

DEVELOPPEMENT DES PROCEDES DE CARBONATATION ACCELEREE DES GRANULATS RECYCLES

Assia Djerbi¹, Marie Sereng¹, Omikrine Metalssi Othman¹, Bogdan Cazacliu², Glaydson Simões dos Reis²,

Jena Jeong³, Johan Colin³, Jean Michel Torrenti¹

¹MAST-FM2D, Univ Gustave Eiffel, IFSTTAR, 14-20 Boulevard Newton, Cité Descartes, Champs sur Marne, F-77447 Marne la Vallée Cedex 2, France

²MAST-GPEM, Univ Gustave Eiffel, IFSTTAR, 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

1. INTRODUCTION

Le stockage de CO₂ par les GR est étudié dans le cadre du projet FastCarb [1] comme le titre l'indique (« Stockage de CO₂ par carbonatation des GR »). 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 dans 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.

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. L'approche expérimentale en laboratoire est traitée dans le cadre du groupe de travail GT1.1 en collaboration avec les partenaires académiques et industriels. Elle apportera les données expérimentales nécessaires à l'analyse des phénomènes mis en jeu lors de la carbonatation accélérée. Pour cela, des études approfondies sont nécessaires pour lever les verrous scientifiques suivants :

- Optimisation des paramètres (propriétés du matériau et paramètres d'expositions) pour une carbonatation totale des GR issus de déconstruction, pour cela, il est essentiel de développer des procédés de carbonatation accélérée des GR au laboratoire.
- Estimation de taux de stockage maximale de CO₂ dans les GR (l'apport de la carbonatation accélérée par rapport à la carbonatation naturelle).
- Etude de l'effet des produits formés sur les propriétés des GR.

Plusieurs procédés ont été développés dans différents laboratoires dans le cadre du GT1.1 « Approche expérimentale en laboratoire » :

- ✓ Carbonatation accélérée des GR en essai statique développée dans le cadre de la thèse de Marie Sereng [2].
- ✓ Carbonatation accélérée des GR en tambour tournant [3], [4]
- ✓ Carbonatation accélérée des GR en présence du gaz multi-constituant, CO₂, SO₂ et NO₂.

2. ESSAI STATIQUE DE CARBONATATION ACCELEREE DES GR

La carbonatation accélérée des GR dépend principalement de l'état de saturation des GR. En effet, il est démontré dans la bibliographie que lorsque la teneur en eau est trop faible, la quantité d'eau présente dans les pores ne permet pas une dissolution suffisante du CO₂. Cependant, à trop forte teneur en eau l'eau présente dans les pores ralentit la diffusion du CO₂, car la diffusion du gaz est plus rapide dans l'air que dans l'eau. Ce paramètre de teneur en eau est donc déterminant pour favoriser la carbonatation accélérée et donc le stockage du CO₂. De plus, ce paramètre est facile à mesurer sur une installation industrielle et peut être corrigé s'il est trop bas assez facilement. Le procédé statique de carbonatation accélérée des GR développé au laboratoire est représenté dans la figure 1.



Figure 1. Procédé de carbonatation accélérée des GR (statique)

Dans cette étude, nous supposons que seule la carbonatation de la portlandite produit de l'eau. Cette hypothèse est proposée suite à l'étude de Morandea et al. [5]. Ainsi cette masse d'eau générée est déterminée par analyse thermogravimétrique de la décomposition de la portlandite (entre 400 et 600°C) avant carbonatation. L'équation de la réaction de carbonatation de la portlandite montre qu'une mole de portlandite produit une mole d'eau, par la suite, la masse d'eau générée M_{eg} par la réaction de carbonatation de la portlandite est ajoutée au taux de CO₂ stocké. Ainsi le taux de CO₂ stocké peut être calculé à partir de l'équation (1) :

$$CO_2 \text{ stocké} = \frac{(m_{\text{sèche après carbo}} - m_{\text{sèche avant carbo}}) + M_{eg}}{m_{\text{sèche avant carbo}}} \quad (1)$$

Sachant que M_{eg} peut être exprimée par l'équation 2

$$M_{eg} = m_{Ca(OH)_2-ATG} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{Ca(OH)_2}} \quad (2)$$

Où $m_{Ca(OH)_2-ATG}$ correspond à la teneur en portlandite déterminée par ATG et M_{H_2O} et $M_{Ca(OH)_2}$ les masses molaires respectives de l'eau et de la portlandite.

Les GR de différentes sources ont été étudiées :

- GR issus de bétons de démolition, provenant de plateformes de recyclage, les compositions des bétons parents de ces GR sont variables et sont très souvent inconnues. On distingue parmi les types de GR issus de bétons de démolition :
 - GR Longrines 1-4 sont des GR issus des longrines de fraction 1-4 mm et proviennent d'une plateforme de recyclage de la Région Parisienne. Du point de vue de la carbonatation, ils ont subi peu de carbonatation naturelle, car ils sont âgés seulement de 2 ans.
 - Des GR étudiés dans le cadre du projet RecyBéton qui proviennent également d'une plateforme de recyclage de fractions 1-4 mm et 10-20mm : GR RB 1-4, GR RB 10-20. Ces GR ont été stockés pendant 6 ans après concassage. Afin d'étudier l'effet de la carbonatation naturelle initiale sur le stockage du CO₂, la fraction granulaire 10-20 mm a été concassée en 1-4 mm (nommée par la suite GR RB 1-4 C).
 - GR CMB sont des GR issus de la déconstruction de l'Ecole Centrale de Châtenay-Malabry (92) et fournis par Eiffage dans le cadre du projet E3S ont été utilisés dans le programme expérimental. Seule la fraction 1-4 mm a été utilisée et sera nommée GR RCM 1-4. Les GR RCM sont décrits comme GR à base de ciment de haut-fourneau. Ces ciments contiennent un certain pourcentage de laitier de haut-fourneau, qui est substitué au clinker. Dans le cas des GR RCM, ils sont désignés comme des granulats recyclés à base de ciment CHF, c'est-à-dire qu'ils contiennent entre 40 et 80% de laitier.

2. GR issus de retours de bétons prêt à l'emploi (BPE) sont fournis par le site de Saint-Laurent de la société Aggnéo à Saint-Fons (69). Ces GR BPE proviennent de retour de bétons prêt à l'emploi, deux fractions ont été étudiées : 1-4 mm et 4-16 mm.

Les courbes présentent sur les deux figures (2 et 3) 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 GR, les courbes ont un minimum de CO₂ stocké pour des teneurs en eau faibles (selon le type de GR), qui indiquent une faible dissolution du CO₂ compte tenu de la faible saturation des GR. Les courbes augmentent par la suite jusqu'à un maximum de CO₂ stocké, pour une teneur en eau optimale propre à chaque GR. Enfin, le CO₂ stocké décroît pour des valeurs maximales de teneur en eau, dû à la diffusion 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 GR.

La carbonatation naturelle par sa consommation des hydrates (portlandite et C-S-H) réduit la réserve disponible pour la carbonatation accélérée. Les GR Longrines 1-4 n'ayant subi aucune carbonatation naturelle ont le taux de stockage maximal de 49,9 g/kg, tandis que les GR RB 1-4 totalement carbonatés après 6 ans de stockage ont un taux faible de 8,6 g/kg (Figure 2). Par la connaissance de la carbonatation naturelle, par pulvérisation à la phénolphtaléine ou par détermination de la quantité d'hydrates par ATG, il est possible de prédire le potentiel qualitatif de stockage de CO₂ par les GR [2].

Pour les GR 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 GR RB 1-4 C, qui sont partiellement carbonatés naturellement de par leur origine des RB 10-20 concassés, le taux de fixation est de 17,3 g/kg.

Sur la Figure 3, ce sont les GR BPE 4-16 non carbonatés qui ont le taux de stockage maximal de 17,9 g/kg. Les GR 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 GR RB 10-20 ont un taux de stockage plus faible, de l'ordre de 14,9 g/kg. Par la suite, les GR RB 1-4 C, qui ont un taux de portlandite plus faible dû à la perte de pâte lors du concassage des GR RB 10-20 ont un taux de stockage de 12,6 g/kg. En effet, les bétons à base de laitier de haut fourneau sont réputés plus sensibles à la carbonatation parce qu'ils ont une teneur plus faible en portlandite (Ca(OH)₂), les GR RCM 1-4 issus de bétons CEM III ont un taux de stockage minimal de 6,6 g/kg. Les GR RCM 1-4.

L'effet de l'état de carbonatation naturelle initiale sur le stockage du CO₂ a été également démontré par Xuan et al., qui ont constaté que pour des GR stockés depuis un certain temps, une carbonatation partielle peut avoir lieu lors de la démolition et du stockage des GR, comparé à des GR issus de bétons de démolition récemment déconstruits [6]. Cette carbonatation partielle dépend du temps de stockage.

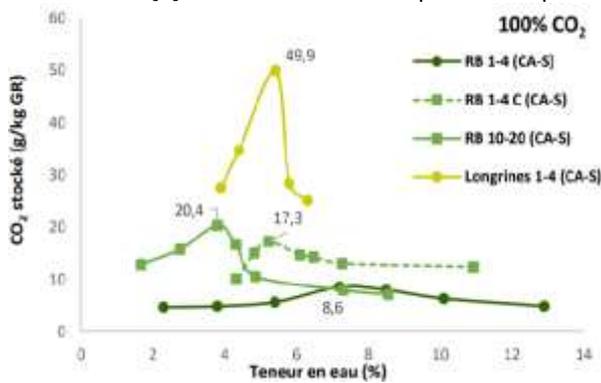


Figure 2 : Effet de la carbonatation naturelle initiale des GR carbonatés (CA) sur le stockage de CO₂ en fonction de la teneur en eau – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 100 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – S : statique)

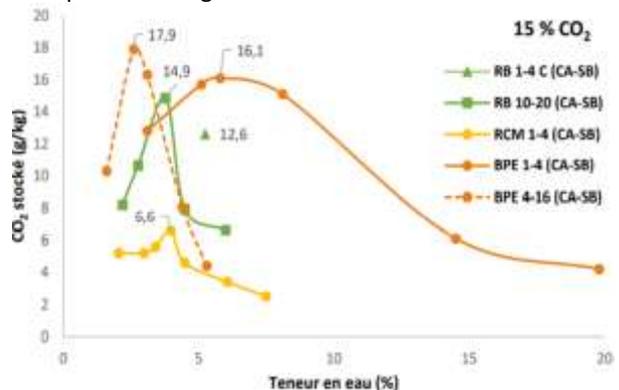


Figure 3 : Effet de la carbonatation naturelle initiale des GR sur le stockage de CO₂ carbonatés (CA) en fonction de la teneur en eau - Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15% CO₂, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)

Pour chaque GR, 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 est relié directement à l'absorption d'eau des granulats, par l'effet de la saturation de la porosité accessible pour la diffusion du gaz. L'optimum représente pour une majorité des GR 80 % de leur coefficient d'absorption d'eau (Figure 4). Il est indépendant du type de GR, 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.

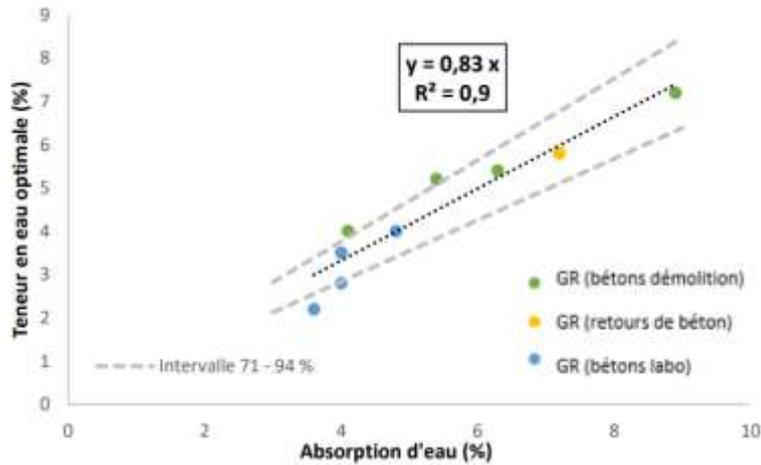


Figure 4 : Relation entre les teneurs en eau optimales et les absorptions d'eau des GR

3. CARBONATATION ACCELEREE DES GR EN TAMBOUR TOURNANT

L'essai a comme objectif de coupler la carbonatation accélérée avec une agitation des grains. Il est espéré que les granulats recyclés soient nettoyés de leurs parties les plus fragiles. En combinant avec le renforcement mécanique des grains suite à la carbonatation, des particules avec une très bonne tenue mécanique sont attendues comme résultat de ce procédé.

Comme le montre la figure 5, le système expérimental (4) est composé d'une bouteille de CO₂ (1) ; une pompe à vide et un injecteur contrôlé de CO₂ d'une capacité maximale de 2 litres de CO₂ par minute (2) ; le système contient également des cuves à tambour horizontales de 5,0 litres de volume (3), totalement hermétiques. Pour améliorer l'étanchéité à l'air, les couvercles métalliques ont été correctement scellés en utilisant de la graisse. Le récipient a été un tambour d'équipement Micro-Deval classique, de 200 mm de diamètre et de 154 mm de longueur. La vitesse angulaire a pu être augmentée de 0 à 100 tr/min.

Différentes masses de granulats ont été placées dans le récipient étanche à l'air avec différentes humidités initiales. Avant le début des tests de carbonatation par rotation en tambour, des tests de fuite ont été effectués en appliquant un vide d'environ 0,1 bar et en surveillant la pression pendant 1 heure. Le récipient a ensuite été rempli de CO₂ jusqu'à la pression atmosphérique, 1,014 bar. Certaines expériences ont également été réalisées en utilisant la pression interne de 1,4 bar.

L'influence de la rotation de vitesse dans le procédé de carbonatation a été étudiée ainsi que différents temps de réaction. Au cours des essais, au fur et à mesure de la carbonatation, la pression interne du réacteur diminuait. La pression dans le récipient a été rétablie manuellement à la pression atmosphérique en insérant 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. Les granulats ont été stockés dans des sacs en plastique pour une analyse plus approfondie. Toutes les expériences ont été réalisées à la température du laboratoire, autour de 22 ° C.

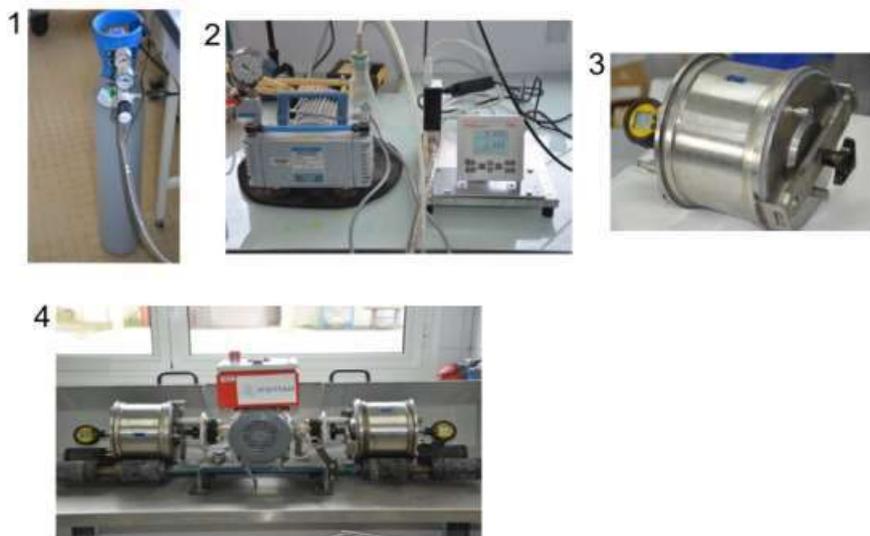


Figure 5 : Mise en place des expériences de carbonatation en tambour tournant à l'échelle du laboratoire

L'augmentation de masse par carbonatation, c'est-à-dire la différence entre la masse sèche des granulats de béton avant et après, a été mesurée afin d'évaluer le niveau de carbonatation après le test accéléré. La condition sèche a été obtenue dans une étuve à 65 °C. Nous avons choisi ici de considérer que la masse d'absorption de CO₂ au cours du procédé a été égale à l'augmentation de la masse sèche des échantillons avant et après la carbonatation. Bien entendu, cette hypothèse implique que la quantité de CO₂ capté est sous-estimée.

Deux types de matériaux ont été analysés dans ce travail : un granulat recyclé issue de béton recyclé et un sable recyclé issu d'une plateforme de recyclage.

Le granulat de béton recyclé a été obtenu en concassant des échantillons cubiques de béton de 2 ans d'âge. Le béton parent est un béton à haute résistance et autoplaçant. Les échantillons cubiques ont été broyés à l'aide d'un concasseur à mâchoires ; ensuite les granulats ont été séparés à différentes tailles, 5/8 mm, 8/10 mm et 10/20 mm.

Le sable recyclé a été obtenu en broyant la partie inerte des déchets de construction et de démolition (âgé d'environ un 1 an). L'échantillon de sable présentait des tailles de particules allant jusqu'à 3 mm et a été utilisé sans autre sélection.

Les granulats ont été chauffés dans un four à 65 °C pour éliminer leur humidité puis gardés en sac plastiques fermés hermétiquement. Avant la réalisation des essais, les échantillons de sable sec ont été pulvérisés avec différentes quantités d'eau jusqu'à atteindre les niveaux d'humidité souhaités.

L'absorption de CO₂ a été évaluée pour tous les échantillons traités. Une caractérisation physico-chimique complémentaire des échantillons carbonatés et non carbonatés a été réalisée sur certains échantillons, dans le but de comprendre le mécanisme de carbonatation dans le procédé accéléré proposé. Nous présentons ici une partie de résultats expérimentaux.

Pour identifier l'optimum d'humidité dans le procédé proposé, des tests de séquestration du CO₂ ont été effectués à différentes humidités initiales des granulats de béton, comme le montre la figure 6 (droite) pour les gravillons 10/20 mm.

L'hypothèse ici est qu'une partie de l'eau est extraite des granulats par centrifugation, lors de la rotation du tambour. 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%.

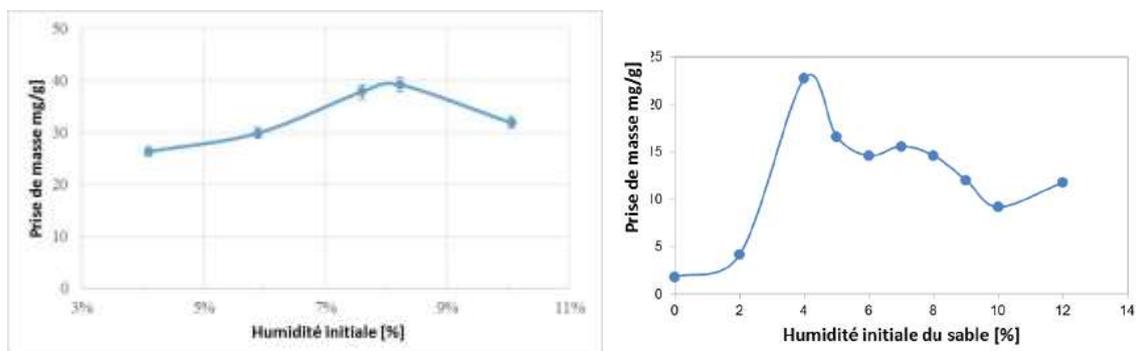


Figure 6 : Effet de l'humidité sur la séquestration du CO₂ à 100 tr/min et remplissage du tambour avec 500 g de granulats, (droite) durée de l'essai 3 jours et taille initiale des particules 10/20 mm ; (gauche) durée de l'essai 7 heures sur sable

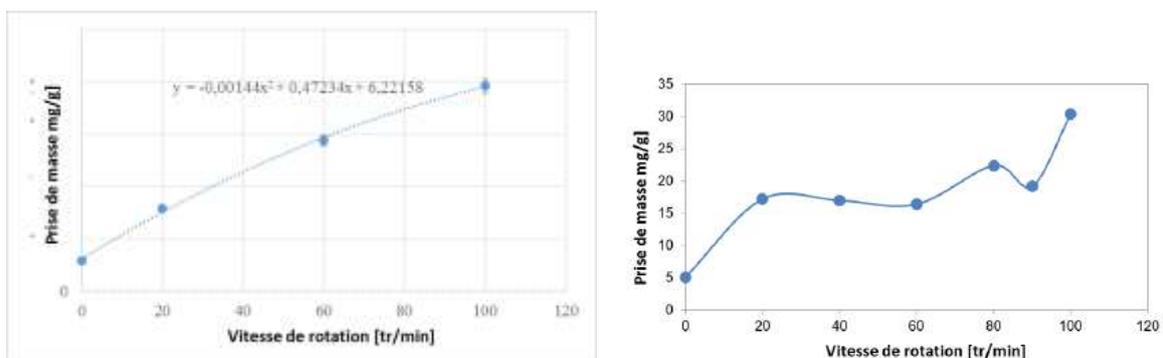


Figure 7 : Effet de la vitesse de rotation sur la prise de masse pour des échantillons de 500 g à la teneur en eau optimale, (droite) durée de l'essai 3 jours et taille initiale des particules 10/20 mm ; (gauche) durée de l'essai 7 heures sur sable

Pour le sable recyclé. Les résultats sont résumés sur la figure 6 (gauche). 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.

La figure 7 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.

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 7 (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 pour le sable entre l'essai statique et dynamique 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, l'augmentation de masse a augmenté à 17,2 mg/g (dans les mêmes autres conditions), une augmentation de 237% de la prise de masse ; à 100 tr/min, l'augmentation de masse atteint 30,4 mg/g, une augmentation de l'ordre de 496% de la prise de masse par rapport au mode statique. Néanmoins, pour le sable, c'est le mouvement des particules qui augmente la prise de masse, la vitesse de rotation du tambour ayant elle une importance de deuxième ordre.

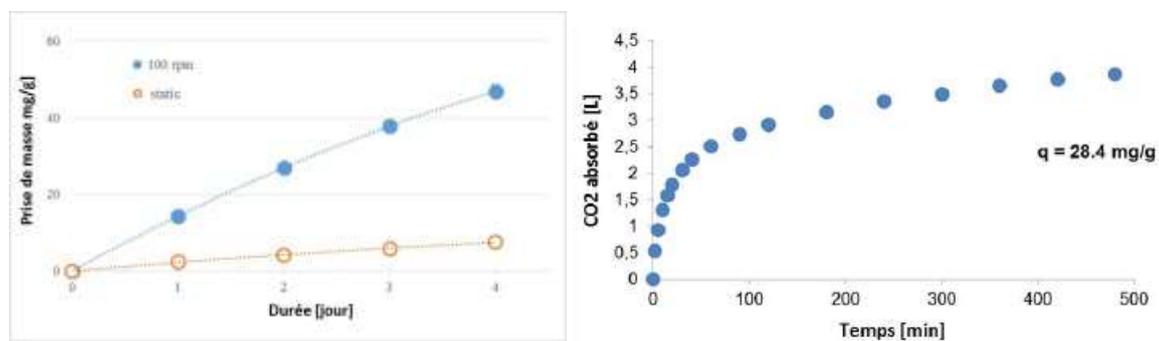


Figure 8 : Cinétique de séquestration du CO₂ pour 500 g de matériau à humidité optimale, (droite) pour gravillons 10/20 mm, en mode statique et à 100 tr/min ; (gauche) pour sable à 100 tr/min

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 8 (droite). La figure confirme que la rotation a considérablement amélioré la cinétique de carbonatation par rapport au mode statique. 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 8 (droite), il est également possible de déduire que la cinétique n'a pas atteint un équilibre à la fin de la durée évaluée.

La cinétique de la carbonatation sur sable a été analysé a des durées plus courtes du procédé. La figure 8 (gauche) 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.

4. CARBONATATION ACCELEREE DES GR EN PRESENCE DU GAZ MULTI-CONSTITUANTS, CO₂, SO₂ et NO₂.

Dans cette étude expérimentale, nous souhaitons étudier l'aptitude des granulats de bétons recyclés (GBR) au stockage du CO₂ à base du gaz multi-constituant CO₂, SO₂ et NO_x afin de mieux considérer la fumée industrielle qui contient non seulement CO₂ mais aussi d'autre gaz. En effet, les gaz issus des cimenteries sont impurs et complexes. Selon l'étude de (Chen et al, 2010), qui montre bien qu'il y a 29 différents gaz tels que CO, Ar, H₂O...etc. Parmi ces 29 gaz, le CO₂ représente 5 à 7% des émissions globales de CO₂ anthropique et les NO₂ et SO₂ sont présents en quantité non négligeable. Par ailleurs, selon la littérature, [7] la solubilité du gaz CO₂ dans l'eau baisse considérablement en présence d'autres gaz tels que le NO₂ et SO₂. Par exemple, 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. Ils précisent également que la baisse de la solubilité dépend de la température du milieu. En conséquence, il serait évident que la présence de NO₂ et/ou de SO₂ pourrait impacter l'avancement de la carbonatation en faisant baisser la dissolution du gaz CO₂ dans l'eau piégée dans les bétons.

D'un autre côté, les déchets de béton recyclé ont démontré un potentiel intéressant pour la carbonatation accélérée par adsorption du CO₂ mais il a été montré également qu'ils peuvent être utilisés pour traiter les gaz et capter les NO_x et SO₂ [9]. L'étude de l'adsorption du NO₂ sur des échantillons de béton a été réalisée par plusieurs auteurs [8] [12][13]. Ces études montrent que le NO₂ réagit avec les produits alcalins hydratés du ciment tel que la portlandite. L'hydroxyde de calcium réagit avec le NO₂ pour former des nitrates de calcium et des nitrites de calcium.

L'étude de [13] réalisée sur le béton frais et recyclé a montré une adsorption totale du NO₂ dans le cas du béton frais et une diminution significative avec l'augmentation de l'âge du béton. Cependant, le taux de capture du NO₂ reste significatif même pour un béton âgé de 12 ans (autour de 60% de NO₂ adsorbé).

Par ailleurs, la désulfuration par absorption dans des coulis à base de particules de ciment issues du béton recyclé ou dans des mélanges CaO+H₂O représente une technique simple et peu coûteuse de capture du SO₂ [10] [11]. Ces matériaux alcalins constituent une source de Ca²⁺ qui va conduire à la formation des CaSO₃ qui va s'oxyder par la suite en CaSO₄. D'autres études montrent la faisabilité de l'adsorption du SO₂ sur des particules solides à base de béton à haute température et à température ambiante pour former des sulfites et sulfates. Ces mécanismes et la capacité d'adsorption des gaz NO₂ et SO₂ sur des bétons/pâtes de ciment ont été également vérifiés à travers nos essais de carbonatation accélérée du gaz multicomposant.

4.1 Expérimentation : carbonatation avec un mélange CO₂/Air et un mélange multicomposant CO₂/SO₂/NO₂/Air

Le principe de l'essai de carbonatation accélérée consiste à introduire du dioxyde de carbone dans une enceinte (voir figure 2) à des paramètres contrôlés (température, taux de CO₂ injecté et multi-composant et humidité relative) dans laquelle sont placés des échantillons de bétons recyclés (GBR) et de béton de référence de différents types de ciment (F1, F2, F3).

L'alimentation en CO₂ est assurée à partir d'une bouteille de mélange CO₂/Air (pour la carbonatation de CO₂ pur : 15%) et également d'une bouteille de mélange CO₂+SO₂+NO₂/Air (pour la carbonatation à base de gaz de multi-composant : CO₂ (15%) + NO₂ (390 ppm) + SO₂ (35ppm) dont le débit est réglé à partir d'un manomètre. L'enceinte est équipée d'un système de ventilation pour assurer le brassage et l'homogénéisation de l'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte de CO₂. Avant de procéder à la carbonatation on règle l'humidité relative dans l'incubateur à l'aide de solution saline de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃). Cette solution permet de maintenir l'humidité relative à environ 63% avant les essais et pendant la carbonatation. L'ensemble du dispositif est placé dans une salle de laboratoire dont la température est maintenue à T= 21±1°C.



Figure 2 : Vue intérieure du dispositif de carbonatation accélérée

4.2 Résultat de carbonatation : quantité de CO₂ absorbée

On peut observer que malgré toutes les précautions pour éviter la carbonatation naturelle, le CO₂ piégé dans les bétons de référence, F1, F2 et F3 avant les essais de carbonatation a une valeur inférieure à 2‰. Ceci dit 2g de CO₂ par 100g d'échantillon. La carbonatation accélérée (15%) a favorisé plutôt la précipitation de la Vatérite que la Calcite. Dans le cas des bétons de référence, les écarts types sont faibles. Dans le cas de GBR, une grande quantité de Calcite a été calculée avant l'essai de carbonatation (~11‰). De plus, il semble dans ce cas que la précipitation de la Calcite a été mieux favorisée. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

	F1	F2	F3	GBR
Qnt. CO ₂ piégé (%m.)_Carbonatation de CO ₂ pure	5,61	6,23	3,41	8,65
Qnt. CO ₂ piégé (%m.)_Carbonatation du gaz multicomposant	3,67	4,72	2,67	11,26

Tableau 1 : Estimation de la quantité de CO₂ piégée pendant la carbonatation

On peut dire que certains résultats observés lors de la carbonatation multicomposant sont similaires à ceux observés dans le cas du CO₂ pur. La carbonatation accélérée avec du gaz multi-composant a plus favorisé la précipitation de l'Aragnite et la Vatérite que la Calcite. Dans le cas des bétons de référence, les écarts d'type sont faibles. Dans le cas des GBRs, une grande quantité du Calcite a été observée avant l'essai de carbonatation (~11‰). De plus, il semble que la précipitation de la Calcite a été bien favorisée en comparaison au cas du CO₂

pur. Mais on pourrait observer les écarts type plus importants que dans le cas du CO₂ pur. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 1.

L'identification des gaz adsorbés pendant la carbonatation avec CO₂ pur et avec un gaz multicomposant a été réalisée également par ATG couplée à la spectroscopie de masse pour F1 et F3. Les résultats récapitulatifs de l'analyse de la quantité des gaz CO₂, NO₂ et SO₂ adsorbés sont présentés dans le tableau suivant.

	F1		F3	
	Multi-composant	CO ₂ pur	Multi-composant	CO ₂ pur
H ₂ O	27,6%	20,2%	19,5%	21,0%
CO ₂	66,0%	79,5%	66,4%	67,6%
NO ₂	6,1%	0,1%	2,7%	0,1%
SO ₂	0,4%	0,2%	0,3%	0,4%

Tableau 2: Résultats récapitulatifs de la quantité des gaz CO₂, NO₂ et SO₂ pour F1 et F3

Selon les résultats de nos analyses, le gaz NO₂ et SO₂ sont bien adsorbés et/ ou précipités sur du CaCO₃ amorphe. Par rapport à la concentration de NO₂ dans le mélange, on détermine une quantité importante de NO₂ piégée lors de la précipitation de carbonates de calcium. Ceci pourrait expliquer une quantité moins importante de CO₂ piégée dans le cas de multi-constituant que dans celui de CO₂ pur. Ce phénomène est similaire dans le cas de F1 et F3. Ces résultats pourraient être expliqués par le fait que la dissolution de CO₂ baisse en présence de NO₂ et de SO₂ d'une part et d'autre part, la compétitivité entre ces trois gaz sont importants pour que le gaz NO₂ et SO₂ puissent être adsorbés en présence du gaz CO₂ malgré leur concentrations faibles.

5. CONCLUSION

- La teneur en eau est le facteur prédominant et essentiel pour permettre un stockage maximal de CO₂. En effet, par l'effet de saturation et de porosité, la carbonatation est maximale à une teneur en eau optimale déterminée pour chaque GR. Cette teneur en eau optimale correspond à 80 % de l'absorption d'eau des GR (avec un écart-type d'environ 10 %).
- Lors de l'essai dynamique en tambour la teneur en eau optimale pour le sable a été obtenue à un niveau similaire aux essais statiques. Pour les gravillons, le niveau d'humidité optimale est beaucoup plus important qu'anticipé. Il est possible qu'une partie de l'eau soit extraite des granulats par centrifugation, lors de la rotation du tambour.
- L'essai dynamique a conduit à un captage de CO₂ plusieurs fois plus rapide que lors de l'essai statique. L'effet de la vitesse de rotation a été plus important pour les gravillons que pour le sable. Une explication possible est l'effet de l'attrition de granulats sur la cinétique de carbonatation ; l'attrition a été notable pour les gravillons mais peu significative pour le sable.
- Comme attendu, la cinétique de carbonatation est plus rapide pour le sable que pour les gravillons. Pour les sables, une grande partie de la carbonatation a eu lieu dans la première heure de test.

Remerciements : la recherche présentée est réalisée dans le cadre du projet FastCarb soutenu par le Ministère de la Transition écologique et solidaire.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] <https://fastcarb.fr/>.
- [2] M. Sereng, « Amélioration des propriétés des granulats recyclés par carbonatation accélérée: étude de la faisabilité préindustrielle », Université Paris Est, 2020.
- [3] 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*, Vol 39: 101181
- [4] dos Reis G.S., Cazacliu G.B., Artoni R., Torrenti J.M., Sampaio C.H., Lima E.C. (2021) On the potential use of recycled aggregates for CO2 sequestration through direct carbonation by rolling carbonation, *Cleaner Engineering and Technology*, accepted for publication
- [5] A. Morandea, M. Thiéry, et P. Dangla, « Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties », *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, p. 153-170, 2014
- [6] D. Xuan, B. Zhan, et C. S. Poon, « Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 65, p. 67-74, 2016
- [7] Ahmad, M., & Gersen, S. (2014). Water solubility in CO2 mixtures: Experimental and modelling investigation. *Energy Procedia*, 63, 2402–2411.
- [8] Ariyachandra, E., Peethamparan, S., Patel, S., & Orlov, A. (2020). Effect of NO2 sequestered recycled concrete aggregate (NRCA) on mechanical and durability performance of concrete. *Cement and Concrete Research*, 137(2), 106210.
- [9] Ho, H. J., Iizuka, A., & Shibata, E. (2021). Chemical recycling and use of various types of concrete waste: A review. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124785.
- [10] Liu, D., Quan, X., Zhou, L., Huang, Q., & Wang, C. (2021). Utilization of waste concrete powder with different particle size as absorbents for SO2 reduction. *Construction and Building Materials*, 266, 121005.

- [11] Liu, D., Zhu, H., Wu, K., Zhao, X., Wang, F., & Liao, Q. (2020). Assessment of waste hardened cement mortar utilization as an alternative sorbent to remove SO₂ in flue gas. *Journal of Hazardous Materials*, 392(March), 122492.
- [12] Ramakrishnan, G., & Orlov, A. (2014). Development of novel inexpensive adsorbents from waste concrete to mitigate NO_x emissions. *Building and Environment*, 72(x), 28–33.
- [13] Ramakrishnan, G., Wu, Q., Moon, J., & Orlov, A. (2017). Reactions of SO₂ on hydrated cement particle system for atmospheric pollution reduction: A DRIFTS and XANES study. *Chemical Engineering Journal*, 319, 57–64.
- [14] Wu, J., Iizuka, A., Kumagai, K., Yamasaki, A., & Yanagisawa, Y. (2008). Desulfurization characteristics of waste cement particles as a sorbent in dry desulfurization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(24), 9871–9877.