Projet de recherche FastCarb

Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé



Méthode de détermination du CO2 piégé

www.fastcarb.fr

Travail collectif sous la coordination de Cazacliu B. et Djerbi A. Bertola J., Braymand S., Colin Y., Corvec G., Huet B., Jeong J., Kaddah F., Turcry Ph., Vial V.



Le béton recyclé, un puits de carbone! 27 Septembre 2022 Paris, La Défense





- ▶ Objectif
- ► Matériaux et préparation
- ► Essais choisis
- ▶ Résultats
- ► Conclusions











- Quantifier la quantité de CO2 minéralisé par la carbonatation accélérée
 - Méthode fiable, précise, rapide, disponible, peu chère, opposable ...
- ► Tester des méthodes actuelles
 - Phénolphtaléine
 - ATG (+ DRX)
 - Prise de masse pendant le procédé
 - Perte au feu
 - Calcimètres
 - Mesures de taux de carbone
 - • •







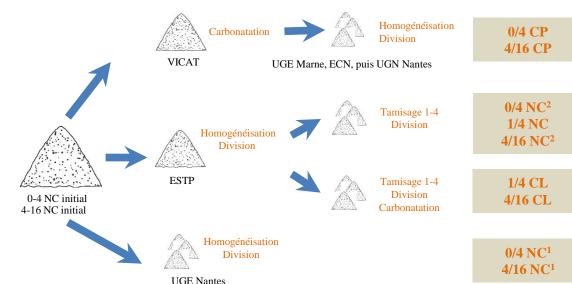




Granulats de béton recyclé industriels du projet Fastcarb

- 0/4 lot 1 non carbonaté
- 0/4 lot 2 non carbonaté
- 0/4 lot 3 carbonaté (pilote)
- 1/4 lot 1 non carbonaté
- 1/4 lot 1 carbonaté (labo)
- 4/16 lot 1 non carbonaté
- 4/16 lot 1 carbonaté (labo)
- 4/16 lot 2 non carbonaté
- 4/16 lot 2 carbonaté (pilote)

- -0/4 NC1
- $-0/4 NC^2$
- -0/4 CP
- 1/4 NC
- 1/4 CL
- 4/16 NC¹
- -4/16 CL
- 4/16 NC²
- -4/16 CP



➤ 3 niveaux d'hétérogénéité dans les lots

taille, densité (teneur en mortier), niveau de carbonatation (naturelle et/ou forcée)

Echantillonnage

- Lot Laboratoire → Echantillons
- Echantillons → Préparation
- Préparation → Prise d'essai

Variabilité

Représentativité Reproductibilité Répétabilité

(échantillon) (inter-laboratoire) (intra-laboratoire)











PRÉPARATION D'UNE PRISE D'ESSAI

	Opération	Description
1	Echantillon de 750 à 900 g	Obtenu à partir du lot à tester
2	Séchage à 60 ou 80°C	Jusqu'à deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000
3	Concassage à < 4 mm	Si la taille initiale est supérieure à 4 mm, en conservant l'ensemble du matériau
4	Nouveau séchage à 80°C	Après concassage

Remarque : Les opérations 3 à 4 doivent rester limitées dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours du concassage

A ce stade:

- soit la fraction 0/4 mm de matériau sec obtenu est utilisée comme prise d'essai
- soit elle est utilisée pour continuer la préparation d'un échantillon de poudre

- 3011 elle est offisee poor confinteer la preparation à on échanillon de poodre						
5	Prélèvement de 20 à 30 g	Par quartages successifs du matériau sec				
6	Broyage à < 200 µm	Temps de l'opération inférieur à 15 minutes pour un passage intégral de l'échantillon au tamis de 200 µm				
7	Stockage de la poudre	Immédiatement après broyage, dans un flacon à l'abri de l'humidité ou sous vide, avec un sachet de silica gel				

Remarque : S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon

A ce stade :

- Le matériau obtenu est utilisé pour obtenir des prises d'essai pour les essais sur poudre











Calcimètre Bombe à carbonates

< 200 µm HCI, volume CO₂

Calcimètre de Bernard

> < 200 µm HCI, pression CO₂

< 200 µm 200 mg 70 mg 25 - 950 °C

Perte au feu avec ou sans balance intégrée

< 200 µm 0-4 mm 2 g 500 - 700 g 80°C - 550°C - 950°C Carbone total

< 200 µm 100 - 200 mg 1400°C

Mesure du CO₂ capté par essai de Calcimétrie Carbometer

1. Scope / Domaine d'application :

Mesure de la quantité de CO2 capté par carbonatation par l'intermédiaire d'une mesure de la teneur en CaCO3 avant et après carbonatation

2. References/ Réferences: Normes/articles

Documents du fabriquant - Andreas Gastner - Voie 7 - 69151 Neckargemünd - Allemagne

Norme NF P94-048

3. Termes et définition

La teneur en carbonates est déterminée par mesure de la pression résultant de la libération de CO₂ suite à l'attaque d'un échantillon à l'acide concentrée (HCI)

Par comparaison des teneurs en CaCO₂ avant et après carbonatation un calcul de la quantité de CO₂ fixé par

e calcul pour être exact doit être rapporté à la masse sèche non carbonatée, masse sèche déterminée avec une grande précision.

5. Sketch-Pictures/Schémas-Figures Fig 1 - Bombe à carbonate



Au départ	En mesure
To the second se	T S S S S S S S S S S S S S S S S S S S

5. Equipment / Appareillage et réactifs

- Concasseur pour le pré concassage de l'échantillon
- Broyeur à anneaux pour la préparation de l'échantillon. Tamis 200 μm
- Bombe à carbonates ou carbomètre de calcium
- Étuve à 60°C puis 80°C
- Balance de précision à 0,001g.
- Pipette ou dispensette automatique pour l'acide
- Acide chlorhydrique concentré entre 25 et 37%; HC

Mesure du CO₂ capté par essai de Calcimétrie Bernard

1. Scope / Domaine d'application

Mesure de la quantité de CO₂ capté par carbonatation par l'intermédiaire d'une mesure de la teneur en CaCO₂ avant et après carbonatation

2. References/ Réferences: Normes/articles

Cet essai s'inspire du mode opératoire du calcimètre de Bernard, Norme NF P 94-048

3. Termes et définition:

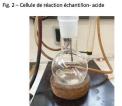
e calcimètre de Bernard permet de mesurer le volume de CO, dégagé par action de l'acide chlorhydrique dosé en excès (HCl) sur les carbonates d'un échantillon, sans distinction A l'issue de l'essai, la détermination de la quantité et donc de la teneur en équivalent CaCO3 de l'échantillon

est obtenue par calcul. ar comparaison des teneurs en CaCO₃ ayant et après carbonatation un calcul de la quantité de CO₂ fixé pa

e calcul pour être exact doit être rapporté à la masse sèche non carbonatée, masse sèche déterminée ave.

5. Sketch-Pictures/Schémas-Figures





- Concasseur pour le pré concassage de l'échantillon.
- Broyeur pour la préparation de l'échantillon.
- Calcimètre de Bernard pour la détermination de la quantité de CaCO3 de l'échantillon. Le calcimètre de Bernard doit être rempli d'une solution d'eau salée ou additionnée de bleu de méthylène de façon à éviter la dissolution du CO2 dans le liquide
- Étuve à 60°C puis 80°C
- Balance de précision à 0,001g
- Thermomètre et Baromètre

Mesure du Ca(OH)2 et CO2 par ATG

1. Scope / Domaine d'application

Evaluation du % Ca (OH); et % CO; des GBR pour les essais croisés du GT1.1 / PN Fastcarb

2. Références (Normes/articles)

- 1. Thèse de Marie Sereng, Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO2 : étude de la faisabilité pré-industrielle
- https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03328541 . MODOP-CO2CB (Samples and Preconditioning / Échantillonage)

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui permet de quantifier les variations de masse notamment concernant la déshydroxylation des hydrates du ciment (C-S-H et portlandite Ca(OH)2), mais aussi la décarbonatation des carbonates de calcium CaCO3, Par un procédé de traitement thermique de l'échantillon, celui-ci est soumis à des températures pouvant aller jusqu'à 1250°C, à travers un four. L'échantillon broyé à l'état initial est soumis à une loi de chauffe avec des programmes de température contrôlés par l'unité informatique, et les variations de masse sont enregistrées en continu à l'aide d'une thermobalance. Le programme de température se déroule dans une ambiance gazeuse, un gaz comme l'argon balaye l'échantillon







Figure 2 : Echantillon broyé et tamisé masse 30g au

- Concasseur pour le pré concassage de l'échantillon
- Broyeur à anneaux pour la préparation de l'échantillor
- Tamis 100 µm et 200 µm
- Appareil ATG
- Les conditions suivantes ont été fixées pour l'analyse ATG : (Vitesse de chauffe 10°C par minute Intervalle de température de 25°C jusqu'à 1000°C).
- Étuve à 60°C puis 80°C
- Balance de précision à 0,001g

Test (Abbreviation):

Eau et dioxyde de carbone liés (LOI)

Mesure du CO₂ et de l'eau liés dans les matériaux cimentaires, pour les essais croisés du GT1.1 / PN Fastcarb

Le test au four sans balance intégrée est une extension du document "Perte au feu" de la norme EN-196-

1) H₂O libre, 2) H₂O liée, 3) CO₂ lié, par rapport à la masse de l'échantillon à 950°C La prise de mesure de la masse est à réaliser entre deux paliers de température pour déduire la

proportion de perte de masse entre ces 2 paliers. Cette perte de masse est associée à la perte de H₂O libre ou liée ou du CO₂ suivant les niveaux des paliers de température respectifs.

Le test est destructif. Il peut être réalisé dans un four traditionnel ou dans un four instrumenté pour la prise de masse en

Pour le four traditionnel les différents paliers de température sont analysés en sortant et rentrant les échantillons dans le four afin de permettre la mesure de la masse

Ces mesures sont à répéter pour des échantillons réputés identiques, dont l'un est à l'état initial et l'autre dans un état avant subi de la carbonatation. Il revient ensuite d'analyser la différence de composition de ces états, avant et après carbonatation.

Remarque : Dans l'idéal, et pour un matériau que nous ne connaissons pas a priori, il conviendrait d'adapter les différents niveaux de température du test, après une investigation par ATG. Il s'agit ici au moins du palier permettant de délimiter la perte de masse suite à la perte de H₂O par rapport au CO₂.





Appareillage Etuve à basse température 60°C puis 80°C ou chambre climatiqu











Le béton recyclé, un puits de carbone! 27 Septembre 2022, Paris La Défense



Analyse Thermogravimétrique



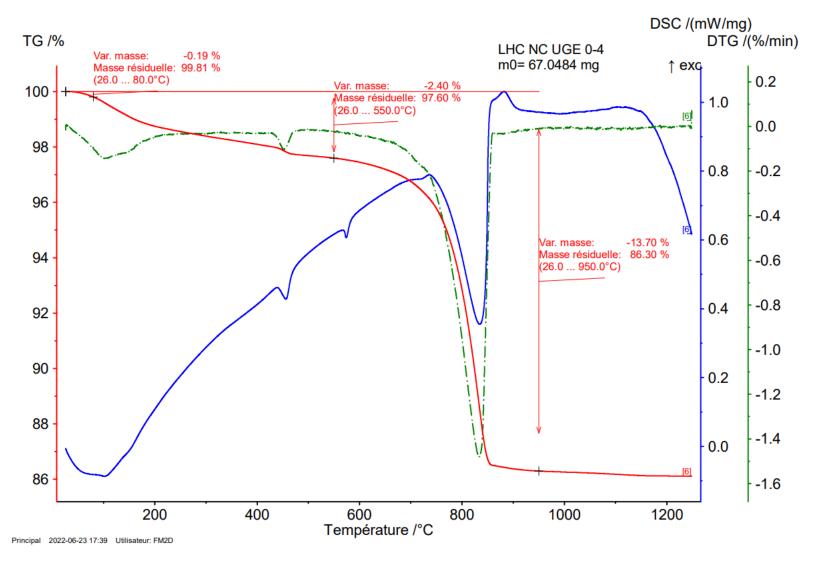












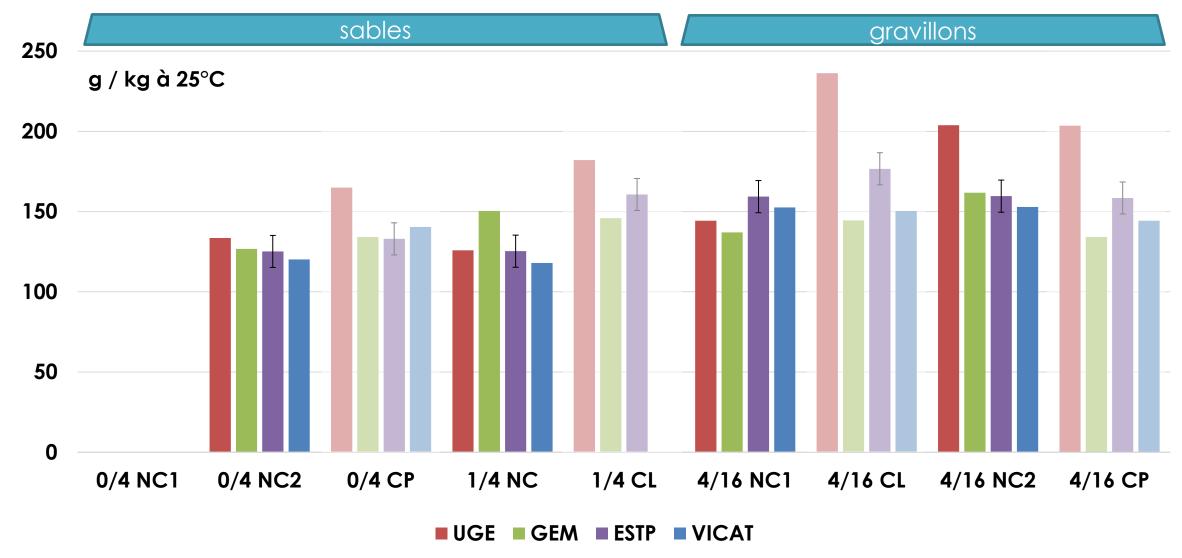












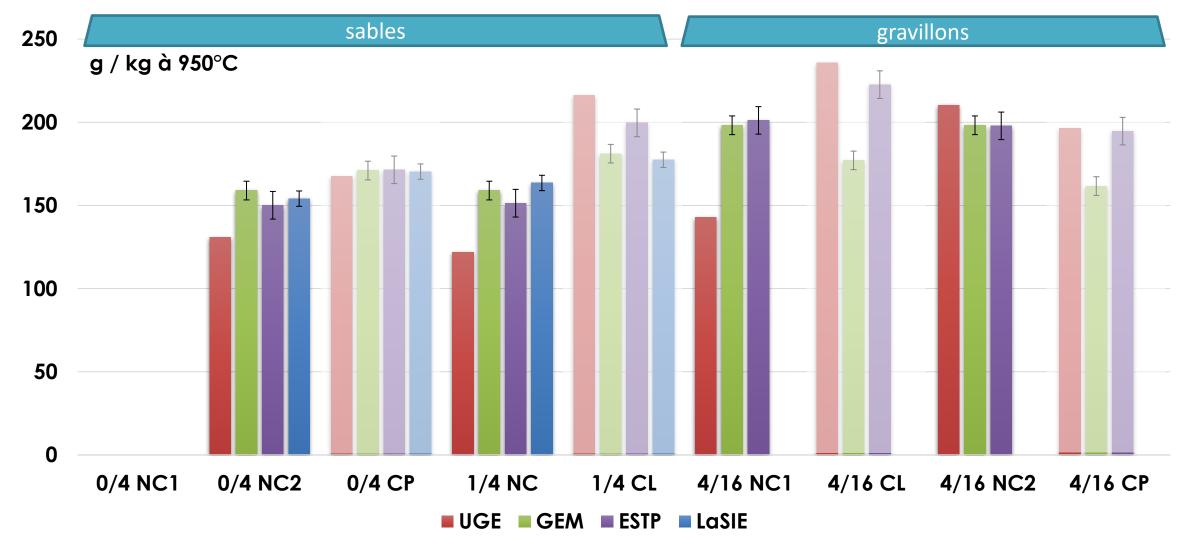














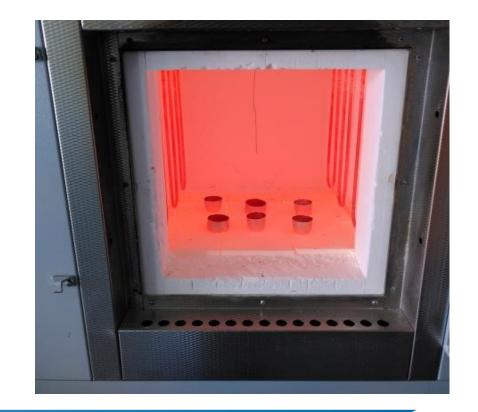








Perte au feu



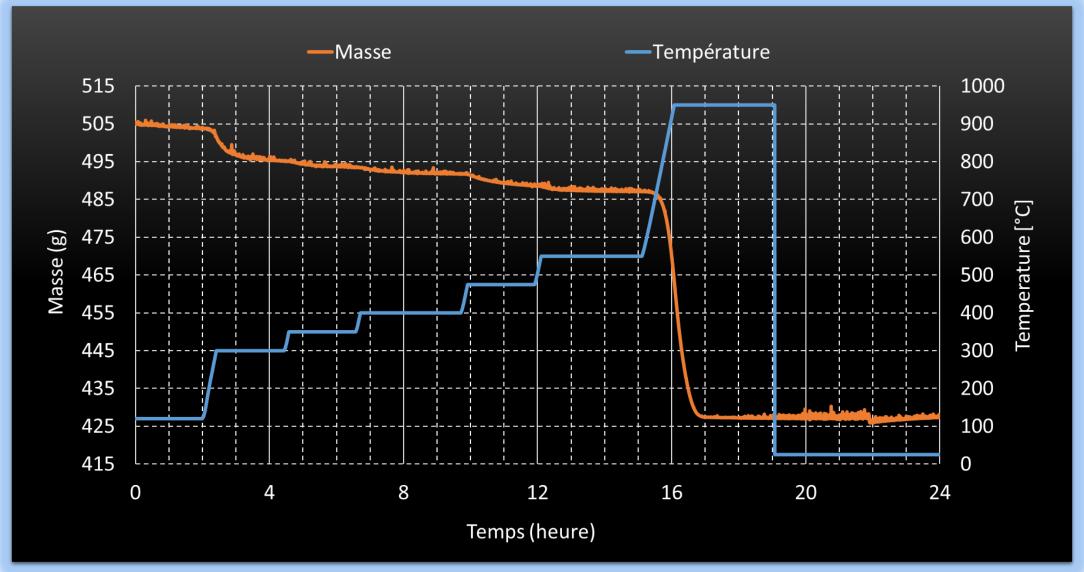












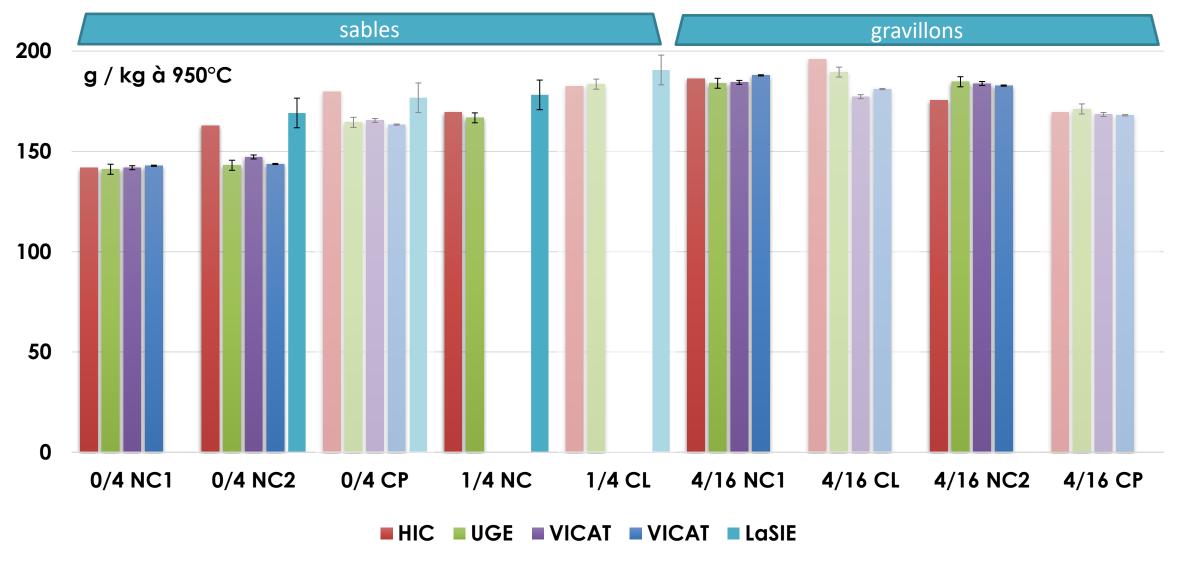






















Calcimètre de Bernard



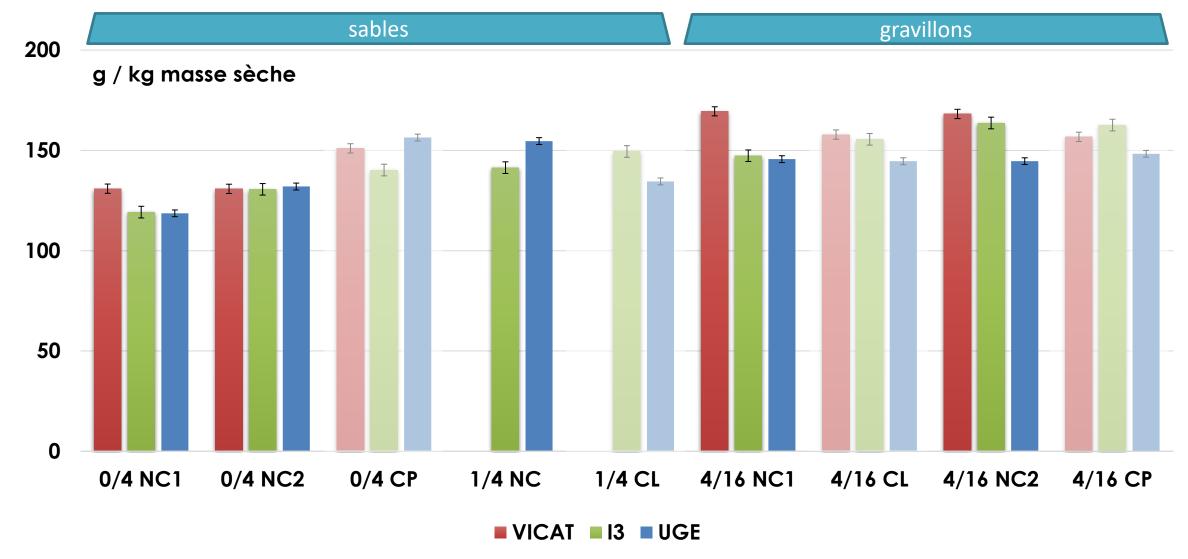






















Bombe à carbonates



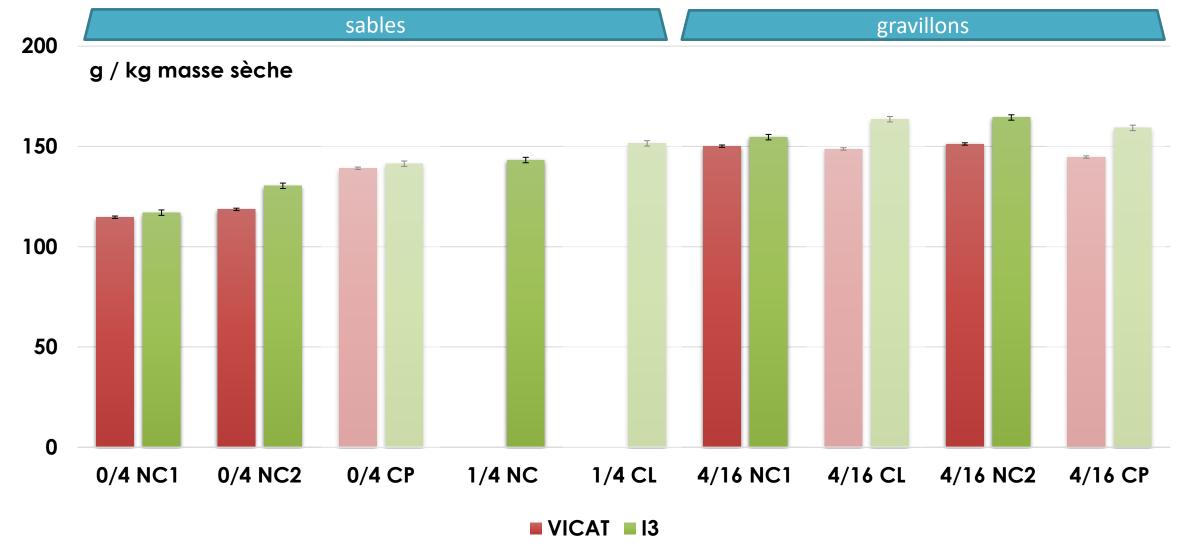






















COMPARAISON MÉTHODES - RÉPÉTABILITÉ, REPRODUCTIBILITÉ, MISE EN ŒUVRE

	Ecart type moyen		Mise en œuvre			
Méthode	Répétabilité g/kg_80°C	Reproductibilité g/kg_80°C	Complexité essais	Durée essai	Equipement	
ATG	4.1	11.4	Difficile	1 à 2 h	Complexe	
Perte au feu	2.8 1	1.4	Facile	12h série possible	Intermédiaire	
Calcimètre de Bernard	2.5	8.4	Moyen	20 min	Simple	
Bombe à carbonates	0.8	6.4	Facile	15 min	Simple	
Teneur en carbone Total	2.8	-	Facile	5 min	Intermédiaire	

¹ pour la perte au feu, l'erreur de répétabilité inclut en partie une erreur de représentativité pour les autres, l'erreur de représentativité est incluse dans l'erreur de reproductibilité











Les lots de l'étude	ATG	Perte au feu	Calcimètre Bernard	Bombe à carbonates	Carbone Total	
	CO2 mesuré (g/kg par rapport à la masse sèche)					
0/4 lot 1 non carbonaté	-	119.6	122.9	115.8	122	
0/4 lot 2 non carbonaté	124.3	124.8	131.2	124.5	127	
0/4 lot 3 carbonaté (pilote)	138.9	138.3	149.2	140.2	147	
1/4 lot 1 non carbonaté	124.3	139.7	148.0	151.5	143	
1/4 lot 1 carbonaté (labo)	157.6	152.4	142.0	154.6	156	
4/16 lot 1 non carbonaté	149.3	152.4	154.2	152.4	159	
4/16 lot 1 carbonaté (labo)	169.7	153.3	152.7	156.2	156	
4/16 lot 2 non carbonaté	164.3	150.1	158.8	157.8	159	
4/16 lot 2 carbonaté (pilote)	152.4	141.3	155.9	152.0	156	











- ► Séchage des prises d'essai à 80°C
 - Vérifier la stabilité de la masse
- ► Répétition de la mesure
 - Sur des prises d'essai de la même préparation
- ► Représentativité des prises d'essai
 - L'essai doit être reproduit sur un échantillon différent
 - Faire plus d'attention pour les gravillons et les lots pas suffisamment carbonatés
- ► Recommandations spécifiques par méthode
 - Voir le document écrit











- ► Se limiter à évaluer la teneur en CaCO₃
 - Sur les hydrates
 - la précision est inférieure à celles sur les carbonates
 - les limites de température ATG sont à définir cas par cas
 - ce n'est pas directement la question ici
- ► ATG nécessaire pour
 - Déterminer la température de séparation « décomposition hydrate / carbonates »
 - Expliquer la nature des carbonates qui sont décomposés (calcimètre, perte au feu ...)
- ▶ Développer un essai de perte au feu simplifié?
 - Séchage directement à 550°C (noter la perte de masse quand même !)
 - Perte de masse entre 550 et 950°C (par rapport à m₉₅₀)
 - Mesure faisable dans la journée, avec très peu de préparation
 - La masse sèche sera nécessaire (quand-même) pour le réglage process











PROTOCOLE DE MESURE DU CO2 MINÉRALISÉ POUR UN SUIVI DE PRODUCTION?

► Changement de gisement

→ essai ATG

- Connaitre la minéralogie du matériau
- Température de séparation de la « décomposition hydrate / carbonates »

► Gisement connu

→ perte au feu

• Différence de mesures avant-après carbonatation = Estimation du taux de CO₂ minéralisé

► Espacer les mesures de perte au feu → calcimètre

• Obtenir des résultats plus rapide (suivi de production), avant et après carbonatation

Remarque: Une mesure à intervalle de temps régulier par perte au feu, pour:

- Affiner les résultats et assurer un comparatif
- Suivi des mesures réalisées par calcimètre
- Détecter rapidement la nécessité d'opérer un nouvel étalonnage du calcimètre











Merci pour votre attention et à vos questions





