

Thème

EVALUATION DES GRANULATS DE BETONS RECYCLES (GBR) AU CAPTAGE DU CO₂ : APPROCHE EXPERIMENTALE ET MODELISATION

Jena JEONG¹, Johan COLIN¹, Seloua MOUHOUBI¹, Riccardo Artoni², Laurent Izoret³

^[1] Ecole Spéciale des Travaux Publics, du bâtiment et de l'industrie, (ESTP Paris), Institut de Recherche en Constructibilité (IRC),

^[2] Université Gustave Eiffel, MAST, GPEM, F-44344 Bouguenais

^[3] ATILH – Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques.

Email : jjeong@estp-paris.eu, jcolin@estp-paris.eu, smouhoubi@estp-paris.eu; riccardo.artoni@ifsttar.fr, l.izoret@atilh.fr

1. INTRODUCTION

L'Institut de Recherche en Constructibilité (IRC) développe des activités de recherches concernant le potentiel de valorisation des granulats recyclés et un membre actif du projet de recherche national Fastcarb. Dans le cadre du PN, on s'intéresse au stockage du CO₂ dans le cas des granulats de bétons recyclés désignés par GBR.

Une campagne expérimentale a été conduite sur des granulats obtenus à partir de deux procédés différents : des granulats issus d'une plateforme de recyclage (GBRs) et des granulats vieillis artificiellement au laboratoire (GRs) obtenus à partir de formulations de bétons à base de granulats siliceux (Bétons de Référence). Les GBRs et les GRs ont été concassés pour atteindre deux granulométries de 1 à 4 cm. Ils ont été conditionnés à T°C et à HR contrôlées (22°C – 63%). Par la suite, des essais de carbonatation dans un incubateur ont été réalisés en utilisant du CO₂ à 15% dans l'air et un mélange de gaz CO₂/Air/NO₂/SO₂.

Le suivi de la cinétique de carbonatation a été réalisé d'une manière semi quantitative en suivant le front de carbonatation et d'une manière quantitative en utilisant l'analyse thermogravimétrique pour déterminer la quantité de CO₂ captée pendant la carbonatation des phases cimentaires et la formation des phases de carbonate de calcium.

Une comparaison a été faite dans le cas d'un mélange de gaz multicomposant afin de déterminer l'impact du mélange de gaz sur la cinétique de carbonatation et la cristallisation des phases de carbonate de calcium. Les premiers résultats ont montré que la quantité de CO₂ captée peut varier de 10 à 20% en fonction de la nature des GRs et du type de ciment, de la granulométrie et de la nature des gaz.

Nous poursuivons l'étude dans la perspective de développer un pilote à l'échelle semi industrielle afin de simuler les conditions d'un gaz issu d'une cimenterie et suivre la cinétique de la carbonatation.

2. Carbonatation avec un mélange CO₂/Air et CO₂/SO₂/NO₂/Air

2.1. Rappel de la problématique

Dans cette étude expérimentale, nous souhaitons étudier l'aptitude des granulats de bétons recyclés (GBR) au stockage du CO₂ à base de gaz multi-constituant CO₂, SO₂ et NO_x afin de mieux considérer la fumée industrielle qui contient non seulement CO₂ mais aussi d'autres 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, (Ahmad & Gersen, 2014), 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 baissé 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 (Ho et al., 2021).

L'étude de l'adsorption du NO₂ sur des échantillons de béton a été réalisée par plusieurs auteurs (Ariyachandra et al., 2020), (Horgnies et al., 2012) et (Ramakrishnan & Orlov, 2014). 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 (Ramakrishnan & Orlov, 2014) 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 désulfurisation 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 (Liu et al., 2020) et (Liu et al., 2021). 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 montre la faisabilité de l'adsorption du SO₂ sur des particules solides à base de béton à haute température (Wu et al., 2008) et à température ambiante (Ramakrishnan et al., 2017) 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 accéléré du gaz multicomposant.

2.2 Analyse chimique des mécanismes mis en jeu

Dans cette étude, nous avons fait une hypothèse de réactions de SO₂ et de NO₂ avec les composants du béton (figure 1).

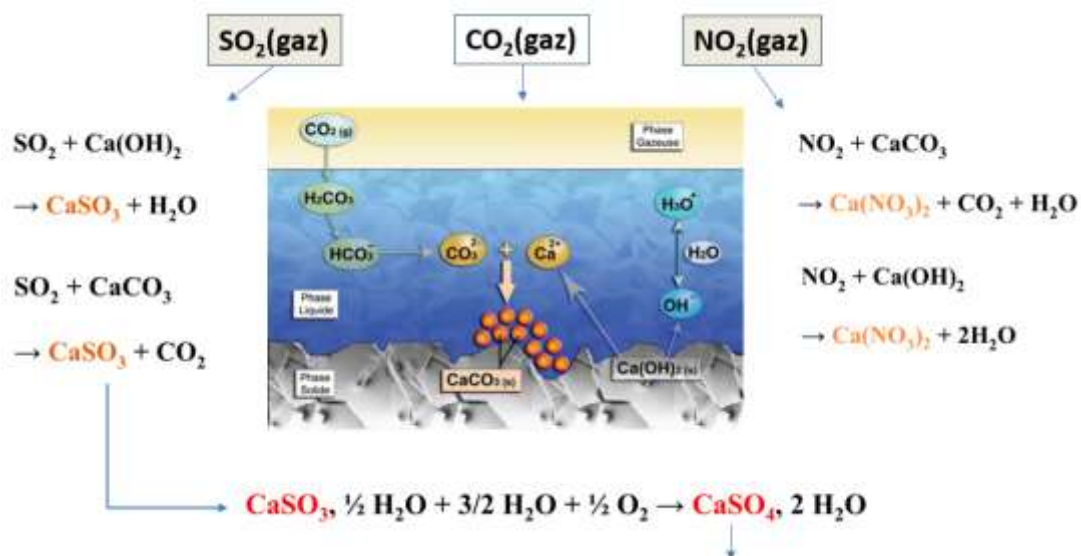


Figure 1 : Mécanisme de carbonatation de Ca(OH)₂ en présence de SO₂ et de NO₂

- Réaction avec SO₂

Le mécanisme proposé (Ramakrishnan et al., 2017) suggère une oxydation des SO₂ en réagissant principalement avec l'hydroxyde de calcium :



La réaction de dioxyde de soufre avec les composants du béton peut également conduire à la production de sulfite de calcium CaSO₃ selon deux voies décrites par les (Eq.4) et (Eq.5).



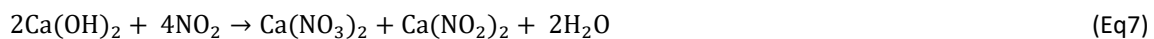
Le sulfite de calcium (CaSO₃) est un solide blanc, connu dans l'industrie alimentaire sous le nom de « E226 ». Il peut y avoir éventuellement une réaction partielle ou secondaire (Eq6).



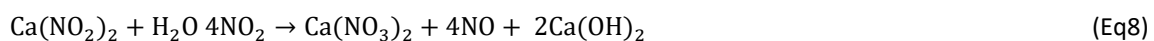
Le sous-produit principal de cette réaction est le gypse.

- Réaction avec NO₂

Le mécanisme suivant a été proposé par (Ariyachandra et al., 2020):



L'hydroxyde de calcium réagit avec le NO₂ pour former des nitrates de calcium et des nitrites de calcium. Il a été suggéré également que les nitrites de calcium vont pouvoir se décomposer en nitrates de calcium selon la réaction suivante :



La réaction du dioxyde d'azote peut également se faire avec la calcite et avec la portlandite selon les équations (Eq.5) et (Eq4) :



Le Nitrocalcite (Ca(NO₃)₂) est un sel hygroscopique soluble de couleur blanche. On le trouve souvent à l'état monohydraté, Ca(NO₃)₂ · H₂O. Il est présent dans les engrais (nitrate de chaux). L'éventuelle précipitation du sulfite de calcium et ou de nitrocalcite et ses impacts sur la capacité d'adsorption du gaz CO₂ seront vérifiées par les essais expérimentaux.

2.3 Présentation des matériaux : granulats de bétons recyclés (GBR) + bétons de référence

Nous avons préparé les échantillons de béton de référence à base de 3 types de ciments (CEM I 52,5N, CEM II/A-LL 42,5R et CEM III/A 52,5N). Les échantillons de bétons ont été conservés pendant 5 mois dans l'eau pour assurer une hydratation quasi-complète avant de réaliser les essais de carbonatation. En s'appuyant sur les

résultats des essais préliminaires des granulats de béton recyclé, nous avons utilisé un diamètre d'environ 4cm pour la réalisation de la suite de nos essais.

Matériaux		F1 (CEM I 52,5N)	F2 (CEM II/A-LL 42,5R)	F3 (CEM III/A 42,5N)
Clinker %		95%	83% +	35% +
Ciment		350Kg	350Kg	350Kg
Rapport de E/C		0,53	0,53	0,53
Sable (0,5-1)	Siliceux (100%)	547	547	547
Sablon (1-4)		366	366	366
Granulat (4-8)		287	287	287
Gravillon (8-12)		572	572	572

Tableau 1 : Présentation des bétons de référence

2.4. 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 (F1, F2, F3).



Figure 2 : Vue intérieure du dispositif de carbonatation accélérée

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.

3. 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 Vâtérite que la Calcite. Dans le cas des bétons de référence, la dispersion est faible. Dans le cas de GBR, une

grande quantité de Calcite a été calculée avant l'essai de carbonatation (~11%_m). 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 .)	5,61	6,23	3,41	8,65
Qnt. CO ₂ piégé (gCO ₂ /KgEch.)	56,1	62,3	34,1	86,5

Tableau 2 : Estimation de la quantité de CO₂ piégée (cas CO₂ pur)

On peut dire que certains résultats observés lors de la carbonatation avec du gaz 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'Aragonite et la Vatérite que la Calcite. On peut noter que dans le cas des bétons de référence, cette différenciation reste faible. Dans le cas des GBRs, une grande quantité de la Calcite a été observée avant l'essai de carbonatation (~11%_m). 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 une dispersion plus importante que dans le cas du CO₂ pur. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

	F1	F2	F3	GBR
Qnt. CO ₂ piégé (% _m .)	3,67	4,72	2,67	11,26
Qnt. CO ₂ piégé (gCO ₂ /KgEch.)	36,7	47,2	26,7	112,6

Tableau 3 : Estimation de la quantité de CO₂ piégée (cas gaz multicomposant)

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

Ces résultats montrent que 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.

4. Prototype d'un nouveau réacteur

Un prototype expérimental semi-industriel (filtre à gravier) est en cours de préparation pour estimer et optimiser la durée et la quantité de CO₂ piégée dans un lit fixe de F1, F2, F3 et GBR avec un flux continu de CO₂ pur et un gaz multi-composant. Ce dispositif est conçu à échelle pilote pour déterminer et optimiser le rendement de carbonatation en fonction des paramètres physico-chimiques de l'installation et des granulats. Le dispositif expérimental est représenté sur le schéma ci-dessous et il est principalement composé d'éléments suivants :

- (1) Un humidificateur d'un volume de 2l plongé dans un bain thermostaté (volume 12l);
- (2) Un réacteur en acier (diamètre=33cm et hauteur= 36cm);
- (3) Une résistance chauffante placée au fond du réacteur;
- (4) Le réacteur est équipé d'un panier dans lequel des granulats de bétons recyclés (GBR) seront disposés;
- (5) Un système d'alimentation en gaz;
- (6) Un système d'extraction de gaz.

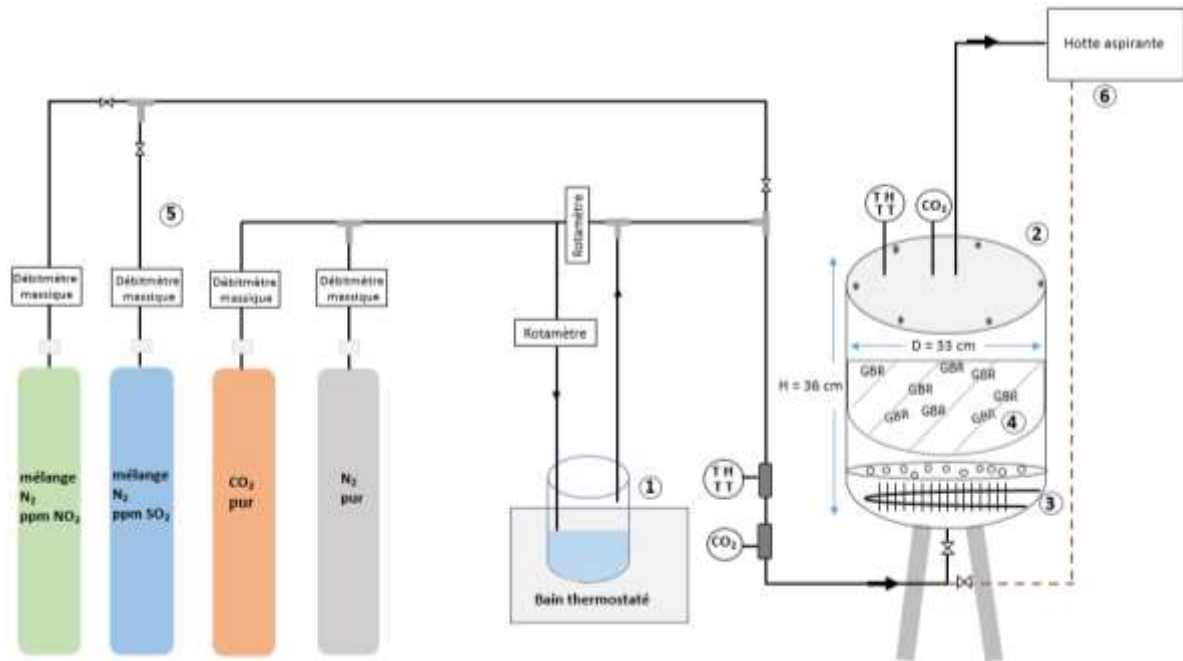


Figure 3 : Représentation schématique du Pilote de carbonatation

Le principe de cette installation a déjà été utilisé en cimenterie sous forme d'un filtre à gravier relativement simple à mettre en place et facilement automatisable. Ce pilote va permettre de simuler les conditions d'un gaz issu d'une cimenterie et suivre la cinétique de carbonatation. Le rendement de carbonatation sera optimisé en fonction des paramètres physico- chimiques de l'installation : température, humidité, temps de contact et débit du gaz et de ceux des granulats : granularité et humidité résiduelle.

5. CONCLUSION

La carbonatation accélérée a révélé la formation des trois phases de carbonate de calcium : l'Aragonite, la Vatérite et la Calcite. L'effet des impuretés (SO_2 et NO_2) a bien été mis en évidence par l'adsorption de ces derniers sur le CaCO_3 . De plus, la cinétique de carbonatation des bétons F1 et F3 a été réduite en présence du SO_2 et NO_2 .

D'autre part, il faudra continuer à analyser d'autres échantillons, tels que F2 et GBR pour confirmer l'impact des gaz NO_2 et SO_2 pendant la carbonatation avec CO_2 pur et le piégeage de CO_2 et vérifier notre hypothèse sur la précipitation du sulfite de calcium (CaSO_3) et du nitrocalcite $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Une étude à plus grande échelle sera réalisée sur le pilote de carbonatation permettant de carbonater jusqu'à 20 kg de GBRs en lit fixe sous différentes conditions opératoires.

6. REMERCIEMENTS

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

7. BIBLIOGRAPHIE

- 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>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106210>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124785>
- Liu, D., Quan, X., Zhou, L., Huang, Q., & Wang, C. (2021). Utilization of waste concrete powder with different particle size as adsorbents for SO₂ reduction. *Construction and Building Materials*, 266, 121005. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121005>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122492>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.10.016>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.135>
- 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. <https://doi.org/10.1021/ie8009654>