



FASTCARB STOCKAGE DE CO₂ DANS LES GRANULATS DE BÉTON RECYCLÉ

RECOMMANDATIONS DU PROJET NATIONAL FASTCARB



Le projet national FastCarb a bénéficié du soutien financier
du Ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires

Credits photo de la première de couverture

1	2	1 – HOLCIM
	3	2 – aggeo®
	4	3 – VICAT
		4 – CERIB

ISBN : 978-2-9568055-1-9

www.fastcarb.fr

Président : Raoul de PARISOT

Directeur : Jean-Michel TORRENTI

Gestion administrative et financière : IREX (www.irex.asso.fr), 9 rue de Berri 75008 PARIS, contact@irex.asso.fr

Sommaire

SOMMAIRE	2
SYNTHESE DES RECOMMANDATIONS	4
INTRODUCTION	9
1 CARACTERISATION DES GBRC : METHODE DE DETERMINATION DU CO₂ PIEGE	11
1.1 <i>Recommandations générales</i>	11
1.2 <i>Détermination par la méthode de calcimétrie</i>	11
1.3 <i>Détermination par la méthode de perte au feu</i>	13
1.4 <i>Détermination par ATG</i>	14
1.5 <i>Répétabilité et Reproductibilité des mesures</i>	14
1.6 <i>Synthèse</i>	15
2 PARAMETRES FAVORISANT LA CARBONATATION ACCELEREE DES GBRC / APPORT DE LA MODELISATION	17
2.1 <i>Introduction</i>	17
2.2 <i>Méthodes expérimentales</i>	17
2.2.1 Dispositifs et protocoles de carbonatation accélérée	17
2.2.2 Matériaux	20
2.2.3 Évaluation de la carbonatation	21
2.2.4 Résultats	21
2.3 <i>Apport de la modélisation</i>	30
2.3.1 Objectif et démarche	30
2.3.2 Résultats	31
2.3.3 Positionnement des résultats numériques par rapport aux résultats expérimentaux	34
2.4 <i>Conclusions générales et recommandations</i>	34
2.5 <i>Références</i>	36
3 PROCEDES INDUSTRIELS DE CARBONATATION ACCELEREE	37
3.1 <i>Introduction</i>	37
3.2 <i>Les installations industrielles</i>	37
3.2.1 Sécheur rotatif	37
3.2.2 Lit fluidisé	38
3.2.3 Comparatif des performances	38
3.2.4 Carbonatation dans un conteneur	39
3.3 <i>L'installation pilote : le filtre à gravier</i>	40
3.4 <i>Principaux résultats</i>	41
3.4.1 Effet de la température des gaz	41
3.4.2 Effet de la composition des gaz (présence de NO _x et SO ₂)	41
3.5 <i>Conclusions</i>	41
4 PRODUCTION DES BETONS CONTENANT DES GBRC - RESULTATS ET EXEMPLES DE REALISATION	43
4.1 <i>Production des bétons contenant des granulats de béton recyclés carbonatés</i>	43
4.1.1 Introduction	43
4.1.2 Formulation des bétons et méthodes	43
4.1.3 Propriétés des bétons de granulats recyclés carbonatés	46
4.1.4 Evaluation de l'impact de la carbonatation sur les propriétés des bétons	49
4.1.5 Synthèse et recommandations	50
4.2 <i>Mise en œuvre – Exemple de réalisation</i>	50
4.2.1 Réalisation de voiles BPE	50
4.2.2 Fabrication de blocs de béton	51
4.2.3 Fabrication de bordures en béton	51
4.2.4 Fabrication d'escaliers en béton	52
4.3 <i>Références</i>	53

5	CONDITIONS DU DEVELOPPEMENT DE L'UTILISATION DES GBRC	55
5.1	<i>Aspects environnementaux : méthodologie de prise en compte du CO₂ piégé</i>	55
5.1.1	L'analyse du cycle de vie (ACV)	55
5.1.2	La norme NF EN 15804 + A2	55
5.1.3	La prise en compte de la carbonatation pendant la vie en œuvre du béton	57
5.1.4	Comment prendre en compte la carbonatation dans le cadre du projet FastCarb	57
5.1.5	Exemple de calculs	59
5.2	<i>Aspects économiques</i>	60
5.2.1	Évaluation de la ressource potentielle de granulats de béton recyclés	60
5.2.2	Sources ponctuelles d'émissions de CO ₂ en France	65
5.2.3	Valorisation économique de la captation du CO ₂	68
5.3	<i>Impact du transport</i>	71
5.3.1	Les contraintes économiques et environnementales liées au transport de granulat	71
5.3.2	Recommandations	72
5.3.3	References	73
6	TRAVAUX COMPLEMENTAIRES	76
6.1	<i>Estimation de la carbonatation naturelle de l'ouvrage pendant son cycle de vie</i>	76
6.1.1	Carbonatation pendant l'utilisation de l'ouvrage	76
6.1.2	Carbonatation des granulats recyclés sur la plateforme de concassage	78
6.1.3	Conclusion	80
6.1.4	References	80
6.2	<i>La bioprécipitation – Une solution pour améliorer les propriétés des GBR</i>	81
6.2.1	Origine et voies métaboliques de la bioprécipitation des carbonates de calcium	82
6.2.2	Application du procédé sur granulats de béton recyclé.	82
6.2.3	Conclusion	83
6.2.4	Références	84
7	ANNEXES	86
7.1	<i>Liste des contributeurs</i>	87
7.2	<i>Liste des participants au projet</i>	88
7.3	<i>Formulations des bétons</i>	89
7.4	<i>Fiches d'essais pour la mesure de la quantité de CO₂ capté</i>	91
8	GLOSSAIRE	117

Synthèse des recommandations

L'objectif du Projet National FastCarb était d'identifier les mécanismes et les conditions permettant d'accélérer le phénomène bien connu de la carbonatation naturelle des bétons en vue d'augmenter la quantité de CO₂ stocké dans les Granulats de Béton Recyclé (GBR) au cours d'un processus industriel maîtrisé pour en faire des Granulats de Béton Recyclés Carbonatés (GBRC) et ainsi augmenter leur utilisation dans de nouveaux bétons.

Les travaux du projet ont comporté trois phases principales : une phase de recherche en laboratoire et de modélisation, une phase de carbonatation de GBR dans des démonstrateurs industriels et une phase de formulation et de fabrication de bétons incorporant des GBR recarbonatés pour la réalisation d'éléments en béton. Les analyses du bilan environnemental et de l'économie de la chaîne de production des GBR Carbonatés (GBRC) ont également été effectuées.

Le présent document présente une synthèse des résultats obtenus au cours de ces différentes phases et les recommandations qui en découlent. Il est organisé en cinq chapitres allant de la détermination du CO₂ piégé aux conditions du développement de l'utilisation des GBRC.

Le projet a été financé par le Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires et par 23 partenaires académiques et industriels (liste en Annexe 2)

Caractérisation des GBRC : méthode de détermination du CO₂ piégé

Ces recommandations proposent des méthodes quantitatives, représentatives et reproductibles pour évaluer précisément la quantité de CO₂ piégé lors de la carbonatation accélérée des gravillons et sables de bétons recyclés.

Les méthodes connues et avérées depuis longtemps pour étudier le phénomène de carbonatation des bétons considèrent généralement la carbonatation pendant la durée de vie de l'ouvrage. Il ne s'agit pas alors de quantifier le CO₂ piégé mais plus couramment de vérifier que l'épaisseur d'enrobage des armatures n'a pas été totalement carbonatée afin de se prémunir du risque de corrosion des armatures (ex : Évaluation du front de carbonatation à la phénolphthaléine). L'épaisseur carbonatée n'est pas directement liée à la quantité de CO₂ piégé car dépendante de la nature du ciment d'origine, de son dosage ou de l'avancement de la réaction de carbonatation.

Dans le cadre de la carbonatation accélérée de GBR cinq méthodes de caractérisation et de quantification du phénomène permettant le stockage de CO₂ ont été évaluées.

L'analyse thermogravimétrique ou **ATG** est une mesure de référence pratiquée le plus souvent en laboratoire et dont la mise en œuvre est complexe. La précision de cette méthode (données de répétabilité et de reproductibilité) est inférieure à celle des autres méthodes évaluées.

La mesure de la **Perte au Feu** adaptée de la norme ciment EN 196-2 :2013 nécessite l'utilisation d'un four permettant d'atteindre des températures supérieures à 950°C mais sa mise en œuvre est simple. La répétabilité et la reproductibilité de cette méthode sont satisfaisantes. La durée de l'essai étant de 12h, cette méthode permet de déterminer les teneurs en carbonates, avant et après carbonatation, de lots de GBR moyens bien échantillonnés.

Le **Calcimètre de Bernard** et la **Bombe à Carbonate** mesurent la quantité de CO₂ libéré par l'échantillon lors de sa réaction avec de l'acide chlorhydrique. Les équipements nécessaires pour pratiquer ces mesures sont simples d'utilisation et la durée d'essai est courte. Si l'essai à la bombe à carbonate est simple à réaliser, celui avec le calcimètre de Bernard est un peu plus complexe. La répétabilité de ces deux méthodes est moyenne. La reproductibilité est bonne pour le calcimètre de Bernard et encore meilleure pour la bombe à carbonate. Ces méthodes sont bien adaptées à un contrôle de production pour corriger d'éventuelles dérives des réglages du carbonateur par exemple.

La mesure de la **Teneur en Carbone Total** s'appuie sur l'analyse d'un signal infrarouge lors de la combustion à 1400°C sous balayage d'oxygène. Si la mesure est simple et très rapide, elle nécessite

l'investissement d'un équipement très spécifique. Sa répétabilité est bonne mais sa reproductibilité n'a pas pu être validée car seulement deux laboratoires l'ont pratiquée dans le cadre du projet. L'évaluation de cette méthode doit donc être poursuivie.

Recommandation pour l'évaluation du CO₂ piégé :

Selon le contexte dans lequel il est nécessaire de déterminer le CO₂ piégé, l'utilisation de certaines méthodes est à privilégier. Par exemple, si l'ATG peut être pratiquée lors d'un changement de gisement, la perte au feu est bien adaptée à la qualification de lots moyens avant et après carbonatation. Quant à la calcimétrie (Bernard ou bombe à carbonate), elle peut être utilisée en contrôle qualité entre 2 mesures de perte au feu.

Paramètres à suivre dans la carbonatation accélérée des GBRC

L'optimisation de la minéralisation du CO₂ dans les granulats de béton recyclé dépend de nombreux paramètres. Les résultats des études en laboratoire et de la modélisation distinguent :

Les paramètres liés aux GBR :

- **L'état de carbonatation naturelle initiale** des granulats affecte le potentiel de stockage du CO₂. Une pulvérisation par un indicateur coloré comme la phénolphtaléine permet de vérifier qualitativement si une carbonatation potentielle est encore possible.
- **La teneur en eau** est le facteur prédominant. Une teneur en eau optimale des granulats recyclés permettant une carbonatation maximale se trouve dans une plage de 65 à 85% de la valeur de l'absorption en eau à 24h des GBR.
- **La taille des granulats** impacte notablement le taux de stockage du CO₂. Le taux de stockage de la fraction sable peut être le double de celui des gravillons 12-20 mm.
- **Le type de ciment** du béton d'origine a une influence sur le potentiel de stockage de CO₂. Les granulats recyclés contenant du CEM III ont un stockage pouvant être jusqu'à trois fois inférieur à ceux contenant du CEM I.

Les paramètres liés aux procédés de carbonatation accélérée :

- Une **température** plus élevée (40°C et au-delà) a un effet favorable sur la carbonatation. Le gain d'une **pression partielle** supérieure à 15% de CO₂ dans le gaz est peu important. Pour ces deux raisons, des gaz en sortie de four de cimenterie (qui ont une teneur en CO₂ voisine de 15% et une température entre 70 et 90°C) **conviennent pour une carbonatation accélérée.**
- La **présence d'autres produits de combustion** dans le gaz (SO₂, NO₂) peut toutefois perturber significativement la cinétique de minéralisation du CO₂.
- **L'agitation granulaire** est plus efficace qu'une carbonatation dans un lit granulaire fixe. Néanmoins, l'agitation granulaire produit également de l'attrition avec des effets souhaitables ou non sur le granulat (création des fines carbonatées favorables au stockage de CO₂, diminution de l'angularité des granulats).
- **L'effet d'un écoulement forcé du gaz** dans le lit de granulats améliore la cinétique de carbonatation. **La pression de gaz** joue aussi un rôle non négligeable sur l'augmentation du taux de stockage. Cependant, à gradient de pression trop élevé (> 1,5 bar), une phase de condensation est observée, limitant ainsi la pénétration du CO₂.
- **Une durée du traitement** plus longue augmente logiquement la quantité de CO₂ stockée. Mais cet effet est limité par le comblement de la porosité et l'augmentation de la saturation du milieu qui ralentissent la cinétique de carbonatation.

Procédés industriels de carbonatation accélérée

Plusieurs démonstrateurs industriels (sécheur rotatif et lit fluidisé en cimenteries, conteneur) ainsi qu'une installation pilote (filtre à gravier en laboratoire) ont été développés.

Ces expérimentations ont confirmé qu'il était tout à fait possible de mettre en œuvre, dans des sites émetteurs de CO₂, des procédés industriels de carbonatation accélérée des granulats de béton recyclé.

Les principaux enseignements tirés de ces essais industriels sont les suivants :

- L'utilisation des gaz de cimenterie à environ 15% (volume) de CO₂ donne entière satisfaction pour l'accélération de la carbonatation artificielle, l'humidité relative optimale étant comprise entre 50 et 70%, et la température comprise entre 70 et 90°C.
- Le traitement des fractions fines de granulats de béton recyclé doit se faire dans un délai relativement court (si possible au cours des 3 mois) après leur production et leur mise à disposition pour limiter la carbonatation atmosphérique naturelle qui restreint le potentiel de re-carbonatation accélérée.
- Pour les granulats de béton recyclé carbonatés industriellement, **des taux de captation compris entre 31 et 39 kg CO₂/T pour le sable et entre 5 et 12 kg CO₂/T pour le gravillon ont été mesurés en moyenne pour typiquement 1 heure de traitement** (mise en contact avec le gaz) en cimenterie.
- Dans les démonstrateurs, réalisés par détournement d'installations existantes, **la maîtrise du triptyque « concentration en CO₂, humidité et température des gaz » est cruciale pour maximiser le taux de captation du CO₂.**
- Dans le cas du filtre à gravier, les taux de captation de CO₂ dépendent des mêmes paramètres que pour les installations industrielles, à savoir le triptyque évoqué ci-dessus. Les effets de la combinaison du gaz porteur principal (N₂) et des gaz secondaires (SO₂ et NO_x) ne mènent pas à la précipitation de composés spécifiques mais peuvent toutefois affecter négativement le taux de carbonatation effectif.

Dans une optique d'industrialisation des procédés, il conviendra d'optimiser la maîtrise de paramètres clés tels que l'humidité relative, la température et la durée de traitement pour ce qui concerne l'équipement ainsi que la teneur en eau des granulats recyclés. Le site devra également disposer d'une méthode fiable de détermination des taux de captation de CO₂ afin d'être en mesure de considérer ces valeurs dans les calculs des EPD des GBRC mais aussi de valoriser économiquement par ailleurs le CO₂ non émis.

Production des bétons contenant des GBRC – Résultats et recommandations

Les propriétés à l'état frais ou durci des bétons fabriqués avec les granulats recyclés carbonatés issus des démonstrateurs du projet national FastCarb sont comparables à celles des bétons avec granulats recyclés non carbonatés. L'impact de leur emploi n'est donc pas de nature à modifier les tendances observées sur les propriétés du béton (état frais, résistance mécanique, durabilité).

Ces résultats sont certainement perfectibles car liés aux propriétés intrinsèques des GBR (taille des grains, absorption d'eau) et à la quantité de CO₂ stocké dans leur matrice cimentaire. Les possibilités d'optimisation des processus industriels pourraient en particulier conduire à retrouver certaines tendances des granulats carbonatés sur les propriétés des bétons, telles que décrites dans la littérature.

Les résultats acquis par le projet FastCarb sur les propriétés des bétons fabriqués avec des GBRC permettent de respecter les seuils adoptés en France pour les granulats recyclés. Les exigences de la norme NF EN 206+A2/CN sont donc applicables aux bétons fabriqués avec des granulats recyclés carbonatés.

Conditions du développement de l'utilisation des GBRC

Les GBR peuvent devenir des puits de carbone. Aussi, de futures installations de carbonatation des GBR ne pourront se développer que s'il est environnementalement et économiquement intéressant pour des

opérateurs de créer une activité permettant de rapprocher les GBR des sources de CO₂ et de livrer les GBRC produits sur des chantiers de construction avec l'empreinte carbone la plus faible possible.

Les résultats obtenus sur les démonstrateurs industriels montrent que la carbonatation d'une tonne de fraction fine de GBR permet de capter de 31 à 39kg de CO₂, celle de la fraction plus grossière de 5 à 12 kg de CO₂. Ces valeurs correspondent au potentiel brut des GBRC. Dans l'exemple des conditions du projet, la prise en compte des émissions de CO₂ liées à la fabrication et aux transports des matériaux conduit à bilan net des émissions de CO₂ de -28 kg de CO₂ par tonne de sable et de -1 kg de CO₂ par tonne de gravillon.

Recommandations pour la production de GBRC :

- Optimiser l'implantation des plateformes de recyclage des bétons de déconstruction pour réduire la part des transports dans le bilan environnemental, en favorisant un report modal (fluvial, ferré) lorsque c'est possible ; cette action est en cohérence avec un des objectifs de la REP produits de construction qui est d'accroître le nombre des plateformes d'accueils de déchets de la déconstruction.
- Poursuivre les travaux opérationnels sur les types de concasseurs à employer dans le recyclage des bétons afin de concentrer la fraction cimentaire qui se recarbonate par rapport à la fraction granulaire dont le noyau est un granulats sans potentiel de recarbonatation.

Aux vues des premiers résultats obtenus, il apparaît plus rentable que l'unité de carbonatation accélérée soit uniquement alimentée avec la fraction sable des GBR puisqu'elle capte plus de CO₂.

Recommandations pour la production de bétons avec des GBRC

En appliquant ces résultats au cas d'un béton de mur extérieur (XC4/XF1), avec 500 kg de gravillons recyclés carbonatés, 180 kg de sable recyclé carbonaté l'économie est de 7,3 Kg de CO₂ par m³ de béton par rapport à l'utilisation d'un granulats naturel. En utilisant l'approche performantielle pour valider une formule contenant, par exemple, 100% de gravillons recyclés et 50% de sable recyclé, 17,4 Kg de CO₂ par m³ de béton pourraient être économisés soit environ 10 % de l'impact du béton.

Recommandations pour continuer à favoriser le recyclage des bétons

En ce qui concerne la ressource en GBR, l'étude de l'Union Nationale des Producteurs de Granulats conclut que le tonnage disponible de granulats de béton recyclé à carbonater est de l'ordre de 20 Mt en France, avec une concentration des gisements dans les grandes métropoles. Le renforcement du tri des déchets à toutes les étapes de la déconstruction (chantiers, plateformes, ...) devrait favoriser l'identification, le repérage et le fléchage des bétons pour qu'ils soient dirigés vers les filières de recyclage en augmentant les tonnages de GBR et à terme ceux des GBRC.

Recommandations pour les sources de CO₂

Pour ce qui est des sources ponctuelles d'émissions de CO₂, l'étude réalisée dans le cadre du projet en dénombre plus de 3500 sur le territoire français entre celles qui sont soumises à la Directive ETS et celles contrôlées au titre des ICPE auxquelles s'ajoutent les installations de méthanisation injectant du méthane dans les réseaux gaz.

Pour les entreprises sous ETS, une tonne de CO₂ captée dans des GBR, fait économiser un quota d'une valeur comprise entre 80 et 90€/t. Pour les autres cette réduction d'émissions peut permettre d'obtenir des Crédits de Compensation Carbone qui comme les quotas de CO₂ non utilisés contribueront à la rentabilité de futurs projets de captation de CO₂.

Quand cela est possible, l'utilisation de CO₂ comprimé pour carbonater les GBR sur le site de déconstruction ou sur une plateforme de recyclage permet de limiter les émissions de CO₂ liées au transport.

Introduction

Le Projet National FastCarb est un projet de recherche collaboratif soutenu par l'État dans le cadre du réseau « recherche appliquée en génie civil ». Il s'inscrit dans la suite du PN Recybéton dont une des conclusions a été de montrer que la porosité des Granulats de Béton Recyclé (GBR) était un frein à leur utilisation en plus grandes proportions dans certaines classes d'exposition. Parallèlement il est bien connu que la carbonatation naturelle des bétons provoque la néo formation de carbonate de calcium susceptible de combler ces pores.

L'objectif de FastCarb est d'identifier les mécanismes et les conditions permettant d'accélérer ce phénomène naturel en vue d'augmenter la quantité de CO₂ stockée dans les GBR et ainsi favoriser leur utilisation en tant que granulats bas-carbone dans les ouvrages, en particulier dans de nouveaux bétons. Le projet a été financé par le Ministère de la Transition Ecologique et de la Cohésion des Territoires et par 23 partenaires académiques et industriels pour un budget total de 3M€. L'IREX a apporté son soutien à l'organisation et au contrôle financier. L'Université Gustave Eiffel a assuré la direction du projet qui a démarré fin 2017 et aurait dû se terminer en 2021 sans les retards engendrés par la crise du COVID.

Le PN FastCarb s'inscrit dans le contexte de la Loi sur la Transition Energétique pour la Croissance Verte de 2015 qui vise deux points importants pour le secteur de la construction : la promotion de l'économie circulaire en intégrant le recyclage des matériaux de construction avec un objectif pour le secteur du BTP de valoriser 70% de ses déchets à l'horizon 2030 et la réduction des émissions de gaz à effet de serre en favorisant les constructions à faible empreinte carbone sur l'ensemble de leur cycle de vie.

Depuis cette loi a été complétée par le Règlementation Environnementale 2020 dont les décrets imposent des seuils contraignants sur l'ensemble des émissions de CO₂ d'un bâtiment sur son cycle de vie. Cette réglementation pousse les acteurs de la construction à réduire l'empreinte carbone des bétons en utilisant les propriétés des GBR à devenir des puits de carbone. Enfin le décret relatif à la responsabilité élargie des producteurs (REP) de produits et de matériaux de construction vise à organiser et à financer les filières de collecte et de recyclage des matériaux de construction et devrait avoir pour conséquence de renforcer les tris des éléments bétons parmi les déchets avec pour effet indirect celui de favoriser la réutilisation des GBR dans des applications nobles.

Ces évolutions législatives et réglementaires montrent bien la pertinence du PN FastCarb et l'importance de la connaissance et de l'optimisation des mécanismes de carbonatation des GBR tant pour ce qui est de la captation de gaz à effet de serre que pour le développement de l'utilisation des GBR dans de nouveaux bétons et le développement de l'économie circulaire dans le secteur de la construction.

Les travaux du projet ont comporté trois phases principales : une phase de recherche en laboratoire, une phase d'application sur des démonstrateurs industriels et enfin une phase d'application avec des bétons incorporant des GBR carbonatés pour la réalisation d'éléments en béton. Quelques travaux complémentaires ont également été réalisés : modélisation de la carbonatation d'un granulats de béton, essais de bio carbonatation et modélisation de la captation du CO₂ par un bâtiment. Le présent document présente les résultats du projet et les recommandations qui en découlent. Il est organisé en cinq chapitres principaux rédigés par différents contributeurs au nom de leur groupe de travail.

Chapitre 1. Caractérisation des GBRC : Méthodes de détermination du CO₂ piégé.

Chapitre 2. Paramètres favorisant la carbonatation accélérée des GBRC / Apport de la modélisation.

Chapitre 3. Procédés industriels de carbonatation accélérée.

Chapitre 4. Production des bétons contenant des GBRC- Résultats et exemples de réalisation.

Chapitre 5. Conditions du développement de l'utilisation des GBRC.

Ces contributions ont été validées à la fois par les groupes de travail concernés par chaque chapitre et par le comité de rédaction. La liste des contributeurs est jointe (annexe 1).

À la suite de la publication des résultats et des recommandations de ce projet, il est prévu une phase de valorisation en France et à l'international par des publications et des présentations dans des conférences et pour une plus grande diffusion, la synthèse des recommandations sera traduite en anglais.

Il faut espérer que les conclusions et les recommandations du PN FastCarb ouvrent la voie au développement de pilotes semi industriels puis d'installations industrielles de carbonatation accélérée des GBR. Mais ces développements ne seront possibles que si un modèle économique rentable permet de valoriser le recyclage des GBR carbonatés et les volumes de CO₂ captés.

Parmi les avancées du PN FastCarb, le Chapitre 1 « Caractérisation des GBRC : Méthode de Détermination du CO₂ piégé » représente une contribution importante en vue de la reconnaissance de la captation du CO₂ par les GBR dans des installations contrôlées par la Directive Européenne ETS ou pour celles qui souhaiteront obtenir des Crédits de Compensation Carbone.

En effet dans l'état actuel des textes accompagnant la Directive Européenne, la captation du CO₂ par les GBR n'est pas reconnue comme une technologie permettant de réduire les émissions déclarées et soumises à quotas. Tant que cette technologie n'est pas reconnue, il n'est pas possible pour une installation soumise à la Directive de valoriser financièrement les tonnes de CO₂ captées. Sans cette reconnaissance, les incitations à construire et à opérer des installations pour la carbonatation des GBR sont limitées. La méthode de détermination du CO₂ capté est un élément important du dossier qui devra être développé pour faire reconnaître par la Commission Européenne la captation du CO₂ par les GBR comme un puits de carbone.

En conclusion de ce projet, s'il est bien établi que les GBR peuvent être des puits de carbone, il faut reconnaître que la captation du CO₂ par les GBR n'est pas la solution miracle tant pour le développement de l'économie circulaire que pour la réduction des émissions de CO₂. En effet leur potentiel de captation est relativement faible par rapport aux émissions des grands sites intensifs en énergie et il reste à optimiser les questions de logistique posées par leur transport entre les sites de production, de transformation, de carbonatation et enfin de leur utilisation dans des bétons.

Dans la lutte contre le réchauffement climatique, la mise en œuvre de tous les puits de carbone sera nécessaire et la carbonatation des GBR a le gros avantage de ne nécessiter que peu d'énergie par rapport à d'autres systèmes de CCS (Carbon Capture and Storage). Les résultats du projet FastCarb montrent que la carbonatation des GBR permet d'obtenir des granulats avec un bilan carbone négatif, particulièrement significatif pour la fraction sableuse en restant dans un écosystème de proximité (moins de 30 km). De telles perspectives devraient continuer à favoriser le recyclage des bétons par concassage pour produire des GBR tout en encourageant le perfectionnement du tri des déchets pour accroître les volumes récupérés de béton. Cela constitue autant de contributions significatives de la filière tant du point de vue du développement de l'économie circulaire que de la réduction de son empreinte vis-à-vis des ressources naturelles.

1 Caractérisation des GBRC : Méthode de détermination du CO₂ piégé

Auteur(e)s (Organismes)

B. CAZACLIU, A. DJERBI (U Eiffel)
S. BRAYMAND (ICUBE)
J. BERTOLA, V. VIAL (VICAT)
B. HUET (HOLCIM)
J. JEONG, J. COLIN (ESTP)
F. KADDAH, O. AMIRI, E. ROZIERE (GEM)
P. TURCRY (LaSIE)

1.1 Recommandations générales

La maîtrise de méthodes fiables et précises de détermination du CO₂ piégé dans les GBR est un préalable indispensable à la prise en compte du phénomène de carbonatation accélérée dans les bilans carbone des produits. C'est la raison pour laquelle le Projet National s'est penché sur ce sujet et propose les méthodes décrites par la suite.

Avant de détailler les méthodes retenues, quelques remarques générales importantes sont précisées.

Un point d'attention particulier concerne l'évaluation du séchage à 80°C des prises d'essai qui peut constituer une source d'erreur significative. En particulier, la stabilité de la masse de la prise d'essai doit être impérativement respectée avant de réaliser les mesures de détermination du CO₂ piégé : par exemple, l'échantillon est considéré sec si deux mesures de masse successives, à intervalle de temps de d'au moins 24 heures, conduisent à un écart inférieur à un pour mille.

Une autre source d'erreur potentielle des mesures est liée à la représentativité des prises d'essai par rapport au lot de granulats recyclés analysés. Que ce soit sur une prise d'essai en poudre ou en fraction 0/4, l'essai doit être reproduit sur une prise d'essai fabriquée de manière indépendante de la première prise d'essai, à partir d'un échantillon différent obtenu par quartage / homogénéisation du lot de granulats recyclés.

Une répétition de la mesure sur des prises d'essai fabriquées en même temps à partir d'un même échantillon, peut s'avérer utile pour détecter des erreurs de mesures accidentelles lors des essais ou pour augmenter la précision avec laquelle la mesure du taux de CO₂ fixé par le granulats recyclés est déterminée. Cette répétition doit être effectuée systématiquement pour certains procédés décrits ci-après.

1.2 Détermination par la méthode de calcimétrie

La méthode de détermination du CO₂ piégé par calcimétrie consiste à quantifier une quantité de CO₂ dégagé lors de la réaction entre un acide (chlorhydrique) concentré et les carbonates de calcium présents dans les GBR. La quantité de CO₂ piégé est obtenue par comparaison des teneurs massiques en CO₂ entre les GBR non carbonatés et les GBR carbonatés.

Deux appareils de cette mesure expérimentale par calcimétrie sont recommandés : le calcimètre de Bernard (mesurant le volume de CO₂ libéré à pression atmosphérique) et la bombe à carbonates ou carbomètre (mesurant la pression du CO₂ libéré, à volume constant).

L'essai de calcimétrie Bernard doit être réalisé selon le mode opératoire décrit dans la norme NF P 94-048 (voir aussi en annexe la fiche de protocole retenu dans l'expérimentation).

L'essai de calcimétrie « bombe à carbonate » doit être réalisé en respectant le mode opératoire délivré par le fournisseur de l'appareil (voir aussi en annexe la fiche de protocole retenu dans l'expérimentation).

La concentration en acide chlorhydrique est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction de l'acide avec CaCO_3 mais également les autres constituants du ciment). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit et du volume d'acide et peut être comprise entre 25% et 37% maximum. Un contrôle au papier pH en fin de réaction ($\text{pH} < 3$ – acide) ou par ajout d'une nouvelle quantité d'acide (suivi d'une nouvelle mesure) peut être effectué afin de vérifier que la réaction est complète. Si la réaction est considérée incomplète il convient de refaire un essai avec soit un acide plus concentré soit une quantité moindre de matériau.

Dans le cas de matériau à haute teneur en calcite, il est conseillé de maintenir la cellule de réaction du calcimètre Bernard ou le flacon de la bombe à carbonate dans un bain d'eau à température ambiante de façon à éviter une élévation de température du gaz ou d'attendre jusqu'à stabilisation de la pression. Il faut veiller aussi à ne pas tenir la cellule ou le flacon entre ses mains de façon à ne pas le réchauffer.

Le calcul de la teneur en CO_2 piégé pour être exact doit être rapporté à la masse sèche non carbonatée (obtenue par calcul à l'aide du gain de masse post carbonatation), masse sèche déterminée avec une grande précision. Dans le cas de non-connaissance de la masse sèche non carbonatée de l'échantillon, le calcul de la teneur en CO_2 piégé sera indépendant du gain de masse sèche mais cela génère un léger biais puisque la masse de référence ne sera pas la même.

Afin de piéger l'éventuel dégagement de H_2S (dû à une réaction parasite qui peut avoir lieu s'il y a présence de composés avec des sulfures), il peut être envisagé d'ajouter 5ml d'acétate de calcium à 5% en masse. Dans ce cas, si un étalonnage éventuel est nécessaire (cas de la bombe à carbonates), celui-ci doit être fait dans les mêmes conditions.

Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide, une petite quantité de sable siliceux peut être ajouté. Dans ce cas, un contrôle préliminaire de la non-réactivité du sable avec l'acide doit être effectué.

Afin de faciliter la lecture des mesures, un appareil photo peut être utilisé de façon à éviter un biais lié à une lecture non dans l'axe.

L'acide chlorhydrique utilisé doit être à une concentration garantie par le fabricant ou obtenue par dilution sur la base d'un acide de concentration initiale garantie.

La teneur en carbonates est un facteur permettant le choix entre les deux méthodes de calcimétrie.

Le calcimètre Bernard est à privilégier pour des échantillons à teneur peu élevée en CaCO_3 (inférieures à 25%). Dans ce cas, il sera nécessaire de mettre une quantité de matière (de GBR) garantissant d'être dans la pleine échelle. Il faudra aussi veiller à avoir assez de liquide mouillant (acide + éventuel acétate). Ainsi il y aura une moindre influence de la précision de lecture en rapport à la masse d'essai.

La bombe à carbonates est à éviter pour ces teneurs, la mesure et la détermination du coefficient d'étalonnage est moins fiable pour une plage de mesure en dessous d'une lecture à 20/25%. Il sera nécessaire de déterminer un nouveau coefficient d'étalonnage dans cette plage de mesure.

La bombe à carbonates est à privilégier pour des échantillons à forte teneur en CaCO_3 . Dans ce cas, il sera nécessaire de déterminer la quantité de matière de façon à garantir un excès d'acide avec la capacité de l'appareil (5ml d'acide) et/ou utiliser de l'acide plus concentré. Un calcimètre de Bernard de grande capacité peut également être utilisé. Il doit permettre d'utiliser une quantité suffisante de matière de façon à limiter l'influence de la précision de lecture en rapport à la masse d'essai.

Dans le cas de mesure sur des échantillons de teneurs variables sur une même période, le calcimètre de Bernard est à privilégier, car il ne nécessite pas d'étalonnage pour chaque plage de mesure (si la mesure par pression est choisie).

Par ailleurs, la bombe à carbonates est un système facile à transporter en usine et sur le terrain au contraire du calcimètre de Bernard plus adapté à une mesure en laboratoire car plus fragile et plus encombrant.

Quelques points de vigilance sont à apporter :

Pour le calcimètre de Bernard, il est recommandé de faire le calcul de la teneur en carbonates à partir d'un relevé de température et de pression, plutôt qu'à partir d'un étalonnage à l'aide d'un étalon de calcite. En effet la norme NF P94-048 propose deux méthodes de calcul de la teneur en CaCO_3 : une basée sur la mesure d'un étalon de CaCO_3 en amont, ou l'autre liée à la mesure la pression atmosphérique. En cas d'impossibilité de mesurer la pression, il est important de faire des étalonnages dans les plages de lecture de l'échantillon.

Il existe plusieurs modèles de calcimètre de Bernard :

- Ouvert à pression atmosphérique ou équilibrage des pressions en système fermé ;
- De capacité différente (100ml à 300 ml).

Il est important de bien se reporter aux préconisations fournisseur du modèle utilisé afin de garantir une bonne lecture du résultat et d'assurer la meilleure fiabilité des mesures.

Pour la bombe à carbonates, Il est indispensable de faire un étalonnage à l'aide de calcite pure et garantie fabricant, dans la plage de mesure de l'échantillon testé, car le coefficient d'étalonnage nécessaire à la détermination de la teneur en calcite est fonction de la pression dans le flacon et donc de la plage de mesure. Cet étalonnage (ou cette courbe d'étalonnage) doit être fait à chaque variation de température ambiante significative (supérieure à 3°C) si le flacon n'est pas maintenu dans un bain thermostaté.

Il est recommandé de s'équiper de 2 appareils, voire plus, de façon à garantir un séchage de la membrane avant une nouvelle mesure. Dans ce cas, il est important de réaliser un étalonnage par appareil. Dans la mesure du possible mesurer les échantillons non-carbonaté et carbonaté avec la même bombe donc la même référence.

La lecture de la teneur est à plus ou moins 0,5% de CaCO_3 ce qui correspond à 0,21% CO_2 .

1.3 Détermination par la méthode de perte au feu

Le principe est de mesurer la perte de masse des prises d'essai de taille pouvant être adaptée à la granulométrie de l'échantillon, à différents niveaux de température imposés dans un four.

L'essai peut être réalisé dans un four traditionnel ou dans un four instrumenté pour la mesure de la perte de masse en continu (four + balance intégrée). 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. Nous avons donc deux protocoles expérimentaux différents : avec et sans balance intégrée au four.

De manière générale, dans le contexte des études sur la minéralisation du CO_2 , l'effort devrait être mis dans la détermination de la perte de masse entre 550°C et 950°C, donc sur la détermination du taux de carbonates.

Le niveau de température délimitant la zone correspondante à la décomposition des hydrates et la zone correspondant à la décomposition des carbonates doit être vérifié par un essai d'ATG pour chaque gisement de granulats recyclés. D'après l'expérience bibliographique, un palier à 550°C est de manière générale adapté, mais une vérification reste nécessaire.

Il a pu être observé que la durée des paliers de température est plus longue que nos estimations initiales. Ceci est particulièrement vrai pour le palier à 550°C. Il est donc indispensable de passer au palier de température suivant seulement après avoir vérifié soigneusement la stabilisation de la masse de la prise d'essai. C'est ainsi qu'un palier d'au moins quatre heures (sur la fraction 0/4 mm) a été nécessaire à 550°C pour atteindre la stabilité de la masse dans la présente étude. Comme pour la vérification lors du séchage de l'échantillon évoquée précédemment, la stabilité de la masse de la prise d'essai doit être contrôlée par exemple par deux mesures successives à intervalle d'une heure donnant un écart de masse inférieur à un pour mille. Le protocole sans balance intégrée nécessite donc au minimum deux pesées hors du four pour le palier à 550°C. Pour le protocole avec balance intégrée au four, il demeure nécessaire de vérifier la stabilité en masse avant une nouvelle montée en température, il s'agit souvent d'un paramétrage interne à l'équipement. Pour la mesure de la perte de masse à 950°C, la durée nécessaire à la stabilisation de la masse semble plus courte (de l'ordre de 2 heures) par rapport à celle du palier à 550°C, pour laquelle une durée de 4 à 5 heures semble un minimum pour les essais sur fraction 0/4 mm.

La durée de l'essai peut être réduite en opérant sur poudre, avec des prises d'essai comprises entre quelques grammes et une dizaine de grammes. Il est alors indispensable d'utiliser une balance avec une précision adaptée. En se basant sur des essais préliminaires réalisés à l'UGE, il n'est pas recommandé, à ce stade, de réaliser les mesures de perte au feu sur des prises d'essais plus conséquentes sur poudres. En effet, l'épaisseur du matériau dans son récipient doit rester la plus faible possible. Cette recommandation reste valable pour la fraction 0/4. De manière générale, on peut privilégier l'essai sur la plus petite prise d'essai compatible avec l'équipement et en relation avec la granulométrie du lot analysé. Si la prise d'essai a une masse supérieure à une dizaine de grammes, il est alors préférable de réaliser l'essai sur une fraction 0/4 et non pas sur poudre.

La température de séparation « décomposition hydrate / carbonates » doit être vérifiée par un essai d'ATG à chaque fois que le gisement de granulats recyclés change.

1.4 Détermination par ATG

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui permet de quantifier les variations de masse, notamment concernant la déshydratation des hydrates du ciment - C-S-H et la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mais aussi la décarbonatation des carbonates de calcium CaCO_3 .

A moins de réaliser un très grand nombre de répétitions de la mesure, l'ATG n'est pas la méthode à préconiser pour une détermination rapide et précise du CO_2 fixé dans les granulats. En effet, l'échantillon introduit dans l'équipement est de très petite taille, il est très délicat d'assurer la représentativité de l'échantillon d'origine. D'autre part, l'interprétation des courbes nécessite un dépouillement abouti relevant d'une certaine expertise.

Cependant la mesure par l'ATG est à réaliser régulièrement car elle permet d'obtenir une analyse plus complète de la composition de l'échantillon et ainsi de comprendre les phénomènes mis en jeu. En effet, l'essai d'ATG reste la mesure de référence pour déterminer la minéralogie du granulat recyclé, à chaque fois que le gisement de granulat recyclé change. La mesure ATG est donc nécessaire pour :

- Déterminer la température de séparation « décomposition hydrate / carbonates » à utiliser dans l'essai de perte au feu
- Expliquer la nature des carbonates qui sont décomposés, soit en calcimètre, soit pendant l'essai de perte au feu.

1.5 Répétabilité et Reproductibilité des mesures

Les campagnes expérimentales menées sur un même lot ont montré que la répétabilité des essais menés au sein d'un même laboratoire (préparation et analyse du CO_2 piégé) est bonne, entre 1 et 3 kgCO_2/t de granulat, à l'exception des essais ATG pour lesquels la répétabilité est de l'ordre de 4 kgCO_2/t de granulat. Le même constat a été fait pour des essais de répétabilité inter laboratoire (la répétabilité s'entend ici au sens d'un échantillon préparé au sein d'un même laboratoire mais envoyé pour analyse du CO_2 piégé dans plusieurs laboratoires).

En revanche, les essais menés sur ce même lot mais avec des prélèvements et modes de préparation réalisés dans des conditions différentes selon les laboratoires, montrent qu'il existe une erreur expérimentale de reproductibilité. On peut supposer que cette erreur expérimentale de reproductibilité soit dépendante de facteurs comme le béton d'origine, le procédé de concassage, l'état de la carbonatation naturelle, la granulométrie et de l'efficacité de la carbonatation. Nous avons pu constater par exemple que celle-ci est plus importante pour les gravillons que pour les sables et sur les lots plus faiblement carbonatés. En moyenne, on peut estimer que l'essai de perte au feu assure la meilleure reproductibilité, 2 à 4 fois supérieures aux autres essais. Cependant, l'essai de perte au feu doit respecter des durées d'exposition à des paliers de températures de plusieurs heures, notamment pour le palier séparant la décomposition des hydrates de celle de carbonates. Il est judicieux également de choisir ce palier de température en utilisant un essai d'ATG.

Dans tous les cas, il est recommandé de procéder à des essais de répétabilité en répétant deux à trois fois chaque essai pour une prise d'essai. Aussi, lorsque les protocoles le nécessitent (par exemple pour la calcimétrie), il est recommandé également de procéder à des essais de reproductibilité sur chaque lot, c'est à dire de réaliser un nouveau prélèvement suivi d'une nouvelle préparation (prise d'essai fabriquée à partir d'un échantillon différent).

1.6 Synthèse

Quatre méthodes de détermination du taux de CO₂ fixé dans un lot de granulat recyclé ont principalement été testées dans ce projet ; la mesure de teneur en carbone total est une méthode supplémentaire envisageable qui nécessite d'être approfondie.

Dans le contexte où on souhaite comparer le taux de carbonates dans un lot avant et après carbonatation accélérée, avec la meilleure précision possible, et en gardant une facilité de mise en œuvre dans les conditions industrielles, une évaluation utilisant plusieurs méthodes de caractérisation pourrait être proposée, à titre d'exemple.

A chaque changement de gisement de granulat recyclé, un essai ATG, éventuellement reproduit sur une prise d'essai fabriquée à partir d'un échantillon différent, permet de connaître la minéralogie du matériau et la température de séparation « décomposition hydrate / carbonates » qui doit être utilisée lors de mesures de perte au feu.

Pour un gisement connu, la perte au feu d'une prise d'essai entre la température de séparation « décomposition hydrate / carbonates » et 950°C permet d'avoir une précision de l'estimation du taux de CO₂ fixé dans le lot de matériau de l'ordre à quelques unités de kg_{CO2}/t de granulat. Cette mesure doit être reproduite sur des prises d'essai fabriquées à partir d'échantillons différents d'un même lot de matériau. La différence de mesures entre le lot après carbonatation accélérée et le lot avant la carbonatation accélérée est la mesure du taux de CO₂ fixé pendant la carbonatation accélérée.

De manière à pouvoir espacer les mesures de perte au feu et obtenir des résultats plus rapidement (suivi de production par exemple) et lorsque le gisement de matériau reste constant, il est possible d'utiliser des mesures de calcimétrie, sur les lots de matériaux avant et après carbonatation.

Dans ce cas, une mesure à intervalles de temps réguliers par perte au feu devrait permettre d'affiner les résultats et d'assurer un comparatif et un suivi des mesures réalisées par calcimétrie. Ceci peut permettre de détecter rapidement la nécessité d'opérer à un nouvel étalonnage des équipements de calcimétrie dans une nouvelle gamme de mesure, par exemple.

2 Paramètres favorisant la carbonatation accélérée des GBRC / Apport de la modélisation

Auteur(e)s (Organismes)

A. DJERBI (UGE) et B. CAZACLIU (UGE)

J. JEONG (ESTP) et J. COLIN (ESTP)

S. BRAYMAND (ICube)

J. MAI-NHU (CERIB)

O.AMIRI, F. KADDAH (GeM)

P. TURCRY (LaSIE)

2.1 Introduction

Plusieurs dispositifs expérimentaux de laboratoire ont été utilisés 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 étudiée l'objectif étant ici d'avoir une idée aussi générale que possible du comportement des granulats de béton recyclé à la carbonatation accélérée.

En complément, une étude paramétrique a été réalisée à l'aide de simulations numériques de la carbonatation accélérée d'un granulats recyclé modélisé comme une sphère de composition homogène. Quatre modèles différents ont été utilisés afin d'évaluer l'influence des paramètres suivants : la dimension du granulats, sa teneur en eau initiale, sa porosité, la teneur en éléments carbonatables et l'état initial de carbonatation. Les simulations numériques ont été confrontées aux résultats des essais pour apporter une analyse complémentaire et affiner la compréhension des tendances observées expérimentalement.

2.2 Méthodes expérimentales

2.2.1 Dispositifs et protocoles de carbonatation accélérée

2.2.1.1 Essai "statique"

Le plus simple dispositif de carbonatation accélérée en laboratoire 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, 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. Dans ce dispositif, les granulats recyclés ont été testés à différentes humidités initiales.

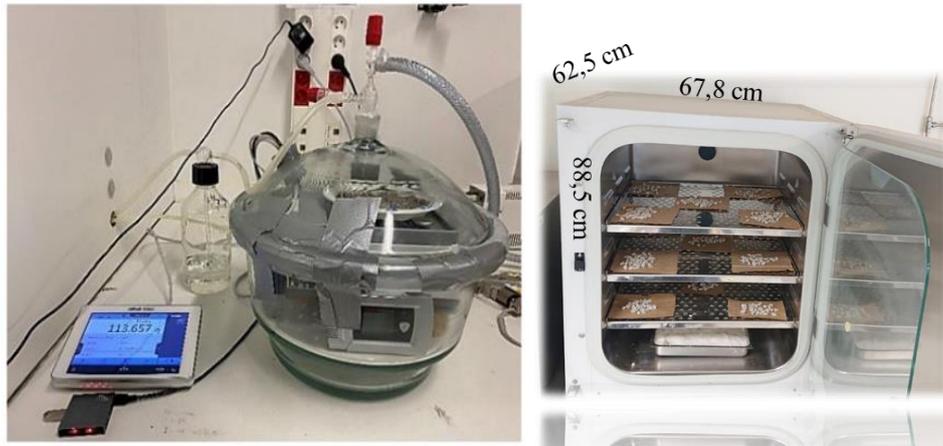


Figure 1 Procédé de carbonatation accélérée « statique » utilisant un dessiccateur (gauche - Université Gustave Eiffel) ou un incubateur de CO₂ (droite - ESTP et Université Gustave Eiffel)

Un dispositif « statique » alternatif a été mis en place par l'ESTP en utilisant un incubateur de CO₂ (figure 1). 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, puis 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 (390 ppm) et SO₂ (35ppm). 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 dispositif « statique » a également été mis en place par le laboratoire ICube en utilisant une enceinte de carbonatation de marque Memmert (disponible au laboratoire IJL) pour laquelle il est possible de contrôler la teneur en CO₂ (15%), de réguler la température (20°C) et de donner une consigne pour l'humidité relative (60%) (Braymand et al., 2023). Dans ce dispositif, les granulats recyclés ont été testés à une teneur en eau initiale w proche de 75% de leur valeur d'absorption W24.

2.2.1.2 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 2).

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 qui a été choisie suite aux essais « statiques ».

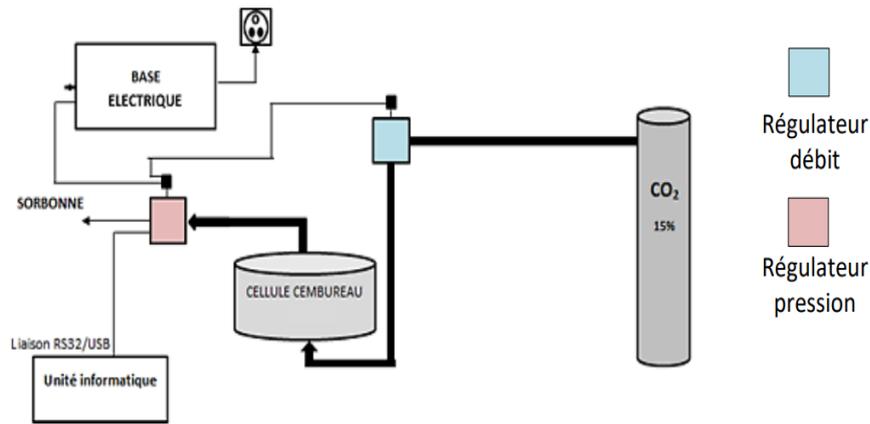


Figure 2 Schéma du protocole de carbonatation accélérée à flux de gaz

2.2.1.3 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 3) (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 3, 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.

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 remplie de CO₂ pur (100%) jusqu'à la pression atmosphérique. L'influence de la vitesse de rotation et celle du temps de réaction ont été étudiée. 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 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. Toutes les expériences ont été réalisées à la température du laboratoire, autour de 22 °C.

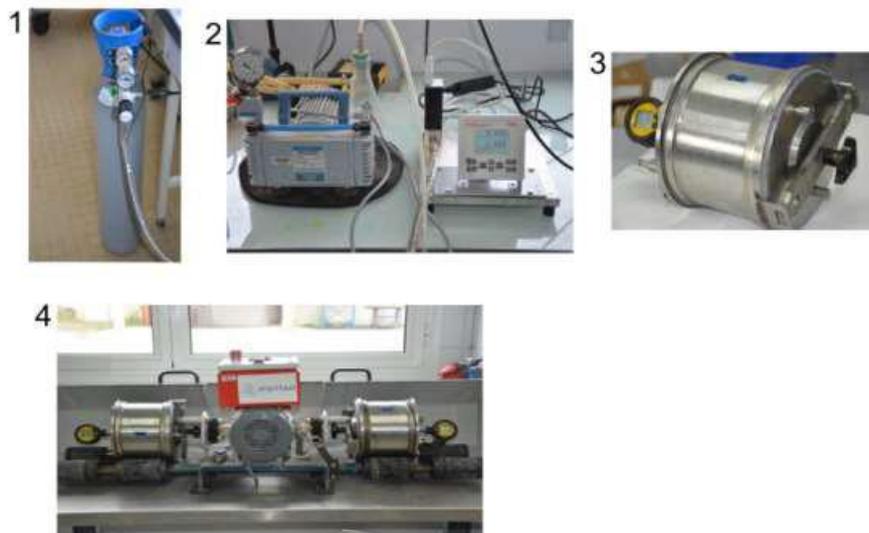


Figure 3 Mise en place des expériences de carbonatation en tambour tournant à l'échelle du laboratoire

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

Tableau 1 — Granulats recyclés issus de bétons de démolition industriels – plateforme de recyclage

Nom	Taille [mm]	Labo.	Béton d'origine	Origine	Age béton [années]	Age granulats [années]	Pré-traitement	Projet associé
Longrines 1-4 SR 0-3	1-4 0-3	Marne Nantes	Longrines	Région Parisienne	2	<0.2	Non	FastCarb
RB 1-4 RB 10-20	1-4 10-20	Marne		Région Parisienne		6	Non	RecyBéton
RB 1-4 C	1-4	Marne		Région Parisienne		6	Concassage du RB 10-20	RecyBéton
RCM 1-4	1-4	Marne	Ciment de haut-fourneau, 40-80% de laitier	Ecole Centrale Châtenay-Malabry	> 40		Non	Eiffage projet E3S
BPE 1-4 BPE 4-16	1-4 4-16	Marne	Retour bétons prêt à l'emploi	Aggnéo à Saint-Fons	< 0.2	< 0.5	Non	FastCarb

Tableau 2 — Granulats recyclés issus de bétons de laboratoire et bétons d'origine après concassage avec concasseur à mâchoires

Nom	BO	M75	BHP	F1	F2	F3	BT19-B1	BT19-B2	BT19-B3
Taille [mm]	1/4 10/20	1/4 10/20	10/20 8/10 5/8	4	4	4	4/10	4/10	4/10
Labo	Marne	Marne	Nantes	ESTP	ESTP	ESTP	ICUBE	ICUBE	ICUBE
Age béton [ans]	6	6	2	0.5 (dans l'eau)	0.5 (dans l'eau)	0.5 (dans l'eau)	2	2	2
E/C	0,49	0,32	0,34	0,53	0,53	0,53	0,65	0,66	0,66
Dosage ciment [kg/m ³]	353	461	613	350	350	350	280	280	280

Type Ciment	CEM I 52.5N	CEM I 52.5N PM ES CP2	CEM I 52.5N	CEM I 52.5N 95% Clinker	CEM II/A-LL 42.5R 83% Clinker + Limestone	CEM III/A 42.5N 5% Clinker + Blast furnace	CEM I 52,5	CEM II 42,5	CEM III 42,5
Dosage granulats [kg/m ³]	1936	1833	1456	1872	1872	1872	1921	1921	1921
Type granulats	Calcaires	Calcaires	Siliceux	Siliceux	Siliceux	Siliceux	Silico-calcaire	Silico-calcaire	Silico-calcaire
Dmax [mm]	20	20	14	12	12	12	16, roulé	16, roulé	16, roulé

2.2.3 Évaluation de la carbonatation

Il est à noter que les travaux sur les méthodes d'analyse de détermination du CO₂ piégé, décrits dans le chapitre 1, ont été conduits après ceux mentionnés dans ce chapitre. Ainsi, pour la compréhension des paramètres favorisant la carbonatation accélérée des GBR, chaque laboratoire a utilisé la technique de mesure de détermination du CO₂ qu'il avait à disposition.

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 d'absorption de CO₂ au cours du procédé est égale à l'augmentation de la masse sèche des échantillons après la carbonatation (séchage jusqu'à masse constante à 65°C pour le dispositif avec « agitation granulaires » ou 80°C dans les autres cas). Cette méthode, sous-estime le taux de CO₂ capté de 5 à 10%, mais cette erreur est systématique pour un granulats recyclé donné et permet une comparaison aisée des résultats lorsqu'un paramètre du procédé évolue. Secondement, le taux de CO₂ capté a été estimé à partir de mesures d'analyse thermogravimétrique. 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 (voir Chapitre 1). Une estimation du taux de CO₂ capté a également été faite par utilisation de la méthode calcimétrique (calcimètre de Bernard) pour certains échantillons.

Des caractérisations physico-chimiques complémentaires des échantillons carbonatés et non carbonatés ont aussi été réalisées sur certains échantillons, dans le but de comprendre le mécanisme de carbonatation dans le procédé accéléré proposé, mais ne sont pas présentés ici.

2.2.4 Résultats

2.2.4.1 Effets de paramètres liés aux granulats recyclés

2.2.4.1.1 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 présentent sur la Figure des allures similaires en « cloche », avec une teneur en eau « optimale » produisant un maximum de CO₂ stocké (Sereng et al., 2021). Pour des teneurs en eau plus faibles, la minéralisation du CO₂ est réduite suite à l'absence de la quantité d'eau nécessaire à la réaction de carbonatation. Pour des teneurs en eau plus importantes, l'eau en excès limite la diffusion du CO₂ dans les pores des granulats recyclés.

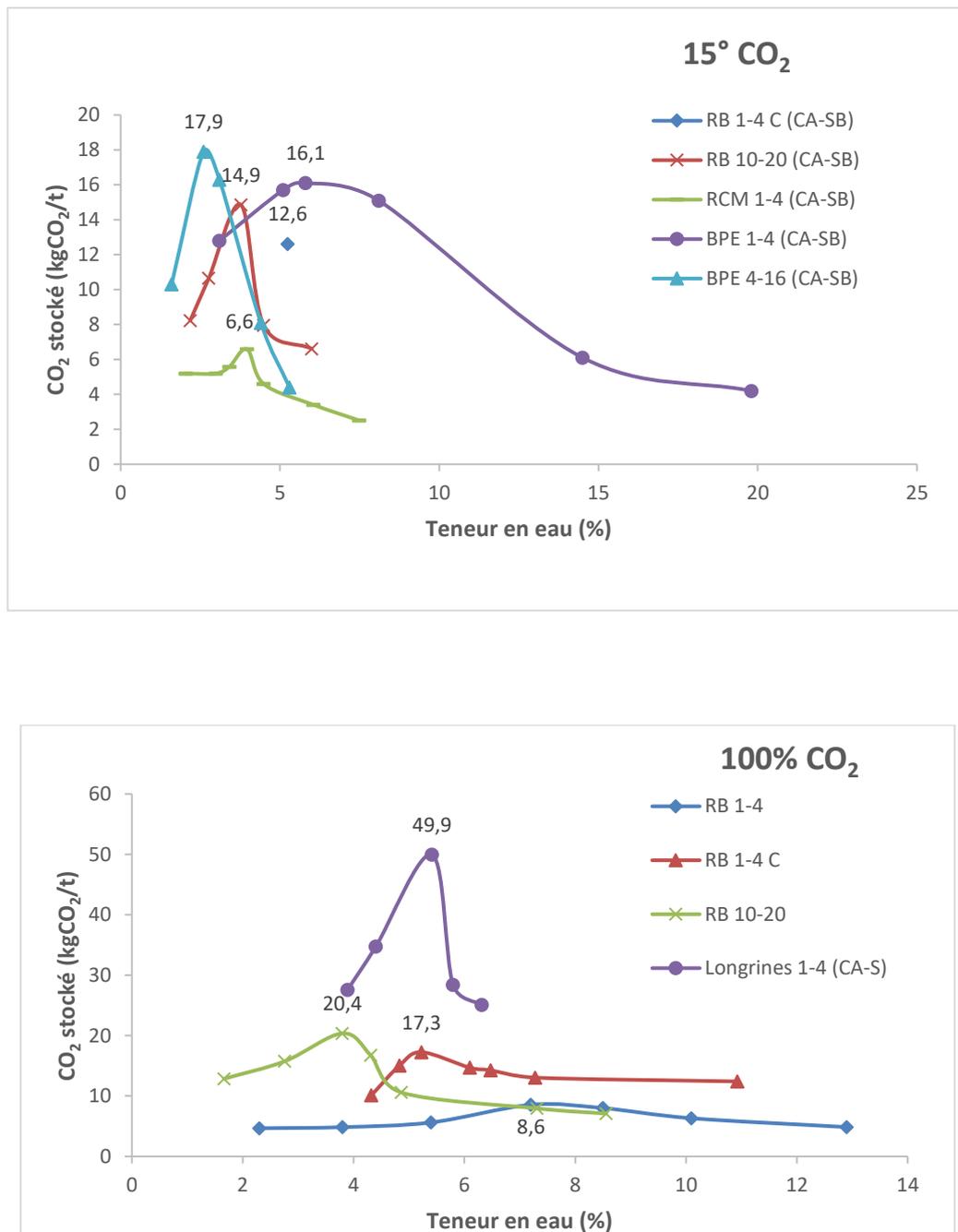


Figure 4 Effet de la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés carbonatés (CA) sur le stockage de CO₂ en fonction de la teneur en eau, après 24 heures de carbonatation accélérée en dispositif statique (dessiccateur) ; pression partielle de 15% CO₂ (figure du haut) et de 100% CO₂ (figure du bas) ; CA : carbonatés – S : statique – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation

L'optimum de teneur en eau peut être relié à l'absorption d'eau des granulats. Pour une majorité des granulats recyclés, l'optimum de teneur en eau correspond à environ 80 % de leur coefficient d'absorption d'eau. La figure 5 présente cette corrélation pour l'ensemble des granulats recyclés testés dans ce programme expérimental hors le dispositif avec « agitation granulaire ». Il a pu être constaté également que l'optimum de teneur en eau semble 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.

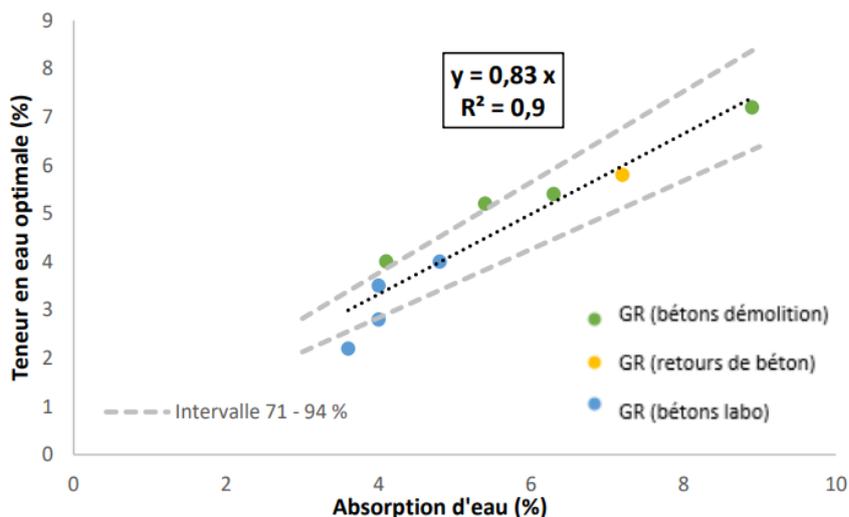


Figure 5 Relation entre les teneurs en eau optimales et les absorptions d'eau des granulats recyclés

2.2.4.1.2 Taille des granulats recyclés

La Figure 6 montre 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 des granulats provenant du concassage d'un même béton. On compare ici les granulats provenant du concassage des bétons BO et M75, carbonatés dans le dispositif statique. Comme discuté plus loin, cet écart peut résulter d'une composition plus riche en pâte de ciment des granulats recyclés de fraction plus petite. Néanmoins, 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 de fraction 1-4 mm et ceux de fraction 12-20 mm pourrait alors être expliquée par une surface plus grande d'exposition au CO₂ pour les granulats plus fins. Il faut préciser que pour les granulats d'une taille supérieure à 1 mm environ, la carbonatation ne se réalise pas sur toute la profondeur du granulat

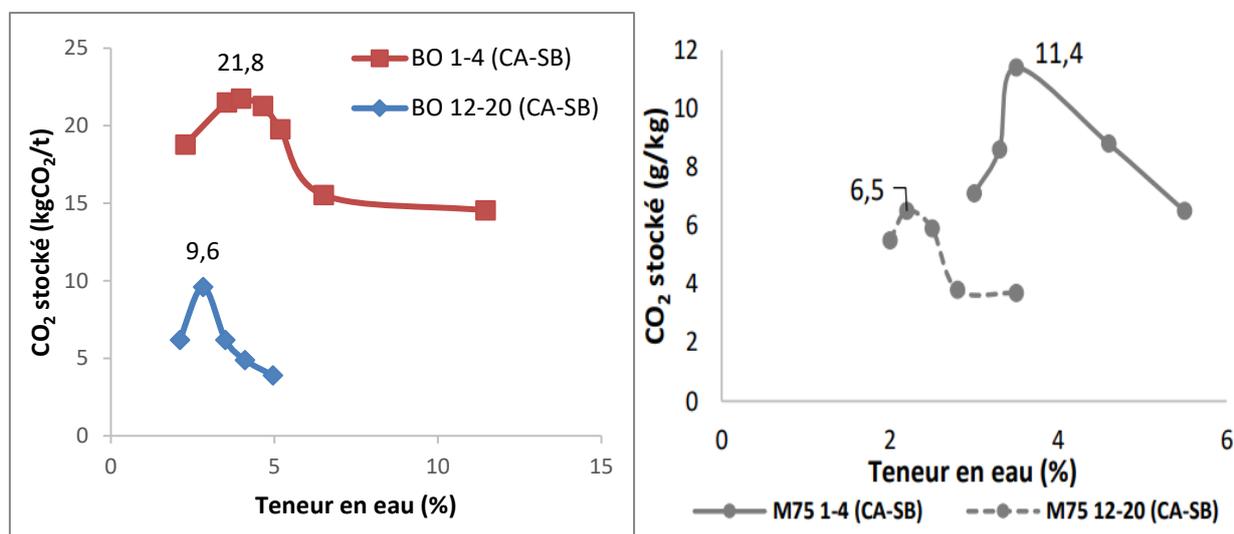


Figure 6 Effet de la taille sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO (gauche) et M75 (droite) carbonatés (CA) après 24h de carbonatation avec une pression partielle de CO₂ 15 % (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)

Des effets similaires, mais moins marqués, ont été observés lors de l'évaluation de l'effet de la taille granulaire de gravillons recyclés (figure 7) en dispositif avec « agitation granulaire ». Les essais ont été réalisés sur des gravillons de 5-8, 8-10 et 10-20 mm provenant du concassage d'un même béton (BHP) dans les conditions d'une teneur en eau optimale, à température et pression ambiantes. Le stockage de CO₂ augmente 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 peut supposer 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.

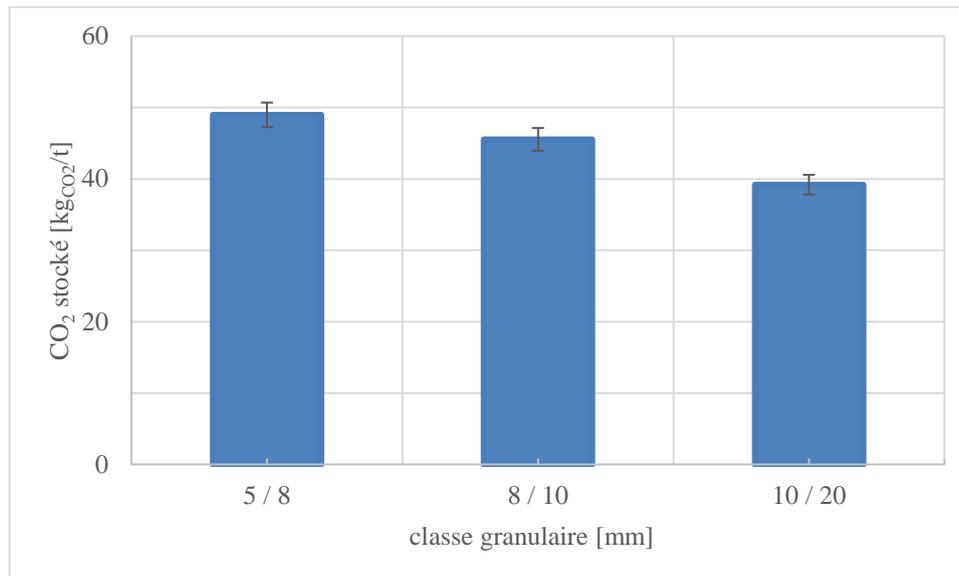


Figure 7 Effet de la taille des particules sur la séquestration du CO₂, pour une humidité variant de 7,9 à 8,2%, et 3 jours de rotation en tambour (100 tr/min). Barre d'erreur correspondant à l'incertitude moyenne de la pression partielle de CO₂.

2.2.4.1.3 Teneur en hydrates des granulats recyclés

À l'évidence, la teneur en hydrates (portlandite et C-S-H) 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 21,8 kg/t, par rapport aux granulats recyclés M75 1-4 avec un stockage de 11,4 kg/t (figure 6).

Un premier facteur augmentant la teneur en hydrates est la teneur en ancienne pâte des granulats recyclés. Pour les granulats recyclés BO, les granulats recyclés BO 1-4 ont plus grande capacité de stockage de CO₂ par rapport aux granulats recyclés BO 12-20, car ils ont une teneur en pâte de ciment plus élevée (45 % respectivement 32 %) et un taux de portlandite plus élevé (4 %, respectivement 2,3 %). L'augmentation du stockage est sensiblement supérieure à ce qui serait attendu suite à une granularité plus fine (figure 6).

Un deuxième facteur influençant la teneur en hydrates est la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés, celle-ci réduisant la réserve disponible pour la carbonatation accélérée, par sa consommation des hydrates.

Lors de essais avec le dispositif statique et un gaz CO₂ pur (concentration 100% - Figure 4 bas), les granulats recyclés Longrines 1-4 n'ayant subi aucune carbonatation naturelle, ont le taux de stockage maximal de 50 kgCO₂ / t de granulat.

Pour les granulats recyclés RB 1-4 et 10-20, carbonatés naturellement durant 6 ans de stockage, le taux de minéralisation de CO₂ est nettement plus faible, de l'ordre de 8.5 kgCO₂ / t de granulat pour la fraction 1-4, de l'ordre de 20.5 kgCO₂ / t de granulat pour la fraction 10-20 (figure 4 bas). Les granulats recyclés RB 1-4 C, obtenus par concassage des granulats RB 10-20 juste avant la carbonatation accélérée, ont un taux de fixation du CO₂ d'environ 17.5 kgCO₂ / t de granulats, taux comparable mais inférieur aux granulats RB 10-20. Cette tendance est confirmée lors de la carbonatation avec un gaz à 15% de CO₂, avec un taux de 15 pour les RB 10-20 et de 12.5 pour les RB 1-4 C (figure 4 haut). On peut supposer qu'en éliminant la fraction 0-1 après concassage, le teneur en ancien liant de granulats RB 1-4 a diminué par rapport à celle du granulat avant concassage.

Lors des essais à une concentration de CO₂ de 15%, (figure 4 haut), ce sont les granulats recyclés BPE 4-16 non carbonatés qui ont le taux de stockage maximal de 17,9 kg/t. 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 kg/t.

Il est possible de prédire qualitativement le potentiel des granulats recyclés à stocker du CO₂ en pulvérisation à la phénolphthaléine sur les granulats. La couleur de l'échantillon après ce traitement (figure 8) semble bien corrélée avec les quantités de CO₂ stockés par la suite par carbonatation accélérée.



Figure 8 Pulvérisation à la phénolphthaléine (A : granulats recyclés Longrines 1-4, B : granulats recyclés RB 1-4C, C : granulats recyclés RB 1-4)

Un troisième facteur influant sur la teneur en hydrates est le type de ciment utilisé dans les bétons à l'origine dans les granulats recyclés. En effet, 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 kg/t (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.

Les granulats obtenus des bétons BT19-B1, B2 et B3 ont un historique similaire : formulation des bétons d'origine (hors type de ciment), mode et durée (2 ans) de conservation de ces bétons, concassage, classe granulaire choisie pour les essais (rapport FastCarb R018, Braymand et al., 2023). La figure 9 montre la masse de CO₂ stockée lors d'une carbonatation accélérée dans un dispositif statique. La quantité de CO₂ piégé est directement fonction de la teneur en clinker du béton ayant servi à la fabrication des granulats recyclés. Le granulat BT19-B1, contenant une pâte de ciment type CEM I, a un fort potentiel de carbonatation accélérée. Le granulat BT19-B2, contenant une pâte de ciment type CEM II, a un potentiel de carbonatation accélérée limité (plus de 3 fois moindre que le précédent). Le granulat BT19-B3, contenant une pâte de ciment type CEM III, a un potentiel de carbonatation accélérée négligeable. Pour expliquer ce dernier résultat, nous avons analysé les bétons d'origine, et plus particulièrement leur état de carbonatation naturelle avant l'essai de carbonatation accéléré. Nous avons pu constater que la carbonatation naturelle avait été différente, suivant le type de ciment utilisé : le ciment CEM I est celui dont le front de carbonatation a été le moins profond, le ciment CEM III est celui dont le front de carbonatation a été le plus avancé. Comme résultat, l'état de carbonatation naturelle initiale du béton BT19-B3 a été très avancé, ce béton n'ayant plus de réserves des hydrates suffisantes pour la carbonatation accélérée et ayant la teneur en clinker la plus faible. Le béton BT19-B2 a été dans un état intermédiaire, avec une teneur en clinker et un front de carbonatation naturelle intermédiaires aux deux autres.

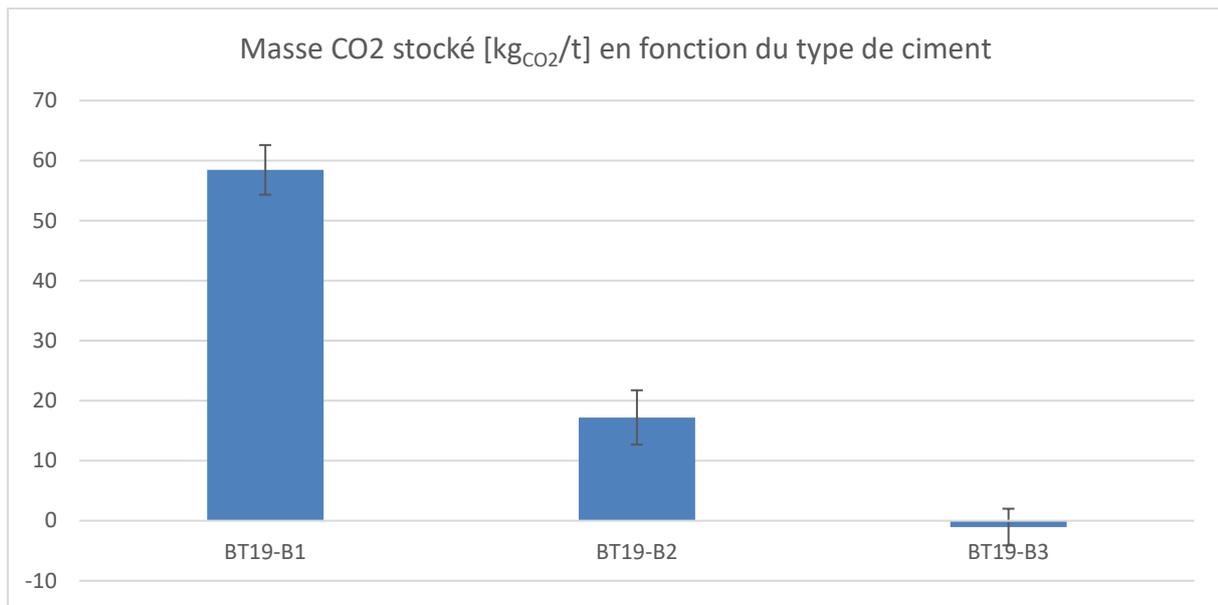


Figure 9 Masse de CO₂ stockée lors de la carbonatation accélérée pour les granulats provenant des bétons BT19-B1, B2 et B3 (Braymand et al., 2023).

2.2.4.2 Effet de paramètres du procédé de carbonatation

2.2.4.2.1 Pression partielle du CO₂

Pour quantifier l'augmentation du taux de stockage de CO₂ dans les granulats recyclés avec la concentration en CO₂, des essais ont été réalisés dans le dispositif statique à pression atmosphérique avec deux concentrations de CO₂, 15 % et 100 % (figure 4).

Les granulats recyclés RB 10-20 soumis à 15% de CO₂ stockent 14,6 kg/t contre un stockage de CO₂ de 20,4 kg/t 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.

2.2.4.2.2 Effet de la température et de la circulation forcée du gaz

La figure 10 présente les résultats de mesures du taux du stockage de CO₂ pour des essais dans (1) le dispositif statique à dessiccateur à 20°C, (2) le dispositif à flux de gaz imposé à 20°C et (3) le dispositif statique en incubateur à 40°C. Les résultats pour les granulats BO 12-20 (CA) sont présentés à gauche, ceux pour les granulats BPE 1-4 (CA) à droite. Pour tous les essais, la teneur en eau est fixée à celle trouvée comme optimale lors des essais en dispositif statique à dessiccateur à 20°C. Globalement, les configurations 2 et 3 produisent des effets similaires, et ceci sur les deux granulats recyclés testés. Pour le granulats BO 12-20 (CA) l'augmentation du taux de CO₂ stocké est de 10% et 16% pour les configurations 2 et 3 respectivement. Pour le granulats BPE 1-4 (CA) l'augmentation du taux de CO₂ stocké est de 23% et 26% pour les configurations 2 et 3 respectivement. On peut faire la supposition que la durée de l'essai et le flux de gaz imposé tendent à limiter le stockage de CO₂ par l'augmentation de la saturation lors de la formation de la carbonatation. A contrario, la température plus élevée peut agir sur la saturation en permettant une saturation optimale pour accélérer la carbonatation.

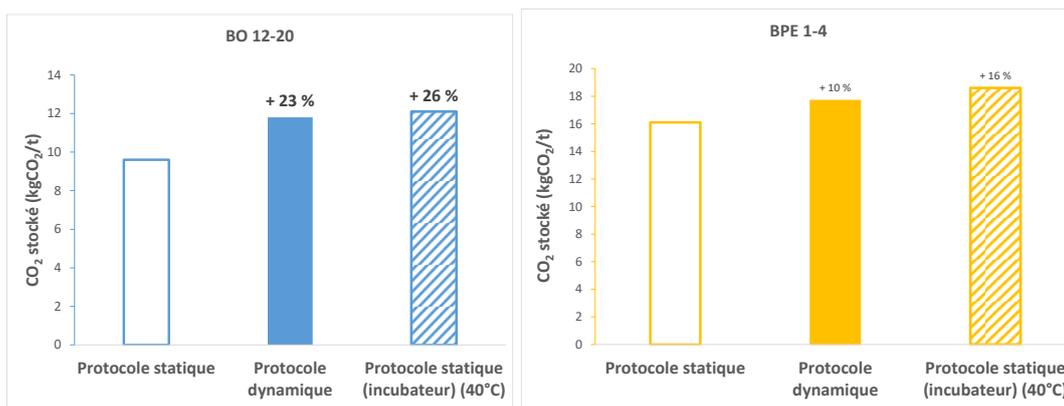


Figure 10 Comparaison du taux de CO₂ stocké après 24h de carbonatation des BO 12-20 (CA) – gauche, et BPE 1-4 (CA) – droite ; teneurs en eau optimales lors des essais statiques à 20°C, température de 20°C sauf pour les essais statiques en incubateur avec une température de 40°C ; débit d'écoulement du gaz dans l'essai à flux de gaz (« dynamique ») de 0,45 nL/min.

2.2.4.2.3 Agitation forcée des granulats recyclés

L'influence de l'agitation des granulats sur l'optimum de teneur en eau de granulats pour faciliter la carbonatation accélérée a été étudiée dans le dispositif à tambour tournant pour les granulats recyclés BHP 10-20 et 0-3 (figure 11). 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 5). 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.

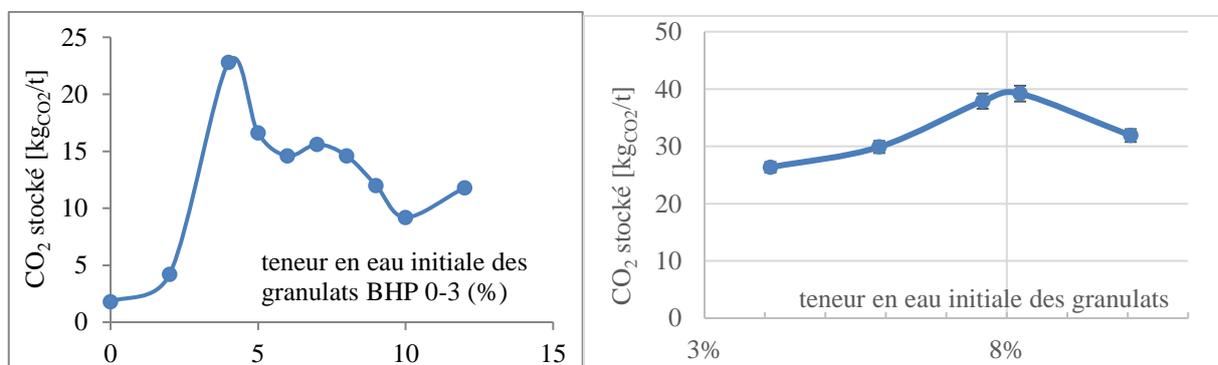


Figure 11 Effet de l'humidité sur la séquestration du CO₂ à 100 tr/min et remplissage du tambour avec 500 g de granulats, durée de l'essai 7 heures sur sable (figure de gauche) et 3 jours sur granulats 10-20 mm

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 élevée (figure 11, droite). Nous supposons qu'une partie de l'eau est extraite des granulats par centrifugation, lors de la rotation du tambour. Cette eau ne participe plus à la réaction de carbonatation.

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 qu'aux vitesses de rotation utilisées ici, la valeur optimale de l'humidité globale se situe entre 7,5 et 8,5%.

La figure 12 montre que la vitesse de rotation a influencé également 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 kg/t en 3 jours ; une vitesse de rotation de 20 tr/min permet de séquestrer 16 kg/t ; à 60 tr/min, 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.

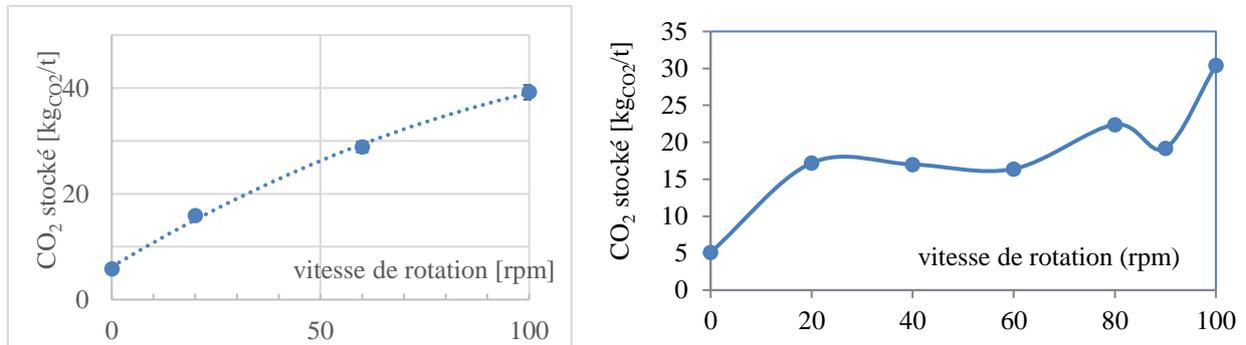


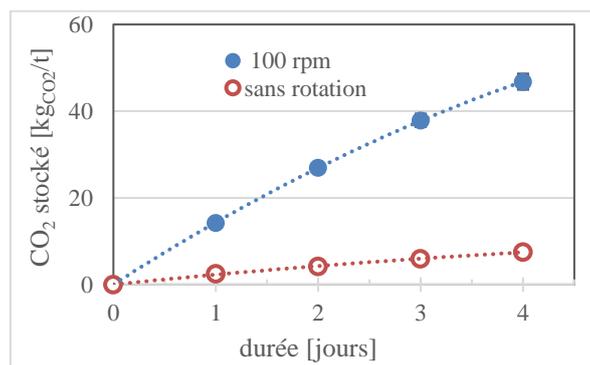
Figure 12 Effet de la vitesse de rotation sur la prise de masse pour des échantillons de 500 g à la teneur en eau optimale, (figure de droite, durée de l'essai 3 jours et taille initiale des particules BHP 10-20 ; (figure de gauche) durée de l'essai 7 heures sur sable recyclé BHP 0-3

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 12 (droite)** suggère que 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 kg/t au bout de 7 heures. Avec l'augmentation de la vitesse de rotation à 20 tr/min, la masse a augmenté à 17,2 kg/t (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 kg/t, 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, ayant elle une importance de deuxième ordre.

2.2.4.2.4 Effet de la durée de la 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 13 (haut)**. 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 13 (haut)**, il est également possible de déduire que la cinétique n'a pas atteint un équilibre à la fin de la durée évaluée.



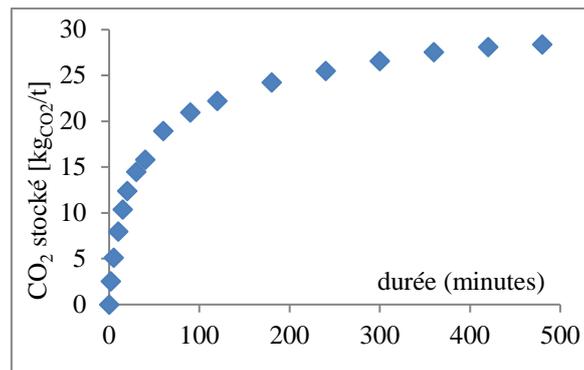


Figure 13 Cinétique de séquestration du CO₂ pour 500 g de matériau à humidité optimale, (haut) pour gravillons 10/20 mm, en mode statique et à 100 tr/min ; (bas) pour sable à 100 tr/min

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, 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 régulation améliorée de la pression dans le tambour pendant l'essai. La figure 13 (bas) 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.

2.2.4.2.5 Effet de la présence de composants du gaz typique de la combustion

Afin de pouvoir 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-composant dans le réacteur à flux de gaz de l'ESTP. Nous avons utilisé un gaz mixte, CO₂, SO₂, NO₂ et N₂ dans des concentrations typiques d'un gaz issu d'une combustion.

Les quantités totales de CO₂ liées (nouveaux carbonates et calcaire existant dans le béton d'origine) ont été estimées par analyse thermogravimétrique (ATG). Ces résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 — Quantité massique de CO₂ lié pendant les essais de carbonatation avec ou sans multi-composants de combustion

Échantillon		F1	F2	F3
Durée (jours de carbonatation)		14	8	8
Quantité de CO ₂ lié (kg/t éch)	Gaz composé de CO ₂	56,1	62,3	34,1
	Gaz composé de N ₂ + CO ₂ + SO ₂ + NO ₂	36,7	47,2	26,7

Les fronts de carbonatation avec le multi-gaz semblent être similaires à celui en absence des multi-composants de combustion. Le granulat F1 demande plus d'une 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 captation du CO₂. C'est-à-dire que malgré une très faible teneur en SO₂ et NO₂ (CO₂ 15% + NO₂ (390 ppm) + SO₂ (35ppm) + N₂), celle-ci entraîne un effet de compétitivité conséquente. En présence du gaz mixte, la capacité de captation de CO₂ de F1, F2 et F3 a

légèrement 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 carbonate de calcium. Néanmoins il n'a jamais été observé une précipitation sous forme de cristal comme par exemple le Ca(NO₃)₂ ou Ca(NO₂)₂.

2.3 Apport de la modélisation

2.3.1 Objectif et démarche

Une étude paramétrique a été réalisée à l'aide de simulations numériques de la carbonatation à l'échelle d'un granulats sphérique de composition homogène. Notre objectif était d'apporter des éléments de compréhension en complément des études expérimentales. Les modèles de quatre laboratoires (CERIB, GeM, ESTP, LaSIE) ont été utilisés pour cette étude. Au préalable, ces modèles ont fait l'objet d'un benchmark afin de comparer leurs réponses pour un même jeu de données. Ces dernières provenaient des travaux de thèse de M. Bertin portant sur la carbonatation accélérée d'une pâte de ciment (Bertin, 2017).

Le benchmark a mis en évidence quelques hétérogénéités dans les résultats des simulations, notamment en termes de cinétique de fixation de CO₂. Les différences observées se situent dans une proportion semblable aux hétérogénéités des paramètres « matériaux » auxquelles on pourrait s'attendre. De plus, la comparaison des simulations avec les données de M. Bertin montre que les modèles permettent de bien appréhender les mécanismes de carbonatation de la matrice cimentaire.

Au cours de l'étude paramétrique, quatre paramètres ont été étudiés : la porosité initiale du matériau, la teneur en éléments carbonatables, le degré de saturation en eau initial du matériau et le diamètre du grain. Les valeurs testées sont présentées dans le Tableau 4. Pour tester l'ensemble des combinaisons de paramètres, 108 simulations sont nécessaires.

Tableau 4 — Paramètres de l'étude numérique

Paramètres	Valeurs testées
Porosité initiale (%)	15 ; 20 ; 25
Teneur en éléments carbonatables (mol/m ³)	1860 ; 3720 ; 5580
Degré de saturation en eau (-)	0,3 ; 0,6 ; 0,9
Diamètre du granulats (mm)	1 ; 4 ; 10 ; 40

La teneur en matière carbonatable a été calculée en supposant que la portlandite (CH) et les C-S-H étaient les principaux éléments de la matrice cimentaire à fournir les oxydes de calcium (CaO) nécessaires à la carbonatation. Les valeurs données dans le tableau 4 ont été obtenues en considérant trois teneurs en portlandite (500, 1000 et 1500 mol/m³). La teneur en C-S-H a été fixée à partir de celle de la portlandite, de telle sorte que le rapport molaire CSH/CH soit égal à 0,8 (le nombre de mole de CaO par mole de C-S-H a été pris égal à 3,4).

Les propriétés de transfert, telles que le coefficient de diffusion du CO₂ gazeux et la perméabilité à l'eau, propriété contrôlant les transferts hydriques, ont été calculées à partir de modèles de la littérature (généralement fonctions de la porosité).

Comme dans la plupart des campagnes expérimentales présentées précédemment, la carbonatation a été faite pour une concentration en CO₂ de 15% à une température de 20°C. L'humidité relative extérieure a été fixée selon le degré de saturation en eau initial à partir d'isothermes de désorption de vapeur d'eau de la littérature. Le matériau est supposé à l'équilibre hydrique avant carbonatation, ce qui signifie que le degré de saturation initial est uniforme dans le grain.

Les simulations numériques fournissent des profils de teneur en eau, hydrates et carbonates de calcium. La figure 14 donne par exemple des profils de carbonatation obtenus pour deux échéances de carbonatation et

deux diamètres. Avec les profils de carbonates, il est possible de calculer la quantité de CO₂ fixé par le grain. Celle-ci est exprimée en kg de CO₂ par T de granulat.

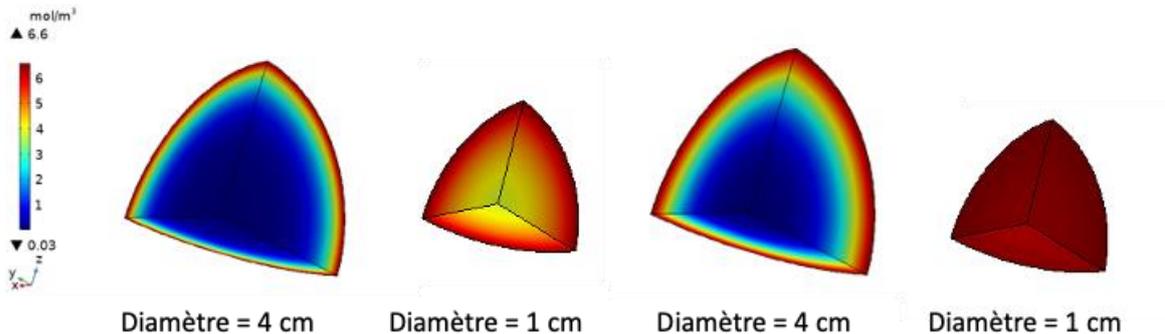
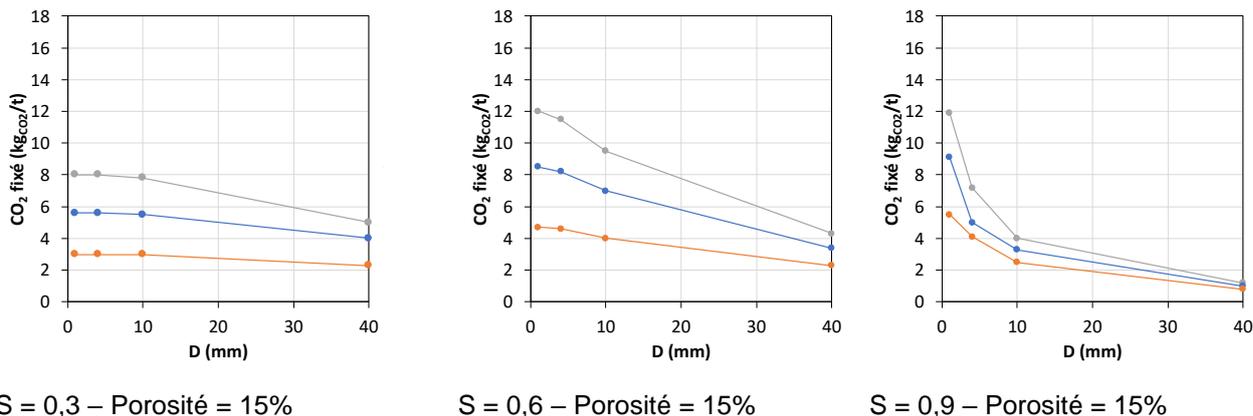


Figure 14 Profils de carbonatation obtenues avec le modèle numérique de l’ESTP pour deux diamètres (4 et 1 cm) et deux durées de carbonatation 1 jour (à gauche) et 10 jours (à droite).

En complément de l’étude paramétrique, des simulations ont été réalisées pour évaluer l’impact d’une carbonatation atmosphérique (à 0,04% de CO₂) précédant la carbonatation accélérée (à 15% de CO₂). Ces simulations ont été réalisées dans le cas particulier d’un grain de 4 mm de diamètre avec une teneur en éléments carbonatés de 3720 mol/m³ à l’équilibre hydrique avec l’ambiance (degré de saturation initial de 0,6). La durée de carbonatation naturelle a été prise égale à 3 mois maximum, ce qui correspond, à notre connaissance, à une durée typique de stockage des granulats recyclés sur un site de concassage.

2.3.2 Résultats

La Figure 15 montre, à titre d’exemple, les résultats des simulations numériques obtenus avec le modèle de carbonatation du LaSIE. Des tendances similaires ont été obtenues avec les autres modèles. Les quantités de CO₂ fixé après 1 jour de carbonatation à 15% de CO₂ sont du même ordre de grandeur quel que soit le modèle, c’est-à-dire quelques dizaines de kg par tonne dans le meilleur des cas. La figure 15 cartographie l’influence de la porosité, du degré de saturation en eau initial, de la teneur en éléments carbonatés et du diamètre du granulat.



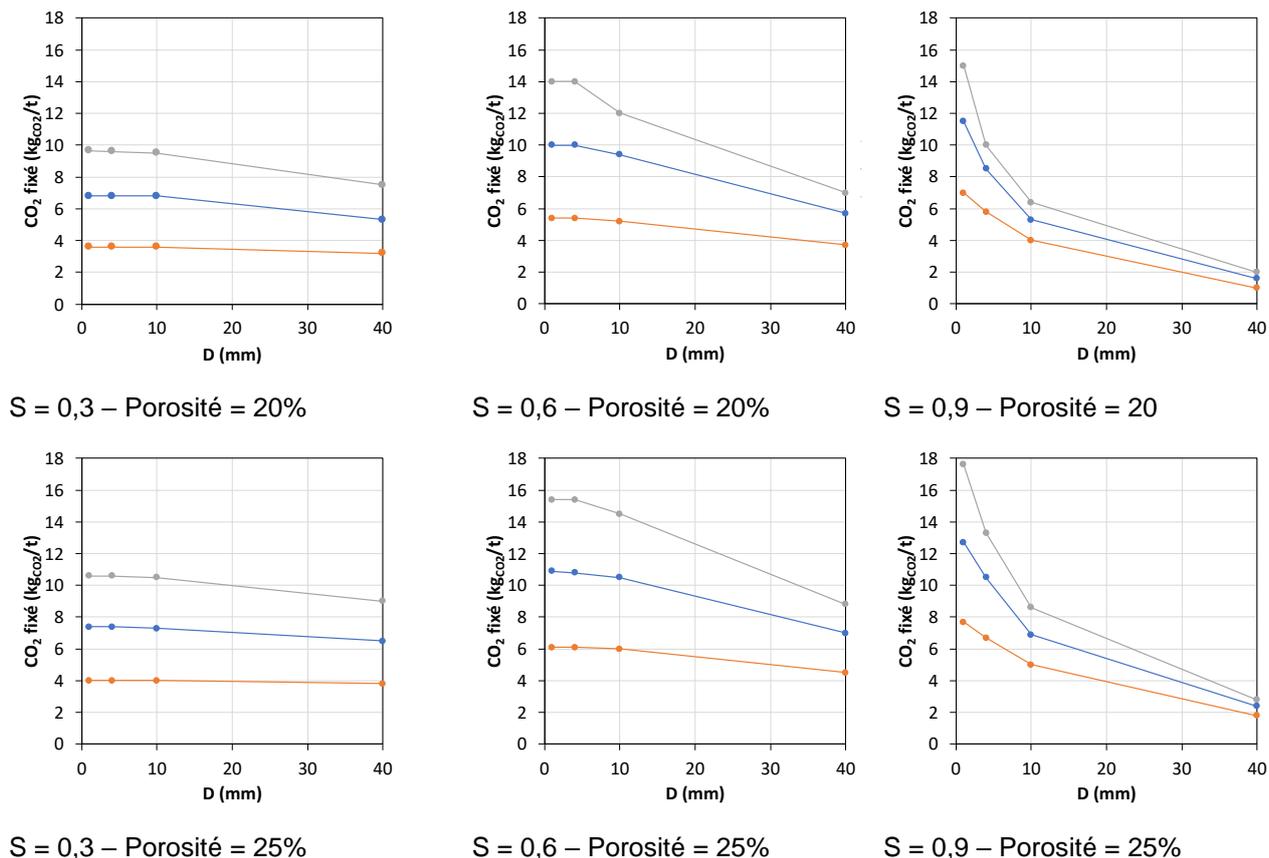


Figure 15 Influence du diamètre du granulat sur la quantité de CO₂ fixée après 1 jour de carbonatation accélérée pour trois porosités, trois degrés de saturation en eau initial (S) et trois teneurs en matière carbonatable (orange = 1860 mol/m³; bleu = 3720 mol/m³; gris = 5580 mol/m³).

L'influence de la porosité et de la teneur en éléments carbonatables est celle attendue, puisqu'une augmentation de ces paramètres conduit à une augmentation de la quantité de CO₂ fixé. Le diamètre du grain et le degré de saturation en eau ont une influence plus complexe sur la carbonatation car leur effet est couplé. À faible teneur en eau (S = 0,3), le diamètre a peu d'influence. Cette tendance résulte du fait que la diffusion du CO₂ est suffisamment rapide pour saturer complètement le granulat dans les premières heures. La carbonatation du grain se fait ensuite de manière homogène et sa vitesse est contrôlée par les cinétiques chimiques. À l'opposé, pour un fort degré de saturation (S = 0,9), la carbonatation est pilotée par la diffusion gazeuse, car la vitesse de diffusion du CO₂ est faible devant la vitesse des réactions chimiques. Un front de carbonatation progresse vers le cœur du grain. Dans ce cas, l'influence de la taille du grain est majeure. La figure 16 illustre ces deux cas opposés en donnant les profils de CO₂ fixé dans un grain de 10 mm de diamètre à trois échéances pour deux degrés de saturation en eau (0,3 et 0,9).

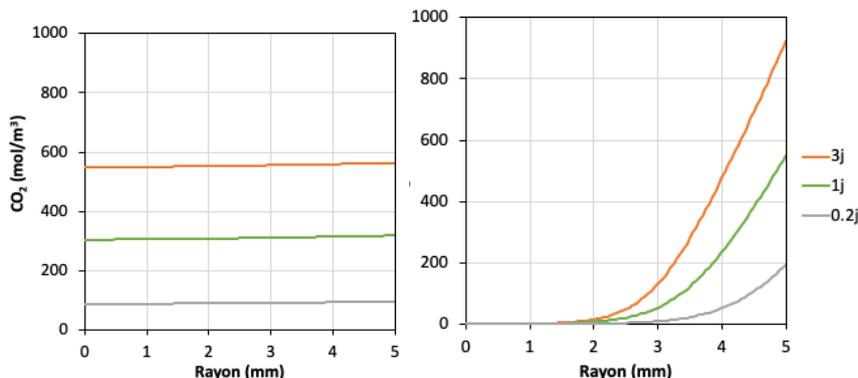


Figure 16 Profil de CO₂ fixé dans un grain de diamètre de 10 mm, de porosité 20% et teneur en éléments carbonatables de 3720 mol/m³ pour un degré de saturation en eau initial de 0,3 (gauche) et 0,9 (droite).

Dans la plupart des cas, la quantité de CO₂ fixé est maximale pour un degré de saturation en eau de 0,6. Cependant, comme le montre la [figure 17](#), la carbonatation d'un grain de 1 mm est croissante avec le degré de saturation : aucun « optimum » n'est observé. Pour des grains de diamètre inférieur ou égal à 1 mm, et sur cette plage de saturation, la diffusion n'est donc pas le phénomène contrôlant la vitesse de carbonatation. Cela signifie que, contrairement à un gravillon, un sable recyclé, dont l'étendue granulométrique se situe principalement entre 0 et 1 mm, pourrait être carbonaté efficacement à teneur en eau élevée (du moins pour une saturation en eau inférieure à 0,9).

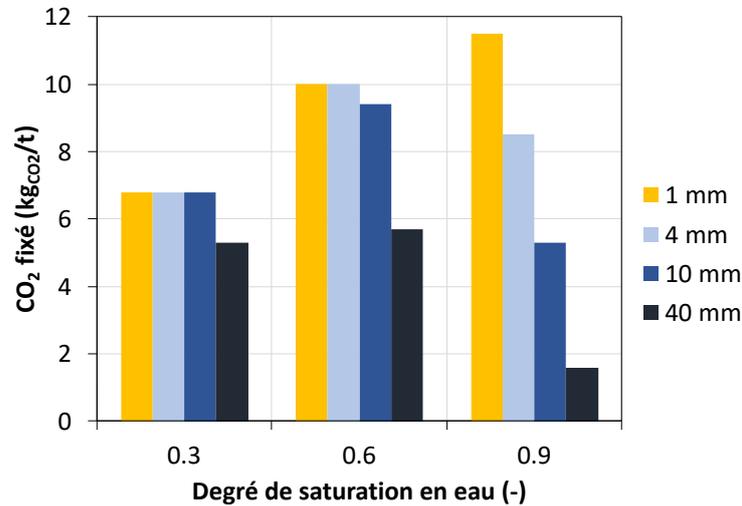


Figure 17 Quantité de CO₂ fixé après 1 jour de carbonatation accélérée en fonction du degré de saturation en eau initial pour différents diamètres (matériau de porosité de 20% et de teneur en éléments carbonatés de 1000 mol/m³).

La [figure 18](#) montre l'influence d'une carbonatation naturelle au préalable de la carbonatation accélérée. Les simulations ont été faites dans un cas particulier d'un grain de diamètre de 4mm. La carbonatation naturelle est non négligeable mais elle impacte très peu la quantité de CO₂ fixée par carbonatation à 15% de CO₂. Cette dernière ne fait que poursuivre le phénomène de fixation en l'accéléralant. On en conclut que les granulats pourraient être conservés pendant 3 mois sur la plateforme de concassage avant le traitement accéléré sans impact majeur sur l'efficacité de ce dernier. Notons d'ailleurs que les granulats concassés sont stockés en tas. Dans ces conditions, la carbonatation des GBR est très lente comme le montrent les travaux de (Hou et al., 2022) présentées dans la section 6.1. Évidemment, l'état des GBR suite à la carbonatation naturelle dans l'ouvrage (généralement sur plus de 50 ans) devrait avoir un effet beaucoup grand que celui montré ici à l'échelle du grain sur une durée très courte.

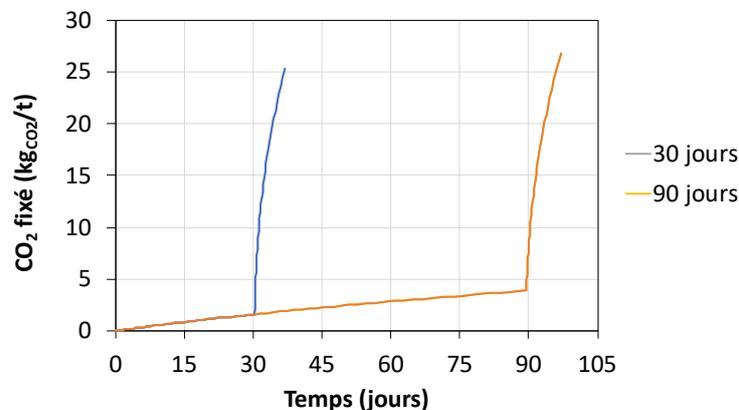


Figure 18 Quantité de CO₂ fixé par un grain de diamètre de 4 mm, de porosité de 20% et teneur en éléments carbonatés de 3720 mol/m³ à l'équilibre hydrique avec l'ambiance (S = 0,6), après 30 ou 90 jours de carbonatation naturelle suivie de 7 jours de carbonatation accélérée à 15% de CO₂ à 20°C.

2.3.3 Positionnement des résultats numériques par rapport aux résultats expérimentaux

Dans l'ensemble, les résultats des simulations numériques sont assez concordants avec ceux des expérimentations.

La quantité de CO₂ fixé augmente bien avec la teneur en phases carbonatables. En pratique, un sable qui contient généralement plus de matrice cimentaire qu'un gravillon aura un potentiel de piégeage du CO₂ plus élevé. De même, un granulats issu du concassage d'un béton fabriqué avec un ciment à faible teneur en CaO (par exemple un CEM III) conduira à un piégeage inférieur à celui d'un granulats au ciment Portland (CEM I).

La teneur en eau est un paramètre prépondérant. Comme observé expérimentalement, les simulations mettent en évidence une carbonatation maximale pour une valeur intermédiaire de degré de saturation en eau, c'est-à-dire 60% dans notre étude paramétrique. Les expérimentations ont montré que la teneur en eau « optimale » était de l'ordre de 80% de l'absorption en eau des granulats. Cette dernière est obtenue à l'issue d'une saturation sous vide de 24 heures qui n'est a priori pas suffisante pour la plupart des matériaux pour assurer une saturation totale de la porosité. 80% de l'absorption correspond a priori à un degré de saturation inférieur à cette valeur.

Les simulations permettent cependant de nuancer l'existence d'une relation unique entre l'absorption et la teneur en eau « optimale ». Le degré de saturation maximisant la carbonatation doit dépendre de la taille du grain. L'étude numérique montre que degré de saturation et diamètre ont des effets couplés. Pour un diamètre de 1 mm, le piégeage de CO₂ est plus élevé à 90% de saturation en eau qu'à 60%. Pour un sable recyclé, la teneur en eau qui permettrait de maximiser la fixation de CO₂ doit être sans aucun doute plus élevée qu'une teneur égale à 80% de l'absorption.

2.4 Conclusions générales 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. La teneur en eau optimale est dépendante de la taille des granulats, comme le suggèrent la modélisation numérique. 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. Les simulations numériques montrent cependant qu'un stockage de moins de 3 mois sur plateforme de concassage ne devrait pas avoir d'impact sur l'efficacité de la carbonatation accélérée. Une carbonatation naturelle d'une telle durée ne permettrait d'ailleurs pas d'atteindre le même taux de fixation du CO₂ qu'une carbonatation réalisée en conditions accélérées (à forte concentration en CO₂) sur une durée beaucoup plus courte.
- Il est possible d'estimer qualitativement le potentiel de stockage de CO₂ des granulats recyclés par pulvérisation à la phénolphtaléine après concassage. Il serait néanmoins souhaitable de développer des méthodes plus quantitatives pour évaluer la capacité de fixation des granulats, directement sur leur site de production (Hou et al., 2022).

- 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 être jusqu'à 3 fois inférieur à ceux contenant du CEM I.
- La taille de grains impacte 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 limitées (augmentation jusqu'à 20 ou 25 % du taux de stockage à 24 heures).
- Avec une concentration en CO₂ et une température élevée, un gaz en sortie de combustion peut être considéré utilement pour l'utilisation dans un procédé de carbonatation accélérée. 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.
- Le nombre de révolutions (ou la longueur du parcours de granulats dans le gaz) est un paramètre du procédé avec agitation des granulats qui peut être mis en parallèle au débit du gaz, caractérisant le procédé avec écoulement forcé du gaz à travers un lit fixe de granulats. L'agitation granulaire est plus efficace que l'utilisation d'un écoulement de gaz forcé.
- L'agitation granulaire est probablement plus efficace car le mélange gaz – granulat est sans contestation meilleur que lorsqu'on impose un écoulement de gaz dans un lit granulaire fixe. Néanmoins, l'agitation granulaire produit également de l'attrition, avec un effet favorable dans l'accélération du stockage de CO₂, mais avec des effets qu'on peut souhaiter ou non sur le granulat : création des fines carbonatées, diminution de l'angularité des granulats. Il faut noter cependant que l'attrition qui a été significative lors de l'agitation des gravillons, a été négligeable lors de l'agitation d'une fraction sable.
- Lors d'un procédé avec agitation granulaire il est important de veiller à éviter les écoulements rigides, qui par ailleurs peuvent être facilités à des taux d'humidité plus élevés.

Les résultats des simulations de la carbonatation à l'échelle d'un GBR nous permettent d'aboutir aux recommandations suivantes :

- La carbonatation naturelle entre le concassage et la carbonatation accélérée à 15% de CO₂, sur une durée de 3 mois, a peu d'impact sur la capacité de piégeage du CO₂ de grains supérieurs à 4 mm.
- La quantité de CO₂ fixé augmente avec la teneur en phases carbonatables. En pratique, un sable qui contient généralement plus de matrice cimentaire qu'un gravillon aura un potentiel de piégeage du CO₂ plus élevé. De même, un granulat issu du concassage d'un béton contenant un ciment à faible teneur en CaO (par exemple un CEM III) conduira à un piégeage inférieur à celui d'un granulat au ciment Portland (CEM I).

- Le piégeage du CO₂ des GBR de diamètre supérieur à 4 mm est maximal pour une valeur intermédiaire de degré de saturation en eau (de l'ordre de 60%). Cela tend à confirmer les expérimentations montrant une teneur en eau « optimale » de l'ordre de 80% de l'absorption en eau des granulats.
- Il n'existe cependant pas de relation unique entre l'absorption et la teneur en eau « optimale ». Les simulations montrent que le degré de saturation maximisant la carbonatation dépend de la taille du grain. Un sable recyclé pourra se carbonater rapidement même à teneur en eau élevée (d'après les simulations, le piégeage de CO₂ est plus élevé à 90% de saturation en eau qu'à 60%).

2.5 Références

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.

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.

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.

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.

Ahmad, M., Gersen, S. (2014). Water Solubility in CO₂ Mixtures: Experimental and Modelling Investigation. Energy Procedia, 63, 2402-2411.

Hou, Y., Mahieux, P-Y., Turcry, Ph., Lux, J., Aït-Mokhtar, A., Nicolaï, A. (2022). Plateforme de recyclage de déchets inertes du BTP : un puits de « carbone gris » ? Academic Journal of Civil Engineering, 40, Special Issue - RUGC 2022.

Braymand, S., Mercado Mendoza, H., Roux, S. et al., (2023). (2023) Étude paramétrique de l'évolution des propriétés des granulats recyclés lors de la carbonatation et élaboration d'une base de données collaborative des résultats, Rapport de recherche FastCarb FCARB/R/018

Bertin, M. (2017). Impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales. Thèse de doctorat, Université Paris-Est-Marne La Vallée.

3 Procédés industriels de carbonatation accélérée

Auteur(e)s (Organismes)

L. IZORET (France Ciment)
L. BARNES-DAVIN et Y.- P. JACOB (VICAT)
X. GUILLOT et V. MEYER (HOLCIM)
J. JEONG (ESTP)

3.1 Introduction

Dans le Projet National FastCarb, le principal objectif est d'utiliser le béton concassé de démolition comme « puits de carbone » en profitant de la tendance spontanée de la pâte de ciment hydraté à fixer le CO₂ atmosphérique.

Il s'agit donc ici de mettre en contact les fractions fines de béton concassé (les plus riches en pâte de ciment hydraté) avec les gaz industriels chargé en CO₂, mais aussi en NO_x, SO₂. Dans un but d'efficacité, le groupe de travail a pris comme hypothèse de travail de ne pas faire d'étude de dispositif spécifique mais de « détourner » des installations existantes avec d'autres finalités, pour les transformer en « carbonateur » dans le contexte cimentier.

Un fois cette hypothèse posée, trois principes ont été identifiés, à savoir le sécheur à tambour, le sécheur à lit fluidisé et le filtre à gravier. Les avantages communs de ces trois procédés résident dans leur robustesse, leur utilisation passée ou actuelle dans l'industrie minérale, éventuellement cimentière (pour le filtre à gravier) et leur automatisation possible.

Les travaux du groupe ont consisté dans l'établissement des conditions opérationnelles (température, pression partielle, humidité, taux d'usure des matières et installations) pour atteindre un optimum entre le taux de carbonatation et le débit

Dans le but de la comparaison des deux types de sécheurs, des granulats issus d'une plateforme commune de traitement ont été utilisés (plateforme de recyclage Aggneo® de Saint-Fons).

Pour le filtre à gravier, si ce type de dispositif a été souvent utilisé en cimenterie entre les années 1960 et 1980, aucune installation viable n'était disponible pour des essais en échelle 1. Nous nous sommes donc tournés vers un dispositif pilote de laboratoire, présentant l'avantage de maîtriser la composition des gaz utilisés, à savoir [N₂+ CO₂+H₂O] et [N₂+CO₂+SO₂+NO_x+H₂O].

3.2 Les installations industrielles

3.2.1 Sécheur rotatif

Le tambour rotatif constituant le pilote FastCarb installé depuis fin 2019 dans l'usine Vicat de Créchy est long de 11 m et a un rayon de 2 m (figure 19) Le carbonateur est directement connecté aux gaz de cimenterie par des conduites métalliques.



Figure 19 Pilote FastCarb – Tambour sécheur, usine Vicat de Créchy (Allier)

Dans un tambour rotatif les GBR et le gaz de cimenterie enrichi en CO₂ circulent à contre flux. Le mouvement rotatif associé aux relevés soudés aux blindages du tube permet de mettre en contact avec le gaz toutes les surfaces des granulats.

Le gaz alimentant le tambour a une température comprise entre 40 et 60°C et une teneur en CO₂ variant de 11 à 16 %. L'humidité relative dans le tambour est de 90%.

Afin d'augmenter les temps de séjour dans le tube, il a été décidé de faire tourner le tube par intermittence, à 4 tour/min pendant 2 min toutes les 15 min. Le temps optimal de séjour a été identifié comme étant de 60 min pour 3t de GBR. Le tambour est ensuite vidangé pendant 10 minutes à la vitesse de 10 tours minutes.

3.2.2 Lit fluidisé

Le démonstrateur FastCarb installé depuis début 2020 à l'usine LafargeHolcim de Val d'Azergues (69) est un lit fluidisé sécheur adapté pour l'occasion en un réacteur à courants croisés, les gaz de cimenteries traitant directement les granulats de béton recyclé, présenté figure 20.



Figure 20 Pilote FastCarb – Sécheur à lit fluidisé, usine Lafarge de Val d'Azergues (Rhône).

Le carbonateur est directement connecté aux gaz de cimenterie par des conduites métalliques. Le piquage des gaz d'usine est effectué sur le filtre principal situé en amont de la cheminée ; de ce fait un filtre supplémentaire a été placé en sortie du carbonateur afin de prévenir de tout dégagement de poussière supplémentaire à la cheminée de l'usine.

3.2.3 Comparatif des performances

L'évaluation des taux de captation de CO₂ par les fractions fines des bétons de démolition et la comparaison des résultats associés aux différents procédés (tableau 5) révèle les caractéristiques suivantes :

- Le stockage à l'air libre des coupures granulométriques de béton concassé réduit considérablement le potentiel de stockage de CO₂, réduit à 0 pour le sable et divisé par 3 pour le

gravillon. (Phases 1 et 2 du Tambour tournant). Ces chiffres restent toutefois à confirmer par d'autres essais.

- L'optimisation de procédé reste une étape indispensable.
- L'optimisation de l'installation réalisée pour le lit fluidisé montre un gain de captation de CO₂ après les travaux, en particulier avec une meilleure maîtrise de l'humidité et de la température des gaz dans le carbonateur, que l'on sait être les deux paramètres de premier ordre pour la cinétique de carbonatation, avec la teneur en CO₂ des gaz.

Tableau 5 — Comparaison des performances de captation de CO₂

		Lit fluidisé		Tambour tournant (*)	
		Phase 1	Phase 2	Phase 1 (2019)	Phase 2 (2020)
Température des gaz à l'entrée du carbonateur (°C)		60 - 70	80 - 90	50	50
Sable recyclé (0/4)	CO ₂ piégé (kgCO ₂ /T)	25 [max 36]	39 [max 49]	31	0
	Teneur en eau après carbonatation (%)	21 ,8	6	nd	nd
Gravillon recyclé (4/16)	CO ₂ piégé (kgCO ₂ /T)	9 [max 19]	12 [max 32]	5	1,6
	Teneur en eau après carbonatation (%)	8,6	2	nd	nd

(*) Pour le tambour tournant, les phases 1 et 2 ont été réalisées dans les mêmes conditions mais avec plusieurs mois d'intervalle, période pendant laquelle le stock de granulats s'est carbonaté naturellement à l'air libre.

3.2.4 Carbonatation dans un conteneur

En plus des démonstrateurs précédents, une expérimentation utilisant un conteneur a également été menée sur le site de la société Clamens, en profitant du fait que cette société utilise déjà du CO₂ afin de tamponner les eaux de lavage de ses installations. Le principe (figure 21) est très simple : on place des granulats recyclés dans le conteneur qui est ensuite fermé de manière étanche et on injecte du CO₂ jusqu'à atteindre 30% de CO₂ dans le volume du conteneur. Du sable recyclé 3-6 en provenance du chantier Lavallée à Chatenay-Malabry (projet E3S entre Eiffage et l'Université Gustave Eiffel) a été testé. Les résultats montrent un stockage de CO₂ égal à 28kg/t de granulats et une baisse de 2% de l'absorption d'eau du sable (qui passe de 7,4 à 5,3%).



Figure 21 Vue du conteneur Clamens et de son système d'injection.

3.3 L'installation pilote : le filtre à gravier

Dans l'industrie cimentière, pendant les années 1960-1980, la filtration des fumées de four était réalisée par des filtres à gravier. Le principe est assez simple et réside dans la percolation d'un gaz au travers d'une couche de gravier ou de mélange sable/gravier offrant une surface d'échange élevée. Cette disposition correspond parfaitement au principe fixé par le groupe de travail et présente l'avantage d'être de réalisation industrielle simple et automatisable. Aucune industrielle n'étant disponible, nous avons opté pour un dispositif pilote en laboratoire.

Le dispositif expérimental, alimenté par des gaz de compositions différentes est représenté figures 22 et 23. Ce montage va permettre de réaliser à petite échelle les modalités de percolation d'un gaz « modèle » de cimenterie au travers d'une couche de gravier et de suivre la cinétique de carbonatation.

Le principe de l'essai consiste à humidifier préalablement le gaz (HR= 20-80%) avant son entrée par le bas du réacteur où il sera chauffé et traverser le lit de granulat (GBR) pour ressortir par le haut à travers un tuyau d'évacuation qui sera fixé sur la hotte d'extraction.

Les conditions d'essais peuvent être variables selon les paramètres à étudier à savoir, la température et l'humidité des gaz, le débit et la composition des gaz. La composition modèle du gaz de cimenterie a été fixée à $\text{CO}_2 = 15\%$, $\text{NO}_2 = 390 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 35 \text{ ppm}$, le reste étant l'azote N_2 .

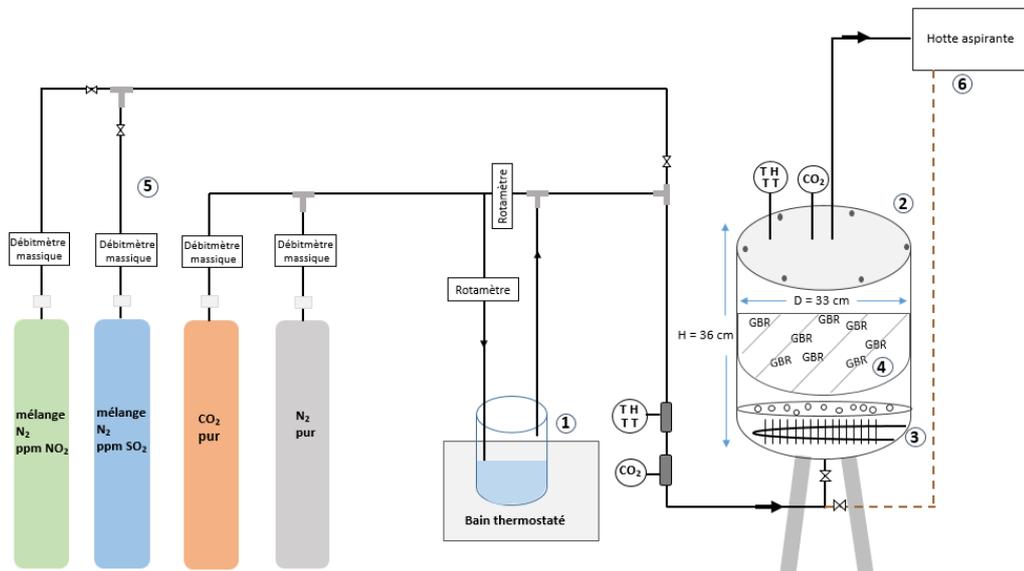


Figure 22 schéma du dispositif de filtre à gravier :

- (1) Humidificateur d'un volume de 2l plongé dans un bain thermostaté (volume 12l),
- (2) Réacteur en acier (diamètre=33cm et hauteur= 36cm),
- (3) Résistance chauffante placée au fond du réacteur,
- (4) Réacteur équipé d'un panier contenant les granulats de bétons recyclés (GBR),
- (5) Système d'alimentation en gaz,
- (6) Système d'extraction de gaz.

Vue intérieure du cabine de extracteur
et le réseau du gazHumidificateur
Dans le bain thermostaté

Vue intérieure du réacteur et le lit de GBR



L'entrée du gaz au fond du réacteur



Figure 23 vues des installations

3.4 Principaux résultats

3.4.1 Effet de la température des gaz

Le taux de captation de CO₂ par les fractions fines est d'autant plus fort que la température des gaz est élevée dans la plage de température entre 20 et 60°C.

3.4.2 Effet de la composition des gaz (présence de NO_x et SO₂)

L'effet de la présence d'oxydes de soufre et d'azote peut affecter à la baisse le taux de carbonatation mais cet effet est variable selon la nature du GBR utilisé. Mais ceci ne se traduit pas par la précipitation de composés spécifiques du type sulfate de calcium (CaSO₄) et nitrocalcite Ca(NO₃)₂.

3.5 Conclusions

À partir des expérimentations réalisées, nous pouvons en déduire les recommandations suivantes :

- Le traitement des fractions fines de granulats de béton recyclé doit se faire le plus rapidement possible après leur traitement et leur mise à disposition pour limiter la carbonatation atmosphérique naturelle qui restreint le potentiel de re-carbonatation accélérée.
- L'utilisation des gaz de cimenterie à environ 15% (vol) de CO₂ donne entière satisfaction pour l'accélération de la carbonatation artificielle, l'humidité relative optimale étant comprise entre 50 et 70%, et la température comprise entre 70 et 90°C.
- Dans les procédés pilote, réalisés par détournement d'installation existantes, la maîtrise du triptyque « concentration en CO₂, humidité et température des gaz » est cruciale pour maximiser le taux de captation du CO₂,
- Dans le cas du filtre à gravier, les taux de captation de CO₂ dépendent des mêmes paramètres que pour les installations industrielles, à savoir le triptyque évoqué ci-dessus. Les effets de la combinaison du gaz porteur principal (N₂) et des gaz secondaires (SO₂ et NO_x) ne mènent pas à la précipitation de composés spécifiques mais peuvent toutefois affecter négativement le taux de carbonatation effectif.

4 Production des bétons contenant des GBRC - Résultats et exemples de réalisation

Auteur(e)s (Organismes)

T. PERNIN, P. ROUGEAU (Cerib),

A. BEN FRAJ (Cerema)

L. ROBBIANO (Cemex)

H. RANAIVOMANANA (GeM)

G. PHAM (Holcim)

F. GEFFRAY (Sigma Béton)

4.1 Production des bétons contenant des granulats de béton recyclés carbonatés

4.1.1 Introduction

Les travaux menés dans le cadre du projet FastCarb permettent de formuler les recommandations suivantes pour l'utilisation des granulats recyclés carbonatés, dans la continuité des recommandations déjà émises par le projet RECYBETON pour l'usage des granulats recyclés, pour la fabrication du béton, et ce au-delà des règles de l'art que s'attache à respecter tout professionnel impliqué dans la conception et la réalisation de béton dans un ouvrage.

Dans cette partie, des préconisations sont données pour garantir la durabilité du béton et pour prendre en compte les caractéristiques mécaniques dans les calculs de dimensionnement.

4.1.2 Formulation des bétons et méthodes

4.1.2.1 Bétons étudiés dans le projet FastCarb

Dans cette sous-action du projet national, quatorze compositions de béton ont été définies pour l'étude de l'impact de la carbonatation des granulats sur les propriétés mécaniques ainsi que de durabilité du béton.

Deux familles de bétons ont été étudiées avec 7 compositions différentes (détails en annexe 7.3) de granulats :

- Une famille C25/30, avec des substitutions allant de 20% à 40% en sable et de 50% à 100% en gravillons ;
- Une famille C45/55, avec uniquement substitution du gravillon, de 50% à 100%.

Les bétons répondent aux exigences des classes d'exposition XC4/XF1 (tableau NA.F.1) de la norme NF EN 206/CN. Le détail des compositions de béton fabriquées est donné en Annexe 7.3.

À l'exception des granulats, les 14 bétons sont analogues du point de vue des autres constituants (même ciment de type CEM II/A, addition calcaire, adjuvant, eau de gâchage).

Les consistances visées ont été les mêmes pour l'ensemble des bétons : S4.

Tableau 6 — Taux de substitution effectués pour les 14 formulations de béton

		Sable				Gravier			
		NS (%)	RS (%)	CRS1 (%)	CRS2 (%)	NG (%)	RG (%)	CRG1 (%)	CRG2 (%)
C25/30	B1_C25_100NS-100NG	100				100			
	B2_C25_20RS-50RG	80	20			50	50		
	B3_C25_20CRS1-50CRG1	80		20		50		50	
	B4_C25_20CRS2-50CRG2	80			20	50			50
	B5_C25_40RS-100RG	60	40				100		
	B6_C25_40CRS1-100CRG2	60		40				100	
	B7_C25_40CRS2-100CRG2	60			40				100
C45/55	B8_C45_100NS-100NG	100				100			
	B9_C45_100NS-50RG	100				50	50		
	B10_C45_100NS-50CRG1	100				50		50	
	B11_C45_100NS-50CRG2	100				50			50
	B12_C45_100NS-100RG	100					100		
	B13_C45_100NS-100CRG1	100						100	
	B14_C45_100NS-100CRG2	100							100

NS/NG : Sable/Gravier Naturel ;

RS/RG : Sable/Granulat Recyclé (non carbonaté) ;

CRS1/CRG1 : Sable/Gravier Recyclé Carbonaté selon process 1 (Lafarge) ;

CRS2/CRG2 : Sable/Gravier Recyclé Carbonaté selon process 2 (Vicat).

4.1.2.2 Constituants

Les constituants employés sont les suivants :

Ciment : CEM II/A-LL 42,5 R CE CP2 NF – Usine de Val d’Azergues (Lafarge)

Adjuvants :

Superplasiifiant : Isoflow 857, *Extenseur de rhéologie* : Isoflow 7230 (Cemex admixtures)

Granulats Naturels :

- 0/4 SCL Saint-Bonnet (Lafarge)
- 4/11 SCL Saint-Bonnet (Lafarge)
- 11/22 SCL Saint-Bonnet (Lafarge)

Dans le cadre du projet FastCarb, des granulats issus de retours de bétons durcis collectés sur les centrales de la région lyonnaise ont été employés. Ces granulats recyclés ont été carbonatés selon deux méthodes décrites dans le chapitre 5 et développés sur les sites de Val d’Azergues (LH) et Créchy (Vicat).

Les granulats recyclés, et ceux dénommés Carbonatés 1 et Carbonatés 2 ont donc connu des histoires différentes (processus de carbonatation, transport, stockage, emploi) au cours du projet.

Granulats Recyclés :

- 0/4 concassé Saint-Fons dépôt (Lafarge)
- 4/16 concassé Saint-Fons dépôt (Lafarge)

Granulats Recyclés Carbonatés 1 : Process Val d'Azergues (Lafarge) – Lit fluidisé

- 0/4 concassé carbonaté à Val d'Azergues
- 4/16 concassé carbonaté à Val d'Azergues

Granulats Recyclés Carbonatés 2 : Créchy (Vicat) – Tambour tournant

- 0/4 concassé carbonaté à Créchy
- 4/16 concassé carbonaté à Créchy

Pour les deux familles de béton, les caractéristiques de la pâte cimentaire sont les suivantes :

Tableau 7 — Composition de la pâte cimentaire des formules béton

	C25/30	C45/55
Quantité de ciment (kg/m ³)	320	450
Eau efficace (L)	177	165
$E_{\text{eff}}/L_{\text{eq}}$	0,55	0,37

4.1.2.3 Contrôle des constituants à réception

Les principaux paramètres à vérifier pour les granulats recyclés carbonatés sont, comme pour les granulats recyclés non carbonatés, le coefficient d'absorption et la régularité granulométrique.

Pour la préparation des matériaux, les prescriptions du paragraphe 12.3.1.1.1 de l'ouvrage de synthèse du PN Recybéton ont été appliquées pour la pré-saturation en eau et homogénéisation des GBR et GBRC avant malaxage.

4.1.2.4 Protocoles et essais

Chaque formule a été réalisée en 2 gâchées.

Pour les 14 bétons, les propriétés à l'état frais mesurées sont :

- air occlus à l'aéromètre béton (selon NF EN 12350-7) à T0 + 5 min,
- masse volumique (selon NF EN 12350-6) à T0 + 5 min,
- affaissement au cône d'Abrams (selon NF EN 12350-2) à T5, T15, T30, T60 et T90.

Pour les essais mécaniques, la caractérisation des résistances en compression, en fendage et le module d'Young sont réalisés sur une presse 4000 KN classe 1.

Les corps d'épreuves ont été conservés dans une salle humide à 20 ± 2 °C et > 95% d'humidité jusqu'à l'envoi aux laboratoires sélectionnés pour la réalisation des essais de durabilité.

Les essais de durabilité ont été réalisés selon les protocoles suivants, principalement tirés des évolutions apportées par le Projet National PerfDub :

- mesure de la porosité accessible à l'eau (selon NF P 18-459) ;
- essais d'absorption d'eau par capillarité (selon MO Perfdub) ;
- essais de migration des ions chlorures (selon NF P18-462) ;

- mesures de résistivité (selon MO Perfdub) ;
- essais de carbonatation naturelle et accélérée (MO Perfdub) ;
- mesure de perméabilité au gaz (MO Perfdub).

Les essais ont été réalisés aux échéances d'essais à 90+/- 7 jours.

4.1.3 Propriétés des bétons de granulats recyclés carbonatés

Lorsque l'on observe la microstructure d'un béton de granulat de béton recyclé, il est possible de distinguer la présence de deux générations de pâte de ciment : celle, adhérente aux GR, qui provient de l'ancien béton et dont le concassage a produit les granulats recyclés, et celle qui provient de l'hydratation du nouveau ciment ajouté aux GR pour constituer le béton de seconde génération.

Avec l'emploi de granulats recyclés, de manière naturelle ou accélérée, la présence d'une couche de béton carbonatée en surface des granulats devient potentiellement visible. Le projet a exploré l'impact que cette couche carbonatée pouvait avoir sur les propriétés des bétons employant de tels granulats.

La figure ci-dessous montre la coexistence des deux pâtes, ainsi que la présence d'une couche carbonatée à leur interface.

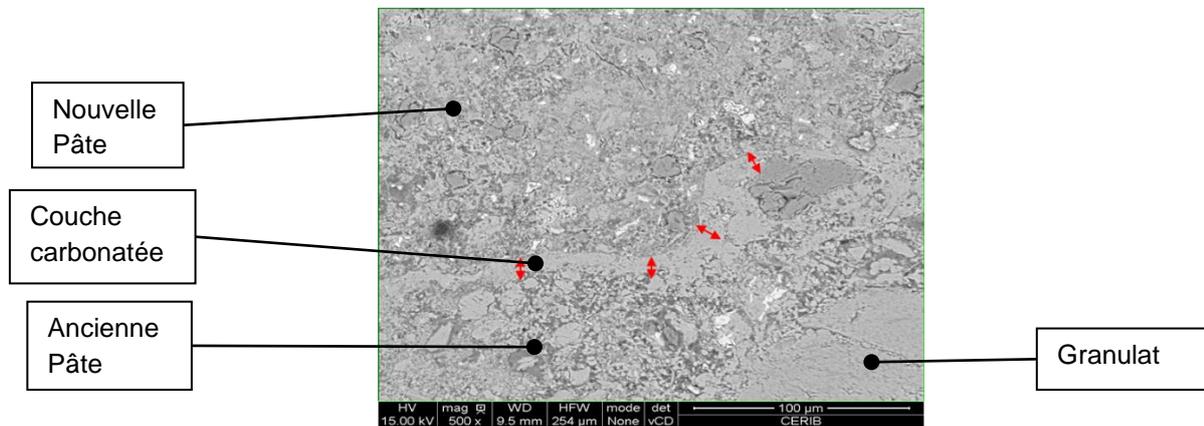


Figure 24 Microstructure du béton avec granulats recyclés carbonatés (vue au microscope électronique à balayage) – Crédit photo Cerib

4.1.3.1 Conséquences des spécifications des granulats recyclés carbonatés sur la formulation

Les granulats recyclés carbonatés présentent une absorption d'eau pouvant être réduite de 1 à 2% par rapport à l'absorption d'eau d'un granulat recyclé classique, héritée du béton d'origine (typiquement entre 5 à 10%), restant plus importante que celle des granulats naturels (plutôt entre 0 et 3%).

Il est à noter que le procédé employé pour la carbonatation des granulats peut amener à des variations de granulométrie par attrition du matériau.

Il reste donc nécessaire de porter une attention tout autant importante que pour les granulats recyclés non carbonatés à la prise en compte de l'eau absorbée dans le calcul de l'eau à ajouter réellement au mélange pour garantir l'eau efficace visée.

4.1.3.2 Aide à la formulation

Il est possible d'appliquer les mêmes méthodes de formulation que pour les bétons incorporant des granulats recyclés issues du projet RECYBETON, en prenant en compte certaines spécificités liées à l'usage de granulats recyclés par rapports aux granulats naturels.

4.1.3.3 État frais du béton

Le maintien de l'affaissement dans le temps reste un paramètre à surveiller avec des GBRC, l'utilisation d'un retardateur ou un surdosage en superplastifiant pour éviter un raidissement trop rapide est un moyen efficace.

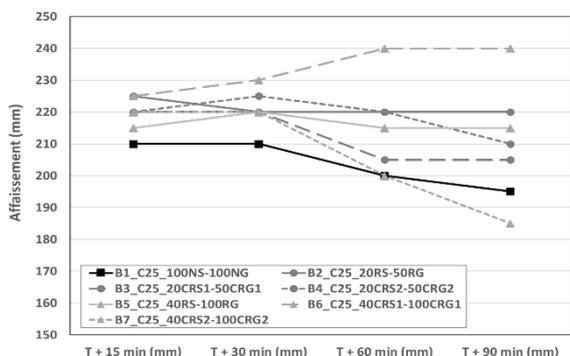


Figure 25 Affaissements mesurés pour les bétons C25/30

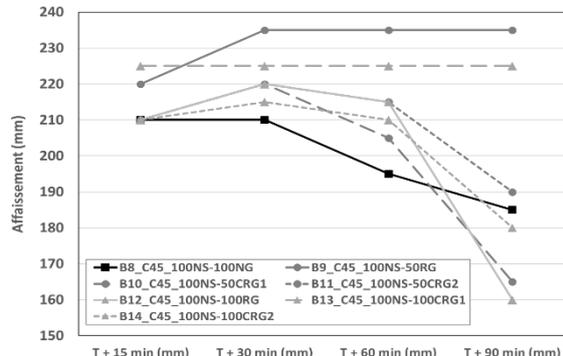


Figure 26 Affaissements mesurés pour les bétons C45/55

4.1.3.4 Propriétés mécaniques

Pour une résistance à la compression à 28 jours donnée, le béton de GBRC diffère peu du béton GR sur la majorité des résultats. Pour de faibles taux de substitution (jusqu'à 25%), les effets de l'introduction de GBR ou GBRC sur les autres propriétés des bétons sont mineurs.

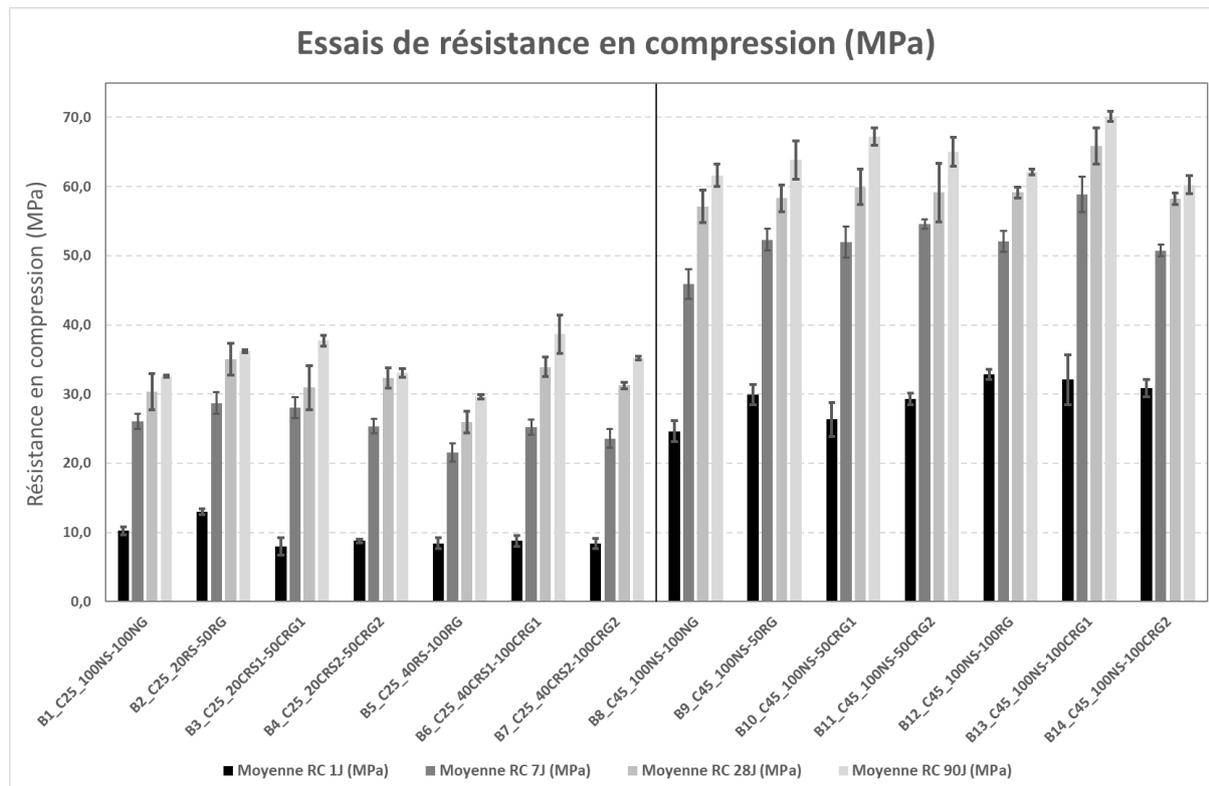


Figure 27 Résultats de résistance en compression pour les 14 bétons

L'évolution de la résistance en compression en fonction du temps est homogène et conduit à la classe de résistance prévue du béton, que ce soit pour les bétons avec granulats naturels, recyclés ou recyclés carbonatés.

Le module d'élasticité au même âge n'est pas impacté par l'usage de GBRC par rapport aux granulats GBR.

Ces résultats semblent limités comparativement aux indications de la littérature, où une amélioration sensible des propriétés des granulats recyclés par la carbonatation [1-3] conduit à une amélioration notable des propriétés mécaniques comme indiqué dans certaines études récentes [6-8] sur l'emploi de granulats recyclés carbonatés. Il est à noter que ces travaux se basent sur l'emploi de granulats recyclés carbonatés issus de processus de carbonatation très différents et éloignés de l'approche industrielle du PN FastCarb, limitant toute comparaison possible.

4.1.3.5 Durabilité

Les principaux indicateurs de durabilité que sont la porosité accessible à l'eau (figure 28), la vitesse de carbonatation accélérée (Figure 28), la migration des ions chlorures (Figure 29) et la perméabilité aux gaz, ne montrent pas d'impact négatifs liés à l'usage de GBRC comparé à des GR non carbonatés [9]. En cohérence avec les conclusions du projet RECYBETON, les variations des propriétés des bétons de granulats recyclés par rapport au béton de granulats naturels sont retrouvées.

Le béton présente en effet une porosité plus importante en relation avec le taux de substitution par des GBRC effectué, mais cette augmentation n'est pas différente de celle observée avec l'usage des mêmes granulats non carbonatés.

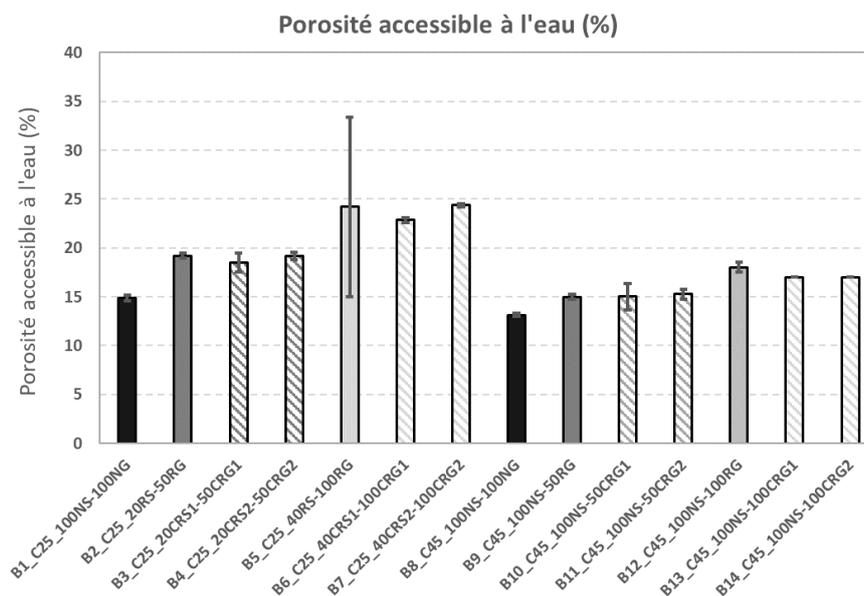


Figure 28 Impact de la carbonatation des granulats sur les résultats de porosité

L'absorption d'eau des granulats recyclés ayant peu évolué après carbonatation, les phénomènes de transferts, liquides ou gazeux, sont en conséquence impactés de la même manière que pour l'usage de GBR non carbonatés.

À noter, le phénomène de carbonatation n'est pas davantage aggravé (figures 29 et 30), la carbonatation des granulats ayant pu faire craindre un impact sur ce mécanisme au niveau du nouveau béton fabriqué. S'agissant du risque le plus critique pour une majorité des applications, selon les classes d'exposition, l'usage des GBRC est donc envisageable de la même manière que les GR sur cet aspect.

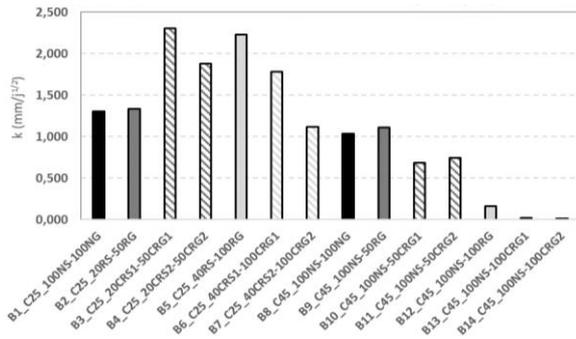


Figure 29 Vitesses de carbonatation accélérée

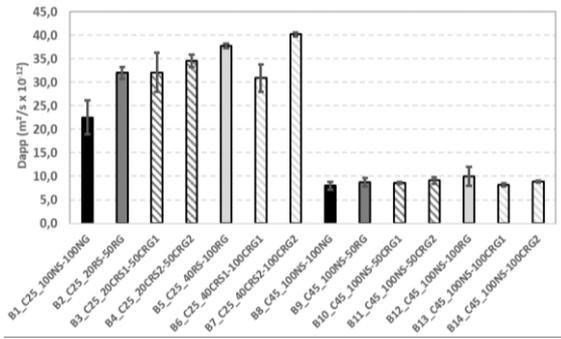


Figure 30 Coefficient de diffusion des ions chlorures

La diffusivité des ions chlorures n'est pas réduite par la carbonatation des granulats, et reste similaire à celle avec granulats recyclés non carbonatés. C'est d'autant plus vrai pour de faibles niveaux de résistance du béton et l'emploi de sable recyclé. Des classes de résistances supérieures peuvent en revanche présenter des diffusivités équivalentes à un béton de granulat naturel, pour l'emploi de GR carbonatés ou non, et ce même pour de forts taux de substitution du gravillon (pas de sable recyclé). C'est ainsi que pour de forts taux de recyclage, le maintien de la durabilité de la structure, à enrobage de l'acier constant, nécessitera une réduction de la porosité de la pâte de ciment pour monter en compacité.

4.1.4 Evaluation de l'impact de la carbonatation sur les propriétés des bétons

Les granulats recyclés carbonatés obtenus par les démonstrateurs industriels ne modifient pas significativement les propriétés des bétons à l'état frais ou durci, comparativement aux granulats recyclés non carbonatés.

Ce résultat est majoritairement dû à l'utilisation d'un procédé industriel, amenant à des limitations possibles dont les hypothèses sont formulées ci-dessous :

- Les granulats employés dans le cadre du projet présentent une absorption d'eau initiale élevée, et donc une porosité importante. Les observations MEB tendent à montrer que la carbonatation a bien eu lieu au sein de cette porosité mais dans une mesure insuffisante pour la combler, en venant en quelque sorte tapisser l'intérieur des plus gros pores, limitant la réduction de l'absorption d'eau mesurée.
- Le taux de substitution de la fraction la mieux carbonatée, le sable, est resté faible (entre 20 et 40%), limitant d'autant plus un effet visible des améliorations des propriétés des granulats sur celles du béton fabriqué.
- Dans une certaine mesure, il est également possible qu'une attrition même faible se retrouve lors du malaxage, abimant la couche carbonatée qui se dilue dans la pâte de ciment.
- Enfin, il ne peut pas être totalement exclu que les granulats non carbonatés aient légèrement réagi avec le CO₂ atmosphérique au fil du temps avant leur utilisation, rejoignant les conclusions précédentes sur la nécessité de réaliser ce processus le plus tôt possible dans la vie du granulat recyclé.

Il est donc difficile de généraliser cette observation dans la mesure où les caractéristiques des GBRC, et donc des propriétés des bétons dans lesquels ils sont introduits, dépendent étroitement des caractéristiques initiales des GBR (absorption d'eau initiale, taux de carbonatation naturelle) mais également des procédés industriels de carbonatation (temps de vie avant carbonatation, température, gaz issus des cimenteries employés, etc).

Les possibilités d'optimisation des processus industriels pourraient ainsi conduire à une carbonatation plus importante permettant de retrouver un effet certain des granulats carbonatés sur ces propriétés tel que décrit dans la littérature.

4.1.5 Synthèse et recommandations

Les études réalisées dans le cadre du Projet National Fastcarb vont dans le même sens que les résultats obtenus dans des projets précédents tels que le projet RECYBETON pour ce qui est de l'impact des granulats sur les propriétés du béton.

Il est possible de fabriquer des bétons avec de bonnes performances avec des GBRC, même à des taux de substitution importants, de manière similaire à l'utilisation de GBR. Les caractéristiques physico-chimiques intrinsèques des GBRC et leur taux de substitution sont des facteurs déterminants vis-à-vis des propriétés de durabilité du nouveau béton.

Les études menées dans le cadre du Projet National RECYBETON avaient montré qu'en raison de l'hétérogénéité et de la variabilité des sources de GBR, une attention particulière devait être portée au contrôle de la régularité des caractéristiques des GBR. La variabilité « naturelle » des GBR doit être prise en compte pour la détermination des fréquences de mesure de contrôle, ainsi que pour les valeurs seuils, cette attention doit être retrouvée avec l'emploi de GBRC.

Les résultats acquis par le projet FastCarb s'inscrivent en cohérence avec les seuils adoptés en France sur les granulats recyclés (NF EN 206/CN), suite aux conclusions du projet RECYBETON et qui peuvent s'appliquer aux granulats recyclés carbonatés.

4.2 Mise en œuvre – Exemple de réalisation

Quatre exemples de réalisations menées dans le cadre du projet national FastCarb sont décrits dans la suite de ce chapitre :

- Réalisation de voiles BPE sur une centrale à béton à Tigneux (38) ;
- Fabrication de blocs bétons sur le site industriel d'Ancenis (44) ;
- Fabrication de bordures sur le site industriel de Stradal Kilstett (67) ;
- Fabrication d'escaliers sur le site industriel de PBM 71 (71).

Les granulats recyclés carbonatés employés pour ces réalisations sont issus des mêmes lots que ceux employés pour les études laboratoires.

4.2.1 Réalisation de voiles BPE

Descriptif du chantier : réalisation de voiles en béton (figure 31) pour création de murs séparateurs de cases granulats sur une centrale à béton à Tigneux (38)



Figure 31 Voile BPE coulé sur le site de Tigneux (38)

Date : Juillet 2021

Fournisseur de béton BPE : Lafarge bétons Rhône-Alpes, centrale de Serezin (69).

Les voiles ont été coulés avec les formulations issues des études laboratoire du PN avec les taux de substitution suivants : 20% pour le sable et 50% de gravillons.

Nombre de formules étudiées : 3 avec utilisation de granulats recyclés non carbonatés, et granulats carbonatés issus du process 1 et ceux du process 2.

Principales caractéristiques étudiées : résistances mécaniques, rhéologie, grandeurs de durabilité (porosité à l'eau, carbonatation accélérée, résistivité, migration des ions chlorures, perméabilité au gaz).

L'objectif de cette réalisation était d'utiliser les GBRC en conditions de fabrication en centrale BPE, et d'adapter la rhéologie pour assurer un temps de transport de 45min.

Résultats : malgré les fortes températures enregistrées les jours de coulage (24 à 29°C), le maintien en rhéologie en classe S4 a pu être assuré.

4.2.2 Fabrication de blocs de béton

Descriptif du chantier : Fabrication en usine de blocs béton (figure 32) avec substitution du sable et gravier par des granulats GBRC issus du projet FastCarb.



Figure 32 Blocs béton avec 50% de substitution en GBRC sur la ligne de production

Date : Novembre 2021

Nombre de formules testées : 2 bétons, un béton témoin, avec granulats naturels, et un béton avec substitution à 50% du sable et du gravillon en GBRC.

Caractéristiques étudiées : Résistance mécanique, résistance au gel selon norme produit (NF EN 771-3)

Résultats : Impact limité sur la résistance mécanique du produit, résistance au gel validée pour formule témoin et formule avec 50% de substitution.

4.2.3 Fabrication de bordures en béton

Descriptif du chantier : Fabrication en usine de bordures de trottoir de type T2 (figure 33) avec substitution du sable par du sable recyclé carbonaté issu du projet FastCarb, pour plusieurs taux de substitution.



Figure 33 Bordures avec 100% de sable recyclé carbonaté sur la ligne de production

Date : Janvier 2022

Nombre de formules testées : 3 bétons, un béton témoin, avec granulats naturels, un béton avec substitution à 50% du sable en GBRC et une avec 100% de substitution en sable.

Caractéristiques étudiées : Résistance mécanique en flexion

Résultats

Lors de la production, une adaptation très limitée des réglages machines a été nécessaire, notamment la force de pilonnage pour respecter la tolérance dimensionnelle des bordures en raison du foisonnement des formules testées. Le béton a pu être utilisé pour générer des bordures conformes visuellement et en dimensionnel.

Les substitutions des granulats naturels par des granulats recyclés carbonatés selon des taux de 50% (F2) et 100% (F3), comparativement au béton de référence (F1) sont à l'origine d'une baisse de la résistance en flexion sur produit de respectivement 10% et 30 %, ainsi qu'une augmentation de 70% et 150% de l'absorption d'eau. Ce critère défini dans la norme NF EN 1340 étant limité à 6%, la substitution seule ne suffit pas sans un travail sur la matrice cimentaire de la composition pour maintenir une valeur d'absorption suffisante, la formulation F2 étant cependant proche du seuil.

4.2.4 Fabrication d'escaliers en béton

Descriptif du chantier : Fabrication en usine préfabriquée d'escalier à destination d'un chantier de bâtiment résidentiel à Chartres (28). Le béton employé respecte les spécifications de la NF EN 206/CN (2014) : substitution de 20% des gravillons avec des granulats recyclés carbonatés issus des démonstrateurs Fastcarb.

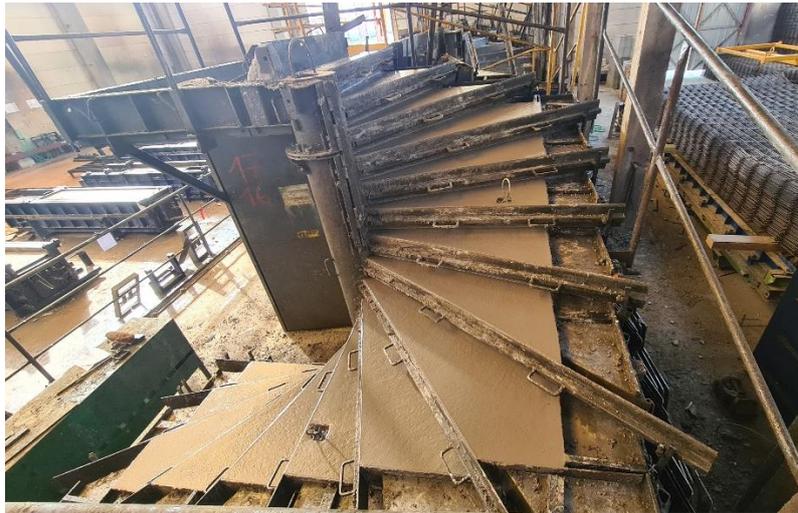


Figure 34. Fabrication d'un escalier en usine (71)



Figure 35. Pose de l'escalier sur chantier

Date : Octobre 2022 (fabrication)

Résultats : La substitution de 20% de gravillons par des gravillons recyclés carbonatés n'a pas impacté la production des escaliers. La rhéologie du béton est restée conforme et la résistance à 7 jours, supérieure à 40 MPa, a permis d'assurer la livraison du chantier dans les délais impartis.

Dans le cadre du projet a également été étudiée une formulation présentant une plus forte substitution des matériaux : 25% de sable carbonaté et 50% de gravillons carbonatés.

Ces taux ont été les taux maximaux permettant d'assurer une rhéologie correcte du béton.

Par apport au béton de référence, il a été observé une chute d'environ 40% de la résistance mécanique à 28j et une augmentation de la porosité accessible à l'eau au même niveau que les murs BPE fabriqués avec des taux de substitution similaire (de l'ordre de 20%), impactant la vitesse de carbonatation accélérée.

4.3 Références

- [1] Sereng, M. (2021). Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO₂. Academic Journal of Civil Engineering, 39(1), 235-242
- [2] C. Liang, B. Pan, Z. Ma, Z. He, Z. Duan. (2020). Utilization of CO₂ curing to enhance the properties of recycled aggregate and prepared concrete: a review, Cement Concr.Compos. 105.

- [3] J. Zhang, C. Shi, Y. Li, X. Pan, C.-S. Poon, Z. Xie. (2015). Performance enhancement of recycled concrete aggregates through carbonation, *J. Mater. Civ. Eng.* 27 (11) (2015), 04015029
- [4] De Larrard F., Colina H. (2019) *Concrete recycling – Research and practice*. CRC Press.
- [5] Livrable du Projet National Perfdub (2022).
- [6] N. Russo, F. Lollini. (2022). Effect of carbonated recycled coarse aggregates on the mechanical and durability properties of concrete, *Journal of Building Engineering*, Volume 51, 104290.
- [7] B. Lu, C. Shi, Z. Cao, M. Guo, J. Zheng. (2019) Effect of carbonated coarse recycled concrete aggregate on the properties and microstructure of recycled concrete, *J. Clean. Prod.* 233. 421–428
- [8] D.X. Xuan, B.J. Zhan, C.S. Poon. (2017). Durability of recycled aggregate concrete prepared with carbonated recycled concrete aggregates, *Cement Concr. Compos.* 84. 214–221
- [9] Pernin, T., Robbiano L., Ben Fraj A., Ranaivomanana H., Pham G., Geffray F., Guillot X., Amiri O., Mai-Nhu J., Rougeau P. (2022). National FastCarb – Propriétés des bétons contenant des granulats de béton recyclés carbonatés, *AJCE*, vol. 40

5 Conditions du développement de l'utilisation des GBRC

5.1 Aspects environnementaux : méthodologie de prise en compte du CO₂ piégé

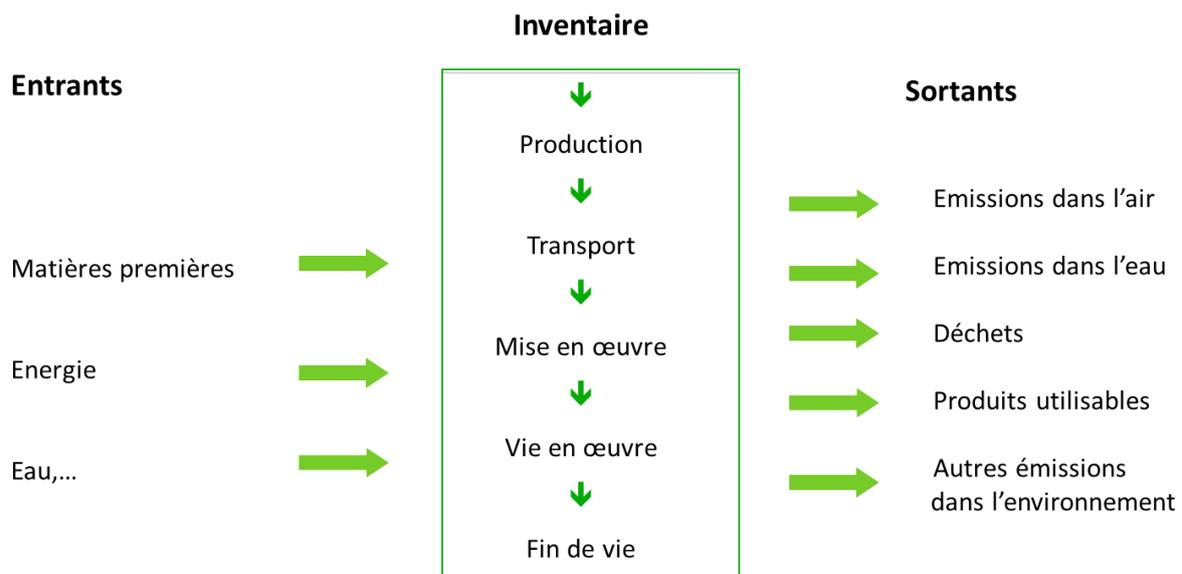
Auteur/ (Organisme)

J.-M. POTIER (SNBPE)

5.1.1 L'analyse du cycle de vie (ACV)

L'ACV est une méthode fonctionnelle, multicritère et multi-étape d'évaluation de l'impact environnemental

C'est un outil analytique dont la fonction est l'amélioration des processus productifs dans une démarche d'éco-conception. Son principe repose sur la définition d'une unité fonctionnelle, représentant la fonction du système modélisé, et à laquelle tous les flux de matière, d'énergie et les impacts sont rapportés (phase de définition des objectifs et du système). Pour différents scénarios de production d'un bien ou d'un service, les flux de matière et d'énergie émis vers et extrait de l'environnement sont estimés au cours de l'inventaire.

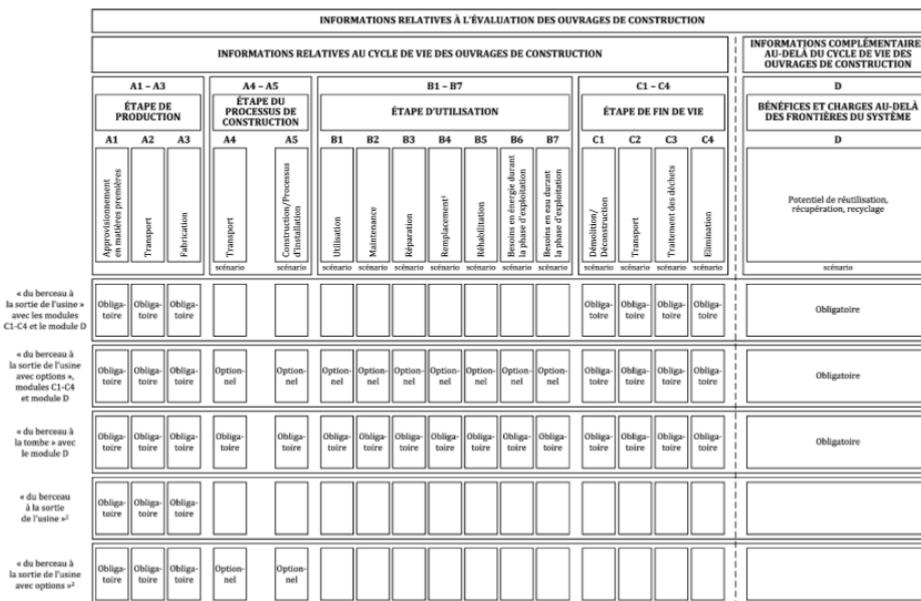


5.1.2 La norme NF EN 15804 + A2

Élaborée par le CEN TC 350 (Développement durable dans la construction) cette norme NF EN 15804 + A2 : « Contribution des ouvrages de construction au développement durable - Déclarations environnementales sur les produits - Règles régissant les catégories de produits de construction » permet d'élaborer des déclarations environnementales de produits (DEP ou EPD en anglais) Cette DEP fournit des informations environnementales quantifiées pour un produit ou un service de construction, sur une base scientifique harmonisée. Elle fournit également des informations sur les émissions dangereuses pour la santé dans l'air intérieur, le sol et l'eau pendant l'étape d'utilisation du bâtiment. Dans le secteur de la construction, une DEP a pour but de servir de base à l'évaluation des bâtiments et autres ouvrages de construction et d'identifier ceux qui provoquent moins de pression sur l'environnement. En France, ces DEP deviennent des FDES (Fiches de Déclaration Environnementales et Sanitaires) avec l'ajout d'informations sanitaires et de confort.

Ces FDES s’appliquent pour une unité fonctionnelle (par exemple un m² de mur d’épaisseur donnée) ou pour une unité déclarée (une brique de dimension donnée ou un mètre cube de béton de composition et résistance définie). Dans le cas des granulats, il sera généralement retenu une unité déclarée correspondant à une tonne de granulats.

Les informations de la FDES sont présentées dans des modules d’informations permettant une organisation et une présentation aisées d’ensemble de données tout au long du cycle de vie du produit selon la figure ci-dessous.



Légende

- 1 remplacement des composants, pièces ou systèmes
- 2 possible uniquement si les conditions d’exclusion de la déclaration des modules C1-C4 et du module D sont remplies

Figure 36 Contenu de la déclaration environnementale de produit (DEP) pour les ouvrages de construction

Les impacts environnementaux sont évalués, en utilisant des facteurs de caractérisation, par des indicateurs de catégories d’impact listés dans les tableaux de cette norme. Ces indicateurs d’impacts environnementaux de référence doivent être inclus dans chaque module déclaré dans la FDES.

Les indicateurs évaluant l’impact CO₂ sont définis dans le tableau ci-dessous (tableau 8).

Tableau 8 — Indicateurs d’impacts environnementaux

Catégorie d’impact	Indicateur	Unité (exprimée par unité fonctionnelle ou par unité déclarée)
Changement climatique - total ^a	Potentiel de réchauffement global - total (PRG-total)	kg de CO ₂ équiv.
Changement climatique - combustibles fossiles	Potentiel de réchauffement global - combustibles fossiles (PRG-fossile)	kg de CO ₂ équiv.
Changement climatique - biogénique	Potentiel de réchauffement global - biogénique (PRG-biogénique)	kg de CO ₂ équiv.
Changement climatique - occupation des sols et transformation de l’occupation des sols ^b	Potentiel de réchauffement global - occupation des sols et transformation de l’occupation des sols (PRG-luluc)	kg de CO ₂ équiv.

Dans le cas de la carbonatation des granulats recyclés, la catégorie d’impact concernée est « Changement climatique – combustibles fossiles » (Et bien évidemment le total).

Il convient de rappeler que cette norme est une norme générale couvrant l'ensemble des produits de construction, elle peut être complétée par des RCP-c : « règles complémentaires régissant les catégories de produits » qui sont des RCP spécifiques d'un groupe de produits ou RCP horizontales, qui fournissent des exigences supplémentaires, conformes et non contradictoires avec celles de la NF EN 15804.

C'est par exemple le cas de la norme NF EN 16757 : « Contribution des ouvrages de construction au développement durable — Déclarations environnementales sur les produits — Règles régissant la catégorie de produits pour le béton et les éléments en béton » qui précise certaines règles complémentaires, notamment sur la prise en compte de la carbonatation du béton.

En ce qui concerne les granulats, les travaux sont en cours au sein du CEN TC 154, mais ils ne seront pas finalisés avant 2023 au plus tôt.

5.1.3 La prise en compte de la carbonatation pendant la vie en œuvre du béton

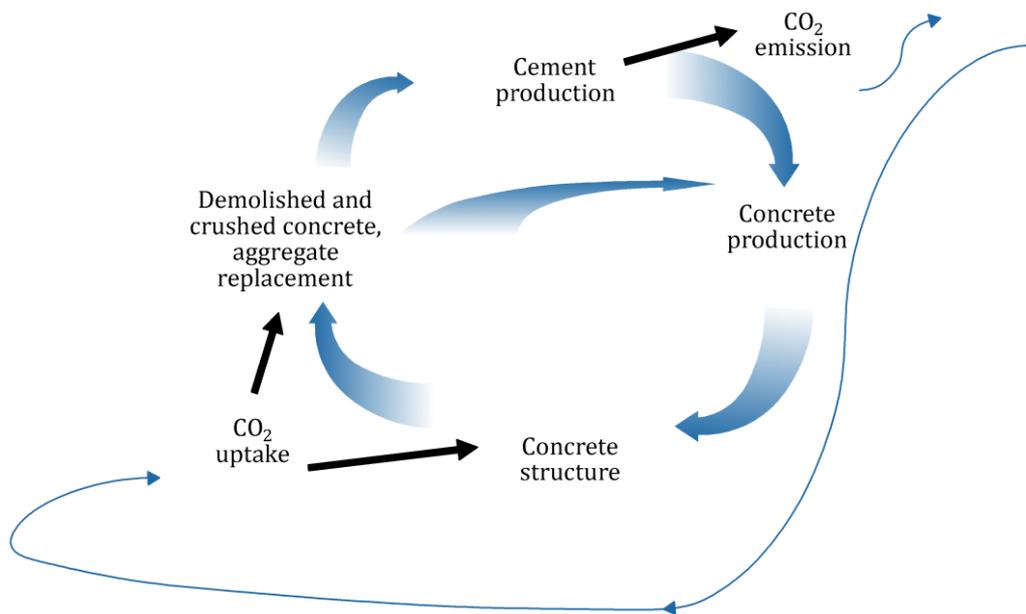


Figure 37 Cycle de carbonatation

La norme NF EN 16757 permet de prendre en compte la carbonatation du béton lors de la phase d'utilisation (Module B de la norme EN 15804) et de la fin de vie (module C). Pour certains éléments préfabriqués en béton, la carbonatation peut également être envisagée pendant la phase de production (module A) (par exemple, carbonatation induite, stockage à long terme avant la livraison).

Néanmoins, la prise en compte de la carbonatation en fin de vie est minime, le temps de stockage du granulat recyclé avant réutilisation étant généralement limité.

5.1.4 Comment prendre en compte la carbonatation dans le cadre du projet FastCarb

La norme NF EN 16757 considère l'ensemble des impacts liés à la production des matières premières du béton, à la fabrication du béton lui-même, et à sa démolition.

Cette prise en compte s'arrête au « point de substitution », c'est-à-dire le point où le béton « recyclé » est susceptible de remplacer un granulat naturel. Ce point est défini comme étant l'obtention, à partir du béton de démolition, d'une grave recyclée routière (généralement 0/31.5).

Cette grave est donc considérée comme exempte de tout impact environnemental, ces derniers ayant été pris en compte par le béton d'origine.

Les opérations complémentaires nécessaires à l'élaboration d'un granulats pour béton tel criblage, concassage complémentaire, ...) sont, elles, imputées au nouveau granulats.

Dans cet esprit, les charges, mais également les bénéfices de la carbonatation « accélérée » doivent donc être allouées à ce nouveau granulats.

D'après les dernières données du PN FastCarb, la carbonatation d'une tonne de granulats de bétons recyclé de fraction fine (0 – 4 mm) permet de capter 39kg de CO₂, celle de la fraction plus grossière (4 – 16 mm) capte 12 kg de CO₂.

Note : Il est possible que ces chiffres puissent être augmentés dans le futur

Le caractère pondéreux des granulats fait que le transport représente une des principales contraintes que doivent résoudre les parties prenantes de la logistique du chantier. Cette contrainte est d'autant plus forte qu'elle se double d'un impact environnemental important lorsque le mode de transport choisi est de type routier. De ce fait, les entreprises de démolition tendent à circonscrire leurs actions à un rayon de vingt kilomètres de leurs installations et les plateformes de recyclage réceptionnent rarement des matériaux qui proviennent d'un rayon supérieur à vingt kilomètres.

Le bilan CO₂ pour une distance de transport de l'installation de recyclage au site de carbonatation de 30 km et une distance du site de carbonatation à l'unité de production de BPE de 20 km est le suivant :

Transport depuis installation de recyclage	4,70
Carbonatation	0,85
Carbonatation - infrastructure	0,38
Transport vers site construction	3,14
Total	9,07 kg de CO ₂

Soit un total de 9,07 kg, auquel il faudrait ajouter les 1,6 kg de l'impact actuel du granulats recyclé (source UNPG), soit environ 11 kg de CO₂.

On aurait donc un gravillon avec un impact de – 1 kg de CO₂ et un sable à – 28 kg de CO₂.

5.1.5 Exemple de calculs

5.1.5.1 Cas de l'approche prescriptive selon la NF EN 206/CN (2022)

Pour le cas d'un béton de bâtiment, la norme NF EN 206+A2/CN (2022) autorise les taux d'incorporation suivants :

Tableau 9 — Extrait de la norme NF EN 206+A2/CN – tableau NA.6a

Tableau NA.6a — Taux maximum (% massique) de substitution pour les gravillons recyclés de type 1 et le sable recyclé

	X0	XC1, XC2		XC3, XC4, XF1		XD, XS1		XF2, XD2, XD3		XS2, XS3		XF3, XF4 ^a		XA
Gravillon recyclé type 1 (α_{GR})	60	40	60	30	50	30	50	20	40	10	30	10	30	0 ^c
Sable recyclé ^b (α_{SR})	30	10	20	10	20	10	20	10	15	10	15	0 ^c	15	0 ^c
Règles de formulation complémentaire		/	E_n/L_{m1} max abaissé de 0,05	/	E_n/L_{m1} max abaissé de 0,05	/	E_n/L_{m1} max abaissé de 0,05	/	E_n/L_{m1} max abaissé de 0,05	/	E_n/L_{m1} max abaissé de 0,05	/	E_n/L_{m1} max abaissé de 0,05	
^a Granulats non gélifs. ^b Sable recyclé présentant une absorption d'eau inférieure à 10 %. ^c A l'exception des granulats récupérés qui restent utilisables dans les conditions du 5.2.3.3 et NA.5.2.3.3. NOTE Ces taux sont vérifiés en arrondissant le taux de substitution au pourcentage le plus proche.														

En prenant le cas d'un béton de mur extérieur (XC4/XF1), on aurait un taux d'introduction maximum de 50% de gravillons et 20% de sable, soit pour une formule classique (1t de gravillons, 900 kg de sable)

- 500 kg de gravillons recyclés carbonatés
- 180 kg de sable recyclé carbonaté

Cela génère une économie de CO₂ par rapport à l'utilisation d'un granulats naturel dont l'impact est de 2,6 kg CO₂/t.

$$0,5 (-1 - 2,6) + 0,18 (-28 - 2,6) = 7,3 \text{ Kg de CO}_2 \text{ par m}^3 \text{ de béton.}$$

5.1.5.2 Cas de l'approche performantielle

La norme NF EN 206/CN autorise une méthode d'approche performantielle permettant de déroger à l'approche prescriptive, notamment pour le choix des granulats.

Une telle approche pourrait permettre de valider une formule contenant, par exemple, 100% de gravillons recyclés et 50% de sable recyclé.

Dans le cas du mur XC4/XF1, les quantités seraient donc

- 1000 kg de gravillons recyclés carbonatés
- 450 kg de sable recyclé carbonaté

Cela génère une économie de CO₂ par rapport à l'utilisation d'un granulats naturel dont l'impact est de 2,6 kg CO₂/t.

$$1 (-1 - 2,6) + 0,45 (-28 - 2,6) = 17,4 \text{ Kg de CO}_2 \text{ par m}^3 \text{ de béton soit environ 10 \% de l'impact du béton}$$

5.2 Aspects économiques

5.2.1 Évaluation de la ressource potentielle de granulats de béton recyclés

Auteur(e)s (Organisme)

R. BODET et D. COLLONGE (UNPG)

Les déchets font partie des indicateurs de base pour toute organisation. Pour la France des estimations doivent être publiées régulièrement par le Ministère en charge de l'Environnement conformément aux engagements européens ; au fil des années, les méthodes de recoupement progressent et permettent d'affiner les données générales.

5.2.1.1 Les déchets du BTP

La figure ci-dessous (figure 38) présente depuis 2004 la part des déchets du BTP (partie en gris clair) par rapport à celle générée par les autres activités économiques. Les données issues du dernier rapport sur les déchets de 2020¹, construit à partir des données de 2016, fait état de 224 Mt de déchets générés, dont un tonnage stable d'inertes aux environ de 215 Mt. Les données de l'UNICEM compilées pour la mise en place de la filière REP donne pour 2019 une estimation très voisine avec 227 Mt, dont 211 Mt d'inertes. Dans la suite du document, les évaluations sont faites sur cette fourchette de 211-215 Mt de flux annuels de déchets inertes.

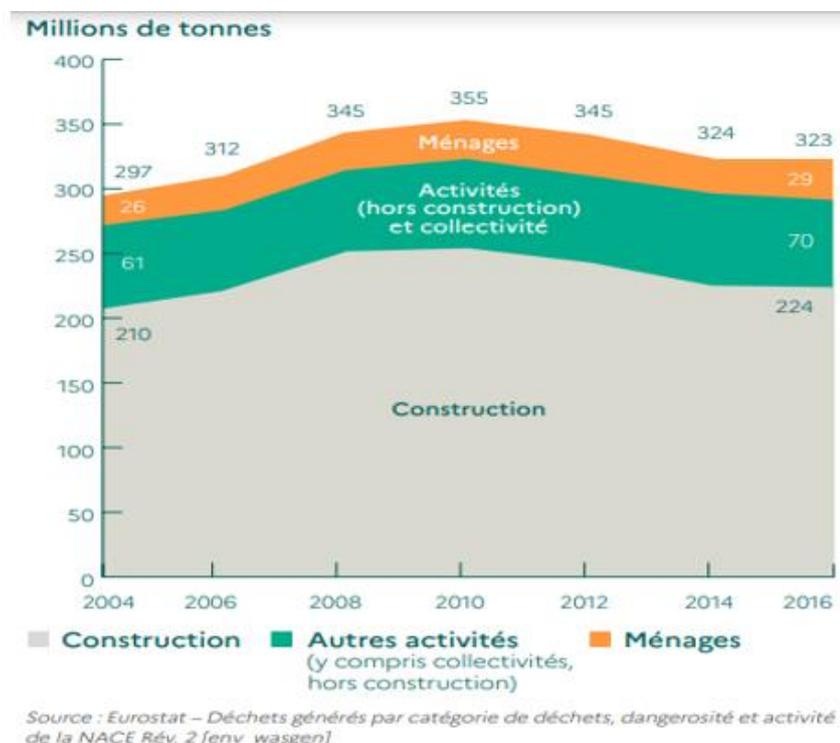


Figure 38 Évolution de la production de déchets en France selon leur provenance - 2004 à 2016

¹ Déchets Chiffres-clés - Edition 2020 - La librairie ADEME

Sur cette base et celle issue des enquêtes annuelles UNICEM concernant les besoins en granulats pour l'année 2019 (édition 2021²), il est possible de calculer les flux des matières premières et secondaires entrant dans la construction et l'aménagement en France.

5.2.1.2 Les flux de matières premières et secondaires dans la construction en France (base 2019)

Les flux sont présentés dans un schéma (figure 39) où les flèches vertes identifient le réemploi, la réutilisation, le recyclage et la valorisation en carrière : on comprend ainsi qu'en 2019, les travaux publics, la construction et le génie civil ont mobilisé un total de 453,1Mt de matières primaires (carrières 325,7Mt + solde importations 1,9Mt) et secondaires (recyclage de la déconstruction et de l'industrie 125,5Mt).

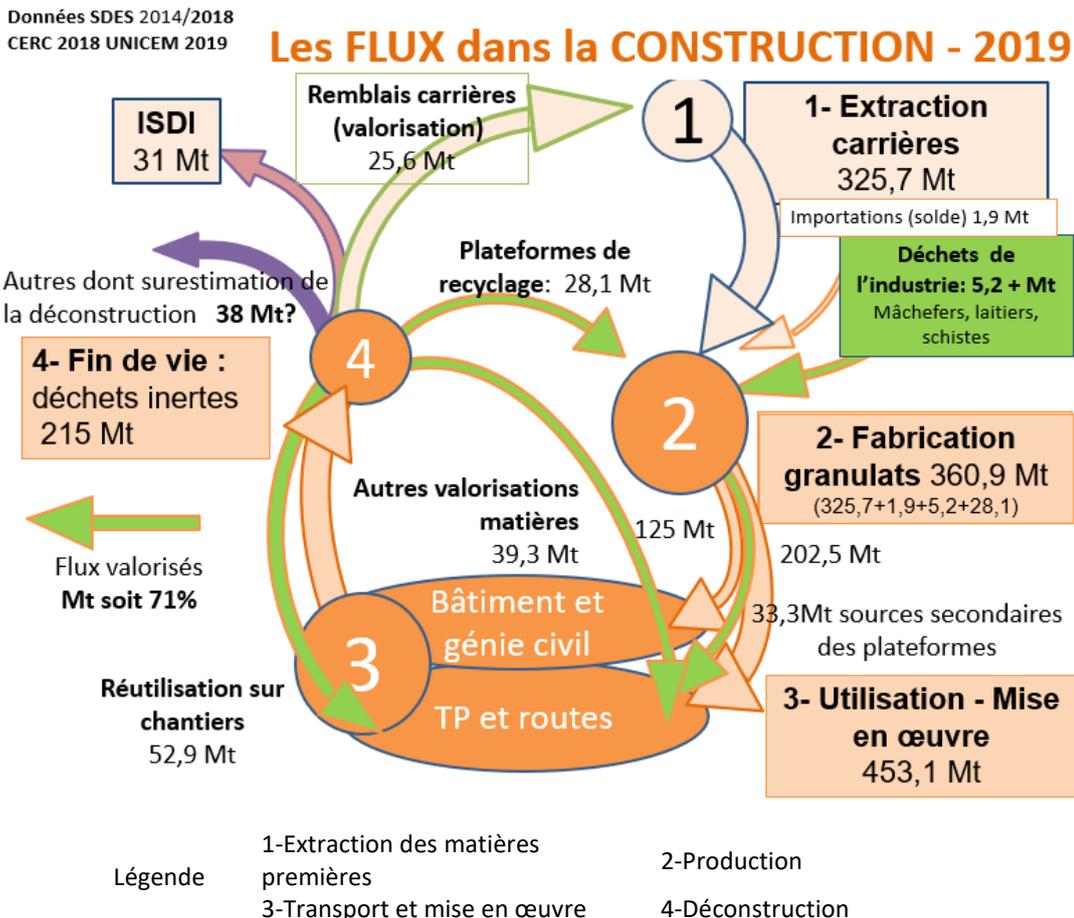


Figure 39 Représentation schématique des flux de matières (granulats et déchets inertes) dans la construction et l'aménagement en France suivant les étapes du cycle de vie (base année 2019)

Notons la difficulté de l'exercice, puisqu'environ 43 Mt de déchets inertes, soit près de 20% des tonnages de déchets inertes issus de la déconstruction, échappent à toute traçabilité (flèche violette ci-dessus). Plusieurs causes interviennent : des terres utilisées dans les travaux relevant de l'urbanisme ; des pratiques sauvages encore observées ; enfin, une surestimation des flux des déchets.

² UNPG_Chiffres 2019 (unicem.fr)

5.2.1.3 Quels déchets prendre en compte pour l'estimation des matières à carbonater ?

Les déchets de béton, sources de granulats de bétons recyclés à carbonater (GBRC) se retrouvent classés dans :

- les déchets de **béton** : regroupant généralement les bétons armés et non armés, les produits en béton, les mortiers, et les éléments de maçonnerie en béton;
- les **mélanges** de bétons, briques, céramiques,...
- et, en faible proportion, les fondations et éléments en béton englobés dans les **terres et cailloux** par le terrassement.

Par rapport à l'étude réalisée pour RECYBETON, les flux de base ont été actualisés, mais on observera que les ordres de grandeur restent stables. Les **graves et matériaux rocheux** ont été exclus puisqu'ils ne comprennent pas de matières cimentaires susceptibles d'être carbonatées. En revanche, les quantités de déchets de béton mélangés aux terres de terrassement (fondations, bordures, éléments d'assainissement en béton...) ont été estimées.

5.2.1.4 Quels gisements potentiels pour la production de granulats recyclés à carbonater ?

Sur la base des études statistiques du SDES³ et des enquêtes départementales réalisées par les Cellules Économiques Régionales de la Construction (CERC⁴) il est en effet possible de connaître les proportions de déchets par origine (Bâtiment – TP) (figure 40).

FLUX des déchets inertes en France 2019

Déchets inertes	Bâtiment		TP		Autres	Total
Terres	10 - 7	37-23%	130 -106	64 -62%	2	140 -115 61-55%
Mélanges	7 - 9	29%	24 -12	12 -7%	1	31 - 22 14-10%
Graves et matériaux rocheux	2 - 3	8 -10%	23 -22	11 -13%	2	25 - 27 11-13%
Déchets d'enrobés	0 -3	3 -10%	13 - 20	13 -12%	1	13 - 24 6-11%
Béton	6 -7	21 -22%	12 -10	6 -5%	2	18 - 19 7-9%
Briques tuiles céramiques	1 - 2	3 -6%	1 -0	1-0%	1	2 - 3 1%
Autres	0		2 -1		0	2 - 1 1%
	26 - 31		205 - 171		9	231 - 211

Sources: rapport SDES oct.2018, bilan jan. 2018 des CERC (71 dépts), UNICEM 2019

Figure 40 fourchettes des flux de déchets inertes par famille en France – Année 2019

Le flux de déconstruction identifié à l'étape « fin de vie », Figure, et actualisé à 215 Mt reste dans la fourchette du tableau de la Figure et, par souci de prudence, nous raisonnerons maintenant sur 211 Mt, borne inférieure de l'intervalle.

Une partie de ces différents déchets est en fait déjà captée pour une mise en œuvre sur le chantier-même, principalement dans les applications routières. Ainsi, 52,9 Mt d'inertes comprenant majoritairement des terres et mélanges à base de bétons, graves et matériaux rocheux, sans oublier les fraisats d'enrobés sont des flux naturellement captifs du réemploi en travaux publics. En outre, l'un des objectifs fixés par la loi de transition énergétique pour la croissance verte (2015) vise à ce qu'à partir de 2020, au moins 60% des matériaux

³ Déchets | Données et études statistiques (developpement-durable.gouv.fr)

⁴ Recherche sur Déchets BTP - RÉSEAU DES CERC - FILIÈRE CONSTRUCTION (cerc-actu.com)

employés dans la construction d'une route soient d'origine secondaire, ce qui renforce la nécessité de maintenir tous ces déchets accessibles pour ces travaux. De ce fait, le gisement potentiel des granulats recyclés de béton concassé (GBRC) doit être évalué en ôtant la part des matériaux qui sont et resteront captifs pour les travaux routiers.

Mais une catégorie donnée de déchets ne peut être intégralement recyclable : pour évaluer la part de déchets de béton pouvant être réellement mobilisée en GBRC, il faut tenir compte d'un taux de recyclabilité par catégorie. Ces taux proviennent des suivis réalisés sur plateformes (pour RECYBETON) et sur des dires d'experts du domaine : 60% pour les déchets de béton et 30% pour les mélanges (seul le béton est conservé, brique, tuiles, céramiques n'étant pas valorisable ici). Pour les bétons qui sont englobés dans les terres de terrassements (massifs de fondations, tuyaux, bordures, ...) il a été considéré que l'effort de récupération par tri sur chantier ou plateforme de réception pourrait dégager 5% de tonnages supplémentaires. Le tableau de la Figure permet ainsi de détailler les estimations :

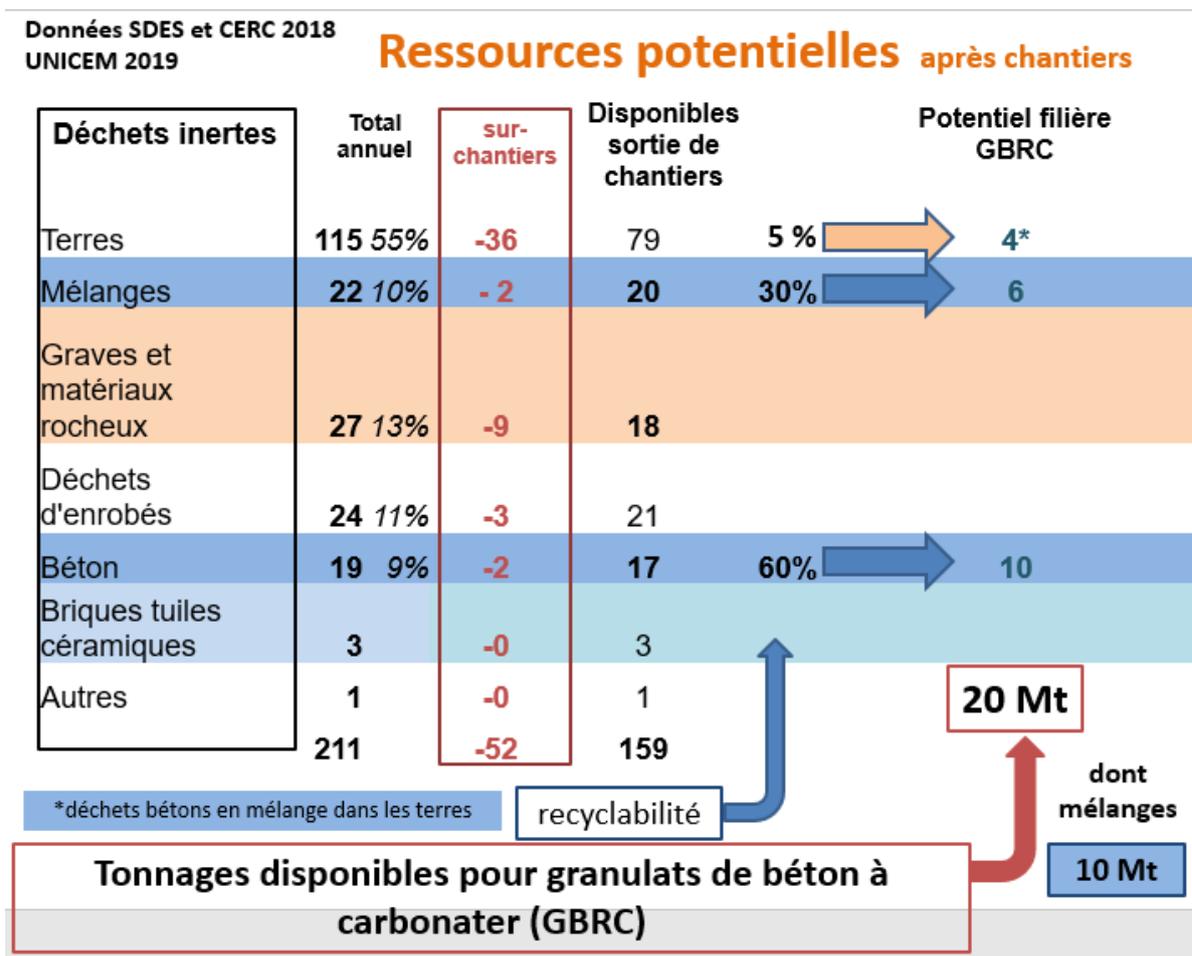


Figure 41 Flux annuels potentiels de GBRC en France – Année 2019

On comprend ainsi que le tonnage disponible de granulats de béton recyclé à carbonater est de l'ordre de 20 Mt en France, en remarquant que la moitié provient de l'effort de tri sur des déchets en mélange par amélioration des pratiques sur chantier comme sur les installations.

Dans un modèle idéal où matières premières et déchets seraient répartis de manière uniforme sur l'ensemble du territoire et dans un calendrier d'opérations et une configuration de travaux permettant le tri des déchets de bétons générés, le taux de valorisation théorique par rapport aux granulats mobilisés dans le bâtiment et le génie civil (voir figure 41) serait de 16 % (20 Mt / 125 Mt).

5.2.1.5 Diversité locale des gisements de granulats recyclés en France

L'étude des déchets inertes pour RECYBETON avait souligné que les flux sont très inégalement répartis sur le territoire : une douzaine de zones urbaines concentre les principales ressources en matériaux de démolition. Elles constituent des zones les plus favorables au recyclage et donc aux techniques de carbonatation de GBRC.

Les études de l'UNICEM en 2020 sur les déchets inertes du bâtiment pour la mise en place de la REP Bâtiment constatent que la tendance évaluée sur l'année 2015 pour RECYBETON demeure, à savoir que les flux sont très inégalement répartis sur le territoire (voir figure 42) : la comparaison des cartographies du nombre des installations accueillant des déchets inertes sur un intervalle de 5 ans confirme cet élément structurant pour la filière des GRBC. Par ailleurs, ces études basées sur des enquêtes ont souligné que le développement du tri des déchets concernait également le domaine des inertes : l'évaluation conduite pour les GBRC a tenu compte de cette tendance.

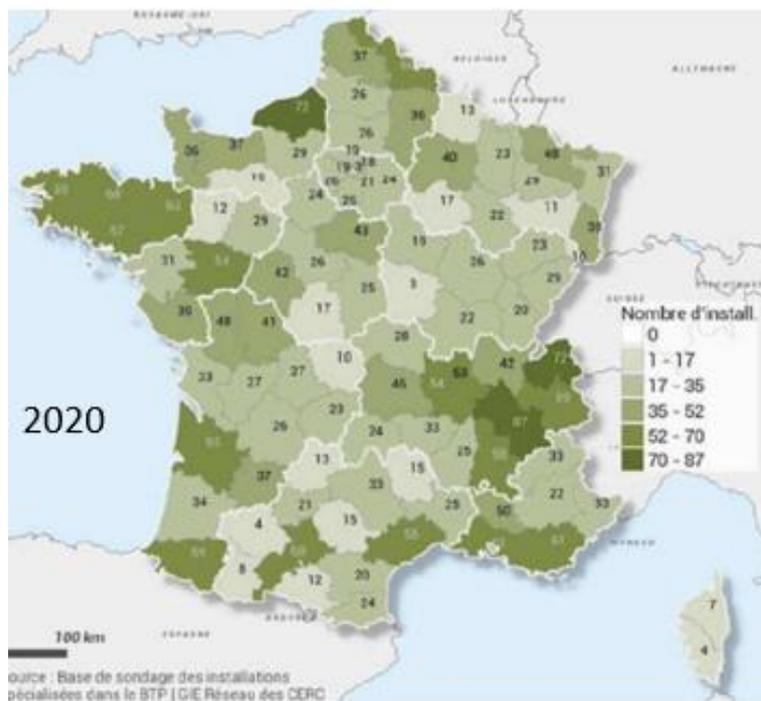


Figure 42 Cartographie des installations de déchets inertes en France – Nota : pour des raisons de lisibilité, les données en Ile de France sont présentées par département, ce qui ne reflète pas la densité importante de la concentration régionale.

Ainsi, le facteur clé de leur développement et de leur utilisation se trouve donc dans le croisement des aires urbaines pour le gisement de déconstruction et des implantations industrielles générant des flux importants de CO₂ : comme pour les granulats naturels, le paramètre environnemental et économique que constitue le transport reste essentiel pour optimiser les implantations de ces futures plateformes de GBRC.

Sur le plan géographique, le process de re-carbonatation de GBRC est-il envisageable sur tout le territoire ? Les études réalisées dans le cadre du PN FastCarb, en particulier les expérimentations à l'échelle industrielle, nous permettent d'avancer avec certitude que les fournitures de CO₂ pour la carbonatation forcée de plateformes de recyclage devraient finalement être aisées, aussi bien en proximité des zones d'activités industrielles, qu'en zones rurales où se développent les méthaniseurs dont le gaz carbonique reste un co-produit important.

Enfin, que peut-on dire de l'évolution du gisement de GBRC ? Dans les actions engagées mais dont les résultats ne se feront sentir que dans les années à venir, la REP appliquée à la filière Bâtiment amplifiera l'amélioration du tri des déchets inertes que l'on constate depuis quelques années. En imposant de nouveaux sites pour mailler les territoires, elle devrait contribuer en final à une certaine augmentation des flux de déchets des bétons issus de la déconstruction.

La crise climatique n'est-elle pas en train de bouleverser nos pratiques à commencer par l'urbanisation et la manière de construire les bâtiments ? Accélération par exemple la nécessité de supprimer les passoires thermiques, pour reconstruire mieux et durablement ; supprimant en ville les surfaces minéralisées par l'asphalte et le béton au profit de surfaces végétalisées pour lutter contre les îlots de chaleur. Et de ce fait, engendrer une augmentation des volumes de bétons de déconstruction ? Mais l'urgence face à la crise climatique n'est-elle pas de renforcer l'isolation de l'existant plutôt que d'accroître le gaspillage et les émissions de GES par la démolition ? Autant de questions qui ont commencé à être débattues au cours de la concertation prévue par l'article 301 de la loi Climat et Résilience du 22 août 2021. Les feuilles de route des secteurs prioritaires comme le Bâtiment et l'Aménagement ont été présentées. Comment seront-elles intégrées dans la future stratégie française énergie-climat attendue d'ici la fin 2023 pour accentuer la trajectoire de décarbonation de la France et faire en sorte qu'elle tende vers les objectifs fixés pour 2030 ?

5.2.2 Sources ponctuelles d'émissions de CO₂ en France

Auteur (Organisme)

R. de PARISOT (Directeur du PN FastCarb)

5.2.2.1 Emissions de CO₂ en France

5.2.2.1.1 Toutes sources confondues

Tous secteurs confondus, les émissions de CO₂ (gaz seul) en France sont estimées par l'INSEE à 287,1 Mt CO₂ pour l'année 2020. Les principaux secteurs émetteurs sont par ordre d'importance décroissant : les transports routiers (109,7Mt), les industries manufacturières (70,3Mt), l'usage des bâtiments et des activités résidentielles et tertiaires (58,3Mt), la transformation de l'énergie (37,1Mt), les autres moyens de transport (14Mt), l'agriculture et la sylviculture (10,9Mt) et enfin le traitement centralisé des déchets (1,1Mt)⁵ A noter que ces chiffres ne tiennent pas compte des émissions produites par la combustion ou l'utilisation de biomasse car elles sont prises en compte dans le poste UTCATF (Utilisation des Terres, Changement d'Affectation des Terres et Foresterie) qui ne rentre pas dans le calcul de l'inventaire des émissions nationales sur lequel sont fondés les engagements de réduction des émissions de gaz à effet de serre de la France. Nous verrons dans le chapitre Valorisation de la Captation du CO₂ qu'il peut cependant être intéressant de capter les émissions de CO₂ issu de la biomasse.

Les émissions sont mesurées soit à la source pour les émissions ponctuelles, soit par le biais de la consommation des produits énergétiques pour les autres. Pour l'agriculture et la sylviculture les émissions de CO₂ sont calculées suivant un protocole établi par le GIEC.

5.2.2.1.2 Emissions de sources ponctuelles.

Dans le cadre du projet FastCarb les émissions de CO₂ qui nous intéressent sont les émissions de sources ponctuelles car elles peuvent être captées et utilisées soit directement soit après séparation d'avec d'autres gaz pour réagir avec des granulats de béton de déconstruction afin d'être stockées minéralogiquement et durablement.

Depuis 2003 les émissions des industries manufacturières et de transformation de l'énergie émettrices de CO₂ et dont la puissance nominale est supérieure à 20MW, sont soumises à la Directive ETS, tandis que les émissions des installations industrielles dont la puissance est inférieure à 20MW, ainsi que celles des transports routiers et celles émises par l'usage des bâtiments, sont soumises depuis 2014 à la Contribution Carbone Energie par le biais de différentes Taxes Intérieures de Consommation (TIC). Dans les deux cas les émissions de CO₂ ont un coût et les installations concernées qui en émettent ont un intérêt financier à réduire leurs émissions. Nous verrons également dans le chapitre Valorisation

⁵ Source Secten - Citepa

de la Captation du CO₂ que les économies réalisées par la captation de ces émissions peuvent contribuer au financement de la filière de recyclage des GBR recarbonatés.

5.2.2.2 Sources soumises à la Directive 2003-87-CE dite Directive ETS

En France actuellement 2235 installations émettrices de CO₂ dont la puissance est supérieure à 20MW sont enregistrées dans le registre national tenu par la Chambre des Dépôts et Consignations. Les installations industrielles sont au nombre de 1164, la différence correspond aux installations de transformation de l'énergie et aux transports aériens intra européens qui déclarent leurs émissions mais ne reçoivent pas de quotas gratuits.

Les secteurs soumis à la Directive ETS qui pourraient être intéressés par la captation de leurs émissions de CO₂ sur des GBR sont les suivants : sucreries, chaufferies urbaines, papeteries, raffinage, industries chimiques, tuiles et briques, verreries, laiterie et fromageries, pharmacie, pneumatiques, constructeurs automobiles, chaux et ciment, hauts fourneaux et aciérie, production d'hydrogène gris.

La géolocalisation de ces 1164 sites industriels et les informations relatives aux volumes de leurs émissions sont disponibles sur le site de la Commission Européenne.⁶

Ces sites sont répartis sur l'ensemble de la France et peu de lieux sont éloignés de plus de 100 km d'une source ponctuelle d'émissions de CO₂ soumises à la Directive ETS. On trouve bien sûr une concentration d'émetteurs à proximité des grandes agglomérations ou des villes où se trouvent de nombreuses activités industrielles mais c'est aussi là que se trouve le gisement le plus important de béton de déconstruction à recycler.

5.2.2.3 Sources soumises à la Contribution Climat Energie sur leurs achats de Combustibles.

5.2.2.3.1 Contribution Climat Energie.

La Contribution Climat Energie (CCE) a été introduite en 2014 avec comme objectif de donner un prix aux émissions de CO₂ et par ce biais d'inciter les consommateurs d'énergie fossile autres que les installations soumises à la Directive ETS, à réduire leurs consommations. Fixée en 2014 à 7€ par tonne de CO₂ émis par la combustion des énergies fossiles, elle devait augmenter progressivement pour atteindre 100€/t CO₂ en 2022 comme prévu par la loi sur la Transition Energétique et la Croissance Verte. À la suite des manifestations qu'a suscité la hausse de cette taxe, le Projet de Loi de Finances de 2018 a fixé cette contribution à 44,6€/tCO₂ et cette valeur n'a pas évolué depuis.

Cette contribution Climat Energie sert de base aux calculs des trois Taxes Intérieures de Consommation (TIC) : la taxe intérieure de consommation sur les produits énergétiques (TICPE), la taxe intérieure sur la consommation de gaz naturel (TICGN), et la taxe intérieure sur la consommation de charbon (TICC). A quelques exonérations près, tous les consommateurs s'acquittent d'une de ces trois taxes.

5.2.2.3.2 Illustration de la CCE pour un site industriel.

Pour donner un ordre de grandeur des émissions de CO₂, un site industriel consommant du gaz, ayant une puissance appelée de 15MW fonctionnant 5000h/an (marche continue sauf Week End et arrêt 50 jours) émettrait 15 000 t de CO₂ et s'acquitterait d'une TICGN de 637 000€/an. S'il fonctionnait au fioul, il émettrait 20 000 t de CO₂ pour environ 6500 t de fioul consommé et il paierait 950 000€/an de TICPE. Les tonnages émis par une telle installation sont largement suffisants pour recarbonater des Granulats de Béton Recyclé, en effet si on prend comme hypothèse qu'une tonne de GBR peut capter 50kg de CO₂, le potentiel de carbonatation d'un tel site serait compris entre 3 et 400 000t de GBR, si tout le CO₂ émis est bien absorbé.

⁶ Source : <https://data.europa.eu/geo-viewer/?dataset=291a2f85-b41c-4d8a-804a-f6632cafbbba&type=GeoJSON&lang=fr>

5.2.2.3.3 Géolocalisation des sites émetteurs de CO₂

Le site **Georisques**⁷ du BRGM répertorie les émissions des sites industriels rejetant des polluants relevant de la réglementation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). Pour les émissions de CO₂, cette réglementation oblige à déclarer tous les sites dont la puissance nominale installée est supérieure à 1MW. Il couvre ainsi toutes les sources significatives d'émissions de CO₂ qui pourraient potentiellement être utilisées pour la carbonatation des GBR. Il recense 1958 installations rejetant du CO₂, donc plus que les 1164 installations soumises à la Directive ETS. Ce site permet en outre de géolocaliser toutes ces sources sur la France et dont de faciliter une étude de faisabilité d'un projet de carbonatation de GBR.

5.2.2.4 Autre source d'émissions de CO₂ : la méthanisation.

5.2.2.4.1 Principe de la méthanisation.

La **méthanisation** des déchets issus de la biomasse consiste en une fermentation anaérobie de ceux-ci à une température de l'ordre de 38°C. Il en résulte un gaz contenant environ 40% de CO₂ et 60% de méthane plus quelques traces d'autres gaz. Ce mélange de CO₂ et de méthane peut soit être utilisé directement pour produire de la chaleur ou de l'électricité par le biais de moteurs thermiques, soit il peut être traité pour séparer le méthane du CO₂⁸.

5.2.2.4.2 Traitement des gaz issus de la méthanisation

Après séparation du CO₂ et des traces d'autres gaz (par membranes, distillation cryogénique, absorption/désorption), le méthane peut être injecté dans les réseaux gaz. Cependant il ressort de cette opération d'épuration une production non négligeable de CO₂ qui peut être utilisé pour accélérer le développement de cultures dans des serres mais il est souvent simplement rejeté à l'atmosphère car son rejet ne supporte pas de charge financière. En effet étant issu de l'utilisation de biomasse il n'est pas soumis à la Directive ETS ni aux Taxes Intérieures sur la Consommation car il n'est pas issu de la combustion de combustibles fossiles.

Une fois séparé du méthane et des traces d'autres gaz par les procédés de séparation, ce CO₂ est quasiment pur et se trouve sous une forme liquide ou de gaz comprimé. Il est quelque fois utilisé dans l'industrie agroalimentaire pour la carbonatation des boissons gazeuses et la conservation de certains aliments ou pour les utilisations de la carbo glace mais ces marchés sont limités à environ 1,1 Mt/an et les besoins sont déjà couverts par d'autres producteurs de CO₂, dont les producteurs de gaz industriels.

5.2.2.4.3 Augmentation du nombre de sites de méthanisation.

Fin 2021, le Ministère de la Transition Écologique recense 945 installations de production d'électricité produisant également de la chaleur par cogénération à partir de biogaz (méthanisation, STEP et ISDND) et 365 unités d'injection de biométhane dans les réseaux de gaz. Fin 2022 le Syndicat des Énergies Renouvelables estime à 515 le nombre d'installations qui injecteront du méthane dans les réseaux gaz. Ce nombre est appelé à augmenter rapidement à la suite des mesures prises par l'Europe pour augmenter son indépendance par rapport au gaz venant de Russie.

5.2.2.4.4 Valorisation du CO₂ issu de la méthanisation pour carbonater des BGR.

Les 365 installations de méthanisation qui injectent du méthane dans les réseaux gaz, produisent du CO₂ qui ne nécessite plus beaucoup d'opérations pour être conditionné sous une forme utilisable. Il présente l'avantage de pouvoir être transporté sur le lieu de production de GBR pour une carbonatation sur site et

⁷ Source <https://www.georisques.gouv.fr/donnees/bases-de-donnees/installations-industrielles-rejetant-des-polluants>

⁸ Source https://www.grtgaz.com/sites/default/files/2022-03/Presentation-Panorama-des-gaz-renouvelables-2021_0.pdf

éliminer ainsi les coûts logistiques associés au transport des GBR vers une source de CO₂ et leur retour vers le lieu de leur valorisation.

Ces installations de méthanisation sont situées dans certaines STEP de grandes agglomérations mais aussi dans des zones agricoles. Avec les autres sources de CO₂, supportant des charges pour leurs émissions, que nous avons listées aux paragraphes précédents, elles forment un réseau dense qui couvre tout le territoire français et qui permet à tous projets de carbonatation de GBR d'identifier une source de CO₂ à relative proximité de son implantation.

Ce CO₂ peut donner lieu, sous certaines conditions (voir chapitre sur la Valorisation de la captation du CO₂), à des Crédits de Compensation Carbone qui peuvent être vendus à des entreprises qui souhaitent compenser leur empreinte carbone. Ainsi comme pour le CO₂ issus de sites ETS ou de sites soumis à la CCE, les sites de méthanisation séparant le méthane du CO₂ peuvent trouver un avantage économique à valoriser leur production de CO₂ qui peut justifier les dernières étapes pour son conditionnement.

5.2.3 Valorisation économique de la captation du CO₂

Auteur (Organisme)

R. de PARISOT (Directeur du PN FastCarb)

5.2.3.1 Donner un prix au carbone

Quel que soit le procédé qui sera mis en place pour réaliser une captation accélérée du CO₂ sur des granulats de béton de déconstruction, un modèle d'affaires devra être développé prenant en compte les coûts et les revenus du procédé retenu et de son implantation. Parmi les revenus attendus de la mise en place d'un tel procédé, outre le prix de vente des granulats recarbonatés, il faut compter sur les revenus issus de la vente des crédits de compensation carbone si le CO₂ provient d'un site soumis à la réglementation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) ou ceux des tonnes de CO₂ non émises qui permettent soit de ne pas acheter des quotas soit d'en vendre si le CO₂ provient d'un site soumis à la Directive ETS. Le projet FastCarb a étudié la faisabilité économique des démonstrateurs utilisés au cours de l'étude, il s'est donc intéressé à la valeur économique du CO₂ stocké.

5.2.3.1.1 Deux instruments principaux.

La question des émissions de CO₂ et de gaz à effet de serre est abordée par certains économistes sous l'angle d'externalités négatives. C'est-à-dire d'une situation dans laquelle les émetteurs de gaz à effet de serre dans l'atmosphère défavorisent négativement un tiers sans compenser le dommage créé par ces émissions. Pour rétablir un certain équilibre lorsqu'il s'agit d'un bien commun tel que le climat, l'intervention des pouvoirs publics est nécessaire. Celle-ci peut se faire par le biais de la réglementation ou par celui de deux instruments économiques de régulation, la taxation et les permis d'émission. Ces deux derniers instruments permettent d'envoyer aux émetteurs de CO₂ un signal prix susceptible d'orienter leurs comportements les obligeant à internaliser le coût de leurs émissions de CO₂.

5.2.3.1.2 Le choix européen

En 2003, l'Europe fait le choix des permis d'émissions et cela s'est traduit par la Directive 2003/87/CE dite Directive ETS qui établit une enveloppe globale d'émissions pour l'ensemble de l'Europe, enveloppe qui est ensuite déclinée en permis d'émissions pour chacune des installations concernées.

5.2.3.1.3 Le choix complémentaire français.

La France en 2007, lors du Grenelle de l'Environnement, énonce le principe du pollueur payeur et pour toucher les émetteurs de CO₂ qui ne sont pas concernés par la Directive ETS, propose la création d'une taxe carbone

qui sera mise en place par la loi 3/8/2009, appelée aussi loi Grenelle 1. Cette taxe évoluera en 2017 vers la Contribution Climat Energie qui est toujours en vigueur.

Ce sont deux instruments qui sont à la base de la valorisation économique de la captation du CO₂.

5.2.3.2 Valorisation du CO₂ pour les installations soumises à la Directive ETS

5.2.3.2.1 Historique des accords internationaux sur la réduction des GES.

Par le Protocole de KYOTO signé en 1997, entré en vigueur en 2005, 38 pays industrialisés s'engagent à réduire leurs émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) de 5% entre 2008-2012 sur base des émissions de 1990. Prenant la suite du Protocole de Kyoto, l'Accord de Doha fixe comme objectif une réduction de 18% des émissions de ces mêmes gaz pour la période 2013-2020. Par l'Accord de Paris (2015) cette fois ce sont 196 pays qui s'engagent à prendre des mesures pour limiter le réchauffement climatique « nettement en dessous de 2° et de préférence en dessous de 1,5°C »

Dans ces accords l'Europe s'est engagée **collectivement** à réduire ses émissions : de 8% entre 2008 et 2012 par rapport à 1990, puis de 40% au moment de l'Accord de Paris. Cet objectif sera porté à 55% avec le Pacte Vert Européen en cours de négociations entre la Commission et le Parlement. Les efforts de réduction sont répartis en fonction des émissions historiques et de la richesse relative des pays de l'UE.

La Directive 2003-87-CE, dite Directive ETS, est la mise en œuvre au niveau européen du Protocole de KYOTO pour un certain nombre de GES (CO₂, N₂O et les Perfluocarbones), tous étant ramenés à leur équivalent CO₂ (CO₂eq) en fonction de leur forçage radiatif.

5.2.3.2.2 Principe de la Directive ETS.

La Directive ETS repose sur deux dispositifs principaux (Cap and Trade) : la fixation annuelle d'un plafond européen maximum de droits d'émissions (quotas) qui sont répartis sur les 11 000 installations concernées et la création d'un marché où ces droits peuvent être échangés entre les installations qui ont des excédents ou des déficits d'émissions par rapport à leurs quotas.

À partir de 2005 elle fixe un plafond aux droits d'émission et met en place un marché du CO₂ avec des règles très précises permettant de mesurer, contrôler et réduire les émissions de CO₂ des producteurs d'électricité et des industries intensives en énergie.

Divers facteurs de réduction permettent chaque année d'ajuster le volume des quotas disponibles afin de respecter les engagements européens de réduction de leurs GES.

5.2.3.2.3 Fonctionnement de la Directive.

La Directive a connu quatre phases : 2005-2008, 2008-2012, 2013-2020 et 2021-2030. Les règles de fonctionnement ont évolué au cours de ces phases en fonction de l'expérience acquise. Pour les phases 3 et 4 les quotas sont alloués aux installations directement par la Commission Européenne en fonction d'un référentiel produit ou procédé (tonnes de CO₂ par unité de production, aussi appelé **Benchmark**) et d'un **Niveau d'Activité Historique** (moyenne glissante des émissions des années n-2 et n-1). Le Benchmark correspond au niveau d'émissions de la moyenne de 10% des installations les plus performantes. Le volume de quotas alloués par installation est égal au produit du Benchmark par le Niveau d'Activité Historique.

Illustration dans le cas des cimentiers : Benchmark ciment gris : 693 kg CO₂/ t clinker, alors que la moyenne européenne des émissions pour le clinker est de 830 kg CO₂/t. La différence, 137kg doit être achetée au cours du marché, soit 88€/t au 5 mai 2022.

5.2.3.2.4 Valorisation de la captation du CO₂ d'une installation soumise à la Directive ETS.

Une installation soumise à la Directive ETS qui mettrait en place un procédé pour capter une partie de ses émissions de CO₂ par carbonatation de GBR pourrait, sous certaines conditions, déduire les tonnes de CO₂ ainsi captées de sa déclaration annuelle. Ces conditions sont détaillées dans la réglementation européenne

dite Monitoring, Reporting, Verification (MRV). Elles visent à rendre exhaustif, mesurable précisément et auditable par un organisme extérieur indépendant, le bilan des émissions.

Dans le cas de la carbonatation accélérée des GBR, il faudra faire approuver par la Commission Européenne une ou plusieurs méthodologies pour mesurer avec la précision requise par la Directive MRV, les tonnes de CO₂ effectivement captées par les GBR traités. Le développement de cette méthode, traitée dans un autre chapitre de ce rapport, constitue un apport important du PN FastCarb à la valorisation de la captation du CO₂.

Pour une tonne de CO₂ reconnue captée dans des GBR, l'installation émettrice bénéficie soit d'un quota qu'elle ne doit pas acheter sur le marché si elle est en situation de déficit de quotas par rapport à ses émissions ou qu'elle peut vendre sur le marché si elle a réduit ses émissions en dessous de ces allocations annuelles de quotas. Dans les deux cas elle économise la valeur du quota sur le marché. Cette valeur qui était de quelques euros dans les premières phases de la Directive, se situe maintenant dans une fourchette comprise entre 80 et 90€/t à la suite de la diminution progressive du volume global des quotas.

À titre d'exemple, une installation traitant 50 000 t de GBR qui démontrerait avoir capté par carbonatation 2500 t de CO₂ (50kg CO₂/t GBR) aurait un crédit de 2500 quotas ayant une valeur marché comprise entre 200 et 225 000€.

5.2.3.3 Valorisation de la captation du CO₂ pour les entreprises s'acquittant de la TIC.

5.2.3.3.1 Principe de la Compensation Carbone.

Le Principe de la Compensation Carbone consiste pour une entreprise qui techniquement (émissions de procédé par exemple) ou économiquement ne peut plus réduire son empreinte carbone à financer un projet permettant de réduire les émissions de CO₂ dans une autre entreprise ou une autre activité.

Sous certaines conditions, cette réduction d'émissions permet d'obtenir des Crédits de Compensation Carbone (1 Crédit de Compensation carbone = 1 tonne de CO₂ évitée) qui achetés par la première entreprise permettent de contribuer au financement du projet de la seconde.

Questionnée dans le cadre du PN FastCarb, l'ADEME a fourni les informations suivantes sur la possibilité d'obtenir des Crédits de Compensation Carbone pour la carbonatation accélérée des GBR⁹ :

- Le stockage de carbone dans le béton est en théorie éligible à la Compensation Carbone comme réduction d'émissions par séquestration du CO₂, mais il s'agit d'un sujet nouveau qui n'a pour le moment pas de méthodologie reconnue permettant de faire certifier un projet immédiatement.
- Il est envisageable de développer une nouvelle méthodologie dans le cadre du Label Bas Carbone ou d'un standard international, cependant c'est une importante (et longue) charge de travail. Il faut donc être certain que le projet puisse se dupliquer et que le potentiel de stockage soit important pour que l'investissement vaille la peine.
- Dans un premier temps, une étude poussée des impacts du projet sur le stockage du CO₂ sera très utile pour prendre une décision.

5.2.3.3.2 Validation la carbonatation accélérée des GBR au titre de la Compensation Carbone.

La première étape consiste à établir une méthodologie qui décrit avec précision toutes les étapes pour la détermination des quantités de CO₂ absorbées par la carbonatation accélérée des GBR à partir d'une situation de référence, puis à le faire auditer par un organisme indépendant et la faire valider par un label comme le Label Bas Carbone¹⁰ créée par le MTE ou des standards internationaux tel que le Gold Standard for Global Goals¹¹ organisation sans but lucratif fondée par le WWF en 2003.

⁹ Mail de l'ADEME à JM Torrenti du 29 mars 2022.

¹⁰ <https://www.ecologie.gouv.fr/label-bas-carbone>

¹¹ <https://www.goldstandard.org/>

Ce sont ces labels ou standards internationaux qui émettent des certifications de confiance et qui garantissent aux acheteurs de Crédits de Compensation Carbone la vérification des volumes stockés, la permanence du stockage et l'unicité de la transaction.

Le label Gold Standard a validé au mois de mars 2022, la première méthodologie de mesure du CO₂ capté par carbonatation accélérée des GBR dans un procédé fonctionnant par batch, développé par la société suisse Neustark¹². Cette méthodologie peut être utilisée par toute société qui souhaiterait démarrer une activité de carbonatation accélérée des GBR dans des containers (type Clamens) et faire certifier les Crédits de Compensation Carbone ainsi obtenus.

A côté de ces labels ou standards internationaux sont apparues récemment de nouvelles entreprises (ex RIVERSE) qui proposent une démarche globale pour garantir des méthodologies scientifiques de certification de projets de captation de CO₂ et qui animent une place de marché dans laquelle les entreprises recherchant des Crédits de Compensation Carbone sont mises en contact avec les entreprises ou activités qui possèdent ces crédits. Les négociations se font de gré à gré, il n'y a pas de prix de marché à la différence du prix des quotas de CO₂ sur le marché européen.

Actuellement la plupart des projets éligibles aux Crédits de Compensation Carbone concernent des projets de développement ou d'amélioration de forêts ou de cultures à l'étranger pour lesquels le Crédit de Compensation Carbone se négocie autour de 25€/t CO₂. RIVERSE espère qu'il atteindra 50€/t pour des projets en Europe ou des sociétés ont des objectifs de neutralité carbone d'ici 2050.

La société Neustark vend une partie de ses Crédits de Compensation Carbone à Microsoft qui cherche à atteindre par la neutralité carbone en compensant ses émissions mais il n'a pas été possible de connaître le prix auquel s'est faite cette transaction.

5.3 Impact du transport

Auteur (Organisme)

F. BOUGRAIN (CSTB)

5.3.1 Les contraintes économiques et environnementales liées au transport de granulat

Le caractère pondéreux des granulats fait du coût du transport l'élément central de la compétitivité économique de ces matériaux. La contrainte est d'autant plus forte qu'elle se double d'un impact environnemental important lorsque le mode de transport choisi est de type routier. De fait, la construction est une activité locale. Les entreprises de démolition tendent à circonscrire leurs actions à un rayon de vingt kilomètres de leurs installations et les plateformes de recyclage réceptionnent rarement des matériaux qui proviennent d'un rayon supérieur à vingt kilomètres. Quant aux rayons moyens d'action d'une cimenterie, d'une carrière cimentière et d'une unité de production de BPE, ils s'établissent respectivement en moyenne autour de 150 km, 30 km et 25 km.

La compétitivité des matériaux pondéreux dépend ainsi étroitement de la distance qui sépare leur usage de leur origine. Le recours à des granulats recyclés est ainsi plus favorable dans et autour des grandes agglomérations qui bénéficient de gisements conséquents liés à la multitude de chantiers de déconstruction alors qu'au même moment, l'accès au granulat naturel est moins aisé. Le circuit optimal d'acheminement des granulats sur chantier est très dépendant de la distance entre les villes, les sites de granulats naturels et les

¹² https://globalgoals.goldstandard.org/432_cdr_carbon-sequestration-through-accelerated-carbonation-of-concrete-aggregate/

plateformes de recyclage. La configuration la plus favorable sur le plan environnemental est celle où les granulats sont recyclés in situ sur le chantier de déconstruction / reconstruction (Braymand et al., 2017).

Ces aspects logistiques influencent fortement l'équation économique des opérations de déconstruction / construction et par conséquent la politique de gestion des déchets. Cela constitue même souvent un facteur central dans l'arbitrage entre un recyclage sur plateforme ou sur chantier. Le cas de Paris est sur ce plan emblématique de la situation qui prédomine dans la plupart des grandes métropoles françaises. Les plateformes de recyclage qui réceptionnent une grande part des déchets inertes issus des chantiers de déconstruction sont installées à la périphérie de Paris, en première ou seconde couronne.

La carbonatation accélérée ajoute une étape supplémentaire au processus de transformation du granulat de béton recyclé. Ceci se traduit par un flux logistique additionnel dès lors que cette carbonatation ne se déroule ni sur une plateforme de recyclage ni sur un site de déconstruction.

L'analyse économique des deux démonstrateurs industriels VICAT et LAFARGE a intégré les contraintes de transport liées aux granulats qu'ils soient naturels, recyclés ou carbonatés. Les résultats ont montré que la carbonatation accélérée dans une cimenterie renchérit fortement le coût du granulat recyclé quel que soit le procédé adopté. Ceci résulte en partie de l'étape supplémentaire liée au processus industriel mais aussi du transport qui impacte fortement la compétitivité des solutions industrielles envisagées dès lors que les distances ne sont pas inférieures à une cinquantaine de kilomètres.

Pour que ce type de procédé s'impose et soit viable sur le plan économique, il faut que le gain environnemental lié à la carbonatation ne soit pas contrebalancé par les émissions de CO₂ liées au transport.

Seuls des modes de transport peu émetteurs de gaz à effet de serre ou la piste d'une carbonatation sur un site de déconstruction ou une plateforme de recyclage semblent des issues envisageables pour que l'équilibre économique et environnemental soit atteint.

5.3.2 Recommandations

Promouvoir les modes de transport peu émetteurs de gaz à effet de serre

Les cimentiers et les entreprises de construction s'équipent progressivement en flottes de camions qui roulent avec des énergies décarbonées comme le biogaz. Néanmoins, comme ce développement est progressif et fonction du renouvellement de la flotte, il conviendrait aussi de promouvoir des modes de transport alternatifs collectifs peu émissifs. La voie fluviale est déjà bien utilisée pour alimenter certaines métropoles en granulat. Mais le fret ferroviaire autrefois mode de transport essentiel a été progressivement délaissé au profit du transport routier. Il conviendrait au niveau national d'engager un plan de relance de ce mode de transport qui bénéficierait au secteur de la construction et plus généralement à de nombreuses activités industrielles ou de service.

Identifier des lieux d'émissions de CO₂ proches des grandes métropoles

La carbonatation dans une cimenterie ne s'avère pas rentable en grande partie en raison de l'éloignement des cimenteries des métropoles qui constituent le gisement principal du granulat recyclé (la matière première secondaire). Il convient donc de trouver des lieux proches des plateformes de recyclage localisées le plus souvent à la périphérie des centres urbains. La variable transport impacterait ainsi moins fortement l'équilibre économique du processus industriel de carbonatation accélérée.

Investir dans des procédés de carbonatation mobile ou favoriser le développement de la carbonatation sur les plateformes de recyclage

La piste d'une carbonatation sur un site de déconstruction ou une plateforme de recyclage (via par exemple le transport de CO₂ liquide) semble une issue envisageable pour limiter les émissions de CO₂ liées au transport mais aussi pour rapprocher la matière première secondaire du lieu de la carbonatation accélérée.

Un procédé mobile de carbonatation sur site de déconstruction serait dans l'absolu le plus favorable. En effet, le recyclage in situ des granulats est très favorable sur le plan économique dans la mesure où il minimise les coûts liés au transport. Il en serait de même pour la carbonatation. Néanmoins, ce recyclage in situ est très dépendant des conditions locales et notamment de l'espace disponible pour stocker les matériaux sur le

chantier de déconstruction. Par ailleurs, certaines éventuelles nuisances (bruits, vibrations, poussières) pour les habitations riveraines sont un autre facteur à intégrer comparativement à celles générées par les allées et venues des camions transportant les déchets vers la plateforme de recyclage.

Devant ces importantes contraintes de chantier, un système de carbonatation sur une plateforme de recyclage constituerait a priori une autre approche prometteuse. Cette solution serait sans doute moins complexe à mettre en œuvre qu'une carbonatation mobile sur site de déconstruction. Elle serait moins soumise à la contrainte de l'espace disponible qui constitue fréquemment une barrière au recyclage des granulats sur site de déconstruction. En outre, les plateformes disposent déjà des équipements liés au concassage et au criblage et elles font partie du circuit d'approvisionnement des entreprises de construction. La stratégie du double fret pratiquée de manière plus systématique permettrait d'améliorer encore la rentabilité de cette approche et de limiter les émissions de CO₂ liées au transport des GBRC. La limite principale de cette solution de plateforme fixe est liée aux spécificités des activités de la déconstruction en fonction de la densité du tissu urbain. Aujourd'hui, les activités de la déconstruction sont de par leur nature, à la fois variées tout en étant le plus souvent très éclatées. Or, celles-ci vont devoir s'adapter à partir de 2023 aux nouvelles mesures réglementaires concernant la REP qui vise à mettre en œuvre une filière de recyclage des Produits et Matériaux de Construction du Secteur du Bâtiment (PMCB), laquelle va aussi indirectement impacter les modes constructifs. Par conséquent, il apparaît vraisemblable que le déploiement des plateformes de recyclage induit au départ par l'importance des agglomérations intègre rapidement cette opportunité de la carbonatation dès que les flux de déchets de béton seront suffisants et de qualité. Ainsi, pourra-t-on assister à une optimisation de leur localisation en fonction des acteurs industriels émetteurs de CO₂. Une telle stratégie favoriserait la rentabilité d'investissements conséquents grâce à une implantation au plus proche des ressources et des débouchés.

5.3.3 References

Braymand, S, Feraille, A & Serres N. (2017), Evaluation environnementale du béton de granulats recyclés – 2^{ème} étape, Rapport de recherche, RECYBETON, Juillet 2017.

6 Travaux complémentaires

6.1 Estimation de la carbonatation naturelle de l'ouvrage pendant son cycle de vie

Auteur(e)s (Organisme)

P. TURCRY et P.-Y MAHIEUX (LASIE)

J. MAI-NHU (CERIB)

F.KADDAH, O. AMIRI (GeM)

6.1.1 Carbonatation pendant l'utilisation de l'ouvrage

Les ouvrages en béton armé se carbonatent au contact de l'air ambiant durant toute leur durée de vie (Lagerblade, 2005 ; Andrade et Sanjuán, 2018). Il est possible d'évaluer ce piégeage du CO₂ atmosphérique en modélisant le phénomène de carbonatation. Une première famille de modèles de carbonatation repose sur l'hypothèse proposée par (Papadakis et al., 1991) selon laquelle la vitesse de fixation du CO₂, liée aux réactions chimiques dans la solution interstitielle, est infiniment plus grande que la vitesse de transfert du CO₂ par diffusion gazeuse dans la porosité. Dans ce cas, l'avancement dans le temps du front de carbonatation, séparant une zone carbonatée d'une zone « saine », est fonction de la racine carrée du temps. La quantité de CO₂ piégée en cours de carbonatation peut être calculée simplement à partir de la « vitesse de carbonatation » du béton (exprimée en m/an^{1/2}) et sa capacité de fixation du CO₂ (en g_{CO2} par unité de volume de matériau), estimée, par exemple, avec la teneur en oxydes de calcium (CaO) du liant. Cette approche est celle retenue dans la norme européenne NF EN 16757, qui propose des valeurs de la vitesse de carbonatation et de la capacité de fixation modulées en fonction du type de liant et de l'environnement de l'ouvrage.

Face à cette famille de modèles « ingénieurs », on trouve des modèles physico-chimiques qui décrivent sur la base des équations de conservation des masses des réactifs, les principaux mécanismes contrôlant la carbonatation, que sont notamment les échanges hydriques avec l'environnement, le transfert du CO₂ et les réactions en solution. Citons par exemple les travaux suivants : (Saetta et al., 1993 ; Bary et Sellier, 2004 ; Thiéry, 2005 ; Mai-Nhu et al., 2012 ; Phung et al., 2016 ; Achour et al., 2019 ; Gendron, 2019 ; Jeong et al., 2019 ; Seigneur et al., 2020). La résolution du système d'équations se fait numériquement. L'une des difficultés de cette approche est le nombre conséquent de données d'entrée nécessaires aux calculs.

Dans le projet national FastCarb, les deux familles de modèles ont été utilisés sur des études de cas dont l'objectif était de donner un ordre de grandeur à la quantité de CO₂ piégée sur les 50 ans de durée d'utilisation théorique d'un bâtiment.

6.1.1.1 Etude du cas n°1 : carbonatation d'un voile fictif de 20 cm sur 50 ans

Le modèle de la norme NF EN 16757 et le modèle numérique du CERIB « SDR_{ea}M-crete » (Mai-Nhu et al., 2012) ont été utilisés pour calculer la quantité de CO₂ piégé par un mur en béton de 20 cm soumis à la classe d'exposition XC4 c'est-à-dire à une alternance d'humidifications et de séchages (Schmitt et al., 2019 ; Schmitt et al., 2020). Le matériau est un béton « ordinaire » de classe de résistance C25/30, de rapport eau sur ciment (E_{eff}/C) de 0,6 et fabriqué avec 280 kg de ciment CEM I par m³ de béton. Dans le cas des simulations numériques, une humidité relative ambiante de 80% a été choisie comme conditions limites afin de modéliser l'ambiance.

La [figure 43](#) compare l'évolution dans le temps de la quantité de CO₂ piégé par m² de voile prédite par les deux modèles. Les profondeurs de carbonatation se situent à 50 ans entre 16 et 23 mm selon le modèle.

Malgré leur différence de conception, les deux modèles donnent des résultats relativement proches en termes de capacité de fixation du CO₂. La face du voile exposé au CO₂ permet de fixer 2 kg de CO₂ par m². Cette quantité représente environ 5% du CO₂ émis par la décarbonatation lors de la production du clinker du ciment CEM I contenu dans ce voile de 20 cm, en considérant une seule face carbonatée. Si on considère que les deux faces du voile sont carbonatées dans la même ambiance, la carbonatation permet de réduire d'environ 10% les émissions de carbone liées à la décarbonatation du calcaire en cimenterie.

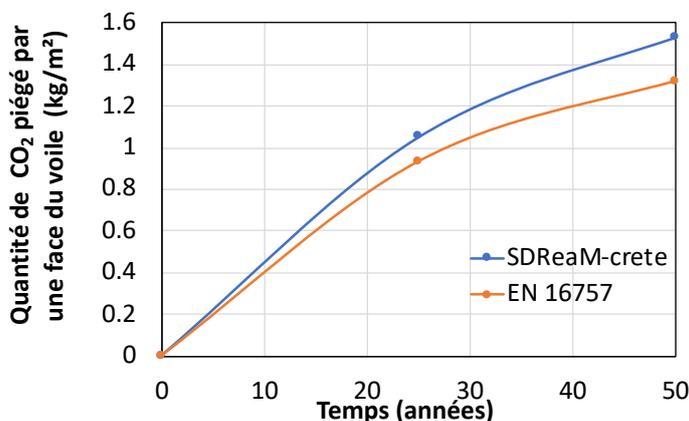


Figure 43 Quantité de CO₂ fixée par un voile en béton armé en classe d'exposition XC4 estimée à l'aide du modèle analytique de la norme NF EN 16757 et du modèle numérique SDReaM-crete du Cerib.

6.1.1.2 Etude du cas n°2 : carbonatation d'un bâtiment existant sur 50 ans

Une seconde étude de cas a été réalisée à l'échelle d'un bâtiment existant. Ce dernier est la résidence d'étudiants « Aziyadé » située à La Rochelle conçue par l'agence d'architecture HOBO pour la maîtrise d'ouvrage qu'est le CROUS de Poitiers (Fig. 41). Le bâtiment présente la particularité d'être entièrement composé d'éléments en béton préfabriqués bruts de décoffrage (CIR Préfa). La classe de résistance mécanique du béton est C30/37. Le dosage en ciment CEM I 52,5 correspond à 350 kg par m³ de béton. Les murs sont des parois multicouches avec un isolant de 12 cm d'épaisseur placé entre deux panneaux de béton, un d'épaisseur 8 cm en façade et l'autre de 16 cm à l'intérieur du bâtiment (). Le béton est donc soumis à quatre ambiances différentes. La figure 44 donne les valeurs d'humidité relative (notée « HR ») et de concentration en CO₂ (exprimées en ppm) choisies comme conditions aux limites. Deux modèles ont été utilisés pour l'étude : celui de la norme NF EN 16757 et le modèle numérique du LaSIE (Gendron, 2019).

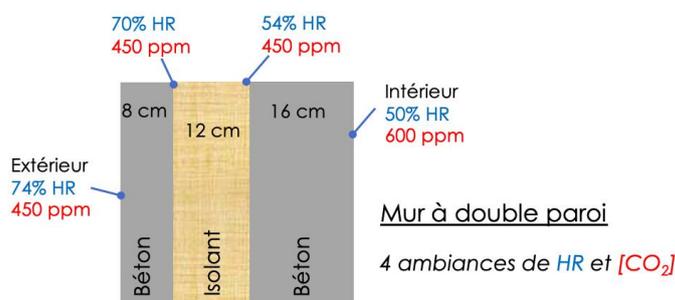


Figure 44 Vue de la résidence Aziyadé (à gauche) et coupe d'un mur à double paroi montrant les quatre ambiances auxquelles il est soumis.

Le modèle numérique permet de calculer à différentes échéances les profils du CO₂ fixé dans les parois (figure 45). Ces profils ne sont pas « raides », notamment dans la paroi de 16 cm située à l'intérieur du

bâtiment. A une humidité relative d'environ 50%, les cinétiques de fixation du CO₂ sont plus faibles qu'à forte humidité et la progression du « front » de carbonatation n'est pas uniquement contrôlée par la diffusion gazeuse, contrairement à l'hypothèse du modèle de la norme NF EN 16757 (Papadakis et al., 1991). La Figure montre les profondeurs de carbonatation à 50 ans (X_c) calculées avec celui-ci. On note une différence entre ces profondeurs et les profondeurs atteintes par les profils issus des simulations numériques. Pour calculer la quantité de CO₂ piégé, il convient de rappeler à ce stade que le modèle de la norme suppose que la zone en aval du front est non carbonatée alors que celle en amont est « totalement » carbonatée (selon un degré de carbonatation dépendant de la classe d'exposition).

En intégrant les profils de CO₂ simulés, on obtient une quantité de CO₂ par m² de paroi exposée. Les plans de la résidence Aziyadé étant à notre disposition, il est possible d'estimer la quantité totale de CO₂ minéralisée par le bâtiment sur 50 ans. Le modèle numérique prédit une quantité de 20 tonnes de CO₂ et le modèle de la norme 30 tonnes. La différence entre ces deux valeurs provient, en partie, des différences de profils de CO₂ entre les deux modèles. Ces quantités totales représentent entre 8 et 12% du CO₂ émis lors de la décarbonatation du calcaire utilisé pour produire le ciment du béton.

Ces ordres de grandeur sont en accord avec les résultats théoriques de l'étude de cas n°1.

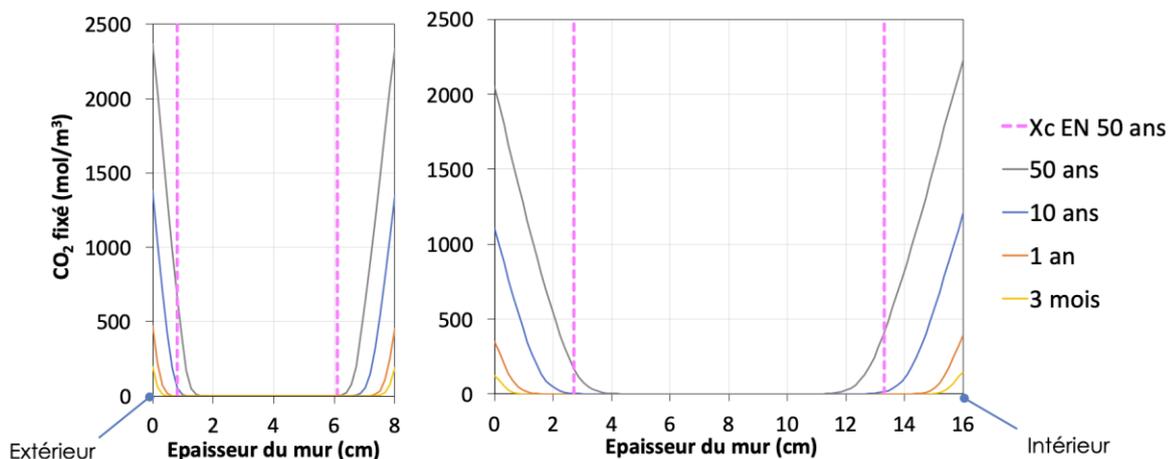


Figure 45 Profils de CO₂ fixé dans les deux parois en béton composant les murs de la résidence « Aziyadé » calculés avec le modèle du LaSIE (Gendron, 2019) et comparés aux profondeurs de carbonatation (X_c à 50 ans) calculées avec le modèle de la norme NF EN 16757.

Les travaux du PN FastCarb sur la carbonatation atmosphérique montrent que les structures en béton constituent des puits de carbone efficaces, ce que confirme la plupart de la littérature récente sur le sujet, par exemple (Xi et al., 2016). Cependant, pendant leur durée de vie théorique, une fraction importante du béton reste non carbonatée. Un procédé de piégeage de CO₂ par carbonatation accélérée des granulats de béton recyclés a donc tout son sens.

6.1.2 Carbonatation des granulats recyclés sur la plateforme de concassage

Après la déconstruction d'un ouvrage, les éléments en béton sont concassés sous forme de granulats de différentes étendues granulométriques (couramment 0/40 mm). Les granulats sont stockés sur la plateforme de concassage sous forme de tas pendant une certaine durée avant leur utilisation sur chantier (figure 46). A notre connaissance, aucune donnée nationale n'est disponible sur cette durée de stockage, qui dépend de plusieurs facteurs dont le taux d'activité des entreprises de construction locales. Nous pouvons supposer qu'elle ne dépasse pas 3 mois (d'après nos informations, plusieurs campagnes de concassage peuvent être réalisées par an).

Pendant le concassage puis le stockage, le matériau est susceptible de se carbonater au contact du CO₂ atmosphérique car, comme nous l'avons estimé dans la section précédente, une bonne part du béton (notamment de structure) reste non carbonatée. La carbonatation naturelle des GBR peut réduire l'efficacité d'une carbonatation accélérée dans la mesure où les carbonates de calcium nouvellement formés devraient a priori réduire la porosité des GBR et donc leur coefficient de diffusion du CO₂. En outre, si tous les oxydes de calcium encore disponibles sont consommés pendant la phase de stockage, un procédé de carbonatation accéléré perd tout son intérêt (Sereng, 2020).



Figure 46 Tas de granulats recyclés issus du concassage de déchets inertes du BTP sur la plateforme Valosphère du groupe Spie Batignolles à La Rochelle (Hou et al., 2022)

Pour évaluer l'effet d'une carbonatation naturelle sur le piégeage du CO₂ par carbonatation accélérée, des simulations numériques ont été réalisées avec le modèle du LaSIE (Gendron, 2019). Les simulations ont été réalisées pour un grain sphérique de 4 mm de diamètre d'une composition minéralogique typique des bétons au ciment CEM I. Le grain est soumis pendant 1 ou 3 mois à une carbonatation naturelle : aux limites le grain est exposé à une concentration de 0,04% de CO₂ à une humidité relative de 65% et à 20°C. On suppose qu'à l'état initial le grain est à l'équilibre thermo-hydrrique avec l'environnement. Après cette première phase de carbonatation, les conditions aux limites sont modifiées : la concentration en CO₂ passe à 15% (valeur retenue dans le PN FastCarb, proche de la concentration des gaz de cimenterie) et la carbonatation est prolongée à cette concentration pendant 7 jours.

La figure 47 donne les résultats des simulations. La carbonatation pendant la première phase n'est pas négligeable (environ 4 kg de CO₂ piégé par tonne de matériau en 90 jours) mais la quantité fixée sur les 7 jours de carbonatation accélérée est bien supérieure. Par ailleurs, La durée de la première phase a peu d'effet sur la vitesse de carbonatation accélérée et sur la quantité totale fixée à la fin du processus. En somme, l'augmentation de la concentration en CO₂ n'a fait que poursuivre la carbonatation en l'accélégrant.

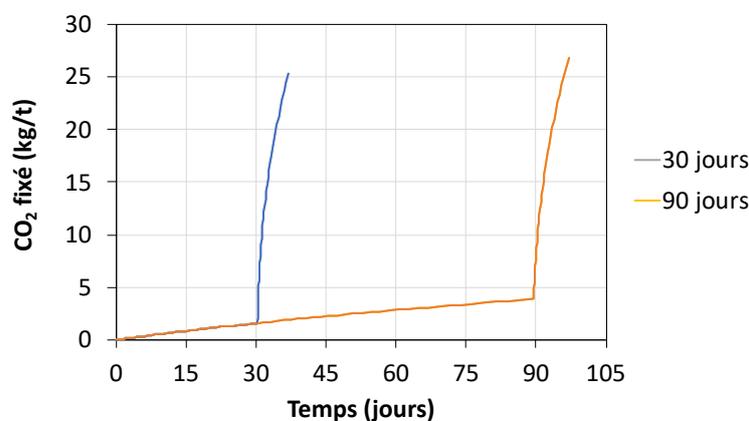


Figure 47 Quantité de CO₂ fixée par un granulats de béton recyclé de 4 mm de diamètre soumis pendant 30 ou 90 jours à une concentration de 0,04% de CO₂ puis pendant 7 jours à 15% de CO₂ (à 20°C et 65% HR).

La principale conclusion qui peut être tirée de cet exemple est qu'une durée de stockage de 3 mois ne devrait pas impacter l'efficacité d'un procédé de carbonatation accélérée des GBR. Il faut néanmoins ajouter que l'étude a été faite à l'échelle d'un grain. En réalité, les GBR sont stockés sous forme de tas (Figure). Une étude a été proposée par (Thiery et al., 2013) pour estimer au moyen d'un modèle physico-chimique la carbonatation à l'échelle du tas. Les auteurs montrent que la vitesse de carbonatation dépend fortement de la taille des grains et de leur degré de saturation en eau. La limite de l'étude est de considérer des grains monodispersés de pâte et non de béton concassé de granulométrie étendue.

En parallèle du projet national FastCarb, des études ont été réalisées au LaSIE dans le cadre du projet Carbone Gris (co-financé par la Région Nouvelle Aquitaine) pour évaluer la carbonatation d'un tas de granulats recyclés (Hou et al., 2022). Un dispositif expérimental a été mis au point pour déterminer, d'une part, la capacité de fixation du CO₂ des granulats recyclés et, d'autre part, le coefficient de diffusion gazeuse du milieu granulaire que constitue le tas de GBR.

Une application de la méthode a été faite sur un prélèvement de granulats recyclés produits sur une plateforme de concassage de La Rochelle. Le lot de GBR a été testé à différentes teneurs en eau. La capacité de fixation de ce matériau a été évaluée à 22 kg de CO₂ par tonne de matériau, c'est-à-dire 34 kg de CO₂ par m³ de GBR empilé (en supposant la volumique apparente du tas égale à 1,53 t/m³). Le coefficient de diffusion gazeuse a été estimé à environ 2.10⁻⁶ m²/s pour une teneur en eau du milieu granulaire de 10%. La diffusivité au gaz est bien sûr dépendante de la compacité de l'empilement et de sa teneur en eau. À partir de ces deux résultats, qu'il faut considérer comme des ordres de grandeur de la capacité de fixation du matériau et de la diffusivité du milieu, la profondeur de carbonatation a été calculée dans le tas en utilisant le modèle de (Papadakis et al., 1991) en « racine carré du temps ». Après 3 mois, la profondeur de carbonatation est d'environ 3 cm, ce qui est très faible par rapport aux dimensions d'un tas de GBR (de plusieurs m de hauteur). Sur la base de dimensions d'un tas réel (mesurées à l'aide d'un drone), nous avons estimé que ces 3 cm carbonatés correspondent à environ 630 kg de CO₂, soit moins de 1% du CO₂ qui pourrait être piégé en carbonatant l'entièreté du tas. Même si cette quantité est non négligeable, elle reste faible et peut-être inférieure à la quantité de CO₂ émis par les engins utilisés pour fabriquer et stocker les GBR. Évidemment, pendant le stockage sur la plateforme, un tas est souvent remanié par les engins, ce qui devrait augmenter la surface d'exposition au CO₂ et donc la carbonatation.

6.1.3 Conclusion

Les ouvrages en béton et les granulats de béton recyclés constituent des puits de carbone, certains grâce à la carbonatation atmosphérique. Les études de cas présentées ici nous montrent néanmoins qu'un procédé de carbonatation accéléré des granulats recyclés est nécessaire pour pouvoir bénéficier rapidement de cette séquestration de CO₂.

6.1.4 References

- Achour, M., Amiri, O., Bignonnet, F., & Roziere, E. (2019). Influence of carbonation on ionic transport in unsaturated concrete: evolution of porosity and prediction of service life. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 23, 593-608.
- Andrade, C., Sanjuán, M. Á. (2018). Updating carbon storage capacity of spanish cements. *Sustainability*, 10, 4806.
- Bary, B., A. Sellier, A. (2004). Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete, *Cement and Concrete Research*, 34, 2004,1859-1872.
- Gendron, F. (2019). Carbonatation des matériaux cimentaires : étude de la diffusion du CO₂, Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Hou, Y., Mahieux, P-Y., Turcry, Ph., Lux, J., Aït-Mokhtar, A., Nicolai, A. (2022) Plateforme de recyclage de déchets inertes du BTP : un puits de carbone « gris » ? *40èmes Rencontres Universitaires de Génie Civil*, Lille.

- Jeong, J., Ramézani, H., Chuta, E. (2019). Reactive transport numerical modelling of mortar carbonation: Atmospheric and accelerated carbonation. *Journal of Building Engineering*, 23, 351-368.
- Lagerblade, B. (2005). Carbon dioxide uptake during concrete life cycle – State of the art, CBI report 2:2005.
- Mai-Nhu, J., Sellier, A., Duprat, F., Rougeau, P., Capra, B., Hyvert, N., & Francisco, Ph. (2012). Probabilistic approach for durable design of concrete cover: application to carbonation, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 16, 264-272.
- Phung, Q. T., Maes, N., Jacques, D., De Schutter, G., Ye, G., Perko, J. (2016). Modelling the carbonation of cement pastes under a CO₂ pressure gradient considering both diffusive and convective transport, *Construction and Building Materials*, 114.
- Saetta, A. V., Schrefler, B. A., Vitaliani, R. V. (1993). The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials, *Cement and Concrete Research*, 23.
- Sereng, M. (2020). Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO₂ : étude de la faisabilité préindustrielle. Thèse de l'Université Paris-Est.
- Schmitt, L., Jeong, J., Potier, J.M., Izoret, L., Mai-Nhu, J., Decousser, N., Rougeau, P. (2019). Carbon dioxide binding ability in concretes: methodology and modeling, International Workshop CO₂ Storage in Concrete, CO2STO2019, Marne La Vallée.
- Schmitt, L., Jeong, J., Potier, J.M., Izoret, L., Mai-Nhu, J., Decousser, N. (2020) Carbon dioxide binding ability in concretes: methodology and modeling, *Rapport de recherche du projet national FastCarb*.
- Seigneur, N., Kangni-Foli, E., Lagneau, V., Dazères, A., Poyet, S., Le Bescop, P., L'Hôpital, E., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B. (2020). Predicting the atmospheric carbonation of cementitious materials using fully coupled two-phase reactive transport modelling, *Cement and Concrete Research*, 130.
- Thiéry, M. (2005). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques. Thèse de l'ENPC.
- Thiery, M., Dangla, P., Belin, P., Habert, G., Roussel, N. (2013). Carbonation kinetics of a bed of recycled concrete aggregates: A laboratory study on model materials. *Cement and Concrete Research*, 46, 50–65
- Xi, F., Davis, S.J., Ciais, P., Crawford-Brown, D., Guan, D., Pade, C., Shi, T., Syddall, M., Lv, J., Ji, L., Bing, L., Wang, J., Wei, W., Yang, K.-H., Lagerblad, B., Galan, I., Andrade, C., Zhang, Y., Liu, Z. (2016). Substantial global carbon uptake by cement carbonation. *Nature Geoscience*, 9, 880–883.

6.2 La bioprécipitation – Une solution pour améliorer les propriétés des GBR

Auteur(e)s (Organisme)

M. GUEGUEN et T. SEDRAN (Université Gustave Eiffel)

La bioprécipitation du carbonate de calcium (CaCO₃) offre un moyen innovant et écologique de traiter les matériaux cimentaires (Ali et al., 2015), d'allonger leur durée de vie en réparant les fissures (Hartsock, 2011), de les protéger de la pénétration des ions chlorure et d'améliorer leur apparence dans le cas des structures en béton (Rodríguez Navarro et al., 2003). La bioprécipitation peut également être une solution pour améliorer les granulats de béton recyclés (Wang et al., 2016).

6.2.1 Origine et voies métaboliques de la bioprécipitation des carbonates de calcium

De nombreuses espèces végétales ou animales sont capables d'induire la précipitation de minéraux dont les carbonates de calcium. Des organismes pluricellulaires utilisent cette précipitation pour former leur squelette interne (par exemple les vertébrés) ou externe (par exemple les tests des mollusques). Ce mécanisme n'est pas spécifique aux organismes pluricellulaires, les organismes unicellulaires peuvent également précipiter les carbonates de calcium. Pour les micro-organismes (bactéries et micro-champignons) leur mode d'action consiste à modifier la teneur en carbonates dans leur environnement local ou micro-local notamment grâce à la respiration. L'équation générique est indiquée ci-dessous (Eq. 1)



D'autres voies métaboliques (figure 48) sont également à l'origine de la précipitation de carbonate de calcium telle que l'hydrolyse de l'urée. Cette voie est la plus détaillée dans la littérature bien qu'elle ne soit pas la seule voie métabolique à l'origine de cette précipitation à la surface des matériaux cimentaires, on peut notamment penser à l'interconversion du CO_2 .

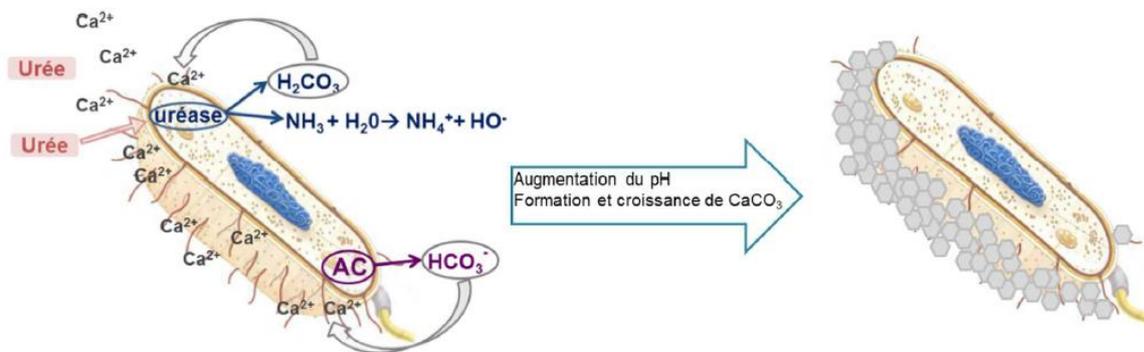


Figure 48 Représentation schématique de la bio précipitation par la voie de l'hydrolyse de l'urée et de l'interconversion via l'anhydrase carboxylique (AC) d'après Medevielle 2017

La précipitation des carbonates de calcium nécessite une source de carbone. De plus, les bactéries ont également besoin d'une source de carbone pour pouvoir croître. Ainsi l'origine exacte de la source de carbone utilisée par les bactéries pour la bio précipitation n'est à ce jour pas clairement identifiée, elle pourrait être multiple. La source de carbonate pourrait provenir de CO_2 atmosphérique dissous mais pas uniquement.

Outre l'apport de carbone, un apport de calcium est essentiel. En effet, les ions calcium viennent se fixer à la cellule formant ainsi un complexe cellule- Ca^{2+} , servant de site de nucléation à la précipitation des CaCO_3 (Eq.2)



6.2.2 Application du procédé sur granulats de béton recyclé.

L'application de la bioprécipitation aux granulats de béton a pour but de réduire leur porosité à l'eau, qui est un frein à leur recyclage dans les bétons, notamment pour les sables. Plus précisément, il s'agit de réduire la porosité de leur mortier résiduel en précipitant des CaCO_3 dans les pores et les microfissures en formant une gangue de CaCO_3 tout autour du granulat (figure 49).

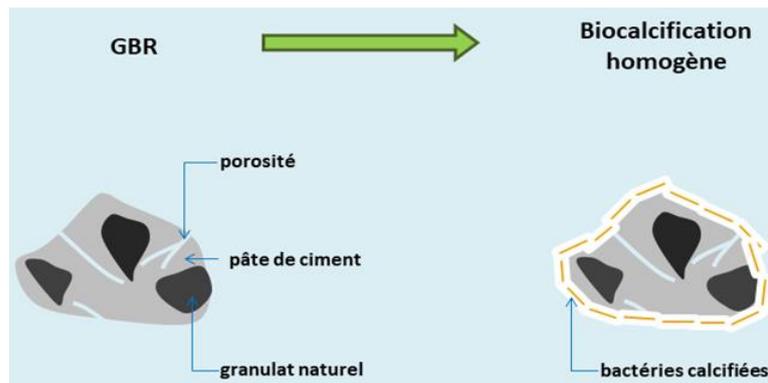


Figure 49 Formation d'une gangue autour d'un granulats de béton recyclé (GBR), avant et après traitement par bioprécipitation.

Wang et al., (2017) et Garcia-Gonzales et al., (2017) rapportent des baisses de l'ordre de 0,2% (en valeur absolue) pour des granulats de béton recyclé de granulométrie comprise entre 6,3 mm et 20mm issus de chantier. Le traitement effectué consistait à immerger les granulats dans une solution contenant des bactéries uréolytiques (*Bacillus sphaericus*) pendant 5 jours.

Grabiec et al., (2012) traitent deux mortiers de laboratoire, concassés en deux fractions 6mm/8mm et 12mm/16mm avec un rapport E/C de 0,45 pour le premier et 0,70 pour le second. Le traitement se fait par immersion pendant 6 jours, avec un autre type de bactéries uréolytiques (*Sporosarcina pasteurii*). Ils constatent également une baisse du taux d'absorption. Pour les granulats fabriqués avec un mortier avec un E/C de 0,45, le taux d'absorption baisse de 0,8% et 0,5%, et avec un E/C de 0,70 le taux d'absorption diminue de 1,1% et 0,5%, pour la fraction la plus fine et la plus grossière respectivement.

Avec un traitement par immersion avec des bactéries non uréolytiques (*Bacillus pseudofirmus*) pendant 21 jours, Wu et al. (2018) obtiennent sur des GBR de démolition séparés en 3 fractions (0mm-5mm, 5mm-10mm et 10mm-20mm) des réductions d'absorption d'eau de 1,4%, 1,2% et 0,7% respectivement en valeur absolue. Dans une étude plus récente (2020), les mêmes auteurs obtiennent sur un sable (<5mm) issu de concassage de mortier, des réductions de 2,9% et 3,6% en valeur absolue pour un traitement par immersion et par aspersion respectivement. Dans le cas de cette deuxième étude, les bactéries utilisées sont non uréolytiques (Bacille H4). Le traitement s'effectue également pendant 21 jours. Ce résultat est le plus important relevé dans la littérature mais il faut noter que l'absorption initiale des GBR non traités était particulièrement élevée (12,7%). Il est probablement plus facile d'améliorer un granulats à forte absorption qu'un granulats présentant déjà une absorption modérée.

Martinez-Hernandez (2022), dans le cadre d'une thèse co-financée par FastCarb a développé très récemment un traitement avec une autre bactérie non uréolytique qui a permis de faire passer l'absorption de disques de mortiers modèles de 5,7% à 1,9%. Ce résultat est très encourageant même pour des GBR d'absorption moyenne.

Ces résultats semblent confirmer qu'en général, les bactéries non uréolytiques capables de précipiter le CaCO_3 (principalement de la calcite) ont de meilleurs rendements de production que les bactéries uréolytiques, même si dans les exemples cités le temps de traitement intervient également.

6.2.3 Conclusion

La bio précipitation pour améliorer les propriétés des granulats de béton recyclés semblent une solution intéressante pour diminuer le taux d'absorption en eau de ces matériaux. De plus, il apparaît que les traitements sont plus efficaces sur les sables que sur les gravillons. La rugosité plus importante des sables permettrait une meilleure fixation des carbonates.

L'origine du carbone fixée lors de la bio précipitation n'est pas encore identifiée et nécessite de nouvelles études. Il n'est donc pas possible à ce stade de présenter la bioprécipitation comme un puits

de carbone. Par ailleurs, un couplage de la bio précipitation et de la carbonatation accélérée pourrait être envisagé afin stocker le CO₂ et d'améliorer les propriétés des GBR.

6.2.4 Références

- M. Ali M., M.S. Abdullah, and S.A. Saad., "Effect of Calcium Carbonate Replacement on Workability and Mechanical Strength of Portland Cement Concrete," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1115, pp. 137–141, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1115.137
- J. García-González et al., "Quality improvement of mixed and ceramic recycled aggregates by biodeposition of calcium carbonate," *Constr. Build. Mater.*, vol. 154, pp. 1015–1023, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.039
- A. M. Grabiec, J. Klama, D. Zawal, and D. Krupa, "Modification of recycled concrete aggregate by calcium carbonate biodeposition," *Constr. Build. Mater.*, vol. 34, pp. 145–150, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.02.027.
- J. Hartsock, "Bacteria-Infused Self-Healing Concrete," *Heron*, vol. 56, no. 1, pp. 1–12, 2011.
- M. Medevielle, "Utilisation de la bioprécipitation de carbonates de calcium pour améliorer la qualité de granulats de béton recyclé", Ph.D. dissertation, MAST, École centrale de Nantes, 2017.
- H. Martinez-Hernandez, "Amélioration de granulats de béton recyclé par bioprécipitation", thèse de doctorat de l'École centrale de Nantes, 2022.
- C. Rodriguez Navarro, M. Rodriguez Gallego, K. Chekroun, and M.T. Gonzalez Muñoz, "Conservation of ornamental stone by *Myxococcus xanthus*-induced carbonate *Appl Environ Microbiol* 2003 Apr;69(4):2182-93 doi: 10.1128/AEM.69.4.2182-2193.2003.
- J. Wang, J., Y.C. Ersan, N. Boon, and N. De Belie, "Application of microorganisms in concrete: a promising sustainable strategy to improve concrete durability," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 100, no. 7, pp. 2993–3007, 2016, doi: 10.1007/s00253-016-7370-6.
- J. Wang, B. Vandevyvere, S. Vanhessche, J. Schoon, N. Boon, and N. De Belie, "Microbial carbonate precipitation for the improvement of quality of recycled aggregates," *J. Clean. Prod.*, vol. 156, pp. 355–366, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.04.051
- C. R. Wu, Y. G. Zhu, X. T. Zhang, and S. C. Kou, "Improving the properties of recycled concrete aggregate with bio-deposition approach," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 94, pp. 248–254, 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.09.012
- C. R. Wu, Z. Q. Hong, J. L. Zhang, and S. C. Kou, "Pore size distribution and ITZ performance of mortars prepared with different bio-deposition approaches for the treatment of recycled concrete aggregate," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 111, no. April, p. 103631, 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103631.

7 ANNEXES

Annexe 1. 7.1 Liste des contributeurs

Annexe 2. 7.2 Liste des participants au projet

Annexe 3. 7.3 Formulation des bétons

Annexe 4. 7.4 Fiches d'essais pour la mesure de la quantité de CO₂ capté

Calcimétrie Bernard

Bombe à carbonate

Mesure de perte au feu sans et avec balance intégrée

ATG

7.1 Liste des contributeurs

Composition du comité éditorial :

BODET R.
DE PARISOT F.
GUILLOT X.
IZORET L.
POTIER J.-M.
ROUDIER J.
ROUGEAU P.
TORRENTI J.-M.

Rédacteurs des recommandations :

AMIRI O.
BARNES-DAVIN L.
BEN FRAJ A.
BERTOLA J.
BODET R.
BOUGRAIN F.
BRAYMAND S.
CAZACLIU B.
COLIN J.
COLLONGE D.
DE PARISOT R.
DJERBI A.
GEFFRAY F.
GUILLOT X.
GUEGUEN M.
HUET B.
IZORET L.
JACOB Y.-P.
JEONG J.
KADDAH F.
MAHIEUX P.-Y.
MAI-NHU J.
MEYER V.
PERNIN T.
PHAM G.
POTIER J.-M.
RANAIVOMANANA H.
ROBBIANO L.
ROUGEAU P.
ROZIERE E.
SEDRAN T.
TURCRY P.
VIAL V.

7.2 Liste des participants au projet

ATILH	Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques
CEMEX	
Cerema	
CERIB	Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie du Béton
Ciments Calcia	
CLAMENS	
CSTB	Centre Scientifique et Technique du bâtiment
Ecole des Ponts ParisTech	
EPAMARNE	Etablissement Public d'Aménagement de la ville nouvelle Marne-la-Vallée
EQIOM	
ESTP	Ecole Spéciale des Travaux Publics
FFB	Fédération Française du Bâtiment
GeM	Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique - Université de Nantes
ICube	Université de Strasbourg
LAFARGE France	
LaSIE	Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement – Université de La Rochelle
Nicolas Jacquemet EIRL	
SNBPE	Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi
UGE	Université Gustave Eiffel
UNPG	Union Nationale des Producteurs de Granulats
VICAT	
Weber (groupe Saint-Gobain)	

7.3 Formulations des bétons

Formules C25/30

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
	REF	20%S- 50%G	20%S- 50%G C1	20%S- 50%G C2	40%S- 100%G	40%S- 100%G C1	40%S- 100%G C2
21w0509 - 0/4 SAINT BONNET DE MURE	844	571	607	592	411	444	420
21w0507 - 0/4 RECYCLE SAINT FONS DEPOT	-	143	-	-	274	-	-
21w0505 - 0/4 RECYCLE C1 SAINT FONS DEPOT	-	-	152	-	-	296	-
20w2854 - 0/4 RECYCLE C2 SAINT FONS DEPOT	-	-	-	148	-	-	280
21w0511 - 4/11.2 SAINT BONNET DE MURE	213	107	106	106	-	-	-
21w0510 - 11.2/22.4 SAINT BONNET DE MURE	731	363	358	358	-	-	-
21w0508 - 4/16 RECYCLE SAINT FONS DEPOT	-	471	-	-	870	-	-
21w0506 - 4/16 RECYCLE C1 SAINT FONS DEPOT	-	-	464	-	-	882	-
20w2855 - 4/16 RECYCLE C2 SAINT FONS DEPOT	-	-	-	464	-	-	873
CEM II/A-LL 42,5R VAL D'AZERGUES	320	320	320	320	320	320	320
Isoflow 857	0,15%	-	-	-	-	-	-
Isoflow 7230	0,60%	1,20%	0,65%	0,65%	1,20%	0,90%	0,89%
Chryso CHR	-	0,40%	0,40%	0,40%	0,50%	0,50%	0,50%
Eau efficace théorique	177	177	177	177	177	177	177
Eff/Leq final	0,553	0,553	0,553	0,553	0,553	0,553	0,553

Formules C45/50

	B8bis	B9	B10	B11	B12	B13	B14
	REF	20%S- 50%G	20%S- 50%G C1	20%S- 50%G C2	40%S- 100%G	40%S- 100%G C1	40%S- 100%G C2
21w0509 - 0/4 SAINT BONNET DE MURE	748	710	708	708	712	712	712
21w0511 - 4/11.2 SAINT BONNET DE MURE	206	94	94	94	-	-	-
21w0510 - 11.2/22.4 SAINT BONNET DE MURE	776	380	379	379	-	-	-
21w0508 - 4/16 RECYCLE SAINT FONS DEPOT	-	473	-	-	877	-	-
21w0506 - 4/16 RECYCLE C1 SAINT FONS DEPOT	-	-	478	-	-	877	-
20w2855 - 4/16 RECYCLE C2 SAINT FONS DEPOT	-	-	-	469	-	-	877
CEM II/A-LL 42,5R VAL D'AZERGUES	450	450	450	450	450	450	450
Isoflow 857	0,40%	0,40%	0,50%	0,70%	0,95%	0,90%	0,85%
Isoflow 7230	0,40%	0,60%	0,40%	0,40%	0,60%	0,60%	0,60%
Eau efficace théorique	165	165	165	165	165	165	165
Eff/Leq final	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367

	B8bis	B9	B10	B11	B12bis	B13	B14
	REF	20%S- 50%G	20%S- 50%G C1	20%S- 50%G C2	40%S- 100%G	40%S- 100%G C1	40%S- 100%G C2
21w0509 - 0/4 SAINT BONNET DE MURE	748	710	708	708	712	712	712
21w0511 - 4/11.2 SAINT BONNET DE MURE	206	94	94	94	-	-	-
21w0510 - 11.2/22.4 SAINT BONNET DE MURE	776	380	379	379	-	-	-
21w0508 - 4/16 RECYCLE SAINT FONTS DEPOT	-	473	-	-	877	-	-
21w0506 - 4/16 RECYCLE C1 SAINT FONTS DEPOT	-	-	478	-	-	877	-
20w2855 - 4/16 RECYCLE C2 SAINT FONTS DEPOT	-	-	-	469	-	-	877
CEM II/A-LL 42,5R VAL D'AZERGUES	450	450	450	450	450	450	450
Isoflow 857	0,40%	0,40%	0,50%	0,70%	0,95%	0,90%	0,85%
Isoflow 7230	0,40%	0,60%	0,40%	0,40%	0,60%	0,60%	0,60%
Eau efficace théorique	165	165	165	165	165	165	165
Eff/Leq final	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367

7.4 Fiches d'essais pour la mesure de la quantité de CO₂ capté

Mesure du CO₂ capté par essai de Calcimétrie Bernard (CO₂CB)
<p>1. Domaine d'application</p> <p>Mesure de la quantité de CO₂ capté par carbonatation par l'intermédiaire d'une mesure de la teneur en CaCO₃ avant et après carbonatation.</p>
<p>2. Références : Normes/articles</p> <p>Cet essai s'inspire du mode opératoire du calcimètre de Bernard, Norme NF P 94-048</p>
<p>3. Principe</p> <p>Le calcimètre de Bernard ou de Dietrich-Frühling (Figure 1) permet de mesurer le volume de CO₂ dégagé par action de l'acide chlorhydrique en excès (HCl) sur les carbonates d'un échantillon, sans distinction. Les 2 appareils utilisent le même principe d'une mesure volumique de dégagement de CO₂. L'un fonctionne en système fermé (Bernard), l'autre en système ouvert (Dietrich-Fruhling). La distinction entre les deux équipements ne sera pas faite dans ce mode opératoire, quel que soit l'appareil utilisé, l'appellation « calcimètre de Bernard » sera employée car couramment utilisée dans les laboratoires de recherche.</p> <p>À 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.</p> <p>Par comparaison des teneurs en CaCO₃ avant et après carbonatation un calcul de la quantité de CO₂ fixé par carbonatation est effectué.</p> <p>Le calcul pour être exact doit être rapporté à la masse sèche non carbonatée, masse sèche déterminée avec une grande précision.</p>

4. Schémas-Figures



Fig 1 – Vue d'ensemble d'un calcimètre

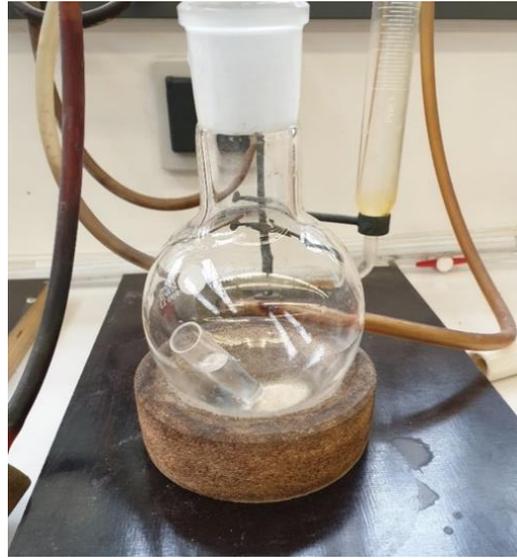


Fig. 2 – Cellule de réaction échantillon- acide

5. Appareillage et réactifs

- Concasseur pour le pré concassage de l'échantillon.
- Broyeur pour la préparation de l'échantillon.
Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier
- Tamis 200 μm
- Calcimètre de Bernard pour la détermination de la quantité de CaCO_3 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 CO_2 dans le liquide. La concentration en sel ou bleu de méthylène est calculée de façon à assurer la saturation.
Paramètre variable : Cette concentration n'a pas été définie commune
- Étuve à 60°C puis 80°C
- Balance de précision à 0,001g.
- Thermomètre et Baromètre
Paramètre variable : la mesure de la pression atmosphérique peut être prise pour certains laboratoires par information donnée sur un site officiel et non mesurée.
- Pipette ou dispensette automatique pour l'acide
- Acide chlorhydrique concentré entre 25 et 37% ; HCl
Paramètre variable : la concentration est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction principale de l'acide chlorhydrique avec CaCO_3 mais également réactions secondaires avec les autres constituants du ciment, conduisant à une consommation d'HCl avec ou sans dégagement gazeux). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit, de la nature du matériau et du volume d'acide. Il est conseillé de réaliser un essai préliminaire pour garantir l'excès d'acide.
- Acétate de calcium à 5% en masse - $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$
Paramètre variable : ajout facultatif : Afin de piéger l'éventuel dégagement de H_2S lié à la présence de sulfure de fer (cas des liants à base de laitier), il peut être envisagé d'ajouter de l'acétate de calcium à 5% en masse comme indiqué dans la norme NF P 94-048.
- Éventuellement Carbonate de calcium pur (CaCO_3 , qualité analytique + certificat d'analyse ou étalon)
- Éventuellement : sable siliceux

Paramètre variable : ajout facultatif : Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide.

6. Échantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

Avant broyage l'échantillon doit être absolument sec, c'est à dire avoir été séché à l'étuve (80°C maximum). L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CaCO₃, la teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

À l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon que tout le matériau passe au tamis à 200 µm tout en garantissant un temps de broyage court.

À l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200 µm de façon à représenter le GBR dans son intégralité.

Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Ces paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure de la teneur en carbonates.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure de la teneur en carbonates n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

7. Mode Opérateur de la mesure

Une masse comprise entre 0,5 et 2g (selon la teneur en CaCO₃) d'échantillon broyé sec est introduite dans le ballon avec une dose d'acide chlorhydrique de 10 ml.

Cette dose d'acide peut être réduite à 5ml si la quantité d'acide est suffisante par rapport à la masse introduite pour garantir l'excès lors de la réaction.

La masse d'échantillon à introduire est déterminée de façon à avoir un volume de gaz dégagé minimal de 20 ml et maximal de 120 ml (déterminé en fonction de la capacité de l'appareil). Un premier essai avec un prélèvement de 1g permet de déterminer les quantités à introduire par la suite (échantillon et acide). La précision de la pesée est de 0,001g.)

Paramètres variables :

- *La capacité du calcimètre qui implique la quantité de matériau à introduire et la quantité/concentration d'acide à ajouter.*
- *La concentration en acide est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction principale de l'acide chlorhydrique avec CaCO₃ mais également réactions secondaires avec les autres constituants du ciment, conduisant à une consommation d'HCl avec ou sans dégagement gazeux). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit et du volume d'acide.*

- Afin de piéger l'éventuel dégagement de H₂S, il peut être envisagé d'ajouter 5ml d'acétate de calcium à 5% en masse comme indiqué dans la norme NF P 94-048. Dans ce cas agiter légèrement par un mouvement circulaire pour mélanger la poudre et la solution.

Important : dans ce cas, l'étalonnage éventuel (voir plus loin) doit être fait dans les mêmes conditions.

Réactions avec dégagement gazeux :

- Réaction primaire (rapide) : $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- Réaction primaire (lente) : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
- Réaction secondaire (en présence de Sulfure de Fer) : $\text{FeS}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$

Exemple de réaction sans dégagement gazeux :

- Réaction secondaire avec la Portlandite : $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide, une petite quantité de sable siliceux peut être ajoutée. Dans ce cas, un contrôle préliminaire de la non-réactivité du sable avec l'acide doit être effectué.

Prélever la quantité d'acide à introduire dans un petit récipient, cette opération doit se faire préférentiellement sous une hotte.

Introduire le récipient dans le ballon en veillant à ne pas le renverser.

Une fois le ballon fermé, une première lecture du volume est effectuée en s'assurant de l'équilibrage des pressions (mise au même niveau horizontal) dans les 2 tubes.

Selon le calcimètre à disposition, le zéro peut être réglé par débordement (équipement dit de Dietrich-Frühling) ou lecture initiale (équipement dit de Bernard). Selon le calcimètre, l'équilibrage des pressions est réalisé à pression atmosphérique (ouverture en tête du calcimètre) ou par un rééquilibrage à la pression atmosphérique dans le cas d'un système fermé.

Paramètre variable : l'utilisation de ce type de calcimètre (système fermé) peut être opératoire dépendant (pression sur le bouchon) -> compression du gaz dans le flacon, pression sur le bouchon à conserver au cours de l'essai jusqu'à l'équilibrage des pressions.

L'acide et la prise d'essai sont mis en contact.

Relever la température et la pression atmosphérique dans la salle considérée comme température d'essai et veiller à ne pas tenir le ballon entre ses mains de façon à ne pas le réchauffer.

Paramètre variable : Mesure de la pression atmosphérique : elle peut être relevée sur un site officiel et non mesurée.

Dans le cas de matériau à haute teneur en calcite, il est conseillé de maintenir le ballon dans un bain d'eau à température ambiante de façon à éviter une élévation de température du gaz.

À la fin de la réaction et de la stabilisation du volume, une deuxième lecture de volume est effectuée après rééquilibrage des pressions (mise au même niveau horizontal) dans les 2 tubes.

Un contrôle peut être effectué en fin d'essai par mesure du pH (en fin de réaction) ou ajout d'une nouvelle quantité d'acide (suivi d'une nouvelle mesure) afin de vérifier que la réaction ait été complète.

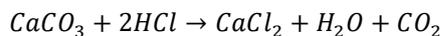
Le volume de CO₂ dégagé à pression atmosphérique est égal à la différence entre les deux lectures.

Réitérer la mesure sur une deuxième prise d'essai, si nécessaire sur une troisième prise d'essai. Dans le cas où il est demandé de renseigner un écart type, des mesures sur 3 prises à minima doivent être réalisées.

8. Résultats et interprétation

- Calcul de la teneur en CaCO_3 dans les échantillons

L'essai se base sur la réaction chimique suivante :



À partir de la mesure du volume V de CO_2 dégagé par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique sur l'échantillon, la teneur en carbonate de calcium est déterminée à l'aide des formules suivantes :

$$PV = nRT$$

$$n\text{CaCO}_3 = \frac{PV}{RT}$$

$$m\text{CaCO}_3 = n\text{CaCO}_3 * M\text{CaCO}_3$$

$$\%m\text{CaCO}_3 = \frac{m\text{CaCO}_3}{m\text{Echantillon sec}}$$

Avec

$P \rightarrow$ pression [Pa]

$T \rightarrow$ température [K]

$V \rightarrow$ volume de CO_2 dégagé [m^3]

$n \rightarrow$ quantité de matière [mol]

$M_{\text{CaCO}_3} \rightarrow$ Masse molaire du CaCO_3 égale à : 100,09 g/mol

$M_{\text{CO}_2} \rightarrow$ Masse molaire du CO_2 égale à : 40,01 g/mol

$R \rightarrow$ constante des gaz parfaits = 8,314 J $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

$m\text{Echantillon Sec}$: Selon la comparaison souhaitée pour le calcul de la quantité de CO_2 fixé, la masse à considérer sera différente (cf détermination de la quantité de CO_2 fixé)

Il est également possible d'utiliser directement la formule suivante :

$$\text{teneur en carbonate} = \frac{1,20 \times 10^{-2} \times V_b \times p}{m \times (\theta_b \times 273)}$$

Avec

p en kilopascals

m en grammes

θ_b en degrés Celsius

V_b en centimètres cubes

Remarque : Lorsque la pression ne peut être mesurée au cours de l'essai, la mesure d'un matériau de référence de teneur en calcite connue doit être réalisée et le calcul sera alors fait en fonction de la valeur obtenue sur cet échantillon. Cela suppose que la pression atmosphérique entre l'essai sur le matériau et l'échantillon de référence n'a pas varié.

Le calcul est alors :

$$\text{teneur en carbonate} = \frac{m_t}{m} \times \frac{V_b}{V_t} \times \frac{(\theta_t + 273)}{(\theta_b + 273)}$$

m est la masse de la prise d'essai, exprimée en grammes.

m_t est la masse de carbonate de calcium dans la prise d'essai de la référence (témoin avec valeur certifiée), exprimée en grammes. Cette masse est le produit de la masse de la prise d'essai par sa concentration en carbonate de calcium certifiée.

V_b est le volume du gaz dégagé lors de l'essai sur le matériau, exprimé en centimètres cubes.

V_t est le volume du dioxyde de carbone dégagé par le carbonate de calcium de référence, exprimé en centimètres cubes.

θ_b est la température de la salle d'essai, lors de l'essai sur le matériau, exprimée en degrés Celsius.

θ_t est la température de la salle d'essai, lors de l'essai sur le carbonate de calcium de référence, exprimée en degrés Celsius.

- Détermination de la quantité de CO₂ fixée : expression des résultats

L'expression suivante permet d'exprimer le résultat de chaque mesure effectuée en pourcentage massique de CO₂ :

$$\%mCO_2 = \frac{\%mCaCO_3 * MCO_2}{M_{CaCO_3}}$$

M_{CaCO_3} → Masse molaire du CaCO₃ égale à : 100,09 g/mol

M_{CO_2} → Masse molaire du CO₂ égale à : 40,01 g/mol

La proportion de CO₂ fixée par carbonatation est directement obtenue par différence des proportions massiques de CO₂ avant et après carbonatation.

À ce niveau, plusieurs post traitements sont possibles pour déterminer mEchantillon Sec à considérer dans le calcul de %m CaCO₃ :

- Échantillon sec (avant et après carbonatation): dans ce cas le calcul sera indépendant du gain de masse sèche mais génère un biais puisque la masse de référence ne sera pas la même.

Cette méthode de calcul est appliquée lorsque les prélèvements carbonatés et non carbonatés sont réalisés sur des lots indépendants.

- échantillon sec décarbonaté : valeur calculée à partir de la masse de l'échantillon sec ôtée de la masse de CaCO₃ ayant réagi à l'acide et mesurée par l'essai au calcimètre. Ce calcul augmente l'impact de l'erreur expérimentale par utilisation doublée de la valeur d'essai.
- échantillon sec initial (avant carbonatation) : dans ce cas, pour la deuxième mesure (échantillon après carbonatation), la masse de l'échantillon sec initial (avant carbonatation) peut être déduite
 - De la masse d'échantillon sec après carbonatation ôtée de %Δm (% du gain de masse sèche) obtenue suite à l'essai de carbonatation.
 - Par un calcul de proportionnalité (règle de 3) en multipliant la masse de l'échantillon sec décarbonaté après carbonatation à partir du rapport entre la masse de l'échantillon sec initial (avant carbonatation) et la masse de l'échantillon sec initial décarbonaté (avant carbonatation). Ce calcul augmente fortement l'impact de l'erreur expérimentale par utilisation multiple de la valeur d'essai.

9. Précision et Biais

En considérant un prélèvement homogène et reproductible :

- Lecture du volume à +/- 0,25 ml de CO₂ dégagé par réaction de l'acide sur les carbonates qui conduit soit à une erreur de 1 mg d'équivalent CaCO₃ soit une erreur de 2 mg d'équivalent CaCO₃ pour les 2 mesures cumulées (non carbonaté et carbonaté) et 1mg d'équivalent CaCO₃ pour une détermination initiale du zéro par débord. Cette erreur se répercute ensuite sur le calcul du CO₂ piégé.
- Mesure étalon sur du calcaire « pur » : teneur en calcaire obtenue : 95,06% +/- 1,39% soit une erreur relative de 1,5%.
- Si un étalon de calcite est utilisé, il faut avoir une teneur en calcite garantie avec 2 chiffres après la virgule et réaliser un étalonnage dans la gamme de la lecture car le coefficient d'étalonnage est variable en fonction de la gamme de lecture.
- Cet appareillage ne nécessite pas d'étalonnage obligatoire si utilisation d'un baromètre.
- L'utilisation d'un baromètre étalonné conditionne la réalisation de mesures reproductibles.
- La teneur en acide de la solution et l'origine de l'acide (concentration réalisée sur place ou externalisée) peut générer un biais systématique.
- L'équilibrage des pressions dans le cas de l'utilisation d'un calcimètre fermé, peut être opératoire dépendant (pression exercée sur le bouchon)
- L'influence de l'erreur expérimentale est diminuée si l'appareil est utilisé de façon à avoir une lecture dans sa pleine échelle.

10. Santé et sécurité

Le port des équipements de protection individuelle est obligatoire.



Pendant l'essai : la partie acidification se fera prioritairement sous hotte avec gants et lunettes de sécurité.

Afin de réduire les risques sur la manipulation de l'acide chlorhydrique concentrée, le prélèvement pourra se faire grâce à une dispensette automatique.

Mesure du CO₂ capté par essai de Calcimétrie avec un Carbomètre (CO₂CC)

1. 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. Références : Normes/articles

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

<http://calciumcarbometer.de/>

Norme NF P94-048

3. Principe

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 (HCl).

Par comparaison des teneurs en CaCO₃ avant et après carbonatation un calcul de la quantité de CO₂ fixé par carbonatation est effectué.

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

4. Schémas-Figures



Fig 1 – Bombe à carbonate

Au départ

En mesure



Fig. 2 – Manomètre

5. Appareillage et réactifs

- Concasseur pour le pré concassage de l'échantillon.
- Broyeur pour la préparation de l'échantillon.
Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier
- 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% ; HCl
Paramètre variable : la concentration est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction principale de l'acide chlorhydrique avec CaCO₃ mais également réactions secondaires avec les autres constituants du ciment, conduisant à une consommation d'HCl avec ou sans dégagement gazeux). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit, de la nature du matériau et du volume d'acide. Il est conseillé de réaliser un essai préliminaire pour garantir l'excès d'acide.
- Acétate de calcium à 5% en masse - C₄H₆CaO₄ x H₂O
Paramètre variable : ajout facultatif : Afin de piéger l'éventuel dégagement de H₂S lié à la présence de sulfure de fer (cas des liants à base de laitier), il peut être envisagé d'ajouter de l'acétate de calcium à 5% en masse comme indiqué dans la norme NF P 94-048.
- Éventuellement Carbonate de calcium pur (CaCO₃, qualité analytique + certificat d'analyse ou étalon)
- Éventuellement : sable siliceux
Paramètre variable : ajout facultatif : Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide.

6. Échantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

Avant broyage l'échantillon doit être absolument sec, c'est à dire avoir été séché à l'étuve (80°C maximum). L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CaCO₃, la teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

À l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon que tout le matériau passe au tamis à 200 µm tout en garantissant un temps de broyage court.

À l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200 µm de façon à représenter le GBR dans son intégralité.

Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Ces paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure de la teneur en carbonates.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure de la teneur en carbonates n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

7. Mode Opérateur de la mesure

Une masse comprise entre 0,5 et 2g (selon la teneur en CaCO_3) d'échantillon broyé sec est introduite dans le flacon. La masse peut si besoin être de 4g pour s'assurer d'une lecture supérieure à 20% sur l'appareil. Il ne peut pas être mis plus de 4g car sinon il n'y a pas assez de liquide pour la « demande en eau » de l'échantillon (5ml de solution). Dans ce cas l'ajout d'une solution mouillante non réactive est indispensable.

La masse à introduire est déterminée de façon à avoir une pression relative de gaz dégagé minimale de 20% et maximal de 100%, il est recommandé de se limiter à 95% afin de garantir de ne pas dépasser la capacité de mesure de l'appareil (déterminée en fonction de la capacité de l'appareil et de la valeur de l'échantillon étalon). Un premier essai avec un prélèvement de 1g permet de déterminer la quantité optimale à introduire par la suite et la concentration de l'acide à utiliser. La précision de la pesée est de 0,001g.

Paramètres variables :

- *La concentration en acide est choisie de façon à garantir un excès d'acide lors de la réaction (réaction principale de l'acide chlorhydrique avec CaCO_3 mais également réactions secondaires avec les autres constituants du ciment, conduisant à une consommation d'HCl avec ou sans dégagement gazeux). Cette concentration dépend de la quantité de matériau introduit et du volume d'acide.*
- *Afin de piéger l'éventuel dégagement de H_2S , il peut être envisagé d'ajouter 5ml d'acétate de calcium à 5% en masse comme indiqué dans la norme NF P 94-048. Dans ce cas, agiter légèrement par un mouvement circulaire pour mélanger la poudre et la solution.*

Important : dans ce cas, l'étalonnage éventuel (voir plus loin) doit être fait dans les mêmes conditions.

Réactions avec dégagement gazeux :

- *Réaction primaire (rapide) : $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$*
- *Réaction primaire (lente) : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$*
- *Réaction secondaire (en présence de Sulfure de Fer) : $\text{FeS}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$*

Exemple de réaction sans dégagement gazeux :

- *Réaction secondaire avec la Portlandite : $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$*
- *Afin de faciliter la défloculation de la poudre lors de l'essai et s'assurer que tous les grains sont accessibles à l'acide, une petite quantité de sable siliceux peut être ajoutée. Dans ce cas, un contrôle préliminaire de la non-réactivité du sable avec l'acide doit être effectué.*

Introduire, dans le réservoir de la tête de la bombe, 5ml d'acide chlorhydrique. Cette opération doit se faire préférentiellement sous une hotte.

Visser délicatement le récipient de réaction sur la tête bien verticalement par le bas en veillant à ne pas renverser l'acide sur la poudre prématurément.

Verser doucement l'acide sur l'échantillon en inclinant la bombe.

Déclencher immédiatement le chronomètre.

Homogénéiser et agiter en continue le mélange « poudre + acide + acétate de calcium », la pression dans le manomètre de la bombe va augmenter. Lire la première valeur au bout de 1mn puis 2mn. La lecture doit être faite à la verticale. De façon à faciliter cette lecture il est conseillé d'utiliser un appareil photo sur pied pour garantir une lecture sans biais (lire à la verticale pour éviter le biais d'une lecture non dans l'axe). Cela permet d'améliorer la précision de lecture (à 0.1% ou 0.5% près, graduation de 1% sur la bombe).

Paramètre variable : ce mode de lecture de la valeur est optionnel.

Si la valeur n'a pas évolué, noter cette valeur.

Dans le cas de matériau à haute teneur en calcite, il est conseillé de maintenir le carbomètre dans un bain d'eau à température ambiante de façon à éviter une élévation de température du gaz ou d'attendre jusqu'à stabilisation de la pression. Veiller à ne pas tenir le flacon entre ses mains de façon à ne pas le réchauffer.

A la fin de la réaction et de la stabilisation de la pression, une dernière lecture d'une teneur en CaCO_3 est effectuée : % CaCO_3 éch lue.

Un contrôle peut être effectué en fin d'essai par mesure du pH (en fin de réaction) ou ajout d'une nouvelle quantité d'acide (suivi d'une nouvelle mesure) afin de vérifier que la réaction ait été complète.

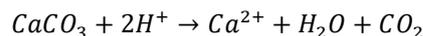
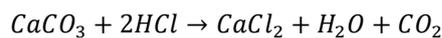
Répéter la mesure sur une deuxième prise d'essai, si nécessaire sur une troisième prise d'essai. Dans le cas où il est demandé de renseigner un écart type, des mesures sur 3 prises à minima doivent être réalisées.

Attention : Ne pas faire sécher le carbomètre à l'envers pour éviter toute remontée d'humidité dans la tête.

8. Résultats et interprétations

- Calcul de la teneur en CaCO_3 dans les échantillons

L'essai se base sur la réaction chimique suivante :



La teneur massique en CaCO_3 de l'échantillon mesurée pour chaque prise d'essai est déterminée selon :

$$\%m\text{CaCO}_3 = \frac{\% \text{CaCO}_3 \text{ éch lue}}{\text{masse sèche}} \times \text{coeff étalonnage}$$

Le coefficient d'étalonnage étant déterminé et vérifié régulièrement à partir d'un essai réalisé sur un échantillon de calcaire de pureté connue (teneur en calcite) selon :

$$\text{coeff étalonnage} = \frac{\text{teneur calcite}}{\% m\text{CaCO}_3 \text{ témoin lue}} \times \text{masse sèche calcite}$$

Ce coefficient d'étalonnage doit être calculé pour les différentes plages de lecture de façon à obtenir une courbe d'étalonnage. Il faut alors utiliser le coefficient correspondant à la plage de lecture.

La teneur en carbonates de l'échantillon est la moyenne arithmétique des valeurs obtenues sur les deux ou trois prises d'essai.

- Détermination de la quantité de CO₂ fixée : expression des résultats

L'expression suivante permet d'exprimer le résultat de chaque mesure effectuée en pourcentage de CO₂ :

$$\%mCO_2 = \frac{\%mCaCO_3 * MCO_2}{M_{CaCO_3}}$$

M_{CaCO_3} → Masse molaire du CaCO₃ égale à : 100,09 g/mol

M_{CO_2} → Masse molaire du CO₂ égale à : 40,01 g/mol

La proportion de CO₂ fixée par carbonatation est directement obtenue par différence des proportions massiques de CO₂ avant et après carbonatation.

À ce niveau, plusieurs post traitements sont possibles pour déterminer masse sèche à considérer dans le calcul de %m CaCO₃ :

- échantillon sec (avant et après carbonatation): dans ce cas le calcul sera indépendant du gain de masse sèche mais génère un biais puisque la masse de référence ne sera pas la même

Cette méthode de calcul est appliquée lorsque les prélèvements carbonatés et non carbonatés sont réalisés sur des lots indépendants.

- échantillon sec décarbonaté : valeur calculée à partir de la masse de l'échantillon sec ôtée de la masse de CaCO₃ ayant réagi à l'acide et mesurée par l'essai au calcimètre. Ce calcul augmente l'impact de l'erreur expérimentale par utilisation doublée de la valeur d'essai.
- échantillon sec initial (avant carbonatation) : dans ce cas, pour la deuxième mesure (échantillon après carbonatation), la masse de l'échantillon sec initial (avant carbonatation) peut être déduite
 - o De la masse d'échantillon sec après carbonatation ôtée de %Δm (% du gain de masse sèche) obtenue suite à l'essai de carbonatation.
 - o Par un calcul de proportionnalité (règle de 3) en multipliant la masse de l'échantillon sec décarbonaté après carbonatation à partir du rapport entre la masse de l'échantillon sec initial (avant carbonatation) et la masse de l'échantillon sec initial décarbonaté (avant carbonatation). Ce calcul augmente fortement l'impact de l'erreur expérimentale par utilisation multiple de la valeur d'essai.

9. Précisions et Biais

En considérant un prélèvement homogène et reproductible :

- Lecture de la teneur à +/- 0,5 % de CaCO₃ multiplié du coefficient multiplicateur.
- Une lecture perpendiculaire à l'appareil doit être assurée afin d'éviter un biais de lecture (non dans l'axe).
- Cet appareillage nécessite un étalonnage : mesure à faire sur un échantillon de calcaire de teneur en calcite connue de façon à déterminer le coefficient d'étalonnage.
- Le coefficient d'étalonnage est fonction de la plage de mesure (et de la température)
 - Nécessité d'une courbe d'étalonnage
 - La mesure est peu fiable en dessous d'une lecture à 20/25% : décrochage qui se traduit soit par une augmentation du coefficient, soit par une diminution de celui-ci selon les appareils. Ainsi cet appareil est mieux adapté à des échantillons à teneur en CaCO₃ élevée.

- Il ne peut être ajouté plus de 5ml d'acide, limité par la capacité de l'appareil
 - Impossible de mettre plus de 2g de matière sèche (mouillage).
 - Possible ajout d'une solution d'acétate de calcium pour faciliter le mouillage et permettre une dose supérieure à 2g (jusqu'à 4g). Il faut dans ce cas vérifier l'absence d'effet secondaire (vérifié pour GBR essais croisés).

10. Santé et sécurité

Le port des équipements de protection individuelle est obligatoire



Pendant l'essai : la partie acidification se fera prioritairement sous hotte avec gants et lunettes de sécurité.

Afin de réduire les risques sur la manipulation de l'acide chlorhydrique concentrée, le prélèvement pourra se faire grâce à une dispensette automatique.

Mesure de H₂O et du CO₂ liés par essais de Perte au Feu (Loss Of Ignition LOI)

1. Domaine d'application

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

2. Références : Normes/articles

Le test au four sans balance intégrée est une application de la norme EN-196-2 :2013 sections 4.4.1. et 5.4 concernant la Perte au feu.

3. Principe

Il s'agit de mesurer la perte de masse à différents niveaux de température pour déterminer la proportion de H₂O libre, H₂O liée et 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 continu (four + balance intégrée). Le présent document concerne la mesure avec un équipement traditionnel.

Ainsi, 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 ayant 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 à priori inconnu, il conviendrait d'adapter les différents niveaux de température du test, après une investigation par ATG. Il s'agit ici au moins de préciser le palier permettant de délimiter la perte de masse suite à la perte de H₂O par rapport au CO₂.

4. Schémas-Figures



Fig 1 – Exemple de four

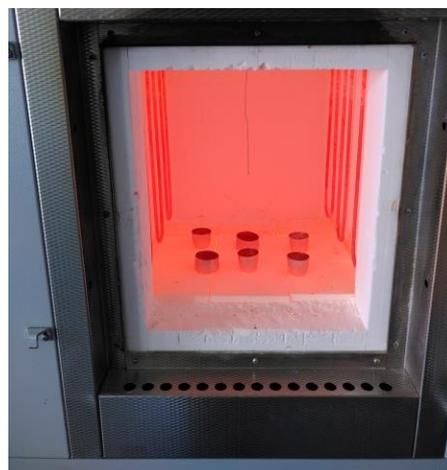


Fig. 2 – Récipients dans le four

5. Appareillage et réactifs

- Etuve à basse température 60°C puis 80°C ou chambre climatique
- Concasseur
- Broyeur à anneaux
- Balance avec au moins $\sim 10^{-4}$ de précision relative sur la masse de l'échantillon (et non sur la masse de l'échantillon + récipient), typiquement :
 - ~ 2 kg avec une précision de 10 mg
 - ~ 200 g avec une précision de 1 mg
 - 100 g avec une précision de 0.1 mg
- Récipients dont on a vérifié la non-perte de masse sur la plage de température jusqu'à 950°C.
- Une plaque en matériau réfractaire peut être utilisée pour isoler thermiquement la balance du récipient.
- Four permettant des températures jusqu'à 950°C +/- 25°C.

Note : Les masses du récipient et du plateau réfractaire doivent être choisies de manière à ne pas compromettre la précision de la mesure de la masse de l'échantillon.

6. Échantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation. Selon les prises d'essais adaptées aux équipements, l'essai de mesure de perte au feu est effectué sur un matériau concassé ou sur un matériau broyé.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CO₂, la teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

Paramètre variable : selon l'équipement utilisé et le mode opératoire suivi, l'étape de préparation suivante est facultative. En effet, si l'équipement permet le traitement d'une prise d'essai de 500 g, il convient de constituer comme décrit ci-dessus plusieurs lots (par exemple 6) de matériau concassé pour la réalisation des mesures. Il n'est alors pas nécessaire de broyer le matériau. Le cas échéant, il est indispensable de suivre les étapes suivantes afin de constituer une poudre permettant des prises d'essai plus réduites.

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

À l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon que tout le matériau passe au tamis à 200 µm tout en garantissant un temps de broyage court.

À l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200 µm de façon à représenter le GBR dans son intégralité

Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Ces paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure de perte au feu n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

7. Mode Opératoire de la mesure

Mesurer et noter la masse des récipients / creusets préalablement calcinés à 950°C.

Mettre une quantité de matériau préparé dans les creusets et peser l'ensemble à température ambiante suivant l'une des deux préparations :

- Matériau concassé : utiliser les masses de prélèvements indiquées en phase d'échantillonnage. Réaliser si possible les mesures sur plusieurs échantillons simultanément (6 par exemple).
- Matériau broyé : prélever 2 à 5 g parmi les 20 à 30 g broyés (comme NF EN 196-2).

Doubler au minimum les mesures pour vérifier que les écarts entre mesures ne sont pas significatifs. Dans le cas contraire, des répétitions supplémentaires sont à prévoir.

Paramètre variable : selon les équipements utilisés, les dimensions des creusets peuvent varier. Il est important de noter que ces derniers doivent être remplis sur une couche assez fine afin de favoriser la mesure. Il est préférable de les choisir suffisamment profonds et d'adapter la prise d'essai.

- Etape à 400°C

Régler le four à 400°C.

Introduire les creusets avec un couvercle dans le four.

Après 5mn de calcination, retirer ce couvercle et poursuivre la calcination jusqu'à 1h ou 2h.

Au bout de cette durée, sortir les creusets du four et les laisser refroidir 10mn dans un dessiccateur.

Régler le four à 550°C dès la sortie des creusets.

Peser à nouveau les creusets afin d'obtenir la masse à 400°C $m_{400^{\circ}\text{C}}$.

- Etape à 550°C

Introduire à nouveau les creusets avec un couvercle dans le four.

Après 5mn de calcination, retirer ce couvercle et poursuivre la calcination jusqu'à 1h ou 2h.

Au bout de cette durée, sortir les creusets du four et les laisser refroidir 10mn dans un dessiccateur.

Régler le four à 950°C dès la sortie des creusets.

Peser à nouveau les creusets afin d'obtenir la masse à 550°C $m_{550^{\circ}\text{C}}$.

- Etape à 950°C

Introduire les creusets avec un couvercle dans le four.

Après 5mn de calcination, retirer ce couvercle et poursuivre la calcination jusqu'à 1h.

Au bout de cette durée, sortir les creusets du four et les laisser refroidir 10mn dans un dessiccateur.

Peser à nouveau les creusets afin d'obtenir la masse à 950°C $m_{950^{\circ}\text{C}}$.

Note : Vérifier que la variation de masse en 15 minutes est inférieure à 0.5 mg/g (cf. section 5.4.2 EN 196-2).

8. Résultats

Avec les mesures de masse obtenues pendant les opérations précédentes on détermine les proportions de composition suivantes, ayant comme référence la masse à 950°C :

- H₂O libre $m_{fw} = (m_{80} - m_{20})/m_{950}$
- H₂O liée $m_{bw} = (m_{550} - m_{80})/m_{950}$
- H₂O liée dans la Portlandite : $m_{bw,CH} = (m_{400} - m_{550})/m_{950}$
- Portlandite: $m_{CH} = m_{bw,CH} M_{CH}/M_H$
- H₂O liée dans les hydrates (autres que Portlandite) $m_{bw,hyd} = (m_{80} - m_{400})/m_{950}$
- CO₂ lié $m_{bc} = (m_{550} - m_{950})/m_{950}$

Notez que M_{CH} et M_H sont respectivement la masse molaire de la Portlandite et de l'eau.

Comme le test est destructif, la comparaison de 2 états du matériau (non-carbonaté, carbonaté) est faite sur des échantillons différents réputés identiques. Une attention particulière doit être donnée à l'échantillonnage de ces échantillons, avant la carbonatation de l'un d'entre eux.

La normalisation des proportions par la masse à 950°C permet de comparer différents états après avoir enlevé tout CO₂ et H₂O liées.

Par la suite, les évolutions des proportions de H₂O libre, H₂O liée et CO₂ liée avant et après carbonatation peuvent être calculées de la manière suivante :

- H₂O libre $\Delta m_{fw} = m_{fw}^f - m_{fw}^i$
- H₂O liée $\Delta m_{bw} = m_{bw}^f - m_{bw}^i$
- H₂O liée dans la Portlandite $\Delta m_{bw,CH} = m_{bw,CH}^f - m_{bw,CH}^i$
- Portlandite: $\Delta m_{CH} = m_{CH}^f - m_{CH}^i$
- H₂O liée dans les hydrates (autre que Portlandite) : $\Delta m_{bw,hyd} = m_{bw,hyd}^f - m_{bw,hyd}^i$
- CO₂ lié $\Delta m_{bc} = m_{bc}^f - m_{bc}^i$

Cette analyse du changement de composition massique avant et après carbonatation est importante car le produit peut contenir à la fois du H₂O et du CO₂ liées alors que de l'eau est obtenue lors de la carbonatation.

Pour finir, il peut être pratique pour le réglage du procédé d'exprimer les pertes de masse par rapport à la masse sèche de l'échantillon (m_{80}). Dans ce cas, les proportions de perte de masse sont simplement multipliées par le terme :

- m_{950}^i/m_{80}^i
- m_{950}^f/m_{80}^f

9. Précision et biais expérimentaux

Il convient de prêter attention à la nature du produit susceptible de libérer de la masse aux différentes températures. Les limites possibles peuvent inclure :

- Un adjuvant dans un mélange de béton pourrait libérer du CO₂ et/ou H₂O au-dessus de 80°C.
- Les carbonates de magnésium (MgCO₃) dégagent du CO₂ au-dessous de 550°C.

Quantification de l'incertitude :

- Pour le ciment, suivant la norme EN 196-2, les écarts types normalisés de répétabilité et de reproductibilité sont respectivement 0,04 % et 0,08 %.
- Une évaluation de l'incertitude complète n'est pas encore documentée. Cependant l'incertitude sur le béton de référence en LHIC est typiquement de l'ordre de 0,5% (0.005 g_CO₂/g_950). Elle descend à 0.1 % (0.001 g_CO₂/g_950) pour la pâte et le mortier avec une charge siliceuse, ce qui est encore nettement au-dessus de la précision de l'échelle (0.1 mg/g).
- Cette incertitude sur le CO₂ lié peut être facilement du même ordre de grandeur que l'évolution du CO₂ lié entre deux états. C'est une limite de la méthode si l'on ne s'intéresse qu'à l'évolution du CO₂ lié entre deux états.

10. Hygiène et Sécurité

L'utilisation d'équipements de Protection Collectifs et Individuels est obligatoire pour la manipulation d'échantillons dans un four



La manipulation des creusets dans le four se fera à l'aide d'une pince et avec le port d'une blouse en coton boutonnée ainsi que des gants anti-chaueur.

Le rayonnement à l'intérieur du four à la température de 950°C est important, le port de protection oculaire (teintée) ou d'écran facial lors de l'ouverture du four peut être conseillé.

Pour se protéger d'éventuel rejet de gaz toxiques, une hotte ou une extraction de gaz au-dessus du four est à envisager.

Mesure de H₂O et du CO₂ liés par essais de Perte au Feu avec four instrumenté (Loss Of Ignition LOI digital)

1. Domaine d'application

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

2. Normes / articles

Le test au four sans balance intégrée est une application de la norme EN-196-2 :2013 sections 4.4.1. et 5.4 concernant la Perte au feu. L'essai est étendu ici à l'utilisation d'un four avec balance intégrée.

3. Principe

Il s'agit de mesurer la perte de masse à différents niveaux de température pour déterminer la proportion de H₂O libre, H₂O liée et 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 continu (four + balance intégrée). Le présent document concerne la mesure avec un équipement instrumenté.

Dans ce cas, les différents paliers croissants de température sont prédéfinis grâce au paramétrage préalable des niveaux de température et des durées de maintien aux températures cibles. La vitesse de montée en température est également choisie entre les différents paliers.

Ces mesures sont à répéter pour des échantillons réputés identiques, dont l'un est à l'état initial et l'autre dans un état ayant 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 a priori inconnu, il conviendrait d'adapter les différents niveaux de température du test, après une investigation par ATG. Il s'agit ici au moins de préciser le palier permettant de délimiter la perte de masse suite à la perte de H₂O par rapport au CO₂.

4. Photos



Fig 1 – exemple de four

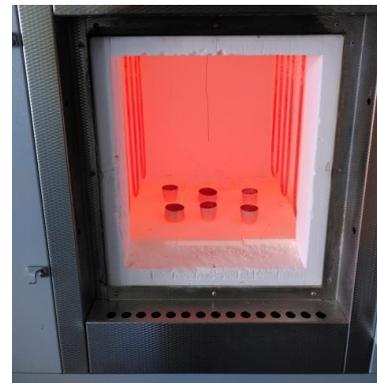


Fig. 2 – récipients dans le four

5. Appareillage et réactifs

- Etuve à basse température 60°C puis 80°C ou chambre climatique
- Concasseur
- Broyeur à anneaux
- Balance avec au moins $\sim 10^{-4}$ de précision relative sur la masse de l'échantillon (et non sur la masse de l'échantillon + récipient), typiquement :
 - ~ 2 kg avec une précision de 10 mg
 - ~ 200 g avec une précision de 1 mg
 - 100 g avec une précision de 0.1 mg
- Récipients dont on a vérifié la non-perte de masse sur la plage de température jusqu'à 950°C.
- Four permettant des températures jusqu'à 950°C +/- 25°C.

Note : Les masses du récipient doivent être choisies de manière à ne pas compromettre la précision de la mesure de la masse de l'échantillon.

6. Échantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation. Selon les prises d'essais adaptées aux équipements, l'essai de mesure de perte au feu est effectué sur un matériau concassé ou sur un matériau broyé.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CO₂, la teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

Paramètre variable : selon l'équipement utilisé et le mode opératoire suivi, l'étape de préparation suivante est facultative. En effet, si l'équipement permet le traitement d'une prise d'essai de 500 g, il convient de constituer comme décrit ci-dessus plusieurs lots (par exemple 6) de matériau concassé pour la réalisation des mesures. Il n'est alors pas nécessaire de broyer le matériau. Le cas échéant, il est indispensable de suivre les étapes suivantes afin de constituer une poudre permettant des prises d'essai plus réduites.

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

À l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon que tout le matériau passe au tamis à 200 µm tout en garantissant un temps de broyage court.

À l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200 µm de façon à représenter le GBR dans son intégralité

Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Ces paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure de perte au feu n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

7. Mode Opérateur de la mesure

Mesurer et noter la masse des récipients / creusets préalablement calcinés à 950°C.

Mettre une quantité de matériau préparé dans les creusets et peser l'ensemble à température ambiante suivant l'une des deux préparations :

- Matériau concassé : utiliser les masses de prélèvements indiquées en phase d'échantillonnage. Réaliser si possible les mesures sur plusieurs échantillons simultanément (6 par exemple).
- Matériau broyé : prélever 2 à 5 g parmi les 20 à 30 g broyés (comme NF EN 196-2).

Doubler au minimum les mesures pour vérifier que les écarts entre mesures ne sont pas significatifs. Dans le cas contraire, des répétitions supplémentaires sont à prévoir.

Paramètre variable : selon les équipements utilisés, les dimensions des creusets peuvent varier. Il est important de noter que ces derniers doivent être remplis sur une couche assez fine afin de favoriser la mesure. Il est préférable de les choisir suffisamment profonds et d'adapter la prise d'essai.

Pour chaque palier de température :

- Régler le four, les paliers de température, leur durée et la vitesse de monter en température.
- Introduire les creusets dans le four

Note : Les paliers de température sont à minima 400°C, 550°C et 950°C. Des paliers intermédiaires peuvent être ajoutés à titre d'investigation complémentaire par exemple 120°C, 300°C, 350°C, 475°C ou 520°C. La durée d'exposition à un niveau de température est à adapter par expérience, pour chaque palier.

8. Résultats

Avec les mesures de masse obtenues pendant les opérations précédentes on détermine les proportions de composition suivantes, ayant comme référence la masse à 950°C :

- H₂O libre $m_{fw} = (m_{80} - m_{20})/m_{950}$
- H₂O liée $m_{bw} = (m_{550} - m_{80})/m_{950}$
- H₂O liée dans la Portlandite : $m_{bw,CH} = (m_{400} - m_{550})/m_{950}$
- Portlandite: $m_{CH} = m_{bw,CH} M_{CH}/M_H$
- H₂O liée dans les hydrates (autres que Portlandite) $m_{bw,hyd} = (m_{80} - m_{400})/m_{950}$
- CO₂ lié $m_{bc} = (m_{550} - m_{950})/m_{950}$

Notez que M_{CH} et M_H sont respectivement la masse molaire de la Portlandite et de l'eau.

Comme le test est destructif, la comparaison de 2 états du matériau (non-carbonaté, carbonaté) est faite sur des échantillons différents réputés identiques. Une attention particulière doit être donnée à l'échantillonnage de ces échantillons, avant la carbonatation de l'un d'entre eux.

La normalisation des proportions par la masse à 950°C permet de comparer différents états après avoir enlevé tout CO₂ et H₂O liées.

Par la suite, les évolutions des proportions de H₂O libre, H₂O liée et CO₂ liée avant et après carbonatation peuvent être calculées de la manière suivante :

- H₂O libre $\Delta m_{fw} = m_{fw}^f - m_{fw}^i$
- H₂O liée $\Delta m_{bw} = m_{bw}^f - m_{bw}^i$
- H₂O liée dans la Portlandite $\Delta m_{bw,CH} = m_{bw,CH}^f - m_{bw,CH}^i$
- Portlandite: $\Delta m_{CH} = m_{CH}^f - m_{CH}^i$
- H₂O liée dans les hydrates (autre que Portlandite) : $\Delta m_{bw,hyd} = m_{bw,hyd}^f - m_{bw,hyd}^i$
- CO₂ lié $\Delta m_{bc} = m_{bc}^f - m_{bc}^i$

Cette analyse du changement de composition massique avant et après carbonatation est importante car le produit peut contenir à la fois du H₂O et du CO₂ liées alors que de l'eau est obtenue lors de la carbonatation.

Pour finir, il peut être pratique pour le réglage du procédé d'exprimer les pertes de masse par rapport à la masse sèche de l'échantillon (m_{80}). Dans ce cas, les proportions de perte de masse sont simplement multipliées par le terme :

- m_{950}^i/m_{80}^i
- m_{950}^f/m_{80}^f

9. Précision et biais expérimentaux

Il convient de prêter attention à la nature du produit susceptible de libérer de la masse aux différentes températures. Les limites possibles peuvent inclure :

- Un adjuvant dans un mélange de béton pourrait libérer du CO₂ et/ou H₂O au-dessus de 80°C.
- Les carbonates de magnésium (MgCO₃) dégagent du CO₂ au-dessous de 550°C.

Quantification de l'incertitude :

- Pour le ciment, suivant la norme EN 196-2, les écarts types normalisés de répétabilité et de reproductibilité sont respectivement 0,04 % et 0,08 %.
- Une évaluation de l'incertitude complète n'est pas encore documentée. Cependant l'incertitude sur le béton de référence en LHIC est typiquement de l'ordre de 0,5% (0.005 g_CO₂/g_950). Elle descend à 0.1 % (0.001 g_CO₂/g_950) pour la pâte et le mortier avec une charge siliceuse, ce qui est encore nettement au-dessus de la précision de l'échelle (0.1 mg/g).
- Cette incertitude sur le CO₂ lié peut être facilement du même ordre de grandeur que l'évolution du CO₂ lié entre deux états. C'est une limite de la méthode si l'on ne s'intéresse qu'à l'évolution du CO₂ lié entre deux états.

10. Hygiène et Sécurité

L'utilisation d'équipements de Protection Collectifs et Individuels est obligatoire pour la manipulation d'échantillons dans un four



La manipulation des creusets dans le four se fera à l'aide d'une pince et avec le port d'une blouse en coton boutonnée ainsi que des gants anti-chaueur.

Le rayonnement à l'intérieur du four à la température de 950°C est important, le port de protection oculaire (teintée) ou d'écran facial lors de l'ouverture du four peut être conseillé.

Pour se protéger d'éventuel rejet de gaz toxiques, une hotte ou une extraction de gaz au-dessus du four est à envisager.

Mesure de Ca(OH)_2 et CO_2 par ATG

1. Domaine d'application

Évaluation du % Ca(OH)_2 et % CO_2 des GBR pour les essais croisés du GT1.1 / PN Fastcarb

2. Normes / articles

Thèse de Marie Sereng, Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO_2 : étude de la faisabilité pré-industrielle

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03328541>

3. Principe

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 CaCO_3 . 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

4. Photos



Figure 1 : Echantillon sur micro balance
ATG masse 50-80 mg

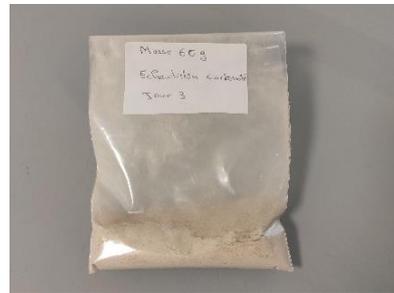


Figure 2 : Echantillon broyé et tamisé
masse 30g au minimum

5. Appareillage et réactifs

- Concasseur pour le pré concassage de l'échantillon.
- Broyeur pour la préparation de l'échantillon.
Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier
- Tamis 100 μm et 200 μm
- Étuve à 60°C puis 80°C
- Balance de précision à 0,001g.
- Appareil ATG

6. Échantillonnage

L'essai nécessite la préparation du matériau avant sa réalisation.

- Pré concassage d'un lot de GBR

Dans le cas de GBR de fractions supérieures à 4mm, un pré concassage avant homogénéisation et quartage est nécessaire.

Faire un prélèvement de 500g à 1000g de matériau issu du lot de GBR sec (séché pendant une durée suffisante à 60°C) en essayant dans la mesure du possible de le faire à l'issue d'un premier quartage/division du lot de GBR initial.

Concasser ce matériau de façon que tout passe à minima à 4mm et si possible à 1mm.

Veiller à ce que cette opération reste limitée dans le temps de façon à éviter une réhydratation et/ou une carbonatation parasite du matériau au cours de la préparation.

Sécher le matériau à l'issue du pré concassage à 80°C.

Avant broyage l'échantillon doit être absolument sec, c'est à dire avoir été séché à l'étuve (80°C maximum). L'échantillon est considéré sec si deux mesures successives à intervalle de 24h conduisent à un écart inférieur à 1/1000. La masse sèche servant de référence au calcul de la teneur en CO₂, la teneur en eau de l'échantillon de départ contribue à augmenter l'erreur expérimentale.

- Prélèvement d'un échantillon de GBR concassé pour broyage

À l'issue du concassage et du séchage à l'étuve, prélever 20 g à 30g de matériau sec par quartages successifs.

Broyer l'échantillon de façon à ce que tout le matériau passe au tamis à 200 µm tout en garantissant un temps de broyage court.

À l'issue du broyage, le matériau doit intégralement passer au tamis de 200 µm de façon à représenter le GBR dans son intégralité

[Paramètre variable d'un laboratoire à l'autre : le broyeur peut être un broyeur à anneau, à boulets voire un broyeur de type mortier. Les temps et vitesse sont fixés pour le broyeur à disposition. Les paramètres permettent d'avoir un temps de broyage court et d'atteindre la finesse souhaitée.](#)

Stocker immédiatement le matériau dans un flacon à l'abri de l'humidité. S'assurer tout au long du processus de ne pas apporter d'humidité à l'échantillon et travailler dans un endroit sec (Pinceau utilisé pour recueillir la poudre, tamisage, ...), l'échantillon devant rester sec pour la mesure.

L'opération de préparation ne doit pas dépasser 15 minutes (de façon à limiter la ré humidification et la carbonatation à l'air de la poudre). Si la mesure par ATG n'est pas faite immédiatement, mettre dans le flacon de conservation un sachet de silica gel.

7. Mode Opérateur de la mesure

Paramétrer les conditions d'analyse suivantes sur l' ATG :

- Vitesse de chauffe 10°C par minute
- Intervalle de température de 25°C jusqu'à 1000°C.

Tarer la masse du creuset avec son couvercle.

Bien homogénéiser l'échantillon et prélever une quantité d'environ 50-80 mg de façon à remplir approximativement 70% du volume du creuset.

Positionner le couvercle sur le creuset et procéder à l'analyse.

8. Résultats

La figure 3 présente les courbes obtenues lors d'un essai ATG. La courbe rouge présente la courbe obtenue par l'analyse thermogravimétrique, et la courbe verte est sa dérivée (DTG), qui permet d'observer plus facilement les pertes de masses et donc de déduire quantitativement sur la courbe ATG la décomposition des phases. La courbe bleue correspond au signal ATD, qui définit si la réaction est exothermique ou endothermique, ainsi que les températures de changement de phases (sur l'autre analyseur thermique présent au laboratoire, l'analyseur thermique présenté ci-dessous comporte un signal DSC à défaut). Pour finir, les aires bleu clair et noires correspondent aux données du spectromètre de masse concernant la composition des gaz dégagés par décomposition des phases, H₂O (déshydratation des C-S-H, de l'ettringite, de la portlandite et de l'eau libre) et CO₂ (décomposition de la calcite).

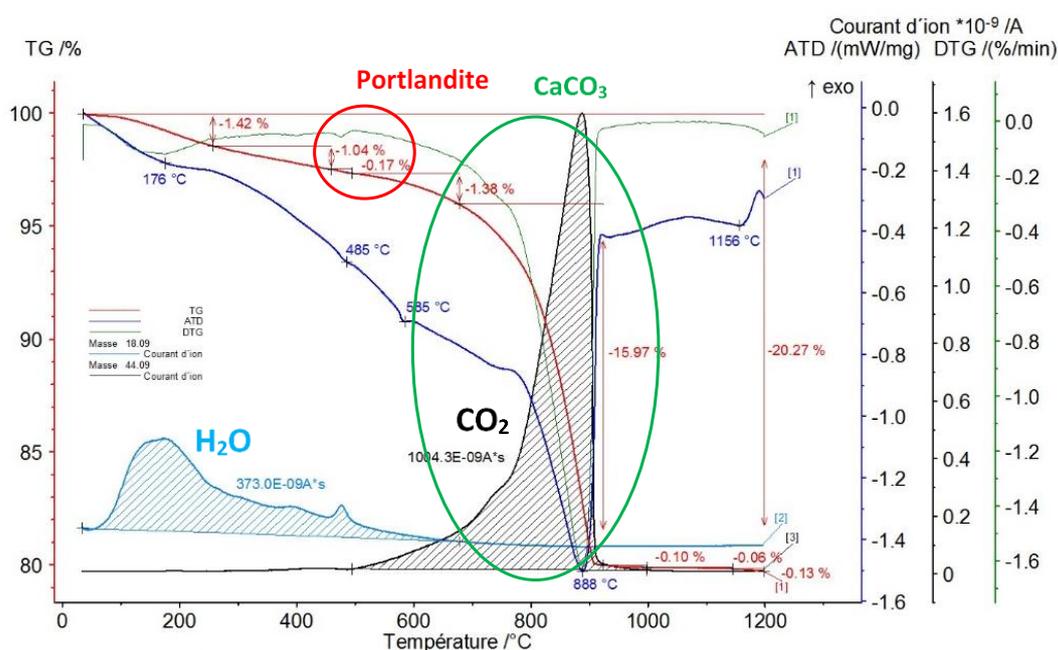


Figure 3 : Exemple de courbe ATG-ATD-MS

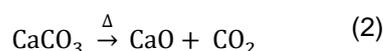
En effet, la décomposition de la portlandite s'effectue par la libération d'oxydes de calcium CaO et d'eau. Ainsi la teneur en portlandite %Ca(OH)₂ (%) de l'échantillon s'exprime par l'équation 1.

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \Delta \text{Ca(OH)}_{2\text{-ATG}} \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

Où $\Delta \text{Ca(OH)}_{2\text{-ATG}}$ correspond à la variation de masse due à la déshydroxylation de la portlandite (*identifiée par la courbe DTG*),

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$ et $M_{\text{H}_2\text{O}}$ les masses molaires respectives de la portlandite et de l'eau.

Pour la décomposition des carbonates de calcium, l'équation 2 décrit la réaction :



Le taux de carbonates de calcium % CaCO₃ (%) se calcule donc par l'équation 3 :

$$\% \text{CaCO}_3 = \Delta\text{CaCO}_{3\text{-ATG}} \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

Où $\Delta\text{CaCO}_{3\text{-ATG}}$ correspond à la variation de masse due à la décomposition des carbonates de calcium (*identifiée par la courbe DTG*),

M_{CaCO_3} et M_{CO_2} les masses molaires respectives des carbonates de calcium et du CO_2 .

Le % CO_2 avant et après carbonatation peuvent être calculées de la manière suivante :

$$\% \text{CO}_2 = (\% \text{CaCO}_3 \text{ (carbonaté)} - \% \text{CaCO}_3 \text{ (non carbonaté)}) \times \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}}$$

9. Précision et biais expérimentaux

10. Hygiène et Sécurité

Le port des équipements de protection individuelle est conseillé



8 GLOSSAIRE

ACV	Analyse du cycle de vie
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ATG	Analyse thermogravimétrique
BPE	Béton prêt à l'emploi
BRGM	Bureau de recherches géologiques et minières
BTP	Bâtiment et travaux publics
CCE	Contribution climat énergie
CCS	<i>Carbon capture and storage</i> (captage et stockage du carbone)
CEN	Comité européen de normalisation
CERC	Cellules Économiques Régionales de la Construction
Citepa	Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution
CROUS	Centres régionaux des œuvres universitaires et scolaires
DEP	Déclaration environnementale de produit
DTG	Differential thermogravimetric analysis
EPD	Environmental Product Declaration
ETS	<i>Emissions trading system</i> (Système d'échange de quotas d'émissions)
FDES	Fiche de déclaration environnementale et sanitaire
GBR	Granulat de béton recyclé
GBRC	Granulat de béton recyclé carbonaté
GES	Gaz à effet de serre
ICPE	Installation classée pour la protection de l'environnement
IRC	Institut de recherche en construction (Conseil national de recherche Canada)
IREX	Institut pour la recherche et l'expérimentation en génie civil
ISDND	Installation de stockage des déchets non dangereux
MODOP	Mode opératoire
MRV	<i>Monitoring, Reporting, Verification</i> (Système de mesure, de notification et de vérification)
MTE	Ministère de la transition écologique
PN	Projet national
ppm	Partie par million
RCP	Règlement produit de la construction
RCP-c	Règles complémentaires régissant les catégories de produits
REP	Responsabilité élargie des producteurs
SDES	Service des données et études statistiques, Min. en charge du logement
Secten	Secteurs économiques et énergie
STEP	Station de traitement des eaux polluées
TIC	Taxes Intérieures de Consommation
TICC	Taxe intérieure sur la consommation de charbon

TICGN	Taxe intérieure sur la consommation de gaz naturel
TICPE	Taxe intérieure de consommation sur les produits énergétiques
UNICEM	Union nationale des industries de carrières et des matériaux de construction
WWF	<i>World Wide Fund for Nature</i> (Fonds mondial pour la nature)



Le projet FastCarb (Carbonatation accélérée de granulats de béton recyclé) est le résultat de la conjonction de deux constatations.

D'une part, la production de ciment est une source importante de CO₂ dans le monde (5 à 7% des émissions totales). Environ deux tiers de ces émissions sont dus à la décarbonatation du calcaire au cours du processus de fabrication du ciment Portland. Ce processus est naturellement inversé : c'est la carbonatation du béton. Mais ce processus est très lent.

D'autre part, une grande quantité de béton recyclé provenant de la déconstruction des bâtiments et des structures est disponible tandis que les ressources naturelles doivent être préservées. Ces granulats de béton recyclé (GBR) incorporent des hydrates qui peuvent être carbonatés rapidement. Le but du projet FastCarb était donc de stocker du CO₂ dans ces GBR de manière accélérée et, ainsi, de diminuer l'impact CO₂ du béton dans les structures.

RECOMMANDATIONS DU PROJET NATIONAL FASTCARB

Le PN FastCarb s'est inscrit dans le contexte de la Loi sur la Transition Énergétique pour la Croissance Verte qui visait deux points importants pour le secteur de la construction : la promotion de l'économie circulaire en intégrant le recyclage des matériaux de construction avec un objectif pour le secteur du BTP de valoriser 70% de ses déchets à l'horizon 2030 et la réduction des émissions de gaz à effet de serre en favorisant les constructions à faible empreinte carbone sur l'ensemble de leur cycle de vie.

Depuis cette loi a été complétée par le Règlementation Environnementale 2020 dont les décrets imposent des seuils contraignants sur l'ensemble des émissions de CO₂ d'un bâtiment sur son cycle de vie. Cette réglementation pousse les acteurs de la construction à réduire l'empreinte carbone des bétons en utilisant les propriétés des granulats de béton recyclé (GBR) à devenir des puits de carbone. Enfin le décret relatif à la responsabilité élargie des producteurs de produits et de matériaux de construction vise à organiser et à financer les filières de collecte et de recyclage des matériaux de construction et devrait avoir pour conséquence de renforcer les

tris des éléments bétons parmi les déchets avec pour effet indirect celui de favoriser la réutilisation des GBR dans des applications nobles.

Ces évolutions législatives et réglementaires montrent bien la pertinence du PN FastCarb et l'importance de la connaissance et de l'optimisation des mécanismes de carbonatation des GBR tant pour ce qui est de la captation de gaz à effet de serre que pour le développement de l'utilisation des GBR dans de nouveaux bétons et le développement de l'économie circulaire dans le secteur de la construction.

Les travaux du projet ont comporté 3 phases principales : une phase de recherche en laboratoire, une phase d'application sur des démonstrateurs industriels et enfin une phase d'application avec des bétons incorporant des GBR carbonatés pour la réalisation d'éléments en béton. Quelques travaux complémentaires ont également été réalisés : modélisation de la carbonatation d'un granulats de béton, essais de bio carbonatation et modélisation de la captation du CO₂ par un bâtiment. Le présent document présente les résultats du projet et les recommandations qui en découlent.