écrit :

$$S_2 X_{i,2} + R_s S_K X_{i,K} = S_2 X_{i,K+1} + R_s S_K X_{i,K+1} = (S_2 + R_s S_K) X_{i,K+1}$$
(III.11)

Comme pour la matière, le bilan sur le gaz s'écrit:

$$AF X_{i,0} + G_N X_{i,N} = G_{K+1} X_{i,K+1}$$
 (III.12)

Pour le calcinateuret pour une espèce i donnée, le bilan sur la matière s'écrit :

$$S_{2}X_{i,K+1} + R_{s}S_{K}X_{i,K+1} + S_{1}X_{i,1} = S_{K}(1+R_{s})X_{i,K} + v_{i}r_{i,K}M_{s,K} \text{ (III.13)}$$
$$r_{i,K} = \frac{dX_{i}}{dt} = A.\frac{1}{dp}\left(\frac{1}{Pco_{2,env}} - \frac{1}{P_{eq}}\right)\exp\left[-Ea/RT_{K}\right] \text{(III.14)}$$

$$Pco_{2,env} = Xco_2 P_{K}$$
 (III.15)  
 $M_{S_{K}} = S_{K} \cdot t_{S_{K}}$  (III.16)

Comme pourla m atière, le bilan sur le gaz s'écrit:

$$AF X_{i,0} + G_{K+1} X_{i,K+1} + G_C X_{i,C} = G_k X_{i,K} + \sum v_i r_i V_g M_{m,t} + v_i r_{i,kCO2} M_{g,CO2s}$$
(III.17)

 $M_g$ : la masse du gaz dans l'étage K.

 $M_{g CO2s}$ : la masse du CO<sub>2</sub>dégagée par la décarbonatation du CaCO<sub>3</sub>.

$$V_{g} = \frac{G_{K+1}\tau_{g}}{P_{k}\sum X_{i}M_{m,i}}RT_{k}$$
 (III.18)

# III .3.4 Bilan thermique sur la boite à fumée

Le bilan thermique sur l'étage K+1 donne l'équation (III.19) suivante

$$\begin{bmatrix} s_{2} \cdot \sum_{i=1}^{10} x_{i,1} \cdot H_{i,2} + RS_{k} \cdot \sum_{i=1}^{10} x_{i,K+1} \cdot H_{i,K+1} \\ + G_{N} \cdot \sum_{i=11}^{17} x_{i,N} \cdot H_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{2} \cdot \sum_{i=1}^{10} x_{i,2} \cdot H_{i,2} + \sum_{i=1}^{10} x_{i,K} \cdot H_{i,K+1} + G_{k+1} \cdot \sum_{i=11}^{17} x_{i,K+1} \cdot H_{i,K+1} \\ + Qp_{k+1} \end{bmatrix}$$
(III.19)

# III.3.5 Bilan thermique sur le calcinateur

Le bilan thermique sur l'étage K donne l'équation (III.20) suivante

$$\begin{bmatrix} s_{1} \cdot \sum_{i=1}^{10} X_{i,1} \cdot H_{i,1} + s_{2} \cdot \sum_{i=1}^{10} X_{i,2} \cdot H_{i,2}^{'} + RS_{K} \cdot \sum_{i=1}^{10} X_{i,K} \cdot H_{i,K}^{'} \\ + \Delta H_{C} + G_{k+1} \cdot \sum_{i=11}^{17} X_{i,k+1} \cdot H_{i,k+1} \end{bmatrix} = (III.20)$$

$$\begin{bmatrix} s_{k} \cdot \sum_{i=1}^{10} X_{i,k} \cdot H_{i,k} + RS_{k} \cdot \sum_{i=1}^{10} X_{i,k} \cdot H_{i,k} \\ + Qp_{k} \end{bmatrix}$$

## **III.4 Hypothèses simplificatrices**

Certaines hypothèses sont prises en considération afin de simplifier les équations, à savoir :

- La quantité de CO<sub>2</sub> dégagée de la réaction de décarbonatation est faible devant le débit massique du solide quittant le calcinateur.
- La composition de la farine à l'entrée du calcinateur et de la boite à fumée est la même X<sub>i,1</sub>=X<sub>i,2</sub>
- Le taux de reflux solide (R) est fixé à 15% [16]
- Le débit d'air faux AF = 0,05G<sub>N</sub>
- Les pertes thermiques du calcinateur et de la boite à fumée sont estimées à :

 $Q_{pK}=0.030kcal/kg_{clinker}.m^2,\ Q_{pK+1}=0.030kcal/kg_{clinker}.m^2$ 

- On suppose qu'il n'y a pas des réactions chimiques dans la boite à fumée.
- Le débit du gaz naturel (Gc) à l'entrée du calcinateur est supposé celui du méthane
- $P_{eq} = 39, 2.10^4 Pa \ a \ T = 1000^{\circ}C$  [12]
- $k'' = A.\exp[-Ea /RT_{K}) = 272.10-3$  N/m.s[11]

# III.5 Equations de calcul des propriétés physico-chimiques et des grandeurs thermodynamiques

#### **III .5.1 Propriétés physico-chimiques**

La chaleur spécifique moyenne  $Cp_i(T)$  d'un composé solide " i " et gazeux est calculée à l'aide du polynôme suivant :

$$\mathbf{Cp}_{i}(\mathbf{T}) = \mathbf{a}_{i} + \mathbf{b}_{i} \cdot \mathbf{T} + \mathbf{c}_{i} \cdot \mathbf{T}^{-2}$$
(III.21)

 $a_i, b_i, c_i$  sont des constantes spécifiques pour chaque composé i, données en annexe

#### **III** .5.2 Grandeurs thermodynamique

Il s'agira des équations relatives aux corps solides purs et gazeux idéaux dont les données sont facilement accessibles à partir des relations de base ci-après :

A la température  $T_K$ , on obtient l'enthalpie  $H_{i k}$  de l'espèce i par :

$$\mathbf{H}_{i,k} = \mathbf{H}_{i,298} + \int_{298}^{T_k} C_{P_i} (\mathbf{T}) \cdot d\mathbf{T}_{(III.22)}$$

H<sub>i,298</sub> est l'enthalpie standard de formation du composé i. Elle est donnée en annexe

Pour le calcul des enthalpies, les composés gazeux seront pris à P =1atm,  $T_0 = 298$  K et considérés comme gaz parfaits, alors que tous les solides seront pris à  $T_0 = 298$  K, les enthalpies de référence  $H_{i,298}$  de ces différents composés à  $T_0 = 298$  K son fournies par Yaws[17].

#### Résolution des équations du modèle

La résolution des équations du modèle dans la zone de calcination se déroule en deux étapes de calculs qui sont réduites jusqu'à convergence des températures et des fractions massiques des différentes espèces. La première étape consiste en la résolution des bilans de matière, la seconde résout les bilans thermiques sur le milieu réactionnel. L'organigramme de résolution du modèle est représenté en figure III.6.



Figure III.6 : Organigramme de résolution des équations

#### Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les principaux résultats et leurs interprétations.

#### IV.1. Evolution de l'émission des gaz NOx, CO et CH<sub>4</sub>

L'évolution de la fraction massique du NOx en fonction du temps de séjour du gaz dans le calcinateur et pour différentes températures, est représentée en figure (IV.1). On constate une diminution de cette fraction avec l'augmentation du temps de séjour. Cet effet est fortement observé pour un temps de séjour du gaz inférieur à 1.5secondes. De plus, l'augmentation de la température de calcination favorise l'émission de ce gaz à effet de serre. A titre d'exemple pour un temps de séjour de 2s, lorsque la température augmente de T=850°C à 1150°C, la fraction passe de 1000ppm à 2100ppm, soit le double. Ceci est complètement en accord avec la formation de ces oxydes à la sortie du brûleur aux hautes températures de flamme, par oxydation de l'azote moléculaire de l'air et de l'azote contenu dans le combustible.



Figure IV.1: Fraction massique de NOx en fonction de temps de séjour du gaz

L'évolution de la fraction massique de CO en fonction de temps de séjour du gaz pour différentes températures du calcinateur est représentée en figure (IV.2). Cette représentation montre que quelque soit la température choisie, cette fraction augmente dans le domaine du temps de séjour [0, 1.5 s] puis au-delà, elle prend une constance. Toutefois, l'augmentation de la température est toujours favorable à la formation de ce gaz.



Figure IV.2: Fraction massique de CO en fonction de temps de séjours

La figure (IV.3) présente l'évolution de la fraction massique du méthane à la sortie du calcinateur en fonction du temps de séjour et pour différentes températures de calcination. Cette évolution est similaire à celle de la fraction de CO. Néanmoins, la fraction de CO est très importante devant celle de CH4, soit en moyenne 0,03 pour le CO contre 0,003 pour le méthane.



Figure IV.3 : Fraction massique de CH<sub>4</sub> en fonction de temps de séjours



Figure IV.4: Fractions massiques des gaz de (CO, CH<sub>4</sub>, NO) en fonction de température

La figure (IV.4) représente la variation de la fraction massique moyenne des gaz (CO,  $CH_4$ ,  $NO_X$ ) en fonction de la température. Les fractions de ces gaz augmentent linéairement en fonction de l'augmentation de la température. La fraction de CO reste très importante devant celles de CH4 et NOx. Cette représentation montre que la cinétique de formation de ces gaz est très influencée par la température de calcination.

#### IV.2. Taux de décarbonatation et fraction du gaz CO2

Le taux de décarbonatation de la farine alimentant le calcinateurest défini par l'équation suivante, conformément à la représentation de la figure (III. 4) du chapitre III :

$$\tau = \frac{X_{k} \operatorname{cao} . S_{K} - (X_{1} \operatorname{cao} . S_{1} + X_{2} \operatorname{cao} . S_{2})}{(X_{1} \operatorname{cao} . S_{1} + X_{2} \operatorname{cao} . S_{2})}$$

Nous représentons en figure (IV.5), l'évolution du taux de décarbonatation de la matière en fonction de la température du calcinateur. Cette représentation montre clairement que l'augmentation de la température entraine une meilleure décomposition du carbonate de calcium contenue dans la farine. Ceci est complètement en accord avec la cinétique réactionnelle de décomposition de CaCO<sub>3</sub>. De plus, le modèle peut présenter une assez bonne approche pour l'évaluation du taux de décarbonatation de la matière. Rappelons que la détermination du taux de décarbonatation par analyse chimique de la matière à l'intérieur du calcinateur est difficilement mesurable par la canne d'échantillonnage et nécessite des moyens lourds et coûteux.



Figure IV.5: Taux de décarbonatation de la charge en fonction de la température

La figure (IV.6) représente l'évolution de la fraction massique de  $CO_2$  en fonction du temps de séjour du gaz dans le calcinateur et pour différentes températures. On constate une légère augmentation de la fraction en fonction de l'augmentation du temps de séjour. Cette augmentation est attribuée principalement à l'augmentation du volume des gaz dans le calcinateur et par conséquent la quantité du  $CO_2$  sortant du four rotatif et entrant dans l'installation. L'augmentation de la température conduit à une forte augmentation de la fraction de  $CO_2$ , ceci est due à l'accélération de la décomposition de  $CaCO_3$  et en conséquence, la libération de ce gaz.



Figure IV.6: Fraction massique de CO<sub>2</sub> en fonction de temps de séjours

Bibliographie

[1] Touil D., Belaadi S., Bastide JP., Drissi K., Les bilans d'énergie et d'exergie dans l'industrie du ciment, Ciment, Béton, Plâtre et Chaux, 4, 815 (1995) 250-253.

[2] Pliskin L., la fabrication du ciment, ciment français, Edition Eyrolis, paris (1993).

[3] Seidel G., Huckauf H., Jochen S., Technologie des ciments, chaux, plâtre : Processus et installations de cuisson, Septima, Paris (1980).

[4] Touil D., Chikhi S., Boughedaoui M., Evaluation de la surconsommation énergétique dans la cimenterie de Meftah: Impact sur l'environnement, Journée mondiale de l'environnement, Alger, 20 juin (2000).

[5] **CETIM :** Bilan thermique et matière (atelier de caisson de l'ECDE) CETIM/BT.01/2006.DOC

[6] Site web "<u>www.ECDE.dz</u>".

[7] G. Mannot, La combustion dans les fours et les chaudières'', publications de l'institut Français du pétrole.1978.

**8] Coffee T.P, Kotlar A.J, Miller M.S,** The overall reaction concept in premixed, laminar steady state flames. Stoechiometries, Combustion and flame, (1983).

[9] Dreyer F.L, Glassman I, High temperature oxidation of CO and CH<sub>4</sub>, 14<sup>th</sup>symp. Int. On combustion, The combustion Institute, Pittsburg, (1973).

[10] Zeldovichy.B, Sadovnikov P.Y, Kammanetskii D.A, Oxidation of nitrogen in combustion, Académie des Sciences de l'UR.S.S, Ins. of Chem, Moscou-Leningrad (1947).
[11] Wicky Moffat et M. R. W. Walmsley 'Understanding lime calcinations Kinetics for

energy cost reduction'' 59eme conference, Auckland, New Zealand 16-19 Mai 2006

**[12]** Thing Zhao Yu, Tong Shan. Sun, Bing sun, "Thermal decomposition of calcium carbonate" Chinesse chemical letters, vol 12, N°12, pp 745-746, 2001.

**[13] P.Mureau.** Modélisation d'un four rotatif de conversion de l'hexafluorure d'uranium en dioxyde d'uranium, thèse doctorat, ENSIGC, Toulouse, France (1992).

[14] J.Lede, H.Z.Li, F.soulignac et J.villermaux : The Chem Eng J, 45, (1990), pp 9-24.

[15] D. Leith and W. Licht, Aiche symp. Ser, 68 (126) (1972) 196.

[16] K. Hamdi, Modélisation d'un préchauffeur à cyclones de cimenterie, Thèse Magister, USTHB, 2003

**[17] C.L.Yaws,** Physical propreties a guide to the physical thermodynamic and transport proprety data of industial important chemical compound, MCGraw Hill Publishing Compagny (1977).

# Nomenclature

- A : facteur de fréquence de l'espèce i.  $(h^{-1})$
- AF : débit massique d'air faux ( kg.s<sup>-1</sup> )
- Cp : Chaleur spécifique molaire ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
- D : diamètre du cyclone (m)
- $d_p$ : Diamètre moyen des particules solides (  $\mu m$  )
- E : énergie d'activation ( $kJ.mol^{-1}$ )
- $G_k$  : Débit massique du gaz sortant de l'étage  $\,k\,$  (  $\,kg.s^{-1}$  )
- $G_{k+1}$ : Débit massique du gaz entrant de l'étage k (kg.s<sup>-1</sup>)
- Gc : débit du combustible (  $kg.s^{-1}$  )
- H : hauteur du cyclone (m)
- $H_{i,k}$ : Enthalpie molaire de l'espèce i à l'étage k ( kJ .mol<sup>-1</sup> )
- $H_i^0$ : Enthalpie molaire de formation de l'espèce i à 298K (kJ.mol<sup>-1</sup>)
- k : Constante cinétique ( $s^{-1}$ )
- $M_{m,i}$ : Masse molaire de l'espèce i (g.mol<sup>-1</sup>)
- $M_{s,k}$ : Masse solide retenue dans le calcinateur ( kg )
- $P_k$ : Pression totale moyenne dans l'étage k ( atm )
- R : constante des gaz parfaits (kcal.kmol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- $r_i$ : Vitesse de disparition ou de formation de l'espèce i (mole.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>)
- $r_{i,k}$  : Vitesse de disparition de l'espèce i à l'étage  $\,k\,$  (  $kg.s^{-1}\,$  )
- Rs : Taux de reflux solide (%)
- $S_k$ : Débit massique du solide sortant de l'étage k(kg.s<sup>-1</sup>)
- $T_k$ : Température du milieu réactionnel à l'étage k (K)
- ts : Temps de séjour de la particule dans chaque étage (s)
- t<sub>0</sub> : Temps de chute libre de la particule solide en parcourant un étage ( s )
- X<sub>i,k</sub> : Fraction massique de l'espèce solide à l'étage k

# Détermination des propriétés thermodynamiques

	$Cp = a + b.10^{-3}T + c.10^{5}.T^{2}$ (kcal/kg.K)						
Composé	a	b.10 <sup>-3</sup>	c.10 <sup>5</sup>				
CO <sub>2</sub>	10,55	2,16	-2,04				
$N_2$	6,66	1,02	3,30				
H <sub>2</sub> O	7,17	2 ,56	0,36				
O <sub>2</sub>	7,16	1	-0,40				
CaCO <sub>3</sub>	24,98	5,24	-6,20				
$Al_2O_3$	27,43	3,06	-8,47				
SiO <sub>2</sub>	7,13	1,91	-0,49				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,49	18,6	-3,55				
CaO	11,86	1,08	-1,66				
MgO	11,71	0,75	-2,73				
$CaSO_4$	16,78	23,6	0,00				
Na <sub>2</sub> O	15,83	10,48	-1,94				
K <sub>2</sub> O	17,25	10	0,00				
$CH_4$	19,87	5,02	1,26				

**Tableau 1 :** Les constantes spécifiques des capacités calorifiques massiques des composés solides et gazeux (Perry 1980).

 Tableau 2 : enthalpie de référence des composés solides (yaws 1977)

Composé	CaCO <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
H <sub>i</sub> <sup>0</sup> kcal/kg	0	0	0	0	757,8	700,7	-550,2	0	0

**Tableau 3 :** enthalpie de référence des composés gazeux

Composés	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
H <sub>i</sub> <sup>0</sup> kcal/kg	0	0	0	0

Gaz	Masse molaire (g/mole)	Masse volumique à 298K et 1 atm (Kg/m <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub> O	18	0.804
N <sub>2</sub>	28	1.250
$O_2$	32	1.428
CO <sub>2</sub>	44	1.964

# Tableau 4 : Masses molaire et volumique des gaz

Tableau 5 : Masse molaire de référence des composés solides

composé	CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	CaSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$K_2SO_4$
Masse molaire (g/mole)	100.09	101.96	60.09	56.08	40.31	136.14	94.2	61.98	159.69	178.2