

Stockage du CO₂ dans les granulats recyclés : développement des procédés de carbonatation accélérée

Assia Djerbi¹, Bogdan Cazacliu², Marie Sereng¹, Glaydson Simões dos Reis², Omikrine Metalssi Othman¹, Jena Jeong³, Johan Colin³, Jean Michel Torrenti¹

¹UMR MCD, Univ Gustave Eiffel-CEREMA, 14-20 Boulevard Newton, Cité Descartes, Champs sur Marne, F-77447 Marne la Vallée Cedex 2, France

²MAST-GPEM, Univ Gustave Eiffel, Route de Bouaye-CS4, 44344 Bouguenais Cedex, Nantes, France

³Ecole Spéciale des Travaux Publics, du bâtiment et de l'industrie, (ESTP Paris), Institut de Recherche en Constructibilité (IRC), 28 avenue du Président Wilson, 94234, Cachan, France

RESUME

L'approche de stockage du CO₂ par les granulats recyclés vise à améliorer l'impact environnemental du béton lié au rejet de CO₂ et à la consommation des ressources naturelles non renouvelable « les granulats ». Plusieurs dispositifs expérimentaux de laboratoire ont été développés pour étudier les paramètres pouvant améliorer un procédé industriel de carbonatation accélérée de granulats de béton recyclé. Des études paramétriques ont été réalisées avec l'objectif de comprendre la manière dont différentes propriétés du matériau et différents paramètres d'expositions des matériaux au gaz peuvent favoriser le stockage de CO₂ dans les granulats. Les dispositifs expérimentaux ont été des plus simples, pour permettre une évaluation aisée des paramètres de procédés courants, et avec différents degrés de complexité, dans l'objectif de pouvoir étudier des paramètres du procédé proche d'un procédé semi-industriel. Une large variété de matériaux a été étudié, l'objectif étant ici d'avoir une idée aussi générale que possible du comportement des granulats de béton recyclé à la carbonatation accélérée.

Mots-clés Granulats recyclés, Stockage de CO₂, Procédés de carbonatation accélérée, Teneur en eau, Agitation granulaire, Gaz typique de la combustion.

I. INTRODUCTION

Le stockage de CO₂ par les granulats recyclés (GR) est étudié dans le cadre du projet national FastCarb. Il se concentre sur la capacité des GR à capter le CO₂ lors de la carbonatation. Les GR subissent une première carbonatation naturelle (avant et après le processus de déconstruction du

béton). La carbonatation naturelle des GR après la déconstruction dépend de l'environnement et de la durée du stockage des GR sur les plateformes de recyclage. Cependant, il manque des données sur le taux de fixation du CO₂ par cette carbonatation naturelle des GR, la cinétique de carbonatation et la disponibilité des matériaux carbonatables dans les GR. Ce projet vise à accélérer ce processus de carbonatation des GR afin d'augmenter le taux de stockage de CO₂ dans ces derniers. Ce qui aura pour conséquence d'améliorer les propriétés des GR et de diminuer l'impact environnemental du béton.

Le traitement par carbonatation accélérée des GR dépend des différents paramètres en lien avec les GR. La nature des GR influe sur la réaction de carbonatation par la teneur en ciment disponible pour permettre la carbonatation. En effet, la teneur et le type de ciment définit la quantité de phases carbonatables (phases capables de se carbonater, telles que la portlandite Ca(OH)₂ ou les silicates de calcium hydraté C-S-H) (Mistri et al., 2020), (Liang et al., 2020). La fraction granulaire est décrite comme un facteur important de la diffusion du CO₂. En effet, la fraction influe sur l'effet de taille vis-à-vis de la carbonatation accélérée. Sur la fraction sable (inférieure à 4 mm), la surface spécifique est plus grande (Liang et al., 2020), (Zhan et al., 2014), (Kaliyavaradhan et al., 2014). Ainsi la surface de contact avec le gaz est plus importante et la diffusion du CO₂ est plus rapide sur la fraction sable que sur des fractions grossières (supérieures à 4 mm). Zhan et al. Montrent à travers leurs résultats que pour la fraction grossière, la capacité de stockage de CO₂ diminue en augmentant la taille des GR, car la fraction fine possède un pourcentage plus élevé de pâte attachée. En effet, pour des GR de fraction 5-10 mm fabriqués en laboratoire, le taux de stockage de CO₂ est de 56 % environ, soit 12 % de plus que pour des GR de fraction 10-14 mm ou 20 % de plus pour des GR de fraction 14-20 mm (Zhan et al., 2014).

Pour atteindre l'objectif de diminution de l'empreinte carbone des bétons au moyen de la carbonatation accélérée, le projet définit une phase exploratoire de stockage de CO₂ dans les GR au laboratoire, dans le but de transposer les techniques et les paramètres en milieu industriel. Pour atteindre cet objectif, des études approfondies ont été réalisées afin de lever les verrous scientifiques suivants :

- Optimisation des paramètres (propriétés du matériau et paramètres d'expositions) pour maximiser la carbonatation des GR issus de déconstruction ; pour cela, plusieurs procédés de carbonatation accélérée des GR au laboratoire ont été développés.
- Estimation du taux du stockage maximal de CO₂ dans les GR (l'apport de la carbonatation accélérée par rapport à la carbonatation naturelle).

II. PROGRAMME EXPERIMENTAL

A. Dispositifs et protocoles de carbonatation accélérée

- **Essai statique**

Le dispositif de carbonatation accélérée en laboratoire le plus simple du projet, nommé ici « statique », a été mis au point dans le cadre de la thèse de Marie Sereng (Sereng, 2020) (Figure 1), à l'Université Gustave Eiffel. Dans ce type de dispositif, les granulats et le gaz environnant ne sont pas en mouvement forcé. Le dispositif est constitué d'une cuve étanche (cuve de dessiccateur), prévue avec une vanne permettant son remplissage par un gaz contrôlé. La pression imposée est celle d'injection du gaz à la bouteille (< 0,5 bar). Les granulats recyclés dont on a imposé et contrôlé la teneur en eau et la masse initiale sèche y sont introduits (Sereng et al., 2021), puis soumis à une atmosphère de CO₂ pur (100%) ou concentrée (15% - en termes de pression partielle)

pendant 24 h, à température du laboratoire, voisine de 20°C. Après essai de carbonatation, les granulats sont séchés à 80°C, jusqu'à stabilisation de la masse. Le protocole expérimental comprend des essais à différents teneurs en eau initiales de granulats. L'essai statique (SB) est amélioré par le suivi continu de la carbonatation en intégrant une balance dans le dessiccateur.



FIGURE 1. Procédé de carbonatation accélérée « statique » utilisant un dessiccateur

Un dispositif « statique » alternatif a été mis en place par l'ESTP en utilisant un incubateur de CO₂ (Figure 2). L'incubateur est un dispositif fermé, relié à une bouteille de gaz, par lequel il est possible de contrôler la composition du gaz dans l'incubateur et sa température. Pour ces essais, les granulats recyclés ont été préconditionnés dans un dessiccateur à 65% d'humidité relative, jusqu'à ce que la masse des granulats se stabilisent (environs 2-3 semaines) à la température ambiante. Ensuite, ils sont introduits dans l'incubateur avec une humidité relative d'environ 63%, à une température de 25 à 28°C et une pression normale.

Dans l'incubateur les granulats ont été soumis à une atmosphère de CO₂ concentré (15%) et azote (N₂) avec ou sans la présence d'un mélange de NO₂ (0,039%) et SO₂ (0,0035%). De par la présence de ce mélange dans le gaz environnant les granulats, l'essai est désigné par la suite comme « multi-composant ».

Le protocole « statique » à l'incubateur est étudié également à l'Université Gustave Eiffel, pour mettre en évidence l'effet de la température sur le stockage de CO₂ dans les granulats recyclés. Ce paramètre est imposé grâce à un incubateur de CO₂ Panasonic MCO-5AC-PE. Comme pour l'essai statique avec le dessiccateur, la pression imposée est celle d'injection du gaz à la bouteille (< 0,5 bar). L'essai est réalisé à pression atmosphérique.

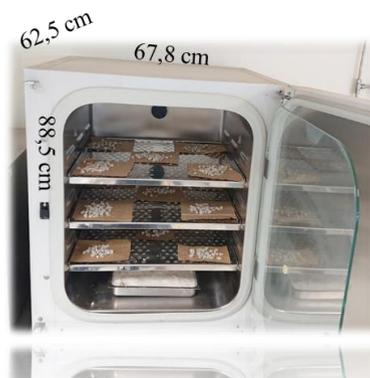


FIGURE 2. Procédé de carbonatation accélérée « statique » utilisant un incubateur de CO₂

- Essai avec « flux de gaz imposé »

Un dispositif de carbonatation accélérée nommé ici à « flux de gaz imposé » a été mis en place à l'Université Gustave Eiffel (Figure 3). Le montage de carbonatation utilise une cellule Cembureau, conçue initialement pour la mesure de la perméabilité au gaz sur des échantillons de bétons, permettant la régulation du débit et de la pression de CO₂ mis au contact des granulats recyclés. Le flux de gaz entre par le bas de la cellule et ressort par le haut. Aussi, le gaz est directement en contact avec les granulats lors de son entrée dans la cellule. Pour ces essais, les granulats ont été préconditionnés à une teneur en eau « optimale » selon les essais « statiques ».

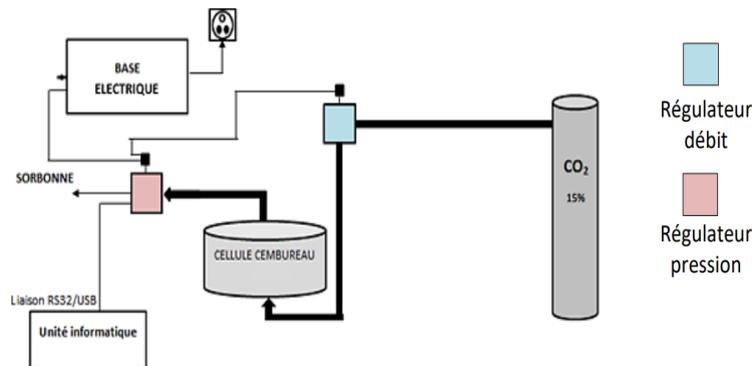


FIGURE 3. Schéma du protocole de carbonatation accélérée à flux de gaz

- Essai avec « agitation granulaire »

Un dispositif de carbonatation accélérée nommé ici à « agitation granulaire » a été mis en place à l'Université Gustave Eiffel (Figure 4) (Dos Reis et al., 2020), (Dos Reis et al., 2021). L'essai a comme objectif de coupler la carbonatation accélérée avec une agitation des grains. Comme le montre la figure 4, le système expérimental (4) est composé d'une bouteille de CO₂ (1), d'une pompe à vide et un injecteur contrôlé de CO₂ d'une capacité maximale de 2 litres de CO₂ par minute (2) et d'une cuve étanche à l'air de 5,0 litres (3). La cuve est un tambour horizontal d'un équipement Micro-Deval classique, de 200 mm de diamètre et de 154 mm de longueur, dont la vitesse angulaire peut varier de 0 à 100 tr/min.

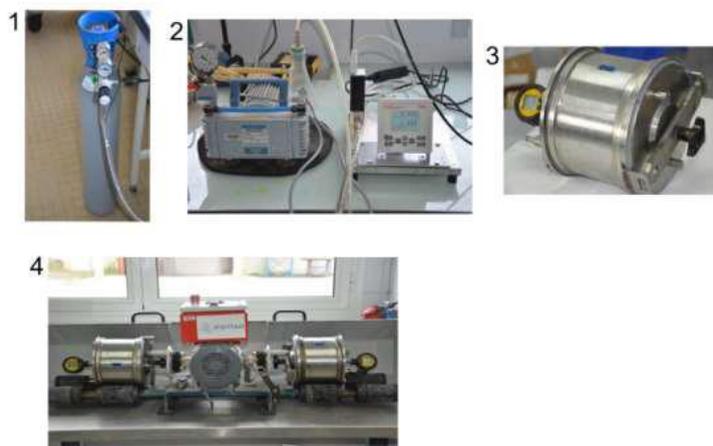


FIGURE 4. Mise en place des expériences de carbonatation en tambour tournant à l'échelle du laboratoire

Différentes masses de granulats ont été placées dans la cuve avec différentes humidités initiales. Les granulats ont été d'abord séchés dans un four à 65 °C puis, ils ont été pulvérisés avec de l'eau jusqu'à atteindre les niveaux d'humidité souhaités.

Une fois le granulat dans la cuve, celle-ci a été rempli de CO₂ pur (100%) jusqu'à la pression atmosphérique. L'influence de la vitesse de rotation et celle du temps de réaction ont été étudiées. Au cours des essais, la pression interne du réacteur diminuait suite à la réaction de carbonatation. La pression dans la cuve a été rétablie manuellement à la pression atmosphérique en injectant des quantités de CO₂ à des intervalles de temps réguliers. À la fin de l'essai, le récipient a été rempli de CO₂ jusqu'à la pression atmosphérique avant ouverture. Toutes les expériences ont été réalisées à la température du laboratoire, autour de 22 °C.

B. Matériaux

L'objectif étant ici d'évaluer divers paramètres, avec des procédés accélérés dont l'architecture est sensiblement différente entre les dispositifs expérimentaux, les essais ont été réalisés sur un large panel de matériaux. Ces matériaux, granulats recyclés, sont obtenus soit par prélèvement dans des plateformes de recyclage, par concassage des bétons de démolition du terrain, soit par concassage en laboratoire de bétons fabriqués en laboratoire, pour des anciens projets. Lorsque les granulats sont issus de bétons de démolition provenant de plateformes de recyclage, les compositions des bétons d'origine sont variables et très souvent inconnues. Les informations disponibles concernant l'origine de ces granulats sont données dans le Tableau 1.

TABLEAU 1. Granulat recyclés issus de bétons de démolition industriels –plateforme de recyclage

Nom	Taille mm	Labo.	Béton d'origine	Origine	Age béton	Age granulats	Pré-traitement	Projet associé
Longrines 1-4	1-4	UGE-MLV	Longrines	Région Parisienne	2 ans	3 mois	non	
RB 1-4 RB 10-20	1-4 10-20	UGE-MLV		Région Parisienne		6 ans		RecyBéton
RB 1-4 C	1-4	UGE-MLV				6 ans	Concassage à partir de 10-20 mm	RecyBéton
RCM 1-4	1-4	UGE-MLV	Ciment de haut-fourneau, 40-80% de laitier	Ecole Centrale Châtenay-Malabry	> 40 ans			Eiffage projet E3S
BPE 1-4 BPE 4-16	1-4 4-16	UGE-MLV	Retour bétons prêt à l'emploi, site de Saint-Laurent	Aggnéo à Saint-Fons				
SR	0-3	UGE-Nantes	Longrines	Région Parisienne	2 ans	1 an		RecyBéton

Pour les granulats recyclés issus de bétons fabriqués en laboratoire, la composition des bétons d'origine de ces granulats recyclés sont mieux connues. Ces informations sont données dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. Granulat recyclés issus de bétons de laboratoire après concassage avec concasseur à mâchoires

Nom	BO	M75	F1	F2	F3	BHP
Taille mm	01/04 10/20	1/4 10/20	4	4	4	10/20 8/10 6/8
Labo	UGE- MLV	UGE- MLV	ESTP	ESTP	ESTP	UGE- Nantes
Age béton [ans]	6	6	0,5 (dans l'eau)	0,5 (dans l'eau)	0,5 (dans l'eau)	2
E/C	0,49	0,32	0,53	0,53	0,53	0,34
Dosage ciment kg/m ³	353	461	350	350	350	613
Type Ciment	CEM I 52.5N	CEM I 52.5N PM ES CP2	CEM I 52.5N - 95% Clinker	CEM II/A- LL 42.5R - 83% Clinker + filler calcaire	CEM III/A 42.5N - 35% Clinker + Blast furnace	CEM I 52.5N
Dosage granulats kg/m ³	1936	1833	1872	1872	1872	
Type granulats	Calcaires	Calcaires	Siliceux	Siliceux	Siliceux	Siliceux
Dmax [mm]	20	20	12	12	12	12

C. Evaluation de la carbonatation

Le taux de captage de CO₂ lors de la carbonatation accélérée a été déterminé en comparant les granulats recyclés avant et après le procédé de carbonatation. L'évaluation a été réalisée, de manière alternative, par 2 méthodes. Premièrement, nous avons choisi de considérer que la masse de CO₂ fixé au cours du procédé est égale à l'augmentation de la masse sèche des échantillons après la carbonatation (séchage à 70°C jusqu'à masse constante). Cette méthode sous-estime le taux de CO₂ capté de 5 à 10%, mais cette erreur est systématique pour un granulat recyclé donné et permet une comparaison aisée des résultats lorsqu'un paramètre du procédé évolue. Cette méthode ne permet pas de découpler la perte de masse lié à la perte d'eau due à la carbonatation de la portlandite et le gain de masse due à la formation de CaCO₃. Secondement, le taux de CO₂ capté a été estimé à partir de mesures d'analyse thermogravimétrique. Le protocole d'évaluation de cette méthode est basé principalement sur la variation de la masse dans les plages de température considérées pour la décarbonatation. Cette méthode, plus précise en principe sur le

taux de CO₂ stocké, introduit néanmoins une erreur de mesure aléatoire, compte tenu de la taille des échantillons analysés à l'ATG.

III. OPTIMISATION DES PARAMETRES (PROPRIETES DU MATERIAU ET PARAMETRES D'EXPOSITIONS) POUR UNE CARBONATATION TOTALE DES GR

A. Effet de la teneur en eau des granulats recyclés

L'effet de la teneur en eau initiale des granulats recyclés sur le stockage de CO₂ a été étudié dans le dispositif statique à dessiccateur. Les courbes sur la Figure 5 présentent des allures similaires qui décrivent l'effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂, quel que soit l'état de carbonatation naturelle initiale. En effet, pour tous les granulats recyclés, les courbes ont un minimum de CO₂ stocké pour des teneurs en eau faibles (selon le type de granulat recyclé), qui indiquent une faible dissolution du CO₂ compte tenu de la faible saturation en eau des granulats recyclés. Les courbes augmentent par la suite jusqu'à un maximum de CO₂ stocké, pour une teneur en eau optimale propre à chaque granulat recyclé. Enfin, le CO₂ stocké décroît pour des valeurs maximales de teneur en eau, cette diminution est générée par la diffusion qui est limitée par la saturation des pores en eau. L'allure caractéristique des courbes en « cloche » indique que le stockage de CO₂ dépend de la teneur en eau des granulats recyclés (Sereng et al., 2021).

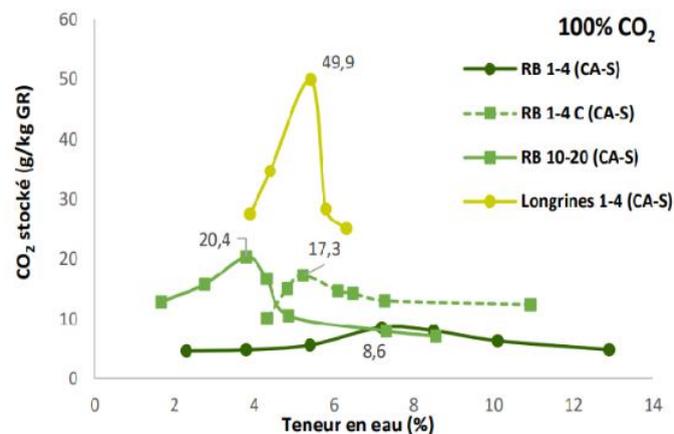


FIGURE 5. Effet de la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés carbonatés (CA) sur le stockage de CO₂ en fonction de la teneur en eau, après 24 heures de carbonatation accélérée en dispositif statique (dessiccateur) ; pression partielle de 100% CO₂ (CA : carbonatés – S : statique)

La carbonatation naturelle par sa consommation des hydrates (portlandite et C-S-H) réduit la réserve disponible en oxyde de calcium disponible pour la carbonatation accélérée. Les granulats recyclés Longrines 1-4 n'ayant subi aucune carbonatation naturelle ont le taux de stockage le plus élevé de 49,9 g/kg, tandis que les granulats recyclés RB 1-4 totalement carbonatés après 6 ans de stockage ont un taux faible de 8,6 g/kg (Figure 5). Par la connaissance de la carbonatation naturelle, par pulvérisation à la phénolphthaleïne, il est possible de prédire de manière qualitative le potentiel de stockage de CO₂ par les granulats recyclés (Figure 6).



FIGURE 6. Mise en évidence de l'état de carbonatation initiale par pulvérisation de phénolphthaleïne

(A : granulats recyclés Longrines 1-4, B : granulats recyclés RB 1-4C, C : granulats recyclés RB 1-4)

Pour les granulats recyclés RB 10-20, qui sont carbonatés uniquement à la surface, leur taux de stockage de CO₂ est de 20,4 g/kg. Alors que les granulats recyclés RB 1-4 C, qui sont partiellement carbonatés naturellement car provenant des RB 10-20 concassés, le taux de fixation est de 17,3 g/kg. L'effet de l'état de carbonatation naturelle initiale sur le stockage du CO₂ a été également démontré par (Xuan et al., 2016), qui ont constaté que pour des GR stockés depuis un certain temps, une carbonatation partielle peut avoir lieu lors de la démolition et de la conservation des GR, comparé à des GR issus de bétons de démolition récemment déconstruits. Cette carbonatation partielle dépend du temps de conservation.

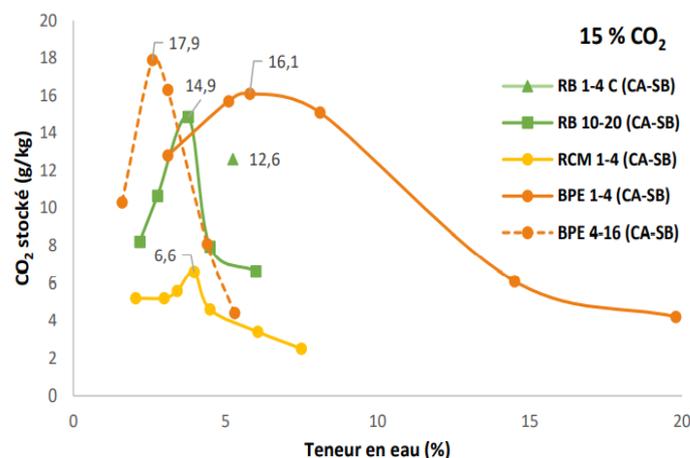


FIGURE 7. Effet de la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés carbonatés (CA) sur le stockage de CO₂ en fonction de la teneur en eau, après 24 heures de carbonatation accélérée en dispositif statique (dessiccateur) ; pression partielle de 15% CO₂

(CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)

Sur la Figure 7, ce sont les granulats recyclés BPE 4-16 non carbonatés qui ont le taux de stockage maximal de 17,9 g/kg. Les granulats recyclés BPE 1-4 partiellement carbonatés naturellement avec un taux de portlandite de 0,8 % ont un taux de stockage de 16,1 g/kg. Par leur carbonatation naturelle de surface, les granulats recyclés RB 10-20 ont un taux de stockage plus faible, de l'ordre de 14,9 g/kg. Les granulats recyclés RB 1-4 C, qui ont un taux de portlandite plus faible dû à la perte de pâte lors du concassage des granulats recyclés RB 10-20 ont un taux de stockage de 12,6 g/kg. Enfin, les granulats RCM 1-4 issus de bétons à base de laitier de haut fourneau (CEM III) ont

un taux de stockage de 6,6 g/kg (au maximum), ce qui est considérablement plus faible que les autres granulats recyclés testés. La teneur plus faible en portlandite – Ca(OH)₂ de ces granulats peut expliquer la faible carbonatation.

La concentration de CO₂ joue un rôle également dans le stockage de de CO₂ des granulats recyclés. Deux concentrations ont été testées de 15 % et de 100 % de CO₂. Il est admis que l'augmentation de la concentration en CO₂ augmente le taux de stockage de CO₂ dans les granulats recyclés, les granulats recyclés RB 10-20 soumis à 15% de CO₂ stockent 14,6 g/kg contre un stockage de CO₂ de 19,0 g/kg pour les granulats recyclés RB 10-20 soumis à 100% de CO₂. Cependant, la différence de stockage de CO₂ entre les deux concentrations n'est pas en proportion de ces concentrations en CO₂: l'augmentation de la concentration de CO₂ de 15 % à 100 % ne produit qu'une augmentation de l'ordre de 50% du stockage de CO₂ dans la durée d'exposition testée.

Pour chaque granulats recyclés, l'effet de la teneur en eau a démontré qu'il s'agit du paramètre qui affecte le plus le stockage de CO₂ et qu'il existe un optimum de teneur en eau pour un maximum de CO₂ stocké. Cet optimum de teneur en eau peut être relié à l'absorption d'eau des granulats. L'optimum représente pour une majorité des granulats recyclés 80 % de leur coefficient d'absorption d'eau (Figure 8). Il est indépendant du type de granulats recyclés, de leur taille, de la concentration en CO₂ ou encore de la température (< 40°C). Cette corrélation est importante dans le cadre d'une carbonatation accélérée à l'échelle industrielle, par la contrainte du choix de la teneur en eau à imposer avant essai.

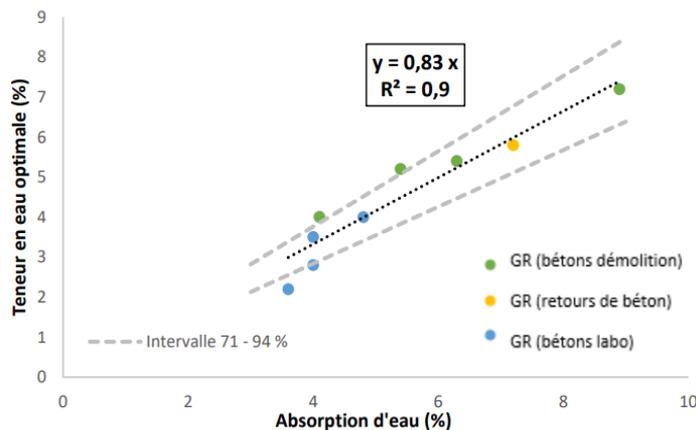


FIGURE 8. Relation entre les teneurs en eau optimales et les absorptions d'eau des granulats recyclés

L'influence de l'agitation des granulats sur l'effet de la teneur en eau de granulats pendant la carbonatation accélérée a été étudiée dans le dispositif à tambour tournant pour les granulats recyclés BHP-10-20 et pour le sable recyclé SR 0-3 (Figure 9). Pour la fraction sable, l'optimum de teneur en eau est cohérent avec les résultats obtenus en dispositif statique. Un optimum autour de 4% d'humidité est observé. Comme attendu, la valeur d'humidité optimale est inférieure à l'absorption d'eau du sable. Cependant, le ratio entre la teneur en eau optimale et l'absorption du sable recyclé est plus réduit que celui indiqué par les essais statiques (Figure 8). On peut supposer que l'eau présente dans le système est homogénéisée par le brassage granulaire et joue de manière plus efficace dans la facilitation de la réaction de carbonatation.

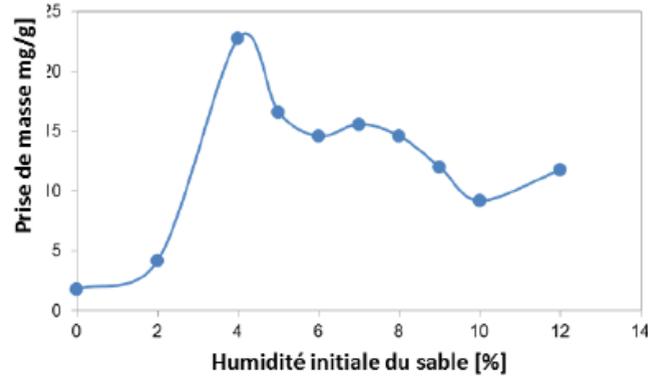


FIGURE 9. Effet de l'humidité sur la séquestration du CO₂ à 100 tr/min et remplissage du tambour avec 500 g de granulats, durée de l'essai 7 heures sur sable (SR)

A contrario, la teneur en eau optimale pour le gravillon recyclé de fraction 10-20 le ratio entre la teneur en eau optimale et l'absorption est très élevé (Figure 10). L'hypothèse ici est qu'une partie de l'eau est extraite des granulats par centrifugation, lors de la rotation du tambour.

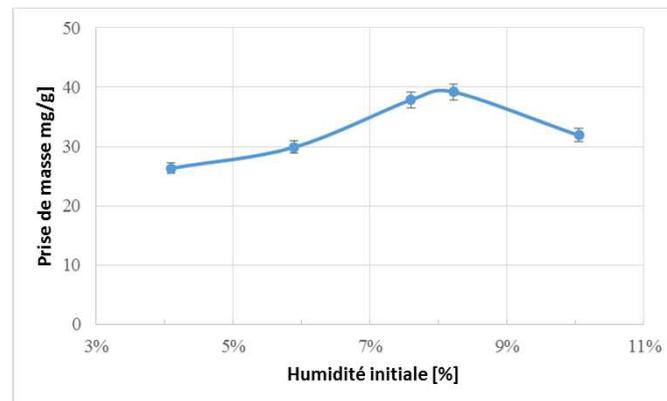


FIGURE 10. Effet de l'humidité sur la séquestration du CO₂ à 100 tr/min et remplissage du tambour avec 500 g de granulats, durée de l'essai 3 jours et taille initiale des granulats (10/20 mm issus du BHP)

En effet, lorsque le tambour a été ouvert après la carbonatation, une quantité importante de gouttelettes d'eau libre a été observée sur les parois internes du tambour. La quantité réelle d'eau dans les granulats de béton est difficile à calculer, mais les résultats présentés ci-dessus suggèrent que la valeur optimale de l'humidité globale se situe entre 7,5 et 8,5%.

B. Effet de la taille des granulats recyclés

La Figure 11 présente l'effet de la taille des granulats recyclés sur le stockage de CO₂. Les résultats montrent que les granulats recyclés de fraction 1-4 mm ont une plus grande capacité de stockage de CO₂ que les granulats recyclés 12-20 mm pour les deux types de granulats recyclés, BO et M75. Les teneurs en éléments carbonatables des granulats recyclés sont différents selon la fraction granulaire. Cela est dû à une différence de teneur en pâte de ciment. Pour les granulats recyclés BO, les granulats recyclés BO 1-4 ont la plus grande capacité de stockage de CO₂ car ils ont une teneur en pâte de ciment plus élevée de 45 % et un taux de portlandite plus élevé de 4 %, par rapport aux granulats recyclés BO 12-20, qui ont une teneur en pâte de ciment égale à 32 % avec

un taux de portlandite de 2,3 %. La fraction sable qui possède plus de pâte et donc plus de réserve en hydrates favorise le stockage de CO₂. À cela s'ajoute leur forte porosité qui influe sur la diffusion du CO₂. Le taux de stockage entre les granulats recyclés BO 1-4 et les granulats recyclés BO 12-20 est doublé par l'effet de la fraction granulaire. Pour les granulats recyclés M75, les deux fractions ont le même taux de portlandite (entre 2,1 et 2,3 %) et des teneurs en pâte de ciment similaires (34 et 35 %). La différence de stockage entre les granulats recyclés M75 1-4 et les granulats recyclés M75 12-20 pourrait être expliquée par l'hypothèse de la carbonatation des C-S-H. Cependant leur caractérisation n'est pas possible par ATG. Bien que l'effet chimique de la teneur en hydrates ne puisse être démontré, l'effet physique de la taille des granulats recyclés M75 1-4 joue un rôle sur la diffusion du CO₂.

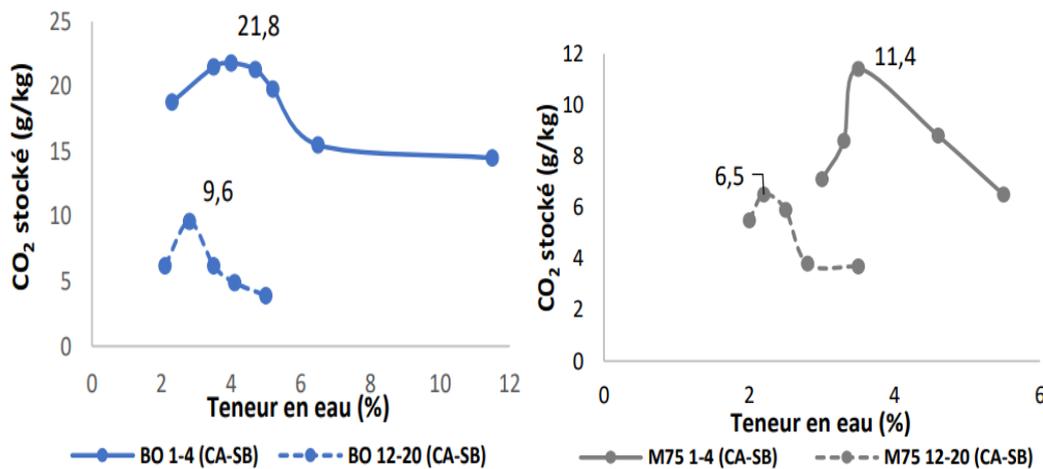


FIGURE 11. Effet de la taille sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO (droite) et M75 (gauche) carbonatés (CA) près 24h de carbonatation avec une pression partielle de CO₂ 15 % (CA : carbonatés – SB)

Des effets similaires, mais moins marqués, ont été observés lors de l'évaluation de l'effet de la taille granulaire de gravillons recyclés (Figure 12). Les essais ont été réalisés en conditions d'agitation granulaire (dispositif de tambour tournant), sur des gravillons de 6-8, 8-10 et 10-20 mm, dans les conditions d'une teneur en eau optimale, à température et pression ambiantes. L'augmentation du stockage de CO₂ monte moins vite que l'inverse de la taille des grains, alors que la teneur en pâte des grains plus petits est légèrement supérieure ce qui devrait favoriser aussi une valeur plus forte du stockage de CO₂ dans la fraction plus fine, que celle constatée. On conclut que la diminution de la taille des grains, produit en même temps une diminution de la cinétique du renouvellement du gaz entourant les grains à l'intérieur de l'empilement granulaire.

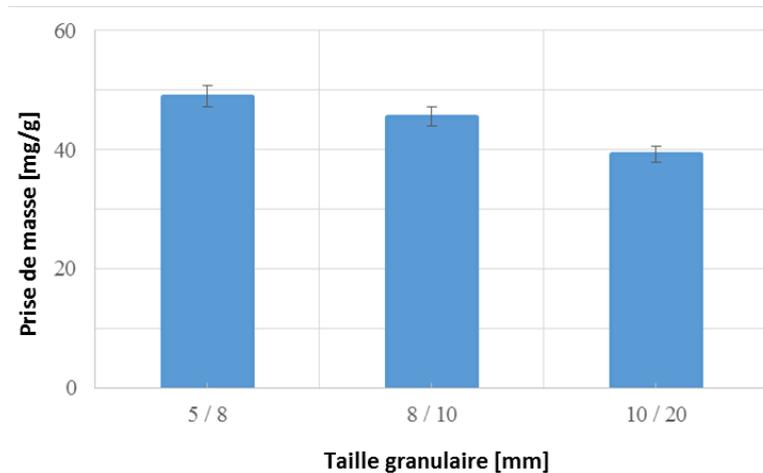


FIGURE 12. Effet de la taille des particules sur la séquestration du CO₂, pour une humidité variant de 7,9 à 8,2%, et 3 jours de rotation en tambour (100 tr/min). Barre d'erreur correspondant à l'incertitude moyenne de la pression partielle de CO₂.

C. Effet de la teneur en hydrates

La teneur en hydrates est un paramètre affectant la carbonatation accélérée. En effet, il s'agit de la réserve de phases pouvant se carbonater disponibles pour réagir avec le CO₂ et le stocker. Ainsi, les granulats recyclés BO 1-4 ayant une teneur en portlandite supérieure à celle des granulats recyclés M75 1-4, ont une capacité de stockage de CO₂ plus importante de 21,8 g/kg, par rapport aux granulats recyclés M75 1-4 avec un stockage de 11,4 g/kg. L'augmentation est supérieure à 90 % (voir Figure 11).

D. Effet de la température

Le protocole statique en incubateur permet de réaliser les essais à des températures autres que celle ambiante. Le protocole statique à l'incubateur permet d'augmenter la diffusion du CO₂ par un procédé de thermo-activation. Globalement, le protocole statique à l'incubateur avec l'effet de la température à 40°C présente la même tendance de taux du stockage de CO₂ que le protocole sous écoulement du gaz avec l'effet du débit (entre 23 % et 26 %), et sans l'augmentation de la température (essais réalisés à 20°C). L'effet de la température est très légèrement plus marqué que celui du débit lors du protocole à flux de gaz dans le cas des granulats recyclés BPE 1-4 (Figure 13 droite). Cette différence est due au rôle de la température (40°C) sur la saturation du matériau. Contrairement au débit et à l'effet du temps qui tend à limiter le stockage de CO₂ par la formation des carbonates de calcium, et par l'augmentation de la saturation lors de la formation de la carbonatation, la température va agir sur la saturation et permettre d'avoir une saturation optimale pour augmenter le taux de stockage de CO₂.

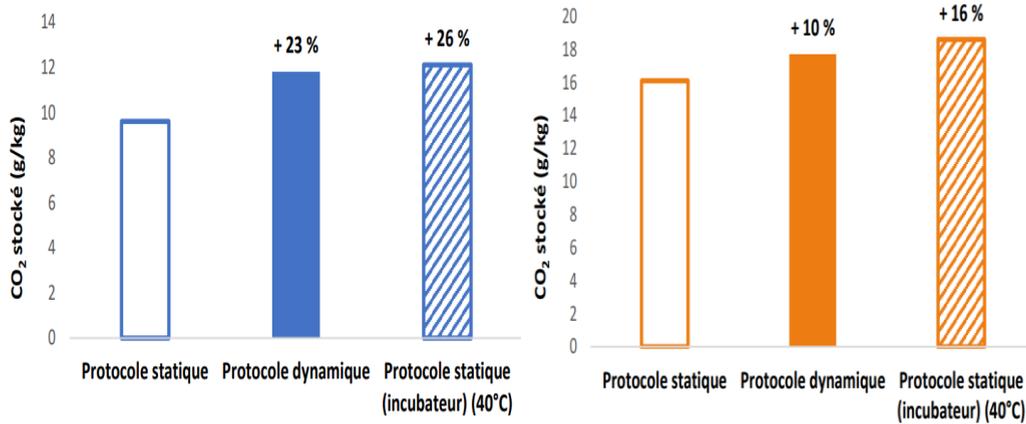


FIGURE 13. Comparaison du taux de CO₂ stocké après 24h de carbonatation des BO 12-20 – gauche, et BPE 1-4 – droite, à une teneur en eau de 2,8%, température ambiante (20°C) sauf pour les essais statiques en incubateur avec une température de 40°C ; débit d’écoulement du gaz dans l’essai à flux de gaz (« dynamique ») de 0,45 nL/min

E. Effet de l’agitation granulaire

L’effet de l’agitation granulaire a été étudié dans le dispositif de tambour tournant. La Figure 14 montre que la vitesse de rotation a influencé la cinétique de carbonatation. Pour les gravillons (droite), la différence dans les quantités de CO₂ séquestré a été importante ; pour une masse initiale de 0,5 kg, avec environ 7,5% d’humidité initiale, le mode statique n’a séquestré que 6 mg/g en 3 jours ; une vitesse de rotation de 20 tr/min séquestré 16 mg/g ; 60 tr/min séquestré 29 mg/g et à 100 tr/min la séquestration a été d’environ 39,5 mg/g, plus de 6,5 fois par rapport au mode statique. La rotation a permis un meilleur mélange continu des particules solides avec le gaz ce qui permet d’atteindre de meilleures performances en termes de séquestration du CO₂.

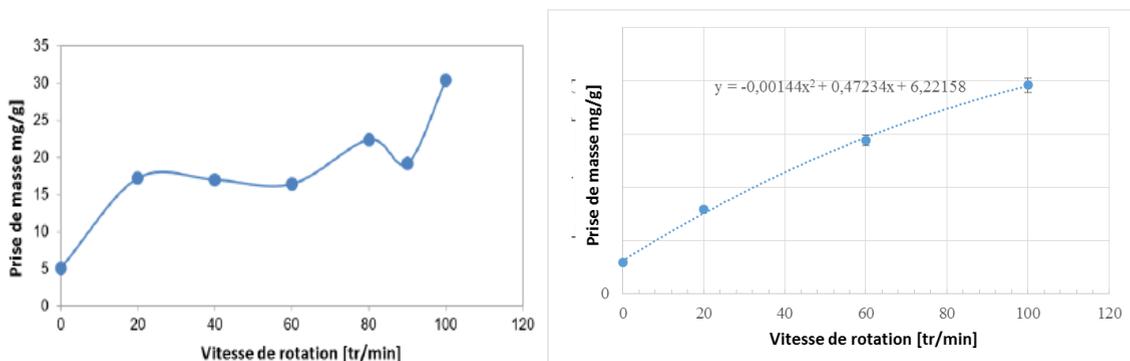


FIGURE 14. Effet de la vitesse de rotation sur la prise de masse pour des échantillons de 500 g à la teneur en eau optimale, (droite durée de l’essai 3 jours et taille initiale des particules BHP 10-20 ; (gauche) durée de l’essai 7 heures sur sable recyclé SR 0-3

Pour les gravillons, la rotation a également entraîné une attrition des granulats, augmentant la surface spécifique exposée à la carbonatation. La tendance des résultats présentés sur la Figure 14 (droite) suggère que pour la géométrie et le taux de remplissage actuels, le taux de carbonatation pourrait encore être considérablement amélioré en augmentant la vitesse de rotation, en évitant bien sur des écoulements solides.

La différence dans l'augmentation de masse (et donc la fixation de CO₂) pour le sable entre l'essai statique et à agitation granulaire a été également importante. En mode statique l'augmentation de masse a été de 5,1 mg/g au bout de 7 heures). Avec l'augmentation de la vitesse de rotation à 20 tr/min, la masse a augmenté à 17,2 mg/g (dans les mêmes autres conditions), soit une augmentation de 240% de la prise de masse ; à 100 tr/min, l'augmentation de masse atteint 30,4 mg/g, une augmentation de l'ordre de 500% de la prise de masse par rapport au mode statique. Néanmoins, pour le sable, c'est l'agitation des particules qui augmente la prise de masse, la vitesse de rotation du tambour, produisant d'autres effets que la simple agitation, ayant elle une importance de deuxième ordre.

F. Effet du taux de remplissage de la cuve agitée

L'effet du taux de remplissage (volume du réacteur / masse d'agréats fins) sur l'augmentation de masse (séquestration de CO₂) est illustré dans la figure 15 pour le sable SR 0-3 testé dans le dispositif avec agitation des granulats. Le taux de remplissage a influencé l'augmentation de masse et donc la séquestration de CO₂. La valeur d'augmentation de masse la plus élevée (22,8 mg/g) a été atteinte avec un taux de remplissage de 10% (ou 500 g d'agréats fins dans le réacteur avec 5 L de volume interne). Pour des taux de remplissage plus grands, la prise de masse ne semble plus évoluer. La prise de masse est tombée à 15,3 mg/g, 49% de moins par rapport à un taux de remplissage de 10% (500 g).

Il est possible que pour des taux de remplissage plus élevés l'agitation de l'ensemble du sable diminue en favorisant des zones d'écoulement rigide et donc en diminuant l'échange de l'atmosphère environnant les grains lors du procédé, qui éventuellement pourrait rester saturé en vapeur d'eau.

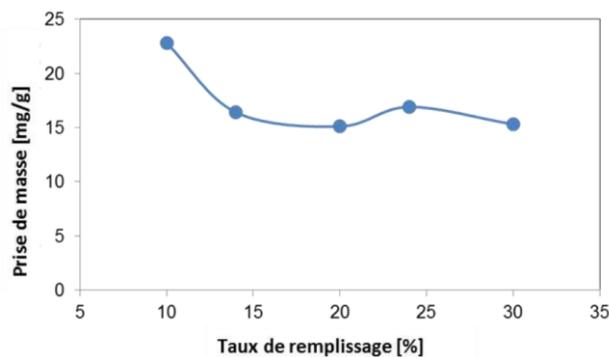


FIGURE 15. Effet du taux de remplissage (masse des granulats (SR) / volume interne du réacteur) lors de la carbonatation en tambour (7 heures, 4,0% d'humidité, pression de 1,014 bar).

G. Effet de la durée de réaction (cinétique de carbonatation)

L'effet de la durée du procédé de carbonatation a été étudié dans le dispositif de tambour tournant. Les cinétiques d'absorption du CO₂ (sur 500 g de gravillon 10/20 mm à humidité optimale) pendant quatre jours en mode statique et à 100 tr/min ont été évaluées et les résultats sont présentés sur la Figure 16 (gauche). La figure confirme que la rotation a considérablement amélioré la cinétique de carbonatation par rapport au mode statique, quelle que soit la durée de l'exposition de granulats au gaz. Le rapport d'amélioration semble presque indépendant de la durée de carbonatation (environ 6) à 1, 2, 3 et 4 jours de carbonatation, ce qui suggère que les

phénomènes de mélange et d'attrition dans le tambour rotatif ont été suffisamment linéaires sur la durée des tests. À partir de la Figure 16 (gauche), il est également possible de déduire que la cinétique n'a pas atteint un équilibre à la fin de la durée évaluée.

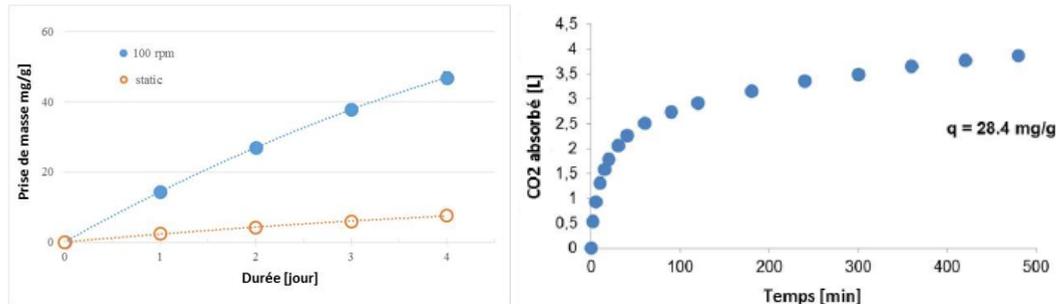


FIGURE 16. Cinétique de séquestration du CO₂ pour 500 g de matériau à humidité optimale, (droite) pour gravillons 10/20 mm, en mode statique et à 100 tr/min ; (gauche) pour sable à 100 tr/min

Il faut souligner ici que la durée du procédé réel peut être significativement plus courte. En effet, lors de l'essai de carbonatation, la pression dans la cellule d'essai diminue parfois notablement, surtout quand la réaction est rapide et la remise de la pression en CO₂ n'a pas pu être faite assez rapidement (par exemple durant la nuit, pour mémoire, la remise en pression a été faite manuellement). Donc, pendant des longues périodes, la réaction a été ralentie significativement par ce problème expérimental.

La cinétique de carbonatation est rapide, et ceci peut être constaté lors de l'essai sur SR 0-3, avec une prise de mesure de la pression rapide et une remise en pression également rapide. La Figure 16 (droite) montre que la réaction se produit rapidement dans les toutes premières minutes, suivie d'une deuxième étape de prise de masse plus lente. Dans les 5 premières minutes, la séquestration du CO₂ a été de l'ordre de 24% par rapport à celle à 8 heures ; à 10 min, la séquestration du CO₂ a été d'environ 34% du même niveau de référence. 53% de la séquestration de CO₂ à 8 heures a été réalisée à 30 min et 64% à 60 minutes.

H. Effet de la présence de composants du gaz typique de la combustion

Afin d'étudier la faisabilité de la carbonatation accélérée des granulats de béton de démolition pour absorber le CO₂ des gaz issus des procédés de combustion, il faut considérer que ces gaz sont chauds, humides, et de composition complexe. Nous avons donc étudié l'aptitude des granulats de bétons recyclés au stockage de CO₂, en étudiant l'effet du gaz multi-composants dans le réacteur à flux de gaz de l'ESTP. Nous avons utilisé un gaz mixte, CO₂, SO₂ et NO₂ dans des concentrations typiques d'un gaz issu d'une combustion (Szekely, et al. 1976).

Les quantités de CO₂ piégées ont été estimées par analyse thermogravimétrique (ATG). Des essais supplémentaires ont été également réalisés par le Groupe Vicat en utilisant une analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse. Ces résultats sont présentés dans le tableau 3.

TABLEAU 3. Quantité massique de CO₂ piégé pendant les essais de carbonatation avec ou sans multi-composants de combustion

Echantillon		F1	F2	F3
Durée (jours de carbonatation)		14	8	8
Quantité de CO ₂ piégé (g/kg ech)	CO ₂	56,1	62,3	34,1
	CO ₂ +SO ₂ +NO ₂	36,7	47,2	26,7

Selon les résultats, nous avons constaté que les fronts de carbonatation en utilisant la phénolphthaléine avec le multi-gaz semblent être similaires à celui en absence des multi-composants de combustion. Le granulat F1 demande plus de 1 semaine pour une carbonatation « quasi » totale quel que soit le type de gaz. Ceci est fortement lié à la quantité de clinker dans le type de ciment. La présence de SO₂ et de NO₂ semble bien impacter l'aptitude de piégeage du CO₂. C'est-à-dire que malgré une très faible teneur en SO₂ et NO₂ (CO₂ 15% + NO₂ (0,039%) + SO₂ (0,0035%) + N₂), celle-ci entraîne un effet de compétitivité entre ces différents gaz. En présence du gaz mixte, la capacité de piégeage de CO₂ de F1, F2 et F3 a baissé. Ceci a été confirmé par l'ATG couplée à la spectroscopie de masse. Selon ces dernières analyses, NO₂ a été adsorbé lors de la précipitation de calcium carbonate dans la Figure 17 où il peut être observé la présence d'oxyde d'azote à partir de 200°C et jusqu'à 800°C sous forme de NO₂ dégradé, NO. Pourtant, il n'a pas été clairement identifié la présence de SO₂, compte tenu de sa concentration encore plus faible que celle de NO₂. Plus précisément, dans la figure 17, la présence du SO₂ peut être identifiée à des températures supérieures à 900°C, à des concentrations faibles, 0,0035%, à comparer avec celle de NO, 0,039%. De plus, à ce niveau de température, on ne peut pas confirmer que la présence de SO est le résultat de la carbonatation. Pour finir, il n'a jamais été observé une précipitation sous forme de cristal comme par exemple le Ca(NO₃)₂ ou Ca(NO₂)₂.

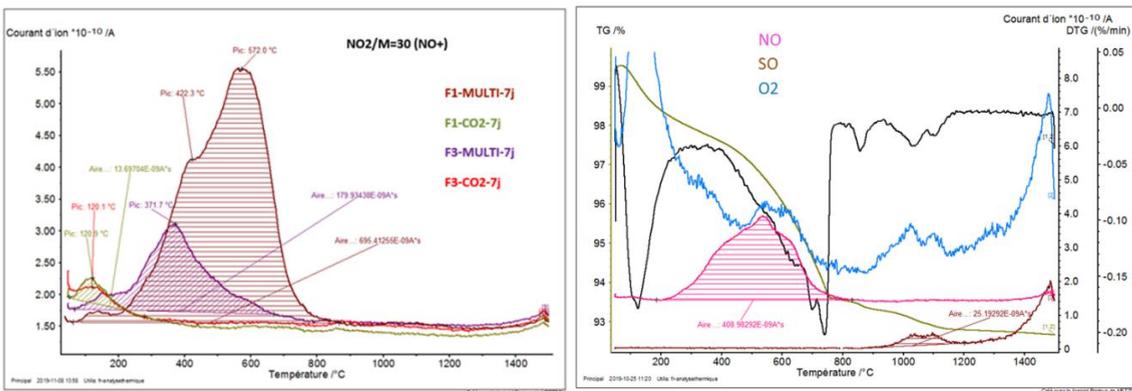


FIGURE 17. Identification de la présence du NO sous forme dégradé de NO₂ pour F3 (gauche) et comparaison avec l'essai de carbonatation de CO₂ pur pour F1 et F3 (droite)

Par ailleurs, selon la littérature (M. Ahmada & S. Gersen, 2014), la compétitivité entre la gaz CO₂ en présence d'autre gaz tel que NO₂ et SO₂ est évaluée et présentée. Par exemple, la concentration du gaz CO₂ de 1000 ppm a diminué jusqu'à 500 ppm en ajoutant 500ppm de NO₂ dans le gaz CO₂. Les auteurs ont observé le même résultat pour le cas de CO₂ + SO₂. Ils précisent également que la

baisse de la solubilité dépend de la température du milieu. Ces résultats ne traitent pas directement le phénomène de carbonatation de CO₂ en présence d'autre gaz, mais, on peut apercevoir la compétitivité non négligeable entre ces différents gaz.

Par ailleurs, selon la littérature, (Ahmad and Gersen, 2014) la solubilité du gaz CO₂ dans l'eau baisse considérablement en présence d'autres gaz tels que le NO₂ et SO₂. La concentration du gaz CO₂ a baissée de 1000 ppm jusqu'à 500 ppm en ajoutant 500 ppm de NO₂. Les auteurs ont observé le même résultat dans le cas de SO₂.

IV. CONCLUSIONS GENERALES ET RECOMMANDATIONS

- La teneur en eau est le facteur prédominant et essentiel pour permettre un stockage maximal de CO₂. Une teneur en eau optimale des granulats recyclés permettant une carbonatation maximale est généralement trouvée autour de 65 à 85% de valeur de l'absorption en eau à 24h des gravillons. Il semble préférable de réaliser la carbonatation à des valeurs assez proches de cet optimum de teneur en eau, afin de ne pas diminuer de manière significative l'efficacité du procédé. Il faut remarquer aussi que les conditions d'agitation granulaire semblent élargir la zone de teneur en eau qui procure une efficacité du procédé de carbonatation proche de celle optimale.
- L'état de carbonatation naturelle initiale affecte le potentiel de stockage du CO₂, pour des granulats recyclés stockés depuis un certain temps, une carbonatation partielle peut avoir lieu lors de la démolition et du stockage des granulats recyclés, comparé à des granulats recyclés issus de bétons de démolition récemment déconstruits. A titre d'exemple, une réduction du taux de stockage de CO₂ de 50% est observée lorsque des granulats recyclés de fraction 1-4 mm sont exposés à la carbonatation naturelle pendant 6 ans. Un stockage de moins de 3 mois sur plateforme de concassage ne devrait cependant pas avoir d'impact sur l'efficacité de la carbonatation accélérée. A noter qu'il est possible d'estimer qualitativement le potentiel de stockage de CO₂ des granulats recyclés par pulvérisation à la phénolphtaléine après concassage.
- Le type de ciment du béton d'origine a aussi une influence sur le potentiel de stockage de CO₂. Les granulats contenant du CEM III ont un stockage pouvant aller jusqu'à 3 fois inférieur à ceux contenant du CEM I.
- La taille de grains influe notablement le taux de stockage du CO₂. La taille des petites fractions favorise le contact entre le gaz et les phases pouvant carbonater des granulats. Le taux de stockage peut doubler entre la fraction 1-4 mm et 12-20 mm. Néanmoins, le taux de stockage semble croître moins vite que la surface spécifique des granulats lors de leur diminution en taille.
- L'effet bénéfique de la température sur la cinétique de la carbonatation a été retrouvé, et semble plus favorable, même à un niveau de température encore bas (40 °C), que celui d'un écoulement forcé du gaz dans le lit de granulats. L'effet d'un écoulement forcé du gaz dans le lit de granulats reste néanmoins un outil intéressant pour améliorer la cinétique de carbonatation. Des améliorations de 10 à 20% sont observées, d'autant plus fortes que la carbonatation initiale des granulats est avancée.

- Une pression partielle de 15% de CO₂ dans le gaz s'avère un bon compromis pour l'utilisation dans un procédé de carbonatation accélérée. La cinétique de carbonatation est accélérée lorsque le gaz est du CO₂ pur par rapport à la pression partielle de 15%, mais dans des proportions qui restent limités (augmentation de jusqu'à 20 ou 25 % du taux de stockage à 24 heures).
- Avec une concentration en CO₂ et une température élevées, un gaz en sortie de combustion favorise la carbonatation accélérée des granulats recyclés. Il faut tenir compte néanmoins que la présence d'autres produits de la combustion dans le gaz (SO₂, NO₂) peut perturber significativement la cinétique de minéralisation du CO₂.
- Le procédé avec agitation granulaire a fortement augmenté (jusqu'à 6 fois aussi bien pour des fractions sable et gravillon) la cinétique de carbonatation par rapport à des carbonatations statiques de même durée. Bien sûr, la cinétique de carbonatation la plus élevée a été observée pour la vitesse de tambour plus élevée. Mais les résultats laissent penser que même une agitation très faible peut augmenter la cinétique de carbonatation de l'ordre de 50% pour le gravillon et plus de 100% pour le sable.

REMERCIEMENTS

La recherche présentée est réalisée dans le cadre du Projet National FastCarb soutenu par le Ministère de la Transition écologique et solidaire.

REFERENCES

Mistri, A., Bhattacharyya, S. K., Dharmi, N., Mukherjee, A., Barai, S. V. (2020). A review on different treatment methods for enhancing the properties of recycled aggregates for sustainable construction materials. *Construction and Building Materials*, 233, 1-12, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117894>.

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. *Cement and Concrete Composites*, 105, 1-14, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103446>

Zhan, B., Poon, C. S., Liu, Q., Kou, S. C., Shi, C. Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. *Construction and Building Materials*, 67, 3-7, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.008>

Kaliyavaradhan S. K., Ling, T. C. Potential of CO₂ sequestration through construction and demolition (C&D) waste - An overview. *Journal of CO₂ Utilization*, 20, 234-242, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.05.014>

Sereng, M. (2020). Amélioration des propriétés des granulats recyclés par carbonatation accélérée : étude de la faisabilité préindustrielle. PhD, Université Paris Est.

Sereng, M., Djerbi, A., Omikrine Metalssi, O., Dangla, M., Torrenti, J-M. (2021). Improvement of Recycled Aggregates Properties by Means of CO₂ Uptake. *Applied Sciences*. 11, 6571. <https://doi.org/10.3390/app11146571>.

Dos Reis, G.S., Cazacliu, G.B., Artoni, R., Torrenti J-M. (2020). Effect of the accelerated carbonation treatment on the recycled sand physicochemical characteristics through the rolling carbonation process, *Journal of CO₂ Utilization*, 39, 101181. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101181>.

Dos Reis, G.S., Cazacliu, G.B., Artoni, R., Torrenti J-M., Hoffman, C.S., Lima E.C. (2021). Coupling of attrition and accelerated carbonation for CO₂ sequestration in recycled concrete aggregates. *Cleaner Engineering and Technology*, 3, 100106. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100106>.

Xuan, D., Zhan, B., Poon, C. S. (2016). Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates », *Cement and Concrete Composites*, 65, 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.018>.

Ahmad, M., Gersen, S. (2014). Water Solubility in CO₂ Mixtures: Experimental and Modelling Investigation. *Energy Procedia*, 63, 2402-2411. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.263>.

Szekely, J., Evans, J.W., Sohn, H.Y. Gas-solid reactions, Academic Press, New York, (1976).