

Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO₂

Marie SERENG¹

¹MAST-FM2D, Univ Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-77454 Marne-la-Vallée, France

RESUME Le béton recycle peut être réutilisé sous forme de granulats recyclés (GR), qui ont des propriétés faibles (forte porosité, fort coefficient d'absorption d'eau). La carbonatation accélérée permet d'améliorer les propriétés des GR et d'augmenter leur taux de réutilisation, en stockant le CO₂ dans la matrice cimentaire des GR, améliorant ainsi l'impact environnemental du béton. Cet article présente une étude paramétrique de la carbonatation accélérée des GR pour obtenir un stockage maximal de CO₂, ce qui génère une amélioration des propriétés des GR liée principalement à la formation des CaCO₃. Cette étude souligne que plusieurs paramètres affectent le stockage de CO₂, dont le paramètre de teneur en eau optimale qui permet d'obtenir un taux de stockage de CO₂ maximal selon la nature et l'origine des GR. Cet optimum de teneur en eau présente une relation linéaire avec l'absorption d'eau des GR. Les résultats montrent également que la carbonatation accélérée réduit le coefficient d'absorption d'eau de 67 % et décroît la porosité, en remplissant la porosité capillaire par les cristaux de CaCO₃.

Mots-clés Granulats recyclés, Stockage du CO₂, Carbonatation accélérée, Teneur en eau optimale, Absorption d'eau

I. INTRODUCTION

L'accroissement démographique et de l'urbanisation entraîne une consommation des ressources naturelles et une augmentation des déchets de construction. Le béton recyclé est réutilisé sous forme de granulats recyclés (GR). En France, le taux de réutilisation des GR dans les nouveaux bétons est régi par la norme NF EN 206/CN et dépend des conditions d'exposition (Afnor, 2014). Les GR ont des propriétés plus faibles que les granulats naturels, par la présence d'une teneur importante en mortier attaché, qui entraîne une forte porosité et un fort coefficient d'absorption d'eau (De Juan and Gutiérrez, 2009). Leur réutilisation est donc limitée par cette ancienne pâte qui affecte les propriétés à l'état frais et durci des bétons (Omary *et al.*, 2016). Pour augmenter les taux de substitution, il est nécessaire de travailler sur l'amélioration de ces propriétés. L'industrie cimentaire par la production du ciment, est responsable à hauteur de 5 à 8 % des émissions de CO₂ à l'échelle mondiale (Zhang *et al.*, 2016). Pour réduire cet impact écologique du ciment, le stockage de CO₂ est une option possible pour contribuer à un objectif de neutralité carbone.

Il a été montré dans la littérature que le stockage de CO₂ était possible par la réaction de carbonatation accélérée du béton et que son optimisation dépend de nombreux paramètres liés au procédé. Le paramètre principal est la teneur en eau ou l'humidité relative, qui contrôle la dissolution du CO₂ dans la matrice cimentaire ou limite sa diffusion (Zhan *et al.*, 2014). D'autres

paramètres comme la carbonatation naturelle initiale, la fraction granulaire, la concentration en CO₂ ou la température influent sur la quantité de phases carbonatables (portlandite et C-S-H) qui affecte le stockage du CO₂. Ainsi la carbonatation naturelle initiale réduit le taux de phases susceptibles de se carbonater et limite le stockage (Xuan *et al.*, 2016). La fraction sable contenant une forte teneur en pâte a un potentiel plus important de carbonatation que la fraction grossière et a des taux de stockage de CO₂ plus importants (Fang *et al.*, 2017). La concentration en CO₂ augmente le taux de stockage, mais présente des limitations à partir d'une certaine concentration par la formation des carbonates de calcium dans le temps, l'augmentation importante de ce taux (Liang *et al.*, 2020). Pour finir, la température affecte la solubilité des hydrates et leur disponibilité (Drouet *et al.*, 2019). La littérature a montré également que la carbonatation accélérée par le stockage de CO₂ améliore les propriétés des GR, notamment par la réduction de la porosité et du coefficient d'absorption d'eau. Cette étude est inscrite dans le cadre du Projet National FastCarb, qui porte sur le stockage de CO₂ dans les GR pour l'application en conditions industrielles. Ce papier a pour but d'étudier l'effet de la carbonatation accélérée sur l'amélioration des propriétés des GR, en particulier sur le coefficient d'absorption d'eau et sur la structure poreuse de la fraction sable, pour augmenter son taux de substitution dans les bétons. Dans un premier temps, l'effet de la teneur en eau sur la carbonatation est présenté ainsi que sa relation avec le coefficient d'absorption d'eau des GR. Dans un second temps, l'amélioration des propriétés des GR est développée selon l'effet du stockage de CO₂.

II. MATERIAUX ET PROGRAMME EXPERIMENTAL

A. Matériaux

Les matériaux utilisés dans cette étude proviennent de trois origines différentes.

Les premiers GR notés RB sont issus d'anciens bétons de déconstruction et ont été utilisés dans le cadre du Projet National RecyBéton (De Larrard, 2018). Deux fractions ont été utilisées : la fraction sable 1-4 mm et la fraction grossière 10-20 mm. Les GR RB 1-4 sont carbonatés naturellement après 6 ans de stockage. Par l'analyse ATG, seules des traces de portlandite ont été détectées (tableau 1). Les GR RB 10-20 sont carbonatés uniquement à la surface des GR et les GR RB 1-4 C ont été concassés des GR RB 10-20, pour étudier l'effet de la carbonatation naturelle initiale sur le stockage de CO₂.

Les GR Longrines sont issus de bétons concassés récemment (pieux âgés de 2 ans), ils n'ont donc subi aucune carbonatation naturelle initiale. Seule la fraction 1-4 mm est utilisée (LG 1-4).

Pour finir, les GR BO et les GR M75 sont issus de bétons fabriqués en laboratoire, qui n'ont également pas subi de carbonatation naturelle car ils ont été stockés après concassage dans des sacs hermétiques. Les GR BO sont issus d'un béton ordinaire et les GR M75 d'un béton haute performance avec un ciment CEM I pour les deux bétons. Deux fractions sont utilisées : la fraction sable 1-4 mm et la fraction grossière 12-20 mm. Ils ont été utilisés dans le cadre du Projet BHP2000.

	RB 1-4	RB 10-20	RB 1-4 C	LG 1-4	BO 1-4	BO 12-20	M75 1-4	M75 12-20
FSAS (%)	21,3 ± 8,4	19,3 ± 7,7	26,0 ± 6,0	34,0 ± 1,4	44,9 ± 3,9	32,1 ± 5,4	34,8 ± 5,6	33,9 ± 1,2
Taux de portlandite (%)	≈ 0	1,0 ± 0,1	0,4 ± 0,1	3,4 ± 0,3	4,0 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,1 ± 0,1
Taux de CaCO ₃ (%)	40,8 ± 0,2	36,1 ± 0,5	35,3 ± 0,3	46,3 ± 0,5	61,9 ± 0,4	66,8 ± 2,1	62,0 ± 0,3	62,1 ± 3,6
Porosité (%)	11,5 ± 0,5	15,5 ± 0,2	11,4 ± 0,5	13,8 ± 1,1	11,7 ± 0,1	9,2 ± 0,2	10,4 ± 0,1	8,6 ± 0,2
WAC (%)	4,6 ± 0,5	7,1 ± 0,1	5,1 ± 0,3	6,3 ± 0,6	4,8 ± 0,1	4,0 ± 0,2	4,0 ± 0,4	3,6 ± 0,3

TABLEAU 1. Propriétés des GR non carbonatés

La teneur en pâte (FSAS) est déterminée par la fraction soluble à l'acide salicylique et est déterminée par l'immersion de GR broyés dans un mélange d'acide salicylique et de méthanol puis par un filtrage pour récupérer le résidu solide (Zhao *et al.*, 2013). Cette technique peut être appliquée car les carbonates de calcium sont non solubles dans l'acide salicylique, à l'inverse de la portlandite et des C-S-H. Les taux de portlandite et de CaCO₃ sont déterminés par analyse ATG (montée en température tous les 10°C/min jusqu'à 1250°C). La porosité est évaluée par la méthode décrite dans la norme NF P 18-459 pour les bétons (Omary *et al.*, 2016). Pour finir, le coefficient d'absorption d'eau est déterminé par la norme NF EN 1097-6 pour la fraction 10-20 ou 12-20 mm tandis qu'il est évalué par une méthode évaporimétrique pour déterminer l'état SSD (saturé-surface sèche) pour la fraction 1-4 mm (Yacoub *et al.*, 2018).

B. Procédé de carbonatation accélérée des GR et détermination du CO₂ stocké

La teneur en eau est un paramètre essentiel du procédé de carbonatation accélérée, car à trop basse teneur en eau, le CO₂ n'est pas dissout et à trop forte teneur en eau, la diffusion du CO₂ est ralentie dans l'eau. Pour améliorer le procédé de carbonatation et augmenter le taux de stockage de CO₂, il est nécessaire de travailler avec une teneur en eau optimale propre à chaque GR. Pour cela, le procédé mis en place au laboratoire (figure 1) est opéré après l'imposition d'une certaine teneur en eau par immersion d'une masse de 100 g de GR dans l'eau pendant 5 min, puis un séchage contrôlé en utilisant une balance dans le dessiccateur pour obtenir la teneur en eau désirée. L'humidité relative du milieu est suivie par un hygromètre mais seule la teneur en eau est imposée et contrôle l'humidité dans l'échantillon. Les GR sont disposés ensuite dans le dessiccateur sous forme d'un lit de granulats et sont mis en contact avec une atmosphère riche en CO₂ (15 % ou 100 %). La concentration de 100 % de CO₂ a été choisie pour obtenir le maximum de stockage de CO₂, tandis que la concentration de 15 % de CO₂ correspond à la concentration du gaz récupérée par les cimentiers en sortie de four. L'intérêt est de simuler la concentration à l'échelle industrielle. A l'issue des 24 h d'essais de carbonatation, les GR sont séchés à 80°C jusqu'à masse constante (pour préserver la microstructure) pour retirer l'eau libre et calculer le gain de masse lié à la formation des CaCO₃ (équation 1) (Sereng, 2020).

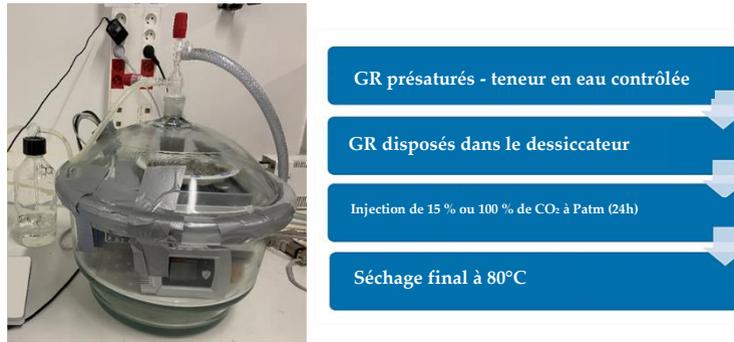


FIGURE 1. Montage expérimental du procédé de carbonatation accélérée

Le CO_2 stocké est déterminé par le gain de masse à l'issue du procédé de carbonatation accélérée. Il est exprimé en g/kg et il est déterminé par la différence de masse entre l'échantillon sec après carbonatation m_{finale} et l'échantillon sec avant l'imposition de la teneur en eau $m_{\text{sèche}}$. A cette différence, un facteur nommé M_{eg} est ajouté, qui tient compte de l'eau libérée par la carbonatation de la portlandite (équation 2). La portlandite est supposée comme le seul hydrate pouvant générer de l'eau pendant sa carbonatation, à l'inverse de la carbonatation des C-S-H qui ne libère pas d'eau (Morandea *et al.*, 2014). La valeur de la portlandite est estimée par analyse ATG et il est supposée par l'équation stœchiométrique qu'une mole de portlandite produit une mole d'eau, permettant d'obtenir le facteur M_{eg} (après conversion en masse).

$$\text{CO}_2 \text{ stocké} = \frac{(m_{\text{finale}} - m_{\text{sèche}}) + M_{\text{eg}}}{m_{\text{sèche}}} \quad (1)$$

$$M_{\text{eg}} = m_{\text{Ca(OH)}_2\text{-ATG}} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} \quad (2)$$

$m_{\text{Ca(OH)}_2\text{-ATG}}$ était la masse perdue liée à la déshydroxylation de la portlandite déterminée par analyse ATG, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ et $M_{\text{Ca(OH)}_2}$ les masses molaires respectives de l'eau et de la portlandite.

III. ETUDE PARAMETRIQUE DE LA CARBONATATION ACCELEREE DES GR

La carbonatation accélérée est affectée par divers paramètres dont la carbonatation naturelle initiale, la fraction granulaire, la concentration de CO_2 et la température. Cependant, chaque effet est régi par le paramètre principal de la teneur en eau. Les figures 2-A et 2-B présentent l'évolution du CO_2 stocké selon la teneur en eau imposée aux GR. Chaque courbe possède une allure « cloche » qui est caractéristique de l'effet de la teneur en eau sur la carbonatation accélérée. La teneur en eau optimale correspond à un maximum de stockage de CO_2 des GR. Cet optimum de teneur en eau est variable selon le type de GR et leurs caractéristiques propres (carbonatation naturelle initiale, fraction granulaire), mais indépendants des paramètres d'exposition (concentration de CO_2 et température) (Sereng, 2020).

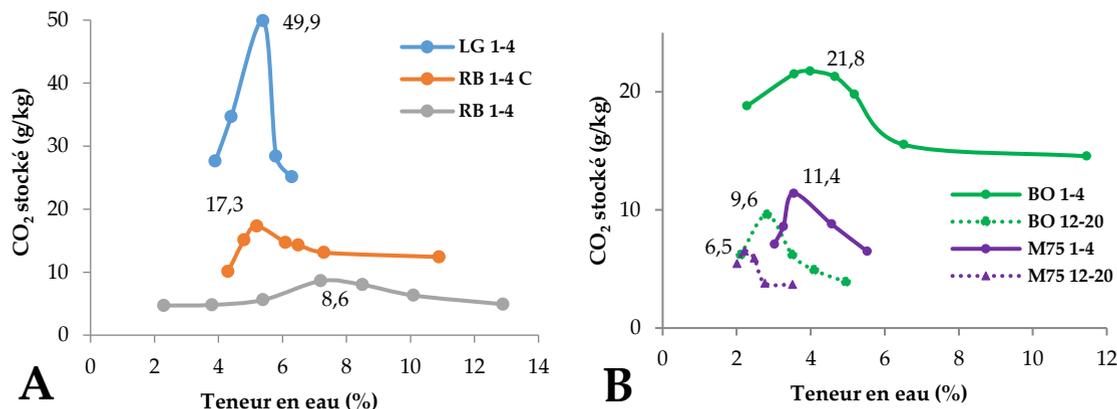


FIGURE 2. Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ selon l'effet de la carbonatation naturelle initiale (Figure 2-A) et de la fraction granulaire (Figure 2-B)

Concernant les différents paramètres étudiés dans le procédé de carbonatation accélérée, la carbonatation naturelle initiale (figure 2-A) joue un rôle sur le stockage de CO₂. En effet, les GR LG 1-4 qui n'ont subi aucune carbonatation naturelle initiale ont le taux de stockage maximal de 49,9 g/kg, tandis que les GR RB 1-4 qui ont subi une carbonatation naturelle initiale pendant 6 ans de stockage ont le taux le plus faible de 8,6 g/kg. La carbonatation influe sur le taux de phases susceptibles de se carbonater comme le montre le tableau 1 et limite ainsi la réaction de carbonatation pour permettre le stockage de CO₂.

La fraction granulaire influe sur le stockage de CO₂ comme montré sur la figure 2-B. En effet, les GR BO 1-4 et les GR M75 1-4 ont des taux de stockage plus grands que leurs fractions 12-20 mm. De la même manière que pour la carbonatation naturelle initiale, c'est le taux de phases carbonatables qui affecte la carbonatation accélérée (tableau 1). De plus, la différence entre les GR BO et les GR M75 s'explique par leur origine. Les GR BO venant d'un béton ordinaire ont une pâte moins dense et une porosité accessible à l'eau plus grande (tableau 1) que les GR M75 qui proviennent d'un béton haute performance, ce qui facilite la diffusion du CO₂.

Tous ces effets sont démontrés également dans la littérature comme affectant la carbonatation accélérée, dans le même sens que les résultats présentés ci-dessus (Fang *et al.*, 2017; Li and Ling, 2020). Ainsi le choix de travailler sur les sables dans le Projet National FastCarb permet de démontrer l'intérêt du point de vue du stockage de CO₂ mais leurs propriétés nécessitent d'être améliorées pour leur réutilisation dans les bétons.

L'absorption d'eau des GR est propre à chaque granulat et est caractéristique de la saturation que peut contenir celui-ci. A partir des valeurs d'optimum de teneur en eau obtenues, il est possible de déterminer le lien entre les deux paramètres. La figure 3 présente la relation entre l'optimum de teneur en eau et le coefficient d'absorption d'eau des GR.

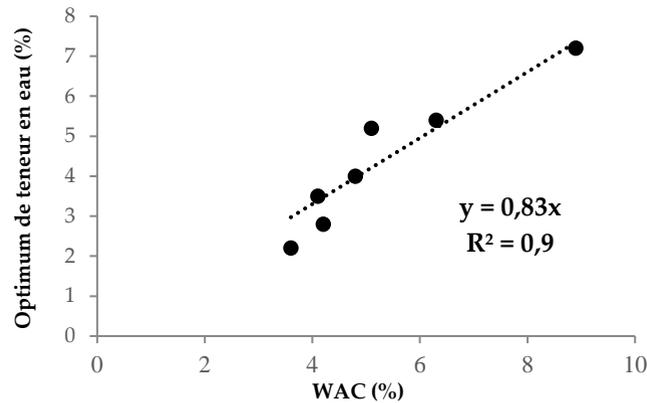


FIGURE 3. Relation entre optimum de teneur en eau et coefficient d'absorption d'eau des GR

La relation entre les deux paramètres peut être approchée par une relation linéaire. En se basant sur son équation, les deux paramètres sont reliés selon l'équation 3 :

$$\frac{WAC \times 71}{100} \leq \text{Optimum teneur en eau} \leq \frac{WAC \times 95}{100} \quad (3)$$

L'intérêt de cette relation linéaire est son utilisation potentielle dans un contexte industriel. En effet, par souci d'efficacité et de temps, l'optimum de teneur en eau ne peut être déterminé pour chaque GR avec des essais de carbonatation accélérée. Cependant, si le coefficient d'absorption d'eau est connu, par cette relation, il est possible de déterminer un optimum de teneur en eau à appliquer aux GR dans un environnement industriel et de corriger par la suite la teneur en eau (en humidifiant les GR ou en les séchant) avant le procédé de carbonatation accélérée pour le stockage du CO₂.

IV. EFFET DE LA CARBONATATION ACCELEREE SUR LES PROPRIETES DES GR

Le second but du Projet National FastCarb est d'étudier l'effet de la carbonatation accélérée sur les propriétés des GR, dans le but d'augmenter leur taux de réutilisation dans les bétons. La figure 4 présente l'effet de la carbonatation naturelle et accélérée, pour montrer l'intérêt de la carbonatation accélérée sur le coefficient d'absorption d'eau (WAC). Avant la carbonatation naturelle initiale, les GR RB 1-4 ont un WAC de 8,9 % (De Larrard, 2018). Après carbonatation naturelle pendant 6 ans de stockage, le WAC baisse de 48 % et après carbonatation accélérée de ces GR et un stockage de 8,6 g/kg, le WAC baisse de 69 % par rapport à la référence (baisse de 39 % avec la carbonatation accélérée). Par comparaison, les GR RB 1-4 C qui sont carbonatés des GR RB 10-20 et qui sont peu carbonatés naturellement, ont une baisse de WAC de 39 % avec un taux de stockage de 17,3 g/kg. Cette baisse du coefficient d'absorption d'eau est reliée à la formation des carbonates de calcium durant la carbonatation accélérée qui comble la porosité, cette baisse a été montrée dans la littérature (Li and Ling, 2020).

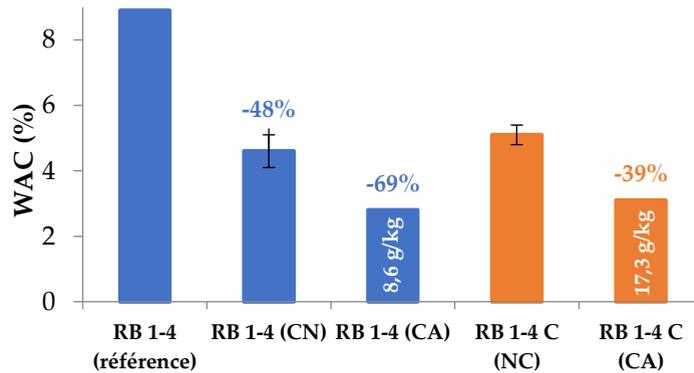


FIGURE 4. Effet de la carbonatation (naturelle et accélérée) sur le coefficient d'absorption d'eau (CN : carbonatation naturelle, NC : non carbonaté, CA : carbonatation accélérée)

Cependant, la comparaison entre l'effet de la carbonatation naturelle et de la carbonatation accélérée n'a pas été étudiée. Il est possible de constater que la carbonatation accélérée a l'effet le plus important, avec une baisse de 69 %. De plus, la carbonatation accélérée a également une baisse de 39 % sur des GR non carbonatés, ce qui équivaut à la baisse due à une carbonatation naturelle initiale pendant 6 ans. En conclusion, les deux carbonatations entraînent une baisse du coefficient d'absorption, mais la carbonatation accélérée a un effet plus important sur cette baisse. L'utilisation de la carbonatation accélérée dans le procédé industriel pour la baisse du WAC est donc utile.

Cette baisse du coefficient d'absorption d'eau correspond à une modification de la porosité : la formation des carbonates de calcium entraîne une baisse de la porosité capillaire et une augmentation de la microporosité (< 30 nm) due à la décalcification des C-S-H. Elle permet une utilisation plus facile des GR recarbonatés.

V. CONCLUSIONS

L'étude paramétrique de la carbonatation accélérée des GR montre que la carbonatation est contrôlée par de nombreux paramètres, qui influent sur le stockage de CO₂ et sur les propriétés des GR. La teneur en eau est le paramètre le plus important, pour obtenir le maximum de stockage de CO₂ quel que soit le paramètre étudié. Une relation linéaire relie l'optimum de teneur en eau et le coefficient d'absorption d'eau des GR. Pour obtenir un maximum de CO₂ stocké, il est nécessaire d'avoir un optimum de teneur en eau environ égal à 80 % de l'absorption d'eau. Cette conclusion est importante pour les applications industrielles.

La carbonatation décroît le coefficient d'absorption par le comblement des pores capillaires par la formation des carbonates de calcium. Le stockage de CO₂ entraîne une baisse jusqu'à 39 % du coefficient d'absorption d'eau et a un effet similaire sur la baisse du WAC que la carbonatation naturelle après plusieurs années de stockage d'exposition au CO₂ atmosphérique.

REFERENCES

- Afnor, 2014. Norme NF EN 206/CN : Béton - Spécification, performance, production et conformité - Complément national à la norme NF EN 206 (2014).
- De Juan, M.S., Gutiérrez, P.A., 2009. Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate. *Constr. Build. Mater.* 23, 872–877.
- De Larrard, F., Colina, H., 2018. Le béton recyclé. Marne-la-Vallée : Ifsttar. Ouvrages scientifiques, OSI4, 792 p.
- Drouet, E., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J.-M., Bourbon, X., 2019. Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature. *Cem. Concr. Res.* 115, 445–459.
- Fang, X., Xuan, D., Poon, C.S., 2017. Empirical modelling of CO₂ uptake by recycled concrete aggregates under accelerated carbonation conditions. *Mater. Struct.* 50, 200-212.
- Li, X., Ling, T.-C., 2020. Instant CO₂ curing for dry-mix pressed cement pastes: Consideration of CO₂ concentrations coupled with further water curing. *J. CO₂ Util.* 38, 348–354.
- Liang, C., Pan, B., Ma, Z., He, Z., Duan, Z., 2020. Utilization of CO₂ curing to enhance the properties of recycled aggregate and prepared concrete : A review. *Cem. Concr. Compos.* 105, 1-14.
- Morandeau, A., Thiéry, M., Dangla, P., 2014. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cem. Concr. Res.* 56, 153–170.
- Omary, S., Ghorbel, E., Wardeh, G., 2016. Relationships between recycled concrete aggregates characteristics and recycled aggregates concretes properties. *Constr. Build. Mater.* 108, 163–174.
- Sereng, M., 2020. Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO₂ : étude de la faisabilité préindustrielle. Thèse : Université Paris-Est.
- Xuan, D., Zhan, B., Poon, C.S., 2016. Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates. *Cem. Concr. Compos.* 65, 67–74.
- Yacoub, A., Djerbi, A., Fen-Chong, T., 2018. Water absorption in recycled sand: New experimental methods to estimate the water saturation degree and kinetic filling during mortar mixing. *Constr. Build. Mater.* 158, 464–471.
- Zhan, B., Poon, C.S., Liu, Q., Kou, S., Shi, C., 2014. Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. *Constr. Build. Mater.* 67, 3–7.
- Zhang, D., Cai, X., Shao, Y., 2016. Carbonation Curing of Precast Fly Ash Concrete. *J. Mater. Civ. Eng.* 28, 1-9.
- Zhao, Z., Remond, S., Damidot, D., Xu, W., 2013. Influence of hardened cement paste content on the water absorption of fine recycled concrete aggregates. *J. Sustain. Cem.-Based Mater.* 2, 186–203.