

# Un nouveau procédé de concentration du CO<sub>2</sub> intégré au cœur de la cimenterie

Sébastien WAHL<sup>1\*</sup>, Mehrdji HEMATI<sup>2</sup>, Michel GIMENEZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Génie Chimique – Institut National Polytechnique de Toulouse  
4, allée Emile Monso, 31030 Toulouse.

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie Chimique – Institut National Polytechnique de Toulouse  
4, allée Emile Monso, 31030 Toulouse.

<sup>3</sup>LafargeHolcim-Cement Industrial Performance  
95, rue du Montmurier, 38291 Saint-Quentin-Fallavier.

\* (auteur correspondant : [sebastien.wahl@ensiacet.fr](mailto:sebastien.wahl@ensiacet.fr))

**Résumé** - L’empreinte du CO<sub>2</sub> émit par l’industrie cimentière peut être réduite par le développement des technologies de capture, concentration et stockage du gaz à effet de serre. La suite présente un procédé innovant intégré au cœur de la cimenterie permettant de concentrer un flux de CO<sub>2</sub> issu d’une étape de la fabrication du clinker. Les aspects thermodynamique et cinétique de la réaction responsable de la majeure partie de ces émissions ainsi que des simulations du procédé global de fabrication du clinker intégrant la nouvelle technologie montrent la faisabilité et les avantages du nouveau procédé.

## Nomenclature

<i>T</i>	Température, °C	<i>Indices et exposants</i>	
<i>P</i>	Pression totale ou partielle, bar	<i>eq</i>	équilibre thermodynamique
<i>X</i>	Taux de conversion, %	$\Delta P$	à force motrice constante
<i>m</i>	masse, kg	<i>d</i>	début
<i>t</i>	temps, s	<i>f</i>	fin
<i>Symboles grecs</i>		<i>i</i>	pour une pression partielle de CO <sub>2</sub>
$\beta$	vitesse de montée en température, °C.min <sup>-1</sup>		donnée

## 1. Introduction

L’industrie cimentière émet mondialement environ 2Gt de CO<sub>2</sub> par an. Dans le but de limiter ces émissions, il existe quatre principaux aspects liés à la fabrication du ciment sur lesquels les industriels agissent. Le premier est le ratio C/K qui traduit la quantité de ciment produit par rapport au clinker utilisé. Ensuite viennent le type de combustible employé et l’apport d’énergie thermique nécessaire au fonctionnement souhaité des fours. Enfin, la capture, la concentration et le stockage du CO<sub>2</sub> émit. Les trois premiers aspects présentés plus haut sont des leviers efficaces pour la réduction des émissions de CO<sub>2</sub>. Cependant, leur mise en œuvre n’est pas toujours intéressante, notamment compte tenu des matières premières disponibles à proximité des sites et des critères que le produit fini doit remplir. L’aspect capture, concentration et stockage du CO<sub>2</sub> s’avère alors pertinent à étudier pour assouplir la mise en œuvre de technique visant à réduire l’impact du dioxyde de carbone rejeté par l’industrie cimentière.

La capture et la concentration consistent principalement en l’appauvrissement ou l’enrichissement en CO<sub>2</sub> d’un flux gazeux impur. Il existe d’ores et déjà des méthodes plus ou moins matures. Parmi elles figurent le lavage aux amines, le principe d’oxy-combustion ou encore les procédés basés sur des cycles successifs de carbonatation/décarbonatation de carbonate de calcium (« Ca-looping »). L’IEA (International Energy Agency) et le WBCSD

(World Business Council for sustainable development) ont publié un rapport “roadmap” [1] qui résume le fonctionnement des technologies présentées précédemment et leurs intérêts potentiels quant à la lutte contre le réchauffement climatique. Ce rapport, basé sur des études réalisées par l’ECRA (European Cement Research Academy), pose comme objectif le non-dépassement d’une limite située entre 2 à 3°C d’augmentation de la température moyenne à la surface terrestre d’ici à 2050.

Ce document décrit le principe de fonctionnement d’un nouveau procédé de concentration du CO<sub>2</sub> qui a été développé par les auteurs. Cette nouvelle technologie est le fruit d’une étroite collaboration entre le Laboratoire de Génie Chimique - INP Toulouse et LafargeHolcim depuis 2011 et a d’ores et déjà fait l’objet d’un brevet (*decarbonation process*, M. HEMATI, M. GIMENEZ, PRO10045- 12/05/011- with PCT extension / EP2012/058713, 2012). Le nouveau procédé est directement intégré au cœur de l’usine de fabrication du clinker et son principe est détaillé dans la suite.

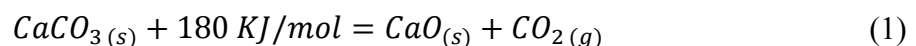
Plus de 60% du CO<sub>2</sub> émit par une cimenterie provient de l’étape de calcination du cru qui a actuellement lieu dans une unique unité, le pré-calciateur. Ce dernier est le siège de deux réactions principales. La première est une transformation endothermique du composant majoritaire contenu dans la matière première et la seconde est une réaction de combustion qui a pour but de maintenir le milieu en température. L’idée du nouveau procédé est d’effectuer chacune de ces deux réactions dans une unité différente tout en permettant le transfert d’énergie thermique entre les deux nouveaux milieux. La séparation des deux milieux gazeux permet d’empêcher la dilution du CO<sub>2</sub> produit par la calcination de la matière crue par les fumées de combustion.

Le fonctionnement, illustré par le Figure 1, repose sur l’échange d’énergie thermique entre la matière crue et un média caloporteur dans un réacteur/échangeur nommé calciateur. Le média est chauffé dans le combusteur et circule entre les deux nouvelles unités. Ainsi, le calciateur est maintenu en température sans mise en contact avec l’atmosphère gazeuse du combusteur. Le gaz en sortie de calciateur est alors très majoritairement composé de CO<sub>2</sub>.

De plus, la température du flux de CO<sub>2</sub> sortant de calciateur est supérieure à 900°C. Ce flux peut alors être utilisé pour produire de l’énergie électrique. La production s’avère théoriquement suffisante pour rendre une usine classique de fabrication de clinker Portland indépendante électriquement. La souplesse quant à l’implantation de nouveaux sites qu’offre cette autonomie couplée à la réduction des coûts de fonctionnement qu’elle engendre rend intéressante l’étude de faisabilité de ce nouveau procédé.

## 2. Analyses thermodynamique et cinétique de la décarbonatation

La matière première utilisée pour la fabrication du clinker est appelée cru. Ce dernier est composé à 80% de carbonate de calcium et à 20% d’argiles. La réaction d’intérêt dans le calciateur est la décarbonatation du CaCO<sub>3</sub> qui compose majoritairement la matière crue. La décarbonatation est endothermique et désigne le sens direct du bilan global suivant :



S’agissant de la réaction principale siégeant dans le calciateur, le seul produit gazeux issu de la transformation du cru sous l’effet de la température est le CO<sub>2</sub>. Puisque l’apport d’énergie thermique, qui doit maintenir l’unité en température, est effectué par le biais du média solide caloporteur, aucun autre gaz ne vient diluer ce flux de dioxyde de carbone qui sort ainsi pur de l’unité.

Cependant, la concentration du CO<sub>2</sub> dans la phase gaz du calcinateur a un impact sur la décarbonatation. Une unité de pré-calcination actuelle a une pression partielle de CO<sub>2</sub>, notée P<sub>CO2</sub>, qui correspond à une atmosphère de combustion et avoisine les 0,3 bar, soit 30% de dioxyde de carbone pour une unité fonctionnant à pression atmosphérique. La nouvelle unité de calcination fonctionne quant à elle autour de P<sub>CO2</sub> = 1 bar. Cette augmentation de P<sub>CO2</sub>, induite par le fonctionnement intrinsèque de la nouvelle unité, influence les aspects thermodynamique et cinétique de la décarbonatation. Il convient ainsi d'étudier ces impacts sur les conditions opératoires du procédé.

## 2.1. Analyse thermodynamique

Par minimisation de l'énergie Gibbs, calculée pour le bilan (1), et pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> donnée, il vient une température T<sub>eq</sub> pour laquelle la réaction est à l'équilibre thermodynamique. Pour une température  $T < T_{eq}(P_{CO2})$  la réaction inverse, la carbonatation, est favorisée alors que pour  $T > T_{eq}(P_{CO2})$  la décarbonatation, le sens d'intérêt ici, est favorisé. Comme la fonction  $T_{eq} = f(P_{CO2})$  est une fonction croissante, l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans le milieu gazeux du réacteur nécessite l'augmentation de la température de fonctionnement pour favoriser thermodynamiquement la réaction directe du bilan (1).

Pour estimer cette augmentation de température, six lois d'équilibres pour le système CaCO<sub>3</sub>/CaO/CO<sub>2</sub> proposées dans la littérature [2 – 6] et une issue de simulations effectuées sous HSC Chemistry<sup>®</sup> par les auteurs sont comparées. Ainsi, deux températures sont calculées et reportées dans le Tableau 2. Il s'agit de la température d'équilibre T<sub>eq</sub> pour un ratio P<sub>CO2</sub>/P<sub>atm</sub> = 100% et de la température nécessaire à la conservation de la force motrice thermodynamique entre l'unité actuelle et la nouvelle T<sub>ΔP</sub>. La force motrice est traduite par la différence ΔP = P<sub>CO2,eq</sub>(T) - P<sub>CO2</sub>. Les conditions opératoires d'une unité de calcination actuelle sont reportées dans le Tableau 1. En se basant sur les résultats du Tableau 2, l'augmentation de la température du milieu est en premier lieu estimée autour de 50 à 70°C pour préserver une force motrice identique à celle de l'unité actuelle.

$T$ (°C)	850
$P_{CO2}$ (bar)	0.3
$P$ (bar)	1

Tableau 1 : conditions opératoires du précalcinateur actuel.

Lois d'équilibre thermodynamique	$T_{eq}$ (°C)	$T_{\Delta P}$ (°C)
[2] $P_{CO2,eq} = 4,137 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-170221}{RT}\right)}$	894	907
[3] $P_{CO2,eq} = 1,01325 e^{\left(17,74 - 0,00108 T + 0,332 \ln(T) - \frac{-22020}{T}\right)}$	896	907
[4] $P_{CO2,eq} = 2,524 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-168317}{RT}\right)}$	915	920

[5] $P_{CO_2,eq} = 1,850.10^7 e^{\left(\frac{-163620}{RT}\right)}$	903	913
[6] $P_{CO_2,eq} = 1,120.10^7 e^{\left(\frac{-159046}{RT}\right)}$	905	918
(LGC) $P_{CO_2,eq} = 8,5406.10^7 e^{\left(\frac{-174970}{RT}\right)}$	879	897

Tableau 2 : Lois d'équilibre thermodynamique tirées de [2] à [6] + une proposée par les auteurs (LGC) et les températures d'équilibre  $T_{eq}$  et de maintien de la force motrice  $T_{\Delta P}$  pour  $P_{CO_2}/P_{atm} = 100\%$ .

## 2.2. Analyse cinétique

La modification des conditions opératoires dans le nouveau calcinateur a un impact sur la cinétique de perte en masse de la matière crue. L'influence de la température et de  $P_{CO_2}$  de l'atmosphère gazeuse sur cette cinétique doit être explicitée pour être en mesure de dimensionner et de modéliser le fonctionnement de l'unité. L'analyse cinétique porte ici sur l'étude de la perte en masse du carbonate de calcium pur (composant la matière crue à 80%) soumis à différentes conditions. Les essais ont été effectués en thermobalance (TA instruments Q600) et pour une augmentation linéaire de la température du milieu. Ce type de mesures est qualifié de non-isotherme. Les analyses ont été conduites sous quatre atmosphères gazeuses différentes ainsi,  $P_{CO_2}$  peut ici valoir 0, 0,05, 0,3 ou 1 bar pour une pression totale de 1 bar. La masse initiale des échantillons était de 5mg, le débit de gaz en entrée d'analyseur était de 100 mL/min et la pente de montée en température de  $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$  pour  $20 < T < 950^\circ\text{C}$ . Les résultats sont reportés sur la Figure 2 avec X le taux de conversion défini par l'équation (2) et exprimé comme un pourcentage.

$$X = \frac{m_d - m}{m_d - m_f} 100 \quad (2)$$

La Figure 2 illustre les conclusions de l'analyse thermodynamique puisque plus  $P_{CO_2}$  est élevée et plus la réaction de décarbonatation démarre à haute température. Cependant, les températures de début de perte en masse pour chaque valeur de  $P_{CO_2}$  sont supérieures à celles prédites par les lois d'équilibre. Par exemple, pour un milieu composé de 100% de  $CO_2$ , la réaction ne semble débiter qu'autour de  $T = 920^\circ\text{C}$ . Cette valeur est  $5^\circ\text{C}$  supérieure à la valeur calculée à l'aide de la troisième loi d'équilibre du Tableau 2. Les écarts entre les températures d'équilibres calculées à l'aide des lois du Tableau 2 et les températures expérimentales de début de réaction peuvent être attribués au fait que la cinétique est extrêmement lente pour des températures proches de  $T_{eq}(P_{CO_2})$  rendant la détection du début de la perte en masse difficile.

Comme la vitesse de montée en température lors des essais est constante, il est possible de définir un temps de réaction non-isotherme total puisque  $\Delta t \beta = \Delta T$ . La Figure 3 montre que  $\Delta T$  diminue fortement entre l'essai sous azote et les essais sous différentes  $P_{CO_2}$  alors que la variation du temps de réaction est nettement plus faible entre les trois essais tels que  $P_{CO_2} = 0,05, 0,3$  et 1 bar. L'augmentation de  $P_{CO_2}$  à partir de 5% et au delà a pour effet de déplacer le

début de la perte en masse vers les hautes températures sans modifier significativement le temps total de réaction qui est cinq fois plus court que sous azote. Passer de  $P_{CO_2} = 0,3$  à 1 bar n'engendre alors qu'une augmentation raisonnable de la température. Pour l'essai sous 100% de  $CO_2$ , la décarbonatation se déroule en totalité entre  $920 < T < 940^\circ C$ . La dérivée du taux de conversion par rapport à la température fait apparaître un maximum à  $T=930^\circ C$  ainsi, cette valeur est retenue dans la suite comme la nouvelle température de fonctionnement de l'unité de calcination.

La littérature traitant de l'effet inhibiteur du  $CO_2$  sur la cinétique de décarbonatation à température constante est abondante et a fait l'objet de review [7]. Ces mêmes documents montrent également l'augmentation de la vitesse de perte en masse du réactif solide avec la température. La plupart des auteurs font l'hypothèse que l'équation (3) est en mesure de décrire la cinétique de perte en masse du carbonate de calcium sous l'effet de la température et à  $P_{CO_2}$  donné.

$$\frac{dX}{dt} = K(T)f(X)g(P_{CO_2}) \quad (3)$$

La fonction  $K$  est de type Arrhenius,  $f$  appartient à une liste (consultable dans [8]) de modèles « classiques » dans le domaine de la cinétique gaz/solide et  $g$  dépend des mécanismes retenus pour décrire l'influence du  $CO_2$ . L'expression de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ne fait pas l'unanimité. Etablir une loi cinétique dans des conditions opératoires données revient à identifier et modéliser les phénomènes les plus lents par le biais desquels la transformation a lieu or, ces phénomènes ne sont pas précisément identifiés. Les fonctions  $g$  proposées par les auteurs consultés jusqu'à présent et qui passent par des méthodes usuelles de modélisation de la décomposition thermique du carbonate de calcium sous une atmosphère composée de  $CO_2$  pur ([2] et [9]) n'ont pas permis de simuler correctement les résultats des essais expérimentaux non-isothermes présentés plus haut. Ainsi, l'utilisation du modèle empirique élaboré par les auteurs et détaillé ci-dessous est un moyen simple de modéliser l'avancement de la décarbonatation du  $CaCO_3$  solide en fonction de la température et de la pression partielle de  $CO_2$  du milieu. Ce modèle est issu de deux observations principales tirées des résultats des essais non-isothermes effectués par analyse ATG et décrit en début de paragraphe. La première est que l'évolution de la pression partielle de  $CO_2$  à l'équilibre en fonction du taux de conversion pour une pression partielle de  $CO_2$  donnée s'approche très bien par une relation linéaire. Ceci conduit à l'équation (4).

$$P_{eq}(T) = a_i(P_{CO_2}) X + b_i(P_{CO_2}) \quad (4)$$

La seconde est que les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  de (4) varient quasi linéairement avec  $P_{CO_2}$ . En remplaçant  $a_i$  et  $b_i$  par leurs expressions en fonction de  $P_{CO_2}$  dans (4) tels que  $a_i = k_1 P_{CO_2} + k_2$  et  $b_i = k_3 P_{CO_2} + k_4$ , il vient l'équation (5).

$$X = \frac{P_{eq}(T) - k_3 P_{CO_2} - k_4}{k_1 P_{CO_2} + k_2} \quad (5)$$

Pour que le modèle soit valable pour toute température, il faut poser des couples  $(T_d, T_f)_i$  tels que pour une  $P_{CO_2}$  donnée, si  $T < T_d$  alors  $X = 0$  et si  $T > T_f$  alors  $X = 100\%$ . La Figure 4 compare les valeurs expérimentales des taux de conversions en fonction de la température aux valeurs du modèle pour différentes pressions partielles de  $CO_2$ . En dérivant (5) par rapport au temps, l'expression obtenue ne permet pas d'identifier un des modèles classiques de cinétique hétérogène. Bien que l'apport théorique du modèle empirique soit faible, son potentiel pratique est élevé puisqu'il peut d'une part être implémenté directement dans un code de simulation et d'autre part être confronté aux essais sur unité pilote. Ce dernier point n'est pas détaillé ici.

### **3. Le nouveau procédé**

#### **3.1. Description du nouveau procédé**

Le principe de cette technologie repose sur l'utilisation de deux unités, un pôle exothermique et un pôle endothermique, comme cela est présenté sur les Figures 1 et 5. Le combusteur est le pôle exothermique du nouveau procédé et sert à chauffer un média solide caloporteur grâce à une réaction de combustion. Le média solide est composé de particules de clinker broyées entre 400 et 1000 $\mu\text{m}$ . Il sort chaud en tête de combusteur et alimente le pôle endothermique du procédé, le calcinateur. Ce dernier est un échangeur réacteur chargé d'accueillir la calcination de la matière crue. Cette transformation est globalement endothermique et est entretenue grâce au média chaud sortant du combusteur et qui alimente le calcinateur. Les transferts d'énergie thermique s'opèrent alors que le média est en chute libre et le cru en ascension dans le calcinateur. Les deux phases solides sont mises à contre-courant en tirant avantage de la différence de granulométrie entre le clinker et le cru. En effet, pour une vitesse de gaz et une température données, la taille des particules de cru, comprise entre 10 et 100 $\mu\text{m}$ , leur permet d'être transportées vers le haut du calcinateur. Pour les mêmes conditions, les grosses particules de média sont en chute libre. Les granulométries du média solide et de la matière crue, dont les valeurs sont issues du procédé actuel de production de clinker, définissent ainsi la gamme de vitesses dans laquelle le procédé fonctionne et donc les dimensions des deux nouvelles unités.

Les milieux de combustion et de calcination sont alors séparés et les fumées du combusteur n'entrent jamais en contact avec l'atmosphère du calcinateur ainsi, le flux gazeux sortant de cette unité est composé quasi exclusivement de  $\text{CO}_2$ .

L'augmentation de la température dans la nouvelle unité de calcination rend le procédé global de production de clinker excédentaire en énergie. En effet, les fumées de combustion sont utilisées pour préchauffer la matière crue or, la température de préchauffe ne doit pas déclencher la décarbonatation en dehors du calcinateur. Ces fumées doivent donc être refroidies (de 1000 à 800°C environ) à l'instar de l'excès de  $\text{CO}_2$  (de 930 à 350°C environ), quel que soit le choix retenu quant à sa valorisation. La solution choisie pour refroidir ces courants est la production d'énergie électrique par passage dans un système échangeurs/turbine. L'électricité produite est potentiellement suffisante pour qu'un site puisse s'autoalimenter.

#### **3.2. Simulation**

La simulation de l'usine de fabrication de clinker intégrant le nouveau procédé de concentration de  $\text{CO}_2$  et le système de production d'énergie électrique repose sur le couplage de bilans de matières et d'enthalpies sur chaque unité de la chaîne de production, schématisée sur la Figure 6. Les bilans prennent en considération le faux air et les pertes thermiques des équipements en se basant sur des données d'un site existant de LafargeHolcim. Les bilans ont été codés sous Excel<sup>®</sup> et la résolution du système qui en découle a été réalisée à l'aide du solveur GRG non linéaire.

Le nouveau procédé induit une augmentation de la consommation énergétique du four de clinkerisation de l'ordre de 25%. En contrepartie, la production d'électricité atteint 140kWh/tonne de clinker produit et le  $\text{CO}_2$  issu de la réaction de décarbonatation, qui est la principale source émettrice d'un site de production de clinker, est concentré et valorisable en sortie de calcinateur.

## 4. Conclusion

Le fonctionnement d'un nouveau procédé de concentration du CO<sub>2</sub> intégré au cœur de la cimenterie a été décrit dans ce document. Les modifications des conditions opératoires par comparaison avec une unité de pré-calcination actuelle entraînent une augmentation raisonnable de la consommation du four de clinkerisation mais permettent en retour à un site de production d'être autonome électriquement et de disposer d'un flux pur de CO<sub>2</sub> gazeux valorisable. Cette nouvelle technologie a donc bien le potentiel de devenir une option viable lors de la construction ou la modification de sites de production de clinker.

## Références

- [1] IEA (International Energy Agency) & WBCSD (World Business Council for sustainable development), Cement Technology Roadmap, (2009).
- [2] F. GARCIA-LABIANO & A. ABAD & L. F. DE DIEGO & P. GAYAN & J. ADANEZ. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO<sub>2</sub> concentrations, *Chem. Eng. Sc.*, 57 (2002), 2381-2393.
- [3] G. D. SILCOX & J. C. KRAMLICH & D. W. PERSHING. A mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> particules, *Ind. Eng. Chem.*, 28 (1989), 155-160.
- [4] M. S. MURTHY & B. R. HARISH & K. S. RAJANANDAM & K. Y. AJOY PAVAN KUMAR. Investigation on the kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate, *Chem. Eng. Sc.*, 49 (1994), 2198-2204.
- [5] N. HU & A. W. SCARONI. Calcination of pulverized limestone particules under furnace injection conditions, *Fuel*, 75 (1996), 177-186.
- [6] J. S. DENNIS & A. N. HAYHURST. The effect of CO<sub>2</sub> on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particules in fluidized beds, *Chem. Eng. Sc.*, 42 (1987), 2361-2372.
- [7] B. R. STANMORE & P. GILOT. Review-Calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration, *Fuel Proc. Tech.*, 86 (2005), 1707-1743.
- [8] S. VYAZOVKIN & A. K. BURNHAM & J. M. CRIADO & L. A. PEREZ-MAQUEDA & C. POPESCU & N. SBIRRAZZUOLI. ICTAC-Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta*, 520 (2011), 1-19.
- [9] J. M. VALVERDE. On the negative activation energy for limestone calcination at high temperatures nearby equilibrium, *Chem. Eng. Sc.*, 132 (2015), 169-177.

## Figures

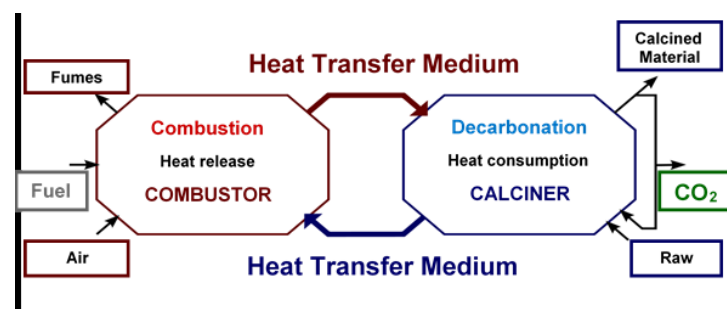


Figure 1 : Schéma du principe du nouveau procédé de concentration du CO<sub>2</sub>.

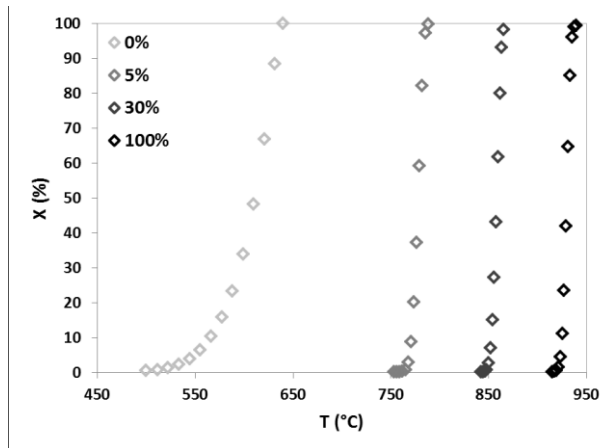


Figure 2 : taux de conversion en fonction de la température pour  $\beta=1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $P_{CO_2}/P_{atm}=0, 5, 30$  et  $100\%$ .

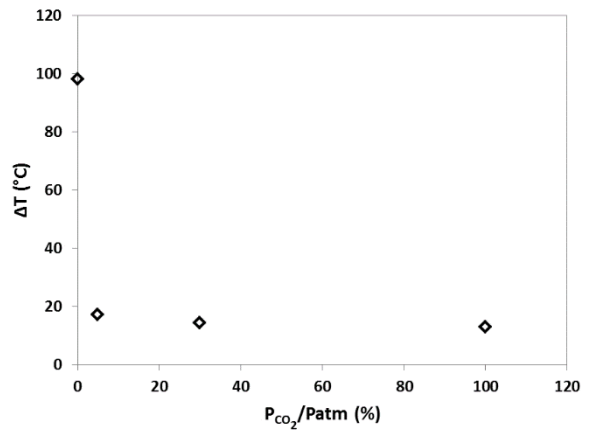


Figure 3 : différence de température entre le début et la fin de la perte en masse en fonction de  $P_{CO_2}/P_{atm}$ .

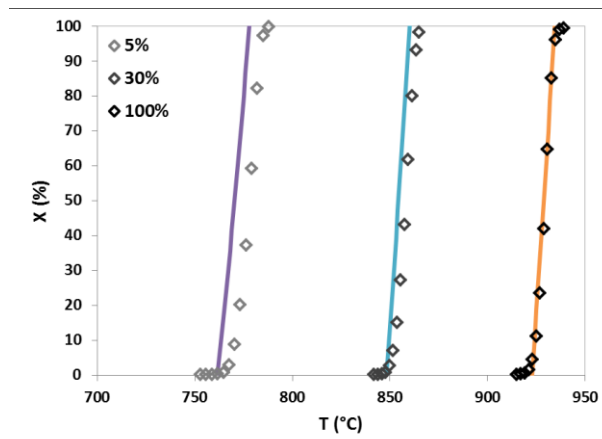


Figure 4 : comparaison entre les essais non-isothermes et le modèle empirique pour  $P_{CO_2}/P_{atm}=5, 30$  et  $100\%$ .  $k_1=3,3\cdot 10^{-3}\text{bar}^{-1}$ ;  $k_2=3,0\cdot 10^{-4}$ ;  $k_3=1,9\text{bar}^{-1}$ ;  $k_4=3,0\cdot 10^{-2}$ .

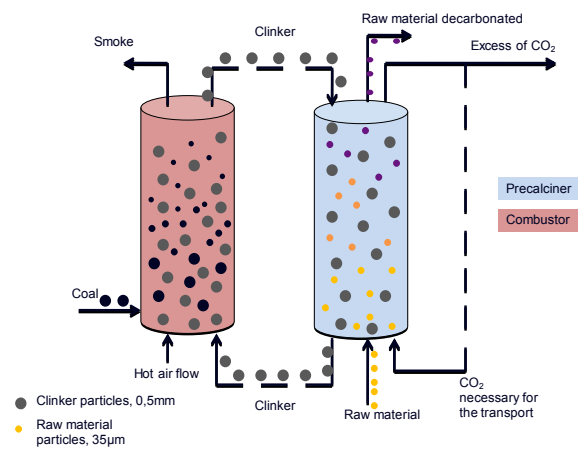


Figure 5 : schéma du fonctionnement des deux nouvelles unités de concentration du  $CO_2$ .

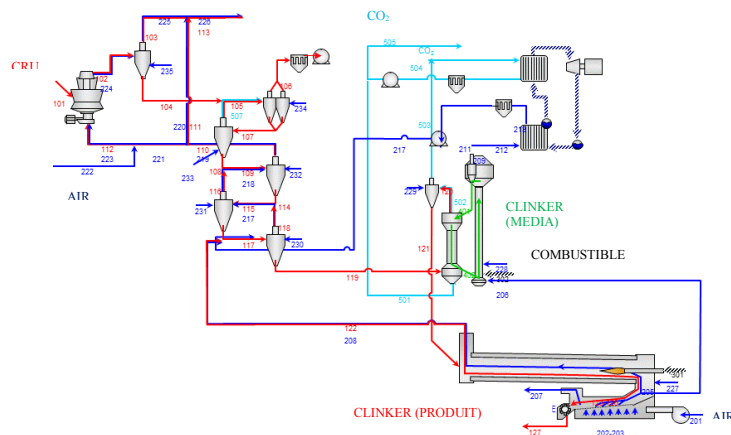


Figure 6 : schéma de la chaîne complète de fabrication du clinker.