

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 745 585

②1 N° d'enregistrement national : **97 01754**

⑤1 Int Cl⁸ : C 10 J 3/08, C 04 B 7/24, 7/43, F 23 G 5/027

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.02.97.

③0 Priorité : 02.03.96 DE 19608093.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 05.09.97 Bulletin 97/36.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : NOELL KRC ENERGIE UND
UMWELTTECHNIK GMBH GESELLSCHAFT MIT
BESCHRANKTER HAFTUNG — DE.

⑦2 Inventeur(s) : SCHINGNITZ MANFRED, GOHLER
PETER et DEMMICH JOERG.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : NETTER.

⑤4 PROCÉDE DE VALORISATION DE RESIDUS ET DE DECHETS AINSI QUE DE COMBUSTIBLES A FAIBLE
POUVOIR CALORIFIQUE DANS UN FOUR A CIMENT.

⑤7 Procédé de valorisation de résidus et de déchets, ainsi
que de combustibles à faible pouvoir calorifique, dans des
fours à ciment, selon lequel les résidus et les déchets, ainsi
que les combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches
en matières inertes sont soumis à une gazéification pen-
dant laquelle se forme un gaz brut présentant des teneurs
en métaux lourds volatils, en sels volatils, en particulier des
chlorures de métaux alcalins et d'autres sels de métaux al-
calins, et éventuellement en acide chlorhydrique.

Le gaz brut est soumis à un lavage à l'eau, à l'issue du-
quel les métaux lourds volatils se présentent à l'état de sul-
fures de métaux lourds, sous la forme d'une boue précipi-
tée, et les sels volatils ainsi qu'éventuellement l'acide
chlorhydrique sont dissous dans l'eau de lavage, et le gaz
débarrassé des métaux lourds volatils, des sels volatils et
le cas échéant de l'acide chlorhydrique est acheminé
comme combustible, au moins en partie, au dispositif de
chauffe du four à ciment.

FR 2 745 585 - A1



PROCEDE DE VALORISATION DE RESIDUS ET DE DECHETS AINSI QUE DE
COMBUSTIBLES A FAIBLE POUVOIR CALORIFIQUE DANS DES FOURS A CIMENT

L'invention concerne un procédé de valorisation de résidus et de déchets, ainsi que de combustibles à faible pouvoir calorifique, dans des fours à ciment.

5 L'invention peut s'appliquer partout où des résidus et des déchets ainsi que des combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches en matières inertes doivent faire l'objet d'une valorisation énergétique et matérielle, indépendamment de leur qualité et de leur teneur en métaux lourds, composés chlorés et sels toxiques, et là où il y a un ou plusieurs fours à ciment tubulaires
10 tournants.

On entend par résidus et déchets les déchets ménagers, les déchets industriels, les boues de curage communales et industrielles, des résidus du traitement de produits industriels usagés comportant des fractions organiques telles que des câbles,
15 vieilles voitures, ferrailles d'électronique, résidus de collectes non valorisables matériellement, comme les "DSD", ainsi que des résidus de production issus de procédés technologiques divers, en particulier de l'industrie du recyclage. Les combustibles à faible pouvoir calorifique sont, par exemple, les combustibles biologiques
20 comme la paille, le bois, les herbes, les feuilles, les plantes spécialement cultivées en vue de leur utilisation énergétique, mais aussi les gaz pauvres chargés, par exemple des gaz de décharge et de curage, ainsi que des boues solides/huiles ou eau/solides d'origines diverses.

25 L'utilisation de déchets à fort pouvoir calorifique, p.ex. des pneus usagés, comme combustible d'appoint pour les fours à ciment, est connue pour ce qui est du principe.

Or la valorisation énergétique et matérielle directe de ces matières est souvent compliquée par leur composition

hétérogène, et éventuellement par des concentrations élevées de matières minérales et organiques toxiques telles que des métaux lourds, des dioxines et des furannes, des composés organiques chlorés, des sels ainsi que des hydrocarbures cycliques. Ainsi, avec
5 les températures de combustion élevées régnant dans le four à ciment tournant, par exemple, les métaux lourds volatils provenant de résidus et de déchets chargés directement sont évacués avec les gaz résiduels, ce qui exige de volumineuses installations d'épuration des gaz résiduels, pour empêcher leur dégagement dans
10 l'atmosphère. En outre, les sels enfournés avec les déchets et les résidus, comme par exemple les chlorures de métaux alcalins, entraînent une baisse de la qualité du ciment.

D'autre part, il est connu d'utiliser des résidus et des déchets, mais aussi des combustibles à faible pouvoir
15 calorifique, pour produire des gaz combustibles par gazéification avec de l'air ou de l'oxygène technique. La gazéification peut s'opérer, comme on le sait, en couche fluidisée, voyez "Traitement thermique des déchets résiduels par gazéification en couche fluidisée", 67e colloque de l'Université de Stuttgart dédié à la
20 technique des déchets, en lit fixe, p.ex. d'après le document DE 41 25 521 C1, ou en flux ou lit entraîné, comme l'enseigne, e.a. le document DE 4139512.

Dans le cas de la gazéification en couche fluidisée, les composants minéraux des matières chargées se
25 présentent sous forme de cendre pulvérulente à grains fins, qui contient des composés de métaux lourds toxiques et qui doit être soumise à un processus de retraitement, par exemple à une vitrification ultérieure, avec une capture séparée des métaux lourds volatils toxiques. Pour assurer la conversion requise du carbone en
30 cours de gazéification, et pouvoir respecter la teneur maximale admissible en carbone qui devra être respectée à l'avenir pour la mise en décharge, il faut pouvoir disposer de mesures technologiques particulières comme la conduite en boucle interne ou externe des produits de gazéification.

35 Les températures de gazéification doivent se situer sous le point de fusion ou de ramollissement des cendres, pour exclure une prise en masse des particules de cendre. D'un autre

côté, des températures de gazéification basses sont nuisibles à la conversion du carbone. En outre, des teneurs en alcalins relativement élevées dans la charge, et cette remarque est surtout valable pour les combustibles biologiques, les déchets ménagers, 5 mais aussi les boues de curage, entraînent le risque de fusions eutectiques de cendres et de produits de lit fluidisé, ce qui oblige encore à abaisser les températures de gazéification.

On connaît, en outre, des procédés de gazéification pour des combustibles en morceaux ou à gros grains qui 10 fonctionnent selon le principe du lit fixe ou du lit mouvant, par exemple selon le document DE 41 25 521 C. Le gaz produit par application de ces procédés est toutefois chargé d'une fraction plus ou moins importante d'hydrocarbures supérieurs condensables, qui, au cours de la préparation du gaz, sont séparés sous forme de goudron 15 chargé de poussières dont la valorisation est problématique à cause de ses constituants. En outre, un condensat aqueux est produit, qui doit être traité avec une dépense d'équipement considérable. C'est la raison pour laquelle le document DE 41 25 521 C1 propose d'amener ce gaz chargé de poussières et d'hydrocarbures, généré dans la 20 gazéification en lit fixe, à un stade de lit entraîné secondaire, sans refroidissement intermédiaire ou condensation, en vue d'une regazéification. Ici, les frais d'équipement élevés et les pertes considérables d'énergie se répercutent de manière désavantageuse.

Dans la technique de production du gaz, on connaît 25 la gazéification de combustibles qui se trouvent à l'état fluide ou qui peuvent être fluidisés, par oxydation partielle en flux entraîné. Ici, le combustible est transformé avec de l'oxygène, souvent aussi à pression accrue, sous forme d'une réaction s'accompagnant de la formation d'une flamme, en gaz riche en 30 monoxyde de carbone et en hydrogène. On a proposé, s'agissant de la production de gaz par oxydation partielle, d'utiliser aussi des résidus et des déchets contenant du carbone ou combustibles, pour autant qu'ils se trouvent à l'état fluide ou puissent être fluidisés. Les documents DE 28 31 208 et DE 38 20 013 en donnent des 35 exemples.

Les résidus et déchets homogènes, comme les huiles, les boues et les goudrons chargés, qui sont pompables, comme

les boues de curage séchées, les combustibles biologiques, qui sont transportables par voie pneumatique, ou comme les gaz chargés, les gaz de décharge résiduaire, les gaz de production résiduaire qui peuvent être transportés avec des ventilateurs ou des compresseurs, peuvent être acheminés directement au stade de gazéification en lit entraîné.

Pour permettre une mise en oeuvre de charges de composition hétérogène, comme par exemple les déchets ménagers, les déchets industriels, les vieux bois ou bon nombre de combustibles biologiques, pour une gazéification en lit entraîné, on prévoit une pyrolyse en amont de la gazéification en lit entraîné, comme le montre le document DE 41 39 512.

Avec la pyrolyse, les matières chargées sont transformées en un résidu solide friable, bien broyable, le coke de pyrolyse, et le gaz de pyrolyse formé à partir de produits de décomposition à l'état de gaz et de vapeur est transformé. Après une préparation correspondante, le coke de pyrolyse comme le gaz de pyrolyse et les condensats produits lors d'un refroidissement éventuel du gaz de pyrolyse, sont amenés au stade de gazéification en lit entraîné.

Un avantage déterminant de la gazéification en lit entraîné est que la température de gazéification est nettement supérieure aux températures de fusion des constituants minéraux de la charge. Les constituants minéraux sont donc transformés en une lave de mâchefers qui se présente, après refroidissement, sous la forme d'un granulat vitreux, et qui ne nécessite pas de retraitement. En outre, il est avantageux qu'un gaz de synthèse brut exempt d'hydrocarbures soit produit.

Les installations de valorisation thermique des résidus et des déchets ainsi que des combustibles à faible pouvoir calorifique ont, en règle générale, des puissances thermiques relativement faibles. Le domaine courant est de 10 - 50 MW. Ainsi, une installation de valorisation énergétique des déchets ménagers de composition moyenne, d'une capacité de 100.000 Mg/a, par exemple, a une puissance thermique de 35 - 40 MW. Les inconvénients de cette faible puissance thermique sont les frais d'investissement spécifiques relativement élevés, et les rendements faibles des

installations de conversion énergétique associées (p.ex. turbine à gaz avec récupération thermique ou moteur à gaz) si, comme à l'habitude, l'énergie en excès doit être fournie sous forme d'énergie électrique. En outre, la dépense nécessaire pour une
5 séparation suffisante de matières toxiques, en particulier du soufre, est relativement élevée. Ceci se répercute sur le niveau des coûts d'élimination.

L'invention a pour objet de créer une combinaison de procédés permettant d'utiliser des résidus et des déchets, et des
10 combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches en matières inertes, indépendamment de leur qualité et de leur teneur en métaux lourds toxiques, en composés chlorés et en sels, en vue de la production de ciment.

Ce but est atteint grâce au fait que les résidus
15 et les déchets, ainsi que les combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches en matières inertes, sont soumis à une gazéification pendant laquelle se forme un gaz brut présentant des teneurs en métaux lourds volatils, en sels volatils, en particulier des chlorures de métaux alcalins et d'autres sels de métaux
20 alcalins, et éventuellement en acide chlorhydrique, que le gaz brut est soumis à un lavage à l'eau, à l'issue duquel les métaux lourds volatils se présentent à l'état de sulfures de métaux lourds, sous la forme d'une boue précipitée, et les sels volatils ainsi qu'éventuellement l'acide chlorhydrique sont dissous dans l'eau de
25 lavage, et que le gaz débarrassé des métaux lourds volatils, des sels volatils et le cas échéant de l'acide chlorhydrique est acheminé comme combustible, au moins en partie, au dispositif de chauffe du four à ciment. Des configurations avantageuses de l'invention sont exposées dans la suite du présent mémoire.

La solution apportée par l'invention part du
30 principe que les résidus et les déchets, ou les combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches en matières inertes, qui jusqu'ici ne pouvaient être amenés comme combustible ou matière première dans un four à ciment, généralement un four tubulaire
35 tournant, en raison de leur teneur en produits toxiques ou de leur qualité, sont d'abord soumis à une gazéification, qui produit un gaz brut contenant des métaux lourds volatils, des sels volatils et le

cas échéant de l'acide chlorhydrique. Selon les conditions de la gazéification, ces métaux lourds volatils, comme le mercure, le cadmium, le thallium, le plomb ou le zinc, se présentent principalement sous la forme de sulfures. On s'est aperçu que les
5 métaux lourds pouvaient être séparés, de manière pratiquement quantitative, du gaz brut, par un lavage à l'eau, et qu'ils se présentaient dans l'eau de lavage en écoulement sous la forme d'une boue sulfurée filtrable. En conséquence, selon l'invention, l'eau de lavage en écoulement est soumise à une filtration destinée à séparer
10 la boue de métaux lourds.

Avec le lavage à l'eau, des sels volatils, présents dans le gaz brut sous forme de brouillard, surtout des chlorures de métaux alcalins et le cas échéant de l'acide chlorhydrique, sont simultanément séparés du gaz par lavage. Ils
15 restent dissous dans l'eau de lavage. Le gaz, ainsi débarrassé des constituants nuisibles à la qualité du ciment, est ensuite acheminé comme combustible au dispositif de chauffe du four à ciment. Le gaz n'est pas désulfuré avant d'être utilisé dans le four à ciment, et il contient du soufre sous forme d'acide sulfhydrique provenant de
20 la charge destinée au réacteur de gazéification. Lors de la combustion dans des fours à ciment, en règle générale des fours tubulaires tournants, l'acide sulfhydrique est converti en anhydride sulfureux qui ensuite, au contact des constituants du ciment, est lié si largement par ceux-ci, que les teneurs sont largement en-deçà
25 des limitations imposées à la teneur en SO_2 dans le gaz résiduaire du four à ciment pour la protection de l'environnement. La liaison du soufre aux constituants du ciment n'altère pas la qualité du ciment produit.

Il s'est avéré intéressant d'exécuter la
30 gazéification sous forme d'une gazéification en lit entraîné, avec un agent de gazéification contenant de l'oxygène libre, à des températures supérieures à l'intervalle de température de fusion des constituants minéraux de la charge. On met généralement en oeuvre, comme agent de gazéification, un oxygène technique à 96 % de O_2 , par
35 exemple, mais des mélanges d'oxygène technique avec de l'azote, de l'anhydride carbonique ou de la vapeur d'eau sont également possibles. La gazéification s'opère dans un espace de réaction

libre, sous forme de réactions s'accompagnant de la formation d'une flamme. Ici, les constituants organiques et la teneur en carbone sont intégralement convertis en gaz combustible riche en CO et en H₂ et exempt d'hydrocarbures. Les constituants minéraux sont fondus aux
5 températures de réaction de 1500 °C, par exemple. Après leur refroidissement, qui a lieu en même temps que celui du gaz produit, ils se présentent sous la forme d'un granulat de fusion de structure vitreuse.

L'avantage de la gazéification en lit entraîné
10 dans la combinaison, prévue par l'invention, avec l'exploitation d'un four à ciment est que le granulat de mâchefers produit est exempt de chlorures de métaux alcalins solubles et aussi de sels de métaux alcalins et alcalino-terreux solubles, de carbone combustible et des métaux lourds toxiques très volatils, particulièrement
15 critiques, en particulier de mercure, de cadmium et de thallium. Les métaux lourds peu volatils, comme par exemple le nickel et le chrome, sont noyés à l'épreuve de l'élution dans la structure vitreuse du granulat de fusion. Il est dès lors conforme à l'invention d'utiliser le granulat de fusion produit, comme matière
20 première pour la production de ciment. Le granulat peut notamment être ajouté à la charge du four tubulaire tournant, ou être ajouté au clinker à titre de matière amaigrissante, après la cuisson, et être broyé finement avec celui-ci pour former le ciment manufacturé.

Dans bon nombre de cas, on peut disposer de
25 déchets très hétérogènes, comme les déchets ménagers, les déchets communaux, les déchets industriels du type déchets ménagers ou les déchets légers des shredders qui, jusqu'ici, ne se prêtaient pas à une utilisation dans les fours tubulaires tournants de cimenteries. Des déchets de ce type ne peuvent être soumis directement, ou après
30 un simple séchage et broyage, à la gazéification en lit entraîné. C'est pourquoi, de la manière en soi bien connue, dans de tels cas, on fait précéder le stade de gazéification en lit entraîné d'un stade d'homogénéisation et de prétraitement, qui consiste en :
- un broyage préliminaire à des calibres de moins de 200 mm,
35 environ;
- un traitement thermique à des températures comprises entre 250 et 800 °C, par pyrolyse sous exclusion d'air ou largement sous

exclusion d'air, et conversion en coke de pyrolyse et en gaz de pyrolyse composé de produits de décomposition à l'état de gaz et de vapeur,

- 5 - séparation du gaz de pyrolyse et du coke de pyrolyse, et un acheminement du gaz de pyrolyse à la gazéification en lit entraîné; et, le cas échéant,
- un broyage fin d'au moins une partie du coke de pyrolyse et un acheminement du coke finement broyé au réacteur de gazéification en lit entraîné.

10 Il peut être intéressant de séparer d'abord les métaux ferreux et les métaux non-ferreux du coke de pyrolyse, par des procédés de préparation conventionnels, comme les séparateurs magnétiques ou à tourbillonnement, et de les destiner à une valorisation séparée, avant que le coke de pyrolyse restant soit
15 broyé finement et amené à la gazéification en lit entraîné.

En fonction de la qualité des déchets à mettre en oeuvre et de la conception globale de la cimenterie, il peut être avantageux d'utiliser le coke de pyrolyse ou une partie du coke de pyrolyse, éventuellement après séparation de fractions métalliques,
20 directement pour chauffer le four à ciment, en contournant la gazéification en lit entraîné. Une telle solution s'offre tout spécialement lorsque le four à ciment tubulaire tournant est équipé pour fonctionner au charbon pulvérisé, que la quantité de coke de pyrolyse produite est faible par comparaison aux gaz volatils et aux
25 vapeurs générés en cours de pyrolyse, ou que, vu la composition donnée des déchets mis en oeuvre, le coke de pyrolyse n'est que peu chargé en sels de métaux alcalins, chlore et métaux lourds indésirables.

Le coke de pyrolyse à acheminer directement au
30 four à ciment peut également être débarrassé au préalable de sels solubles, en particulier de sels de métaux alcalins indésirables, p.ex. par un lavage à l'eau. Dans ce mode d'exécution de l'invention, il est avantageux que le coke de pyrolyse humidifié par le lavage soit soumis à un séchage par broyage fin, le cas échéant
35 conjointement avec de la houille ou du lignite, avant d'être acheminé au brûleur de poussières du four à ciment. L'eau de lavage chargée de sels, produite lors de la séparation des sels du coke par

lavage, peut être traitée avec les produits résiduels de l'étape de lavage du gaz.

Pour exécuter la pyrolyse, on peut également avoir recours, de la manière en soi bien connue, à un réacteur tubulaire rotatif chauffé de l'extérieur. Ce réacteur peut être chauffé au gaz naturel, par exemple. Selon l'invention, on peut cependant aussi utiliser, pour chauffer le réacteur de pyrolyse, un filet du gaz débarrassé par le lavage à l'eau des métaux lourds volatils, des sels volatils et éventuellement de l'acide chlorhydrique, mais chargé de soufre. Dans ce cas, les gaz de combustion du réacteur de pyrolyse sont combinés au gaz résiduel du four à ciment et soumis, avec celui-ci, à l'épuration des gaz prenant la forme d'un dépoussiérage poussé. Une désulfuration suffisante est assurée grâce à la liaison aux poussières volantes entraînées par le gaz résiduel du four à ciment.

Les avantages qui peuvent être obtenus avec l'invention résident dans le fait qu'avec la combinaison, prévue par l'invention, d'une gazéification en lit entraîné, avec ou sans pyrolyse en amont, et de fours à ciments, des résidus et des déchets de composition homogène, mais aussi hétérogène, chargés de produits toxiques et qui ne pouvaient être utilisés jusqu'à présent dans ce but, peuvent être utilisés sur le plan énergétique et matériel pour la production de ciment, sans que puissent se produire des pollutions de l'environnement ou des baisses de la qualité du ciment, auquel cas des rendements thermiques élevés sont obtenus en contrepartie de frais d'investissement dérisoires.

Le procédé de l'invention sera expliqué à l'aide des trois exemples qui vont suivre.

L'exemple 1 décrit la valorisation de déchets de composition hétérogène, comme des déchets ménagers, selon la figure 1.

Les déchets livrés dans des véhicules-silos sont d'abord déversés dans une trémie 1, pour pouvoir compenser des fluctuations journalières et hebdomadaires de la production. Après un broyage préalable, à des calibres de 100 mm environ, par des cisailles déchiqueteuses 2, les déchets ménagers sont chargés en vue de subir une pyrolyse 3 pendant laquelle on procède à un chauffage

à 400-600 °C. Comme gaz de chauffe, on peut utiliser du gaz naturel ou du gaz de recyclage partiellement épuré de production propre. Dans le cas d'ordures ménagères fort humides, il existe la possibilité, non représentée sur le schéma, de prévoir un stade de dessiccation en amont de la pyrolyse 3, qui est chauffé avec de la vapeur provenant de la chaudière de récupération en aval du réacteur de gazéification à lit entraîné. Dans une chambre de séparation 4 en aval de la pyrolyse, les produits de pyrolyse volatils, à l'état de gaz et de vapeur, soit le gaz de pyrolyse, sont séparés du coke de pyrolyse solide.

Au stade de refroidissement et de condensation 5, représenté de manière simplifiée, le gaz de pyrolyse est refroidi à environ 60 °C. A ce stade se concentre un mélange huile/eau, qui capte également la poussière résiduelle entraînée par le gaz de pyrolyse venant de la chambre de séparation 4. Le gaz de pyrolyse refroidi et le mélange huile/eau/poussières sont acheminés par un compresseur 6 ou une pompe 7 au réacteur de gazéification en lit entraîné 8 fonctionnant à une pression de 5 bar. Alternativement, l'acheminement du gaz de pyrolyse non refroidi, y compris celui de son contenu de vapeurs d'huile et d'eau, au gazéifieur à lit entraîné, est possible. Il va de soi que dans ce cas, la pression du réacteur de gazéification est abaissée, vu la difficulté rencontrée lors de la compression de gaz chauds, chargés de vapeurs d'huile.

Le coke de pyrolyse, séparé du gaz de pyrolyse dans le séparateur 4, passe tout d'abord dans un séparateur magnétique 9 et dans un séparateur à tourbillonnement 10, en vue de la séparation de fractions de métaux ferreux et non-ferreux. Le coke de pyrolyse restant est réduit à une finesse de moins de 1 mm dans le broyeur 11, ici un broyeur à boulets, et dirigé par voie pneumatique sur le réacteur de gazéification en lit entraîné 8.

Dans la chambre de réaction du réacteur de gazéification 8, les produits de pyrolyse alimentés sont convertis avec de l'oxygène par une réaction dans la flamme. Il se forme alors un gaz brut combustible exempt d'hydrocarbures, avec H₂ et CO pour constituants principaux. La mise au point du rapport entre l'oxygène et les constituants combustibles des produits de pyrolyse permet d'influencer la température de gazéification qui s'établit au sein

de la chambre de réaction. Celle-ci est sélectionnée pour permettre la fusion des constituants minéraux de la charge. Pour ce faire, il faut généralement des températures supérieures à 1300 °C.

5 Dans les conditions de la gazéification, des métaux lourds très volatils, chargés avec les déchets, comme le mercure, le cadmium, le thallium, le plomb ou le zinc, sont transformés en vapeur et absorbés par le gaz brut chaud. Il en va de même pour les sels de métaux alcalins. Les composés chlorés organiques sont complètement transformés. L'acide chlorhydrique qui
10 se forme reste dans le gaz brut chaud, éventuellement aussi après liaison aux alcalis en excès, sous forme de sels vaporisés. Il est en outre caractéristique que les composés de soufre se trouvant dans la charge sont convertis en acide sulfhydrique.

Le gaz brut produit lors de la gazéification et chargé de métaux lourds et de vapeurs de sels, et la lave de mâchefers aboutissent ensemble dans une chambre de refroidissement
15 12 en aval de la chambre de réaction, dans laquelle s'opère, par injection d'eau, un refroidissement spontané jusqu'au point de rosée du gaz brut dépendant de la pression régnant dans le réacteur de gazéification.
20

Simultanément, par le contact avec l'eau, les mâchefers sont amenés à se figer, et se désagrègent alors en un granulat de fusion à grains fins. Il est évacué par un sas 13 et une cuve de décharge 23 remplie d'eau.

25 Le gaz brut est soumis à un lavage intensif à l'eau, qui commence déjà dans la chambre de refroidissement et se poursuit dans le laveur à venturi 14 en aval. Ici, des sels de métaux alcalins ou de l'acide chlorhydrique encore libre sont dissous par l'eau de lavage, tandis que les métaux lourds sont
30 recueillis de manière pratiquement quantitative par l'eau de lavage, sous forme du boue sulfurée, sous l'influence de la teneur en acide sulfhydrique.

Dans le cas d'une pression de gazéification d'environ 5 bar, le gaz brut saturé de vapeur d'eau et débarrassé
35 des sels de métaux alcalins et des métaux lourds quitte le laveur à venturi 14 à une température d'environ 135 °C. Il passe dans un échangeur de chaleur réalisé sous forme de chaudière de récupération

15, dans laquelle le gaz brut à présent en partie épuré est encore refroidi, en formant de la vapeur à basse pression, et où la quantité principale de la vapeur d'eau de saturation est condensée.

Le gaz en partie épuré mais toujours chargé
5 d'acide sulfhydrique est à présent acheminé au brûleur du four à ciment, un four tubulaire rotatif 16. Avec l'incinération dans le four tubulaire rotatif sous excès d'air, le contenu d'acide sulfhydrique est transformé en anhydride sulfureux, mais il est absorbé de manière pratiquement quantitative par les produits
10 combustibles. Le traitement des gaz résiduels 17 selon la technologie courante dans l'industrie de la cimenterie, en aval du four tubulaire rotatif 16, se résume alors à un dépoussiérage des gaz résiduels, outre la récupération de chaleur pour le chauffage préalable des produits combustibles, avant que le gaz épuré soit
15 rejeté par la cheminée 18.

Le granulat de fusion produit lors de la gazéification est ajouté au mélange de matières premières destiné au four à ciment.

L'eau de lavage refoulée de la chambre de
20 refroidissement 12 et de la vase du laveur à venturi 14 et chargée de sels et de métaux lourds sulfurés, passe par un stade de filtrage 19, auquel la boue de métaux lourds est séparée. Un filet de l'eau filtrée est renvoyé dans le circuit de refroidissement et de lavage avec le condensat produit dans la chaudière de récupération 15. Le
25 reste est dirigé sur le stade d'évaporation 20, auquel on obtient un sel mixte. Le condensat épuré produit est disponible pour des utilisations technologiques.

La boue de métaux lourds peut en principe être acheminée sur une fonderie pour métaux lourds non-ferreux, car on
30 peut rencontrer, p.ex. des teneur en zinc pouvant atteindre 8 %, et des teneurs en plomb pouvant atteindre 2 % environ. Alternativement, une décharge souterraine est possible pour une quantité relativement faible. Il en va de même pour le sel mixte provenant du stade d'évaporation 20.

35 Le réacteur de pyrolyse 3 est chauffé avec un filet du gaz généré par gazéification en lit entraîné et partiellement épuré. Compte tenu de la teneur de ce gaz en soufre,

le gaz de fumée produit lors du chauffage est ajouté au flux de gaz résiduaire du four à ciment tubulaire rotatif 16, et ce avant le traitement des gaz résiduaire 17. On s'assure de cette manière que le contenu de SO_2 est pour ainsi dire entièrement lié par la poussière volante du gaz résiduaire du four à ciment.

Exemple 2

Le deuxième exemple de réalisation, voyez aussi figure 2, concerne la valorisation de déchets industriels de composition hétérogène. La conception du procédé correspond largement au premier exemple de réalisation. Toutefois, après séparation des fractions métalliques, le coke de pyrolyse est soumis à un lavage à l'eau 21, pour séparer des sels présents dans le coke, pour l'essentiel du chlorure de sodium, de potassium et de calcium. Le coke de pyrolyse lavé est utilisé directement comme composant de combustible pour chauffer le four tubulaire rotatif 16, au terme d'un traitement adéquat 22, par exemple après un séchage par broyage fin.

L'aspect du procédé représenté dans cet exemple est avantageux, en particulier si la quantité de coke de pyrolyse produite est petite par comparaison à la quantité de gaz et de vapeurs volatils générés dans les conditions de la pyrolyse.

Les déchets industriels utilisés dans cet exemple renfermaient des fractions relativement importantes de déchets de plastiques, parmi lesquels aussi des déchets de chlorure de polyvinyle provenant de la mise au rebut d'appareils ménagers. Cette condition était ainsi remplie.

Dans cet exemple, on tire avantage de ce que lors de la pyrolyse de déchets du genre décrit, une partie considérable des métaux lourds très volatils toxiques, en particulier du cadmium et du mercure, passe à l'état volatil et est soumise à la gazéification avec le gaz de pyrolyse ou avec le mélange de condensats et de poussières volantes séparé du gaz de pyrolyse, et est séparée du gaz brut produit dans le réacteur de gazéification 8, comme on l'explique de manière détaillée dans le premier exemple de réalisation. On s'assure ainsi que le four à ciment ne soit pas pollué, en particulier par du cadmium et du mercure provenant des déchets.

On a encore trouvé que grâce à la pyrolyse, des composés chlorés organiques présents dans les matières chargées, en particulier des plastiques chlorés, étaient décomposés à un tel point que dans le coke de pyrolyse, il ne restait qu'exclusivement des composés chlorés sous forme de sels solubles, en particulier sous forme de chlorure de sodium et de potassium. Ces sels sont séparés du coke de pyrolyse par le lavage à l'eau 21, avant qu'il soit acheminé comme combustible au four tubulaire rotatif 16.

Les composés chlorés organiques très volatils, et aussi les composés toxiques comme les biphényles polychlorés, les dioxines et les furannes, présents dans les matières chargées ou générés pendant la pyrolyse, passent par le stade de la gazéification et y sont entièrement détruits. Les sels ou l'acide chlorhydrique qui se forment alors sont séparés du gaz de gazéification de la manière décrite plus haut, et sont ainsi empêchés de pénétrer dans le four à ciment.

Exemple 3

Comme le montre la figure 3, le procédé de l'invention devient nettement plus simple si les déchets voués à une valorisation se trouvent déjà à l'état fluide et donc transportable par voie hydraulique ou pneumatique, ou s'ils peuvent être mis dans un état semblable en passant par des stades de prétraitement simples, comme le séchage et/ou le broyage. Dans ce cas, on renonce à la pyrolyse. Les charges liquides et en forme de bouillie fluide sont acheminées directement au réacteur de gazéification 8 par une pompe 7A, et les charges à l'état de poussière, par un système de transport en flux dense et de dosage pneumatique 24 qui n'a été représenté que schématiquement à la figure 3, et y sont mises à réagir avec de l'oxygène. Les éléments du procédé en aval de la gazéification sont identiques à ceux du premier exemple de réalisation. Des charges qui conviennent à cet aspect du procédé sont des huiles usées, des fractions issues du retraitement des huiles usées et les boues d'huiles, toutes fortement chargées de composés chlorés organiques et éventuellement de métaux lourds volatils et de soufre, et qui sont généralement mises en oeuvre sans autre prétraitement. En outre, des boues de curage communales ou industrielles, fortement chargées de métaux lourds volatils, sont

particulièrement appropriées. Ici, un traitement préalable, par déshydratation mécanique préalable, séchage et broyage fin, est généralement nécessaire. La charge à l'état de poussière est acheminée par voie pneumatique au réacteur de gazéification se trouvant en surpression.

Au stade de gazéification, les métaux lourds volatils et le chlore venant des matières chargées passent presque complètement dans le gaz en formation et sont recueillis par l'eau de lavage dans la chambre de refroidissement 12 et dans le laveur à venturi 14 en aval, de sorte que le gaz conduit au brûleur du four tubulaire rotatif 16 est exempt de ces substances toxiques, mais toujours chargé de soufre.

Il est évident pour l'homme de métier que les modes d'exécution de l'invention représentés dans les exemples de réalisation 1, 2 et 3 peuvent aussi être combinés, et donc de telle façon que des déchets même hétérogènes, par exemple des déchets ménagers, passent par le stade de la pyrolyse, tandis que dans le même temps, des boues de curage, vouées à une élimination, sont broyées finement, après une déshydratation mécanique préalable et un séchage, séparément ou conjointement avec le coke de pyrolyse, et dirigées directement, par voie pneumatique, sur le réacteur de gazéification.

NOMENCLATURE

	1	Trémie
	2	Cisailles de déchiquetage
	3	Pyrolyse
5	4	Chambre de séparation
	5	Refroidissement et condensation
	6	Compresseur
	7	Pompe
	8	Réacteur de gazéification à lit entraîné
10	9	Séparateur magnétique
	10	Séparateur à tourbillonnement
	11	Broyeur
	12	Chambre de refroidissement
	13	Sas
15	14	Laveur à venturi
	15	Chaudière de récupération
	16	Four tubulaire tournant
	17	Traitement des gaz résiduels
	18	Cheminée
20	19	Filtrage
	20	Stade d'évaporation
	21	Lavage à l'eau
	22	Préparation
	23	Cuve de décharge
25	24	Système de transport et de dosage
	25	Huile/eau/poussière
	26	Coke de pyrolyse
	27	Granulat de fusion
	28	Métaux ferreux et non-ferreux à valoriser
30	29	Gaz de pyrolyse
	30	Vapeur
	31	Gaz partiellement épuré
	32	Gaz chaud
	33	Matériau première à ciment
35	34	Combustible

	35	Oxygène
	36	Sulfure de métaux lourds
	37	Clinker
	38	Gaz résiduaire
5	39	Sel mixte
	40	Condensat
	41	Eau de lavage
	42	Ecoulement de l'eau de lavage
	43	Véhicule gazeux
10	44	Charges à l'état de poussière
	45	Boue d'huile

REVENDICATIONS

1. Procédé de valorisation de résidus et de déchets, ainsi que de combustibles à faible pouvoir calorifique, dans des fours à ciment, caractérisé en ce que les résidus et les
5 déchets, ainsi que les combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches en matières inertes, sont soumis à une gazéification pendant laquelle se forme un gaz brut présentant des teneurs en métaux lourds volatils, en sels volatils, en particulier des chlorures de métaux alcalins et d'autres sels de métaux alcalins, et
10 éventuellement en acide chlorhydrique, en ce que le gaz brut est soumis à un lavage à l'eau, à l'issue duquel les métaux lourds volatils se présentent à l'état de sulfures de métaux lourds, sous la forme d'une boue précipitée, et les sels volatils ainsi qu'éventuellement l'acide chlorhydrique sont dissous
15 dans l'eau de lavage, et en ce que le gaz débarrassé des métaux lourds volatils, des sels volatils et le cas échéant de l'acide chlorhydrique est acheminé comme combustible, au moins en partie, au dispositif de chauffe du four à ciment.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1; caractérisé en ce que la gazéification se déroule sous la forme d'une gazéification en lit entraîné, avec un agent de gazéification contenant de l'oxygène libre, à des températures supérieures à l'intervalle de température de fusion des constituants minéraux des
25 résidus et des déchets et des combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches en matières inertes, à l'issue de laquelle les constituants minéraux sont fondus et se présentent, après refroidissement, sous la forme d'un granulat venu de fusion.
- 30 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le granulat de fusion est ajouté à titre de matière première du ciment.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le granulat de fusion est ajouté aux matières déchargées du four à ciment, et broyé finement avec ces dernières.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le granulat de fusion est ajouté à la charge du four à ciment.

- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, selon lequel les résidus et les déchets, ainsi que les combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches en matières inertes présentent au moins une partie de constituants hétérogènes qui ne sont pas broyables ou pas broyables économiquement dans l'état où ils sont produits, tels que déchets ménagers, déchets communaux
- 10 résiduels, déchets industriels du type déchets ménagers ou déchets légers des shredders, caractérisé en ce qu'au moins la fraction des constituants hétérogènes est soumise à un stade d'homogénéisation et de prétraitement en amont de la gazéification en lit entraîné, consistant en :
- 15 - un broyage préliminaire à des calibres de moins de 200 mm, environ;
- un traitement thermique à des températures comprises entre 250 et 800 °C, par pyrolyse, et conversion en un coke de pyrolyse et en un gaz de pyrolyse composé de produits de décomposition à l'état de gaz
- 20 et de vapeur,
- une séparation du gaz de pyrolyse et du coke de pyrolyse, et un acheminement du gaz de pyrolyse à la gazéification en lit entraîné; et
- un broyage fin d'au moins une partie du coke de pyrolyse et un
- 25 acheminement du coke finement broyé au réacteur de gazéification en lit entraîné.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que des fractions de métaux ferreux et non-ferreux sont séparées du coke de pyrolyse, et en ce que la partie restante du

30 coke de pyrolyse est broyée finement et amenée à la gazéification en lit entraîné.

8. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, selon lequel les résidus et les déchets, ainsi que les combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches en matières inertes

35 présentent au moins une partie de constituants hétérogènes qui ne sont pas broyables ou pas broyables économiquement dans l'état où ils sont produits, tels que déchets ménagers, déchets communaux

résiduels, déchets industriels du type déchets ménagers ou déchets légers des shredders, caractérisé en ce qu'au moins la fraction des constituants hétérogènes est soumise à un stade d'homogénéisation et de prétraitement en amont de la gazéification en lit entraîné, consistant en :

- un broyage préliminaire à des calibres de moins de 200 mm, environ;
- un traitement thermique à des températures comprises entre 250 et 800 °C, par pyrolyse, et conversion en un coke de pyrolyse et en un gaz de pyrolyse composé de produits de décomposition à l'état de gaz et de vapeur,
- une séparation du gaz de pyrolyse et du coke de pyrolyse, et un acheminement du gaz de pyrolyse à la gazéification en lit entraîné.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le coke de pyrolyse séparé du gaz de pyrolyse est amené directement, au moins en partie, au four à ciment.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le coke de pyrolyse séparé du gaz de pyrolyse est amené directement, au moins en partie, au four à ciment, après séparation de sels adhérents, en particulier de sels de métaux alcalins.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que des fractions de métaux ferreux et non-ferreux sont séparées du coke de pyrolyse.

12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que le gaz débarrassé des métaux lourds volatils, des sels volatils et éventuellement de l'acide chlorhydrique est utilisé, en partie, pour le chauffage de la pyrolyse, et en ce que le gaz de combustion résiduaire qui se forme à cette occasion est combiné au gaz résiduaire du four à ciment et soumis avec celui-ci à une épuration des gaz résiduaires.

13. Procédé selon l'une des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que les résidus et déchets et les combustibles à faible pouvoir calorifique ou riches en matières inertes présentent une fraction de constituants fluides, caractérisé en ce que les constituants fluides sont acheminés directement à la gazéification en lit entraîné, en contournant le stade d'homogénéisation et de prétraitement.

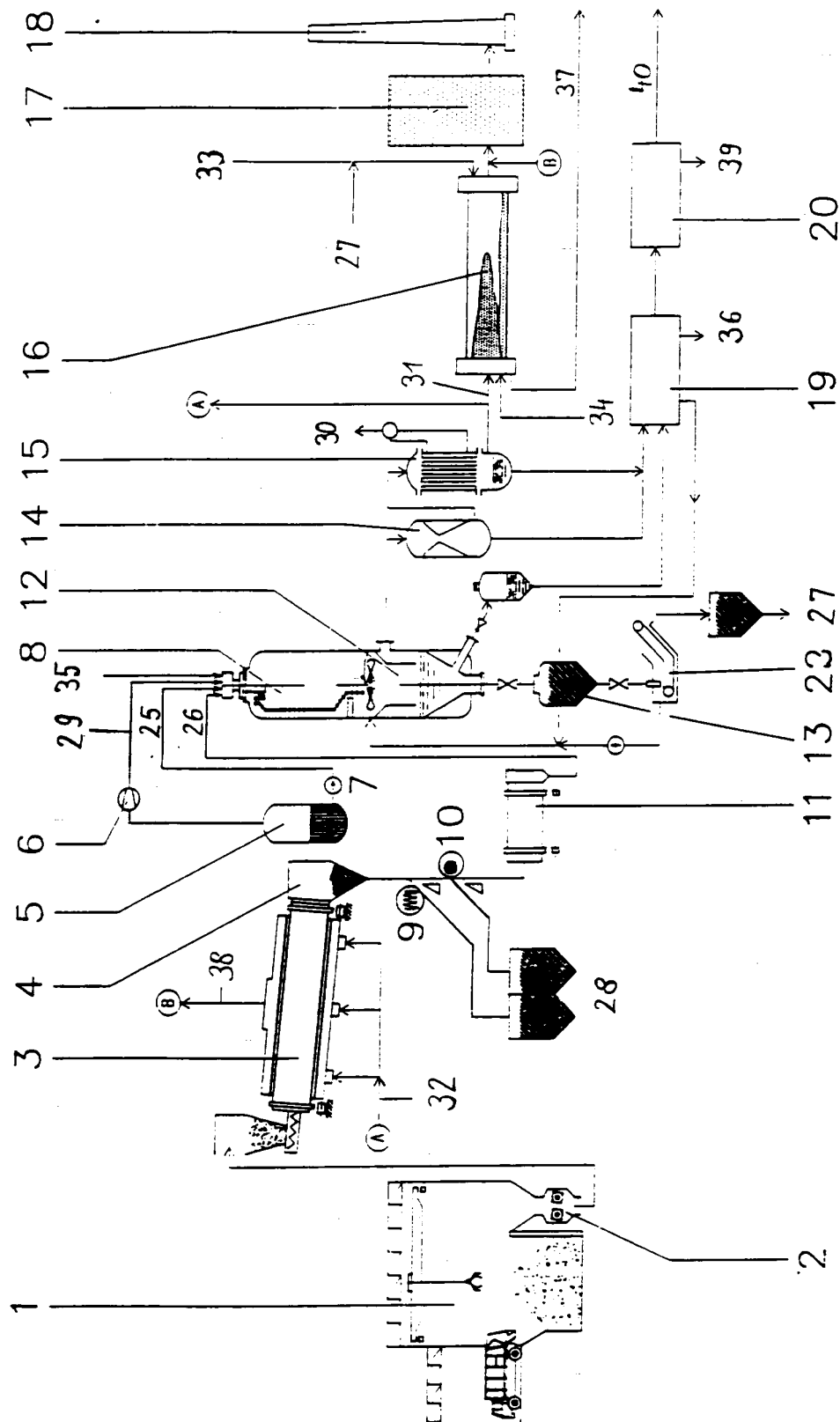


Fig. 1

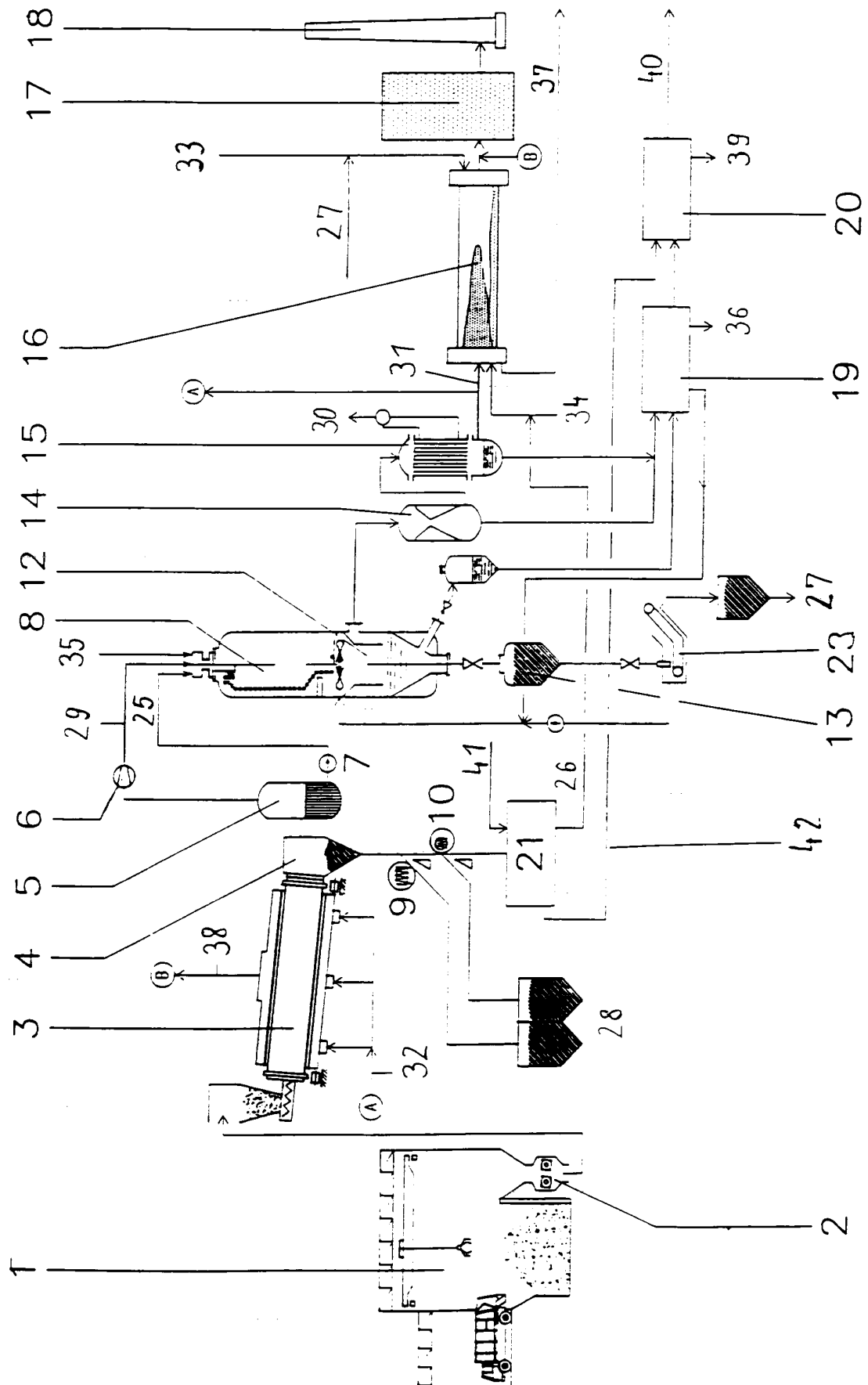


Fig. 2

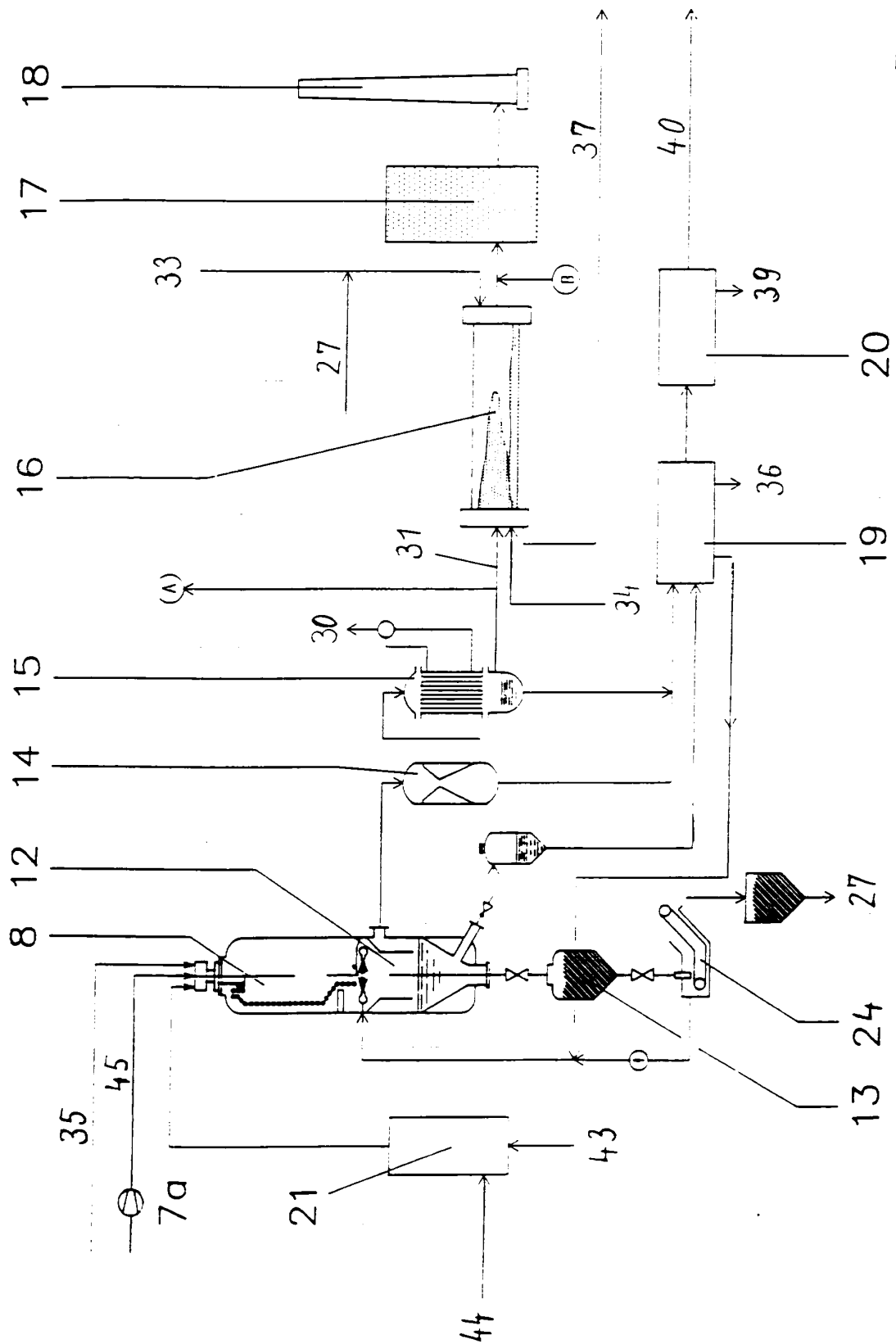


Fig. 3