

Projet de recherche et développement



Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé

RAPPORT DE RECHERCHE / LIVRABLE

Développement d'un protocole de carbonatation accélérée des granulats recyclés

Auteur(s) / Organisme(s) :

Marie Sereng, Assia Djerbi – MAST-FM2D, Univ Gustave Eiffel,
IFSTTAR

Bogdan CAZACLIU, Glaydson Symoes Dos Reis – MAST-GPEM,
Univ Gustave Eiffel, IFSTTAR

Jena Jeong, Johan Colin, ESTP Paris

Thème de rattachement :

GT1.1 : Approche expérimentale

FCARB/R/003

LC/18/FCARB/17-18

Janvier 2020

Site internet : www.fastcarb.fr

Plateforme collaborative : www.omnispace.fr/fastcarb

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
1 Résumé	4
2 Introduction	5
3 Carbonatation accélérée des GR en essai statique	7
3.1 Matériaux et programme expérimental.....	7
3.1.1 Matériaux	7
3.1.2 Programme expérimental	9
3.2 Etude paramétrique de la carbonatation accélérée des GR	11
3.2.1 Effet de la carbonatation naturelle initiale des GR sur le stockage du CO ₂	11
3.2.2 Effet du type de GR sur le stockage du CO ₂	13
3.2.3 Effet de la fraction des GR sur le stockage de CO ₂	14
3.2.4 Effet de la concentration de CO ₂ sur le stockage de CO ₂	15
3.3 Effet de la carbonatation accélérée des GR sur le coefficient d'absorption d'eau... 16	
3.3.1 Apport de la carbonatation accélérée par rapport à la carbonatation naturelle	16
3.3.2 Effet de la concentration de CO ₂ sur le coefficient d'absorption d'eau	17
3.4 Conclusions et perspectives	18
3.4.1 Conclusions	18
3.4.2 Perspectives	19
3.5 Bibliographie.....	20
4 Carbonatation accélérée des GR en tambour tournant	23
4.1 Objectif	23
4.2 Contexte	23
4.3 Méthode expérimentale.....	24
4.3.1 Matériaux	24
4.3.2 Système expérimental	25
4.3.3 Pression totale et pression partielle de CO ₂	26
4.3.4 Evaluation du niveau de carbonatation	27
4.3.5 Caractérisation physico-chimique des granulats.....	27
4.3.6 Plan expérimental.....	29
4.4 Résultats sur l'évolution avec les paramètres du procédé	32
4.4.1 Attrition.....	32
4.4.2 Effect de l'humidité initiale	34
4.4.3 Vitesse de rotation	36
4.4.4 Durée du procédé	38
4.4.5 Taux de remplissage du tambour - Sable recyclé	40
4.4.6 Pression totale dans le tambour - Sable recyclé	41
4.4.7 Taille des gravillons recyclés.....	41

4.4.8	Renforcement du mouvement par des pales dans le tambour	42
4.4.9	Effet de la pression partielle de CO ₂	43
4.5	Résultats sur la caractérisation des granulats	45
4.5.1	Forme des particule et texture de surface	45
4.5.2	Teneur en pâte	46
4.5.3	Teste au phénolphtaléine	47
4.5.4	Densité et capacité d'absorption d'eau	48
4.5.5	Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	49
4.5.6	Spectrométrie infrarouge par transformation de Fourier (FTIR).....	50
4.6	Conclusion	51
4.6.1	Gravillons recyclés.....	51
4.7	Bibliographie.....	52
5	Carbonatation accélérée des GR en présence du gaz multi-constituant, CO₂, SO₂ et NO_x	56
5.1	Introduction : rappel de la problématique et analyse chimique	56
5.1.1	Rappel de la problématique.....	56
5.1.2	Analyse chimique.....	56
5.2	Présentation des matériaux : granulats de bétons recyclés (GBR) + bétons de référence	58
5.2.1	Granulats de Bétons Recyclés (GBR)	58
5.2.2	Bétons de référence (F1, F2, F3)	58
5.3	Expérimentation : carbonatation avec CO ₂ pur et gaz multi-composant (CO ₂ +SO ₂ +NO ₂)	59
5.4	Résultat de carbonatation : front de carbonatation et quantité de CO ₂ absorbée .	60
5.4.1	Carbonatation avec CO ₂ pur.....	60
5.4.2	Carbonatation avec gaz multi-composant	62
5.5	Résultats d'analyse chimique et microstructurale	65
5.5.1	Cartographie des éléments chimiques via MEB (GBR multi-composant à 8 jours).....	65
5.5.2	Identification des phases minérales (Calcite, Vatérite) via DRX	66
5.5.3	Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG – MS).....	66
5.5.4	Synthèse des résultats	68
5.6	Conclusions et Perspectives	69

1 Résumé

Résumé

Ce rapport présente les principaux avancés du programme de recherche réalisés dans le cadre de groupe de travail GT1.1 « Approche expérimentale » du projet FastCarb « Stockage de CO₂ par carbonatation des granulats recyclés (GR) ». Ce projet vise à accélérer le processus de carbonatation des GR afin d'augmenter le taux de stockage de CO₂ dans ces derniers, ce qui aura pour conséquence d'améliorer les propriétés des GR et de diminuer l'impact environnemental du béton.

Deux volets du GT1.1 ont été traités. Le volet 1 concerne le développement du protocole de carbonatation accélérée des granulats recyclés (GR) au laboratoire. Trois procédés ont été développés dans différents laboratoires:

- ▶ Carbonatation accélérée des GR en essai statique piloté par M. Sereng
- ▶ Carbonatation accélérée des GR en tambour tournant piloté par B. Cazacliu
- ▶ Carbonatation accélérée des GR en présence du gaz multi-constituant, CO₂, SO₂ et NO_x piloté par J. Jeong

Le volet 3 porte sur l'étude de l'évolution des propriétés physico-chimiques des GR, telles que l'évolution du coefficient d'absorption d'eau, la forme et texture de surface des GR, et la teneur des phases carbonatables.

Les résultats obtenus dans ces trois laboratoires confirment la faisabilité du traitement des GR par carbonatation accélérée. Ces recherches ont permis de lever les verrous scientifiques suivants :

- Optimisation des paramètres (propriétés du matériau et paramètres d'expositions) pour une carbonatation totale des GR issus de déconstruction.
- Estimation de taux de stockage maximale de CO₂ dans les GR.
- Effet de la carbonatation accélérée sur les propriétés des GR.

Abstract

This report presents the main advances of the research program carried out within the working group GT1.1 "Experimental approach" of the FastCarb project "CO₂ storage by carbonation of recycled aggregates (RA)". This project aims to accelerate the carbonation process of RA in order to increase the rate of CO₂ storage in RA, which will have the consequence of improving the properties of RA and reducing the environmental impact of concrete.

Two parts of GT1.1 were studied. Part 1 concerns the development of the accelerated carbonation protocol for RA in the laboratory. Three processes have been developed in different laboratories:

- ▶ Accelerated carbonation of RA in static test piloted by M. Sereng.
- ▶ Accelerated carbonation of RA by using a rotating system piloted by B. Cazacliu.
- ▶ Accelerated carbonation of RA with the multi-component gas mixture, CO₂, SO₂ and NO_x piloted by J. Jeong

Part 3 concerns the study of the evolution of the physico-chemical properties of RA, such as the evolution of the water absorption coefficient, the shape and surface texture of RA, and the content of the carbonatable phases.

The results obtained in these three laboratories confirm the feasibility of treating RA by accelerated carbonation. These research allowed to deal the following scientific locks:

- Optimization of parameters (material properties and exposure parameters) in order to obtain the total carbonation of RA from deconstruction.
- Estimated rate of maximum storage of CO₂ in RA.
- Effect of accelerated carbonation on the properties of RA.

2 Introduction

La préoccupation des enjeux environnementaux prend de l'ampleur depuis les dernières décennies. De nombreuses lois et directives encouragent la société de contribuer à l'amélioration de notions, comme le recyclage, la valorisation des déchets ou la protection de l'environnement. Tous ces concepts environnementaux entrent dans le cadre du développement durable, mais également sont respectueux de la Charte de l'Environnement de 2014.

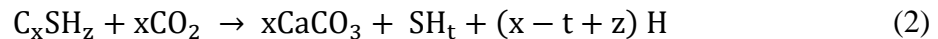
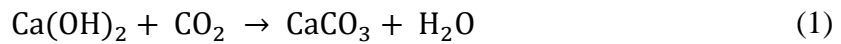
L'augmentation de la croissance urbaine entraîne la diminution des ressources naturelles, mais également l'accroissement des déchets par la déconstruction d'anciens bâtiments. Le recyclage connaît donc un essor important, permettant de promouvoir une économie circulaire en accord avec la notion de développement durable et avec la Loi sur la Transition Energétique pour une croissance verte promulguée en 2015. La loi encourage le recyclage à hauteur de 70 % des déchets du BTP d'ici à 2020 [1]. De plus, un engagement pour la croissance verte signée en Avril 2016 promulgue la valorisation et le recyclage des déchets inertes du BTP (signé par l'Union Nationale des Industries de Carrières et Matériaux de Construction, l'Union Nationale des Producteurs de Granulats (UNPG) et le Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi (SNBPE)), notamment sur « l'augmentation à hauteur de 50 % la quantité de granulats et matériaux recyclés à l'horizon 2020 par rapport à 2014 » [2].

Parmi les déchets du BTP, se retrouvent les déchets inertes dont fait partie le béton. La valorisation du béton se fait par recyclage en granulats recyclés (GR). Ce recyclage permet de diminuer la demande en granulats naturels, par le remplacement des GR dans les matériaux cimentaires. Actuellement le taux de substitution des GR dans le béton n'excède pas les 30 %, et la fraction fine (fraction sable) des GR n'est toujours pas substituée à ce jour. Ces valeurs ont été déterminées par l'étude des propriétés des GR, qui sont plus faibles que les granulats naturels à cause de l'ancienne pâte de ciment attachée, on retrouve notamment une forte porosité qui entraîne une augmentation du coefficient d'absorption d'eau et une diminution de la densité [3]–[8]. Leur réemploi au sein de nouveaux bétons est donc limité car ils affectent les propriétés des bétons qui les réutilisent à l'état frais et durci [5]–[20]. L'amélioration des propriétés des GR doit être réalisée afin de favoriser leur substitution au profit des granulats naturels. Parmi les techniques d'amélioration des propriétés des GR, des traitements mécaniques, thermiques et chimiques ont été investigués, dans deux buts différents : la séparation de la pâte de ciment des GR mais également de renforcement de la pâte des GR [21], [22].

L'industrie cimentière, de par la production du ciment, contribue à l'émission de 5 à 7 % des émissions de CO₂ à l'échelle mondiale [23]. La Loi sur la Transition Energétique pour une croissance verte fixe une réduction des gaz à effet de serre dont fait partie le CO₂ à hauteur de 40 % d'ici à 2030 [1]. Ces gaz à effet de serre sont connus pour être des acteurs du dérèglement climatique. De plus, le système EU ETS (European Union Emission Trading Scheme) mis en place en 2005 à la suite du protocole de Kyoto, limite les quantités d'émissions de CO₂ aux entreprises, qui peuvent dans ce cas en retour acheter ou vendre des quotas d'émissions dans le but de rester en dessous du seuil d'émissions pour ne pas être pénaliser. A terme, le nombre de quotas va diminuer voire disparaître pour réduire au maximum les émissions des gaz à effet de serre [24].

Le projet national FastCarb, qui définit le stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé, a pour objectif principal de mixer économie circulaire avec réduction de l'impact carbone du ciment. Pour cela, le projet définit une phase exploratoire de stockage de CO₂ dans les GR au laboratoire, dans le but de transposer les techniques et les paramètres en milieu industriel.

Pour cela, la carbonatation des GR, qui est la réaction des hydrates du ciment (portlandite et C-S-H) avec le CO₂ (équations 1 et 2), est un paramètre qui influe sur la pérennité d'un matériau et sur la durabilité d'un ouvrage. Elle est définie comme un phénomène de vieillissement naturel des matériaux à base de liant minéral entraînant la consommation des bases alcalines dissoutes et ainsi diminuant le pH initial du béton estimé entre 12 et 13 à un pH aux alentours de 9.



La carbonatation des GR est démontrée dans la littérature comme un traitement efficace pour le stockage du CO₂ mais également pour l'amélioration des propriétés des GR, mais elle est influencée par de nombreux paramètres, comme la nature du matériau à carbonater et des propriétés chimiques telles que la teneur en eau ou la concentration de CO₂ [25]–[31].

Ce rapport présente les principaux résultats du programme de recherche réalisé dans le cadre du volet 1 et 3 du groupe de travail GT1.1 « Approche expérimentale » (figure 1). Le volet 1 concerne le développement du protocole de carbonatation accélérée des granulats recyclés (GR) au laboratoire. Trois procédés ont été développés dans différents laboratoires en optimisant les paramètres (propriétés du matériau et paramètres d'expositions) pour une carbonatation totale des granulats recyclés.

- ▶ Carbonatation accélérée des GR en statique
- ▶ Carbonatation accélérée des GR en tambour tournant
- ▶ Carbonatation accélérée des GR en présence du gaz multi-constituant, CO₂, SO₂ et NO_x.

Le volet 3 porte sur l'étude de l'évolution des propriétés physico-chimiques des GR, telles que l'évolution du coefficient d'absorption d'eau, l'étude du comblement des pores par la porosité à l'eau ou la porosimétrie à mercure, la teneur en phases carbonatables, la teneur en mortier attaché, la surface spécifique, la densité ou le coefficient de friabilité des sables. Ce volet permet l'utilisation des techniques physico-chimiques tels que l'ATG ou la DRX pour étudier l'évolution des propriétés des GR.



Figure 1 : Présentation des volets du GT1.1

3 Carbonatation accélérée des GR en essai statique

3.1 Matériaux et programme expérimental

3.1.1 Matériaux

Les matériaux utilisés lors des essais se distinguent en deux origines différentes :

- Des GR issus des bétons de démolition (plateformes de recyclage) : RB et Longrines

Les GR RB ont été utilisés dans le projet national RecyBéton et dans le projet ANR ECOREB [5], [21] . Deux fractions sont utilisées dans cette étude, une fraction 1-4 mm et une fraction 10-20 mm. Les GR utilisés ont des caractéristiques de carbonatation telles que :

- Les GR (RB 1-4) de fraction 1-4 mm sont carbonatés naturellement après un stockage de 6 ans, il n'y a donc aucune présence de portlandite dans les GR (tableau 1).
- Les GR (RB 10-20) de fraction 10-20 mm sont carbonatés naturellement uniquement à la surface
- Les GR de fraction 10-20 mm ont également été concassés en fraction 1-4 mm (RB 1-4 concassé), pour étudier l'effet de l'état de carbonatation naturelle initiale sur le stockage de CO₂.

Les GR Longrines sont des GR provenant d'une plateforme de recyclage (Clamens, Villeparisis – 77), ce sont des pieux de fondation, âgés de 2 ans, ils ont donc subi peu de carbonatation naturelle. Seule la fraction 1-4 mm est étudiée (Longrines 1-4).

Le tableau 1 présente l'absorption d'eau des GR, l'évaluation de ce coefficient est détaillée dans le paragraphe 3.1.2.2. Le tableau 1 présente également le taux de portlandite des GR étudiés, déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG).

Tableau 1 : Propriétés des GR utilisés

	RB 1-4	RB 10-20	RB 1-4 concassé	Longrines 1-4
Absorption d'eau	4,2 %	5,1 %	5,4 %	5,1 % ± 0,5 %
Taux portlandite	0 %m	0,2 %m ± 0,04 %m	-	0,2 %m ± 0,04 %m

- Des GR issus des bétons fabriqués en laboratoire : BO (béton ordinaire) et M75 (BHP). Les GR BO et M75 ont été utilisés dans le projet BHP2000 [33]. La composition des bétons dont ils sont issus est connue, ainsi que la composition des ciments utilisés pour leur fabrication (tableau 2 et tableau 3).

Tableau 2 : Compositions des bétons utilisés

Constituants (kg/m ³)	BO	M75
Graviers calcaires, 12,5-20 mm	777	550
Gravillons calcaires, 4-12,5 mm	415	475
Sable (Boulonnais), 0-5 mm	372	407
Sable de Seine, 0-4 mm	372	401
Ciment	353	461
Fumée de silice	-	0
Superplastifiant	-	12,4
Retardateur	-	3,3
Eau d'ajout	172	146
Rapport E/C	0,49	0,32

Tableau 3 : Compositions chimiques des ciments utilisés

Compositions (%)	Ciment pour BO	Ciment pour M75
CaO	66,39	65,38
SiO ₂	21,17	20,54
Fe ₂ O ₃	1,96	4,13
Al ₂ O ₃	2,69	3,59
TiO ₂	-	0,19
MgO	0,65	0,86
NaO ₂	0,3	0,18
K ₂ O	0,22	0,29
MnO	-	0,007
SO ₃	2,43	2,67
CO ₂	1,56	0,88
RI	0,96	0,84
P.A.F.	2,26	1,24
Teneur en alcalin équivalent	0,44	-
Chaux libre	0,84	-

Pour ces deux GR, deux fractions ont été étudiées : une fraction 1-4 mm (BO 1-4 et M75 1-4) et une fraction 12-20 mm (BO 12-20 et M75 12-20).

L'absorption d'eau et le taux de portlandite des GR BO et M75 sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Propriétés des GR utilisés

	BO 1-4	BO 12-20	M75 1-4	M75 12-20
Absorption d'eau	4,9 % ± 0,2 %	4,0 % ± 0,2 %	4,2 % ± 0,5 %	3,4 % ± 0,1 %
Taux portlandite	0,8 %m		0,5 %m	

Le choix de la fraction 1-4 mm se justifie par l'immersion totale lors de l'imposition de la teneur en eau, en effet lors de l'immersion totale sur une fraction 0-4 mm, il y a possibilité de perte de fines. La fraction 1-4 mm a donc été choisie pour limiter la perte des fines.

3.1.2 Programme expérimental

Une nouvelle méthode de carbonatation accélérée a été mise en place au laboratoire. Cet essai consiste à carbonater des GR et à étudier l'influence des paramètres tels que la fraction des GR, le type de GR, la teneur en eau ou la concentration en CO₂, sur la carbonatation accélérée. La carbonatation au travers de la réaction du CO₂ avec les hydrates du ciment, permet le stockage du gaz au sein des GR.

Dans un premier temps, la teneur en eau est un paramètre intrinsèque de la carbonatation, si la teneur en eau des GR est basse, la dissolution du CO₂ dans l'eau est limitée et si la teneur en eau des GR est élevée, la diffusion du CO₂ est ralentie car la vitesse de diffusion du CO₂ dans l'eau est plus faible que dans l'air. Afin d'améliorer l'essai de carbonatation accélérée et d'augmenter la capacité de stockage de CO₂ dans les GR, il est nécessaire d'imposer un optimum de teneur en eau propre à chaque type de GR [31].

L'essai de carbonatation des GR (détaillé dans la figure 2) s'effectue donc après imposition d'une teneur en eau sur les GR secs à l'état initial (80°C en étuve). Cette teneur en eau est imposée par immersion des GR pendant 24h puis par un séchage contrôlé afin d'obtenir la teneur en eau désirée. La teneur en eau W (en %) est déterminée par la différence de masse entre l'échantillon après le prétraitement à l'eau m_{humide} et l'échantillon sec m_{sec} (équation 3).

$$W = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sec}}} \quad (3)$$

Après avoir obtenu la teneur en eau désirée, les GR sont disposés dans un dessiccateur, et une concentration de CO₂ (de l'ordre de 15 % ou de l'ordre de 100 % de CO₂) est injectée pendant 24h. A l'issue des 24h d'essai, les GR sont récupérés et séchés à 80°C (jusqu'à masse constante), pour éliminer la part d'eau libre présente dans les GR [34].



Figure 2 : Procédé de carbonatation accélérée des GR

Le procédé de carbonatation accélérée a été complété par la disposition d'une balance au sein même du dessiccateur. La balance permet un enregistrement en continu de la carbonatation accélérée. Un suivi de la température et de l'humidité relative de l'ambiance est assuré par un hygromètre (enregistrement en continu) à l'intérieur du dessiccateur.

3.1.2.1 Détermination du taux de stockage de CO₂

Afin de déterminer le taux de stockage de CO₂, un suivi de masse est réalisé pour étudier la prise de masse à l'issue de l'essai de carbonatation accélérée. Après l'essai, les GR sont séchés à 80°C jusqu'à masse constante pour évaluer m_{sèche finale} (différence de masse Δm inférieure à 0,05 % entre deux mesures). Le taux de stockage de CO₂ (en g/kg) est donc déterminé par la différence de masse entre l'échantillon à l'état sec avant carbonatation m_{sèche initiale} et après carbonatation m_{sèche finale} (équation 4) [34]. A cette différence de masse s'ajoute un facteur M_{eg}. Ce facteur M_{eg} (équation 4) se traduit par la masse d'eau générée par la carbonatation de la portlandite, cette valeur est inférieure à l'eau évaporée (eau libre et eau liée) par le séchage. La portlandite est considérée dans notre étude comme le seul hydrate qui génère de l'eau lors de la carbonatation (eau liée) [35], la valeur de la portlandite carbonatable est estimée par une analyse ATG (analyse thermogravimétrique) et la réaction de carbonatation de la portlandite produit 1 mole d'eau, converti en masse pour obtenir le facteur M_{eg} (équation 5).

$$\text{CO}_2 \text{ stocké} = \frac{(m_{\text{sèche finale}} - m_{\text{sèche initiale}}) + M_{\text{eg}}}{m_{\text{sèche initiale}}} \quad (4)$$

$$M_{\text{eg}} = m_{\text{Ca(OH)}_2\text{-ATG}} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} \quad (5)$$

Le coefficient m_{Ca(OH)₂-ATG} est la valeur de la portlandite déterminée par l'analyse ATG, et M_{H₂O} et M_{Ca(OH)₂} correspondent aux masses molaires de l'eau et de la portlandite.

3.1.2.2 Détermination du coefficient d'absorption d'eau des GR

L'absorption d'eau, propriété critique pour les GR lors de la formulation d'un nouveau béton, se mesure par un test simple. L'échantillon sec est saturé en eau au préalable pendant 24h (4h de vide + 20h d'eau), cette procédure permet une saturation totale des GR [36].

Pour des GR de fraction 10-20 mm, à l'issue des 24h de saturation, l'échantillon est récupéré et préséché à l'aide d'un chiffon pour établir l'état SSD (saturated surface dry), qui correspond à l'état où le granulat est sec en surface, mais saturé au cœur par l'eau adsorbée [32]. Les GR sont par la suite séchés à 80°C avec un suivi de masse, jusqu'à masse constante.

Pour des GR de fraction 1-4 mm, l'échantillon est récupéré après la saturation, mais l'état SSD est obtenu par un procédé d'évaporimétrie avec un suivi en continu de masse. La courbe obtenue à la fin de l'essai permet de déterminer l'état SSD des GR, qui correspond au point de transition entre la phase constante de perte d'eau évaporable et la phase décroissante de perte d'eau adsorbée (figure 3) [36], [37]. À l'issue de l'évaporation totale, les GR sont séchés à 80°C en étuve jusqu'à masse constante.

Le choix de la température de séchage de 80°C est déterminé par l'article de Yacoub, qui démontre qu'à une température supérieure à 80°C, le séchage entraîne un endommagement de la microstructure de l'échantillon [38].

L'absorption d'eau se détermine alors par l'équation 6 :

$$\text{Abs d'eau (\%)} = \frac{m_{\text{SSD}} - m_{\text{sec } 80^\circ\text{C}}}{m_{\text{sec } 80^\circ\text{C}}} \quad (6)$$

Avec m_{SSD}, la masse des GR à l'état SSD et m_{sec 80°C}, la masse des GR après le séchage à 80°C en étuve.

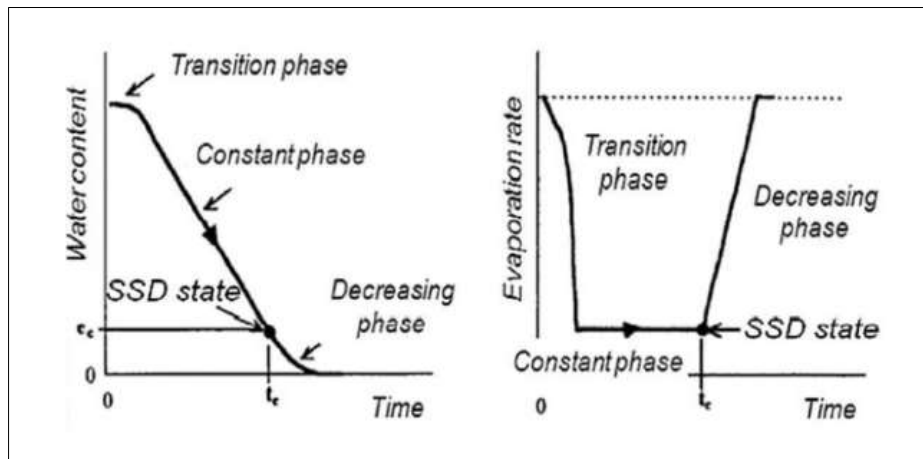


Figure 3 : Etat SSD dans le cas de l'essai d'évaporimétrie

3.2 Etude paramétrique de la carbonatation accélérée des GR

3.2.1 Effet de la carbonatation naturelle initiale des GR sur le stockage du CO₂

Le tableau 5 reporte les résultats obtenus du stockage du CO₂ en fonction de la teneur en eau optimale pour les GR RB et Longrines issus de plateformes de recyclage, de fraction 1-4 mm.

Tableau 5 : Résultats de l'effet de la carbonatation naturelle initiale des GR sur le stockage du CO₂

	Longrines 1-4	RB 1-4 concassé	RB 1-4
Concentration en CO ₂ (%)	100 %	100 %	100 %
Etat de carbonatation naturelle initiale	-	+	++
Teneur en eau optimale (%)	5,4	5,2	7,2
CO ₂ stocké (g/kg)	43,6	16,3	8,6

Les paramètres comme la teneur en eau ou la concentration en CO₂ sont des paramètres nécessaires à la carbonatation accélérée. Cependant, l'état de carbonatation naturelle des GR affecte la carbonatation accélérée des GR. Pour des GR issus de bétons de démolition (Longrines 1-4 et RB 1-4), de fraction 1-4 mm, le tableau 5 présente l'effet de l'état de carbonatation naturelle initiale des GR sur le stockage de CO₂. Les essais ont été réalisés sous une concentration de 100 % de CO₂, afin d'observer le maximum de potentiel recarbonatable des GR.



Figure 4 : Pulvérisation à la phénolphtaléine des 3 types de GR (A : Longrines 1-4, B : RB 1-4 concassé, C : RB 1-4)

L'état de carbonatation naturelle initiale des GR décrite dans le tableau 5 a été confirmée par pulvérisation à la phénolphtaléine (figures 4A, 4B et 4C). On constate que les GR Longrines 1-4 ont subi peu de carbonatation naturelle, les GR RB 1-4 concassé ont une carbonatation naturelle partielle car ils sont issus des GR RB 10-20 qui ont une carbonatation naturelle uniquement à la surface. Pour les GR RB 1-4, par un stockage de 6 ans, ils ont subi une carbonatation naturelle totale.

La figure 5 présente l'effet de la carbonatation naturelle initiale et de la teneur en eau sur le stockage de CO₂.

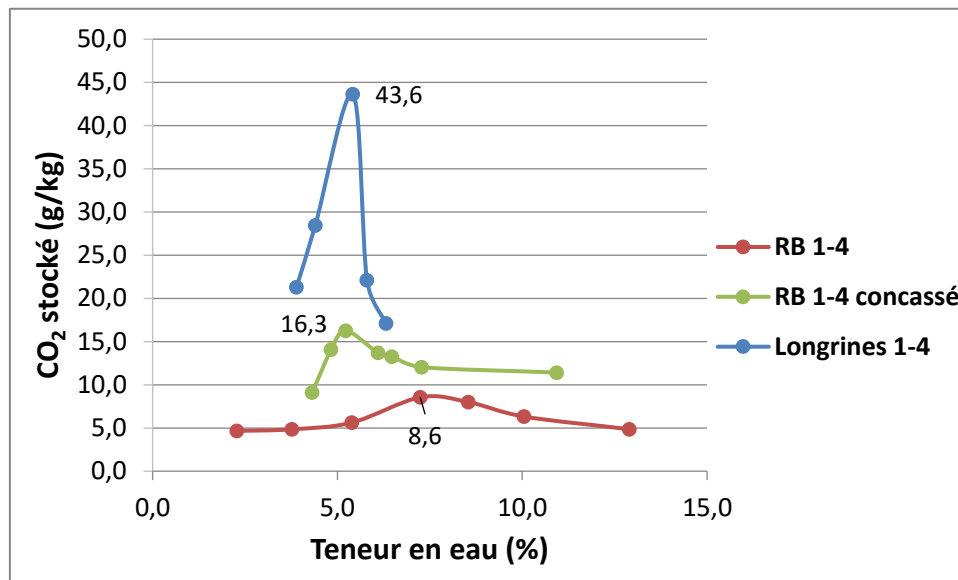


Figure 5 : Effet de la carbonatation naturelle initiale des GR sur le stockage du CO₂

En premier lieu, il est possible de constater l'effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂. En effet, pour chaque type de GR, les courbes ont des tendances similaires, quel que soit l'état de carbonatation naturelle initiale, ou l'origine des GR, à haute teneur en eau, la diffusion du CO₂ est ralentie par l'eau présente dans les pores et à faible teneur en eau, la dissolution du CO₂ est limitée par l'absence d'eau. Ainsi, on constate des maximums de stockage de CO₂ pour des teneurs en eau optimales de 5,2, 5,4 et 7,2 % respectivement pour les GR RB 1-4 concassé, les GR Longrines 1-4 et les GR RB 1-4. De part et d'autre de chaque maximum de stockage de CO₂, se trouvent un minimum de stockage de CO₂ pour des faibles teneurs en eau et un minimum de stockage de CO₂ pour des fortes teneurs en eau. Cette allure de courbe a également été démontrée par Zhan *et al.* [25], qui ont obtenu une teneur en eau optimale de 3,37 % pour un maximum de stockage de CO₂ de 1,67 %, pour des GR issus de bétons fabriqués en laboratoire, de fraction 10-14 mm. Fang *et al.* obtiennent un maximum de stockage de CO₂ d'environ 22 g/kg pour 24h d'essai sous 100 % de CO₂ sur des GR 5-10 mm (50 % HR), ce qui est en accord avec nos valeurs maximales de stockage de CO₂ [39]. Pan et al. proposent que l'optimum de teneur en eau est aux alentours de 5 % [40].

Les GR Longrines 1-4 sont non carbonatés naturellement, le taux de fixation de CO₂ est donc le plus élevé avec 43,6 g/kg. Pour les GR RB 1-4 concassé, qui sont partiellement carbonatés naturellement, le taux de fixation est de 16,3 g/kg. Pour finir pour les GR RB 1-4, par leur stockage de 6 ans et leur carbonatation naturelle, ils ont le taux de fixation le moins élevé de 8,6 g/kg. L'effet de l'état de carbonatation naturelle initiale sur le stockage de CO₂ a été également démontré par Xuan *et al.*, qui ont constaté que pour des GR stockés depuis un certain temps, une carbonatation partielle peut avoir lieu lors de la démolition et du stockage des GR, comparé à des GR issus de bétons de démolition récemment déconstruits [28]. Cette carbonatation partielle dépend du temps de stockage. Pour Xuan *et al.*, par l'effet de la carbonatation naturelle initiale, le taux de stockage maximal de CO₂ est abaissé à 7,9 g/kg pour des GR 5-20 mm avec une carbonatation naturelle [28].

De plus, il est possible de conclure qualitativement sur le potentiel de carbonatation des GR, même à faible teneur en eau (aux alentours de 4 %). La figure 6 représente le taux de CO₂ stocké à une teneur en eau de 4 % pour chacun des GR présentés dans la figure 5.

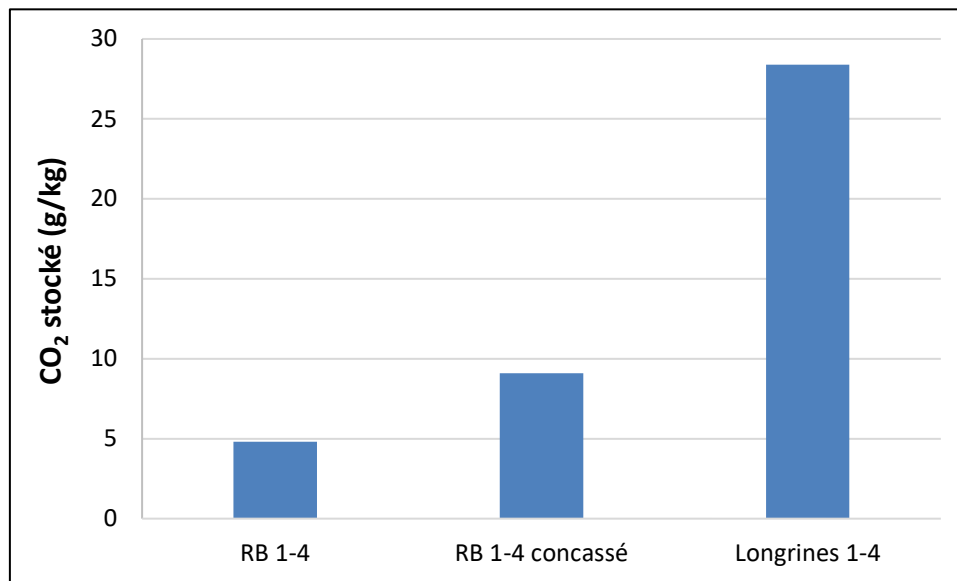


Figure 6 : Taux de CO₂ stocké des GR à même teneur en eau (pour une teneur en eau de 4%)

On constate pour une teneur en eau de 4 %, que le potentiel maximal de carbonatation des Longrines 1-4 est déjà démontré car ils stockent plus de CO₂ et que la hauteur des histogrammes présente l'effet de la carbonatation naturelle initiale sur le potentiel qualitatif de carbonatation des GR, dans le même sens que les résultats de la figure 5. Le résultat montre qu'il est possible de prédire le potentiel de stockage de CO₂ pour une faible teneur en eau (4 %).

3.2.2 Effet du type de GR sur le stockage du CO₂

Pour la suite des essais, la concentration de CO₂ de 15 % a été choisie comme étant la concentration de CO₂ récupérée en sortie de four de cimenterie, dans le but d'appliquer l'étude de laboratoire à l'échelle industrielle.

De la même manière que pour les GR de fraction 1-4 mm (figure 5) lors de l'essai de carbonatation accélérée avec une concentration en CO₂ de 100 %, il existe une teneur en eau optimale pour un maximum de stockage de CO₂. On peut constater que pour des GR d'origines différentes (RB 1-4 concassé (figure 5) et BO 1-4 (figure 7)) le taux de stockage de CO₂ est du même ordre de grandeur (15,7 g/kg pour les GR RB 1-4 concassé et 21,6 g/kg pour les GR BO 1-4), malgré la différence de teneur en eau optimale. La teneur en eau optimale dépend donc du type de GR et de l'état de carbonatation naturelle initiale pour déterminer le taux de stockage maximal de CO₂.

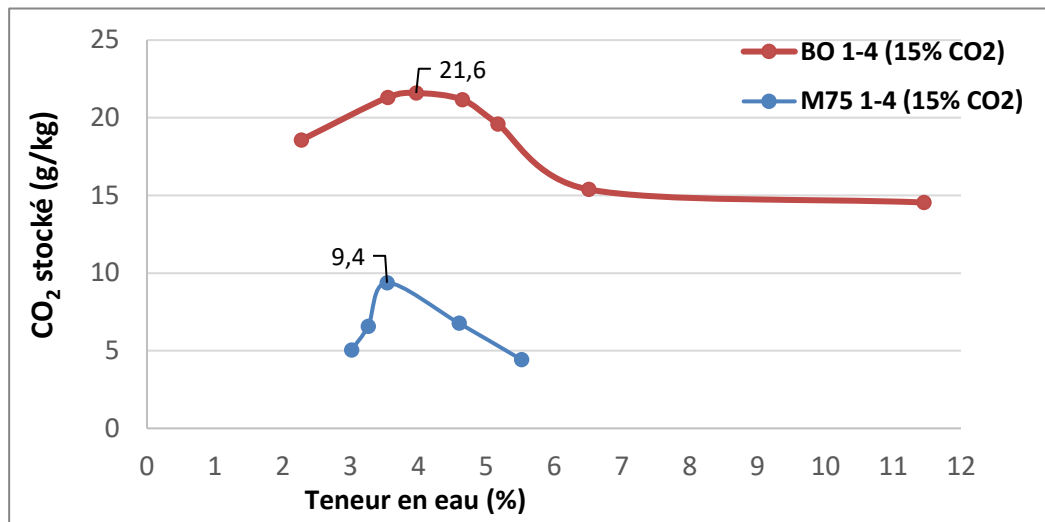


Figure 7 : Effet du type de GR sur le stockage du CO₂

La différence de stockage entre les deux GR BO et M75 s'explique par la teneur en portlandite (tableau 4). En effet, les GR BO 1-4 ont un taux de portlandite de 0,8 %m contre 0,5 %m pour les GR M75 1-4, ils ont donc une teneur en phases carbonatables plus importante, qui explique le taux de stockage maximum de 21,6 g/kg contre 9,4 g/kg pour les GR M75 1-4. De plus, de par leur origine, les GR BO 1-4 sont issus d'un béton avec un E/C de 0,49 et les GR M75 1-4 sont issus d'un béton avec un E/C de 0,32, ils comportent donc plus de phases anhydres qui sont susceptibles de ne pas se carbonater. Liang conclut dans son étude, que les GR dont le béton d'origine a une résistance mécanique supérieure, comme les GR M75 1-4 dans notre cas, ont une augmentation de leur densité de pâte qui réduit ainsi la pénétration du CO₂ et l'efficacité de la carbonatation accélérée [31].

3.2.3 Effet de la fraction des GR sur le stockage de CO₂

La figure 8 démontre l'effet de la fraction des GR sur le stockage du CO₂. L'effet de la teneur en eau est toujours démontré par l'allure des courbes. Pour les GR BO 1-4 mm, la teneur en eau optimale est de 4,0 % pour 21,6 g/kg et pour les GR BO 12-20 mm, de 2,8 % pour 4,8 g/kg.

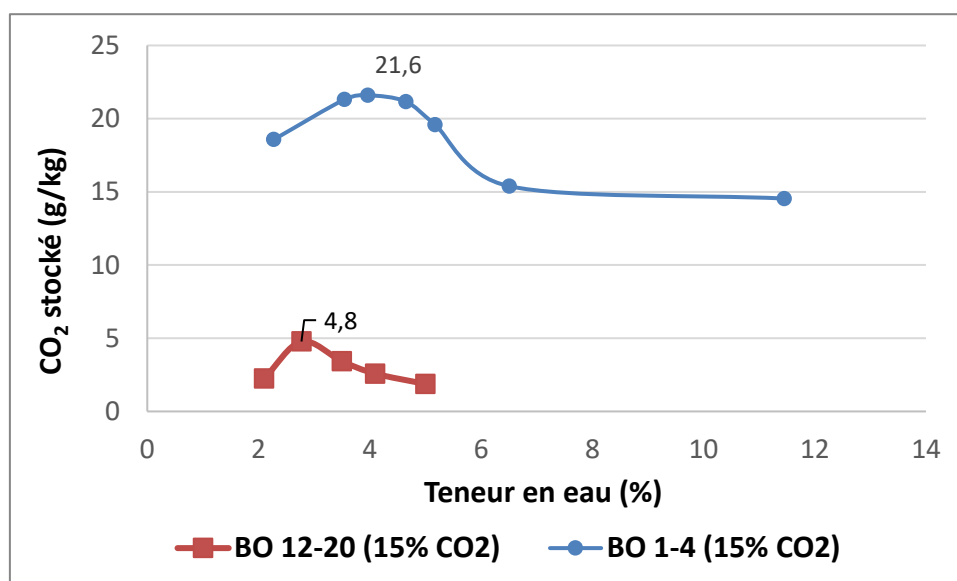


Figure 8 : Effet de la fraction des GR sur le stockage du CO₂

On constate que la fraction 1-4 mm stocke plus de CO₂ que la fraction 12-20 mm. Cette différence pourrait s'expliquer par le diamètre des GR, donc un effet de la taille, mais

également par le volume de pâte des GR ou encore la surface spécifique des GR. Ces conclusions demandent des investigations supplémentaires.

Dans la littérature, il est démontré de la même manière que la fraction fine stocke plus de CO₂ que la fraction grossière [41]. Fang *et al.* trouvent pour des GR de 1,18 mm un maximum de stockage de CO₂ d'environ 54 g/kg contre 27 g/kg pour des GR de 15 mm. Ils concluent que cette différence est liée à la teneur en ciment de leurs échantillons [39]. Pour des GR issus de bétons fabriqués en laboratoire, Zhan *et al.* démontrent également que la fraction fine (5-10 mm) a un pourcentage de carbonatation plus élevé de 56,05 % que la fraction grossière (14-20 mm) avec un pourcentage de carbonatation de 36,83 % [25]. Pour Xuan *et al.*, le stockage du CO₂ est plus important pour la fraction inférieure à 5 mm que 5-10 mm (2,15 % pour la fraction inférieure à 5 mm contre 0,81 % pour la fraction 5-10 mm pour des GR issus de bétons de démolition) [27]. Pour Kikuchi *et al.* et Zhan *et al.*, la surface spécifique des GR plus grande pour la fraction fines entraîne un contact plus grand avec le CO₂, qui augmente donc la surface d'échange avec le gaz, pour permettre un stockage plus élevé.

De plus, la diminution du stockage de CO₂ par la diminution de la fraction s'explique également par un effet de la taille, lors de la carbonatation accélérée de la fraction fine, la diffusion du gaz est plus rapide que dans la fraction grossière, ce qui entraîne un stockage plus important.

3.2.4 Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂

La figure 9 présente l'effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂ sur les GR RB 10-20, carbonatés naturellement uniquement à la surface. Les essais ont été réalisés sous deux concentrations de CO₂ différentes : 15 et 100 %.

Dans un premier temps, il existe un maximum de CO₂ stocké pour une teneur en eau optimale, quel que soit le pourcentage de CO₂ employé. Le maximum de CO₂ stocké pour 100 % de concentration de CO₂ est de 19,0 g/kg et le maximum de CO₂ stocké pour 15 % de concentration de CO₂ est de 14,6 g/kg. On constate alors que la valeur maximale de CO₂ stocké augmente avec la concentration en CO₂ imposée, dans notre cas l'augmentation entre les deux concentrations est de 30 %. En effet, dans la bibliographie, il est démontré par Fang *et al.* que la concentration de CO₂ affecte le stockage du CO₂ [39], plus la concentration de CO₂ est grande, plus le stockage est important. Ils démontrent également que l'effet de la concentration en CO₂ sur le stockage du CO₂ est peu significatif à partir d'une certaine valeur, dû aux taux de dissolution des hydrates du ciment, mais aussi par la formation de CaCO₃ qui vient limiter la pénétration du CO₂ au sein des GR [31], [39].

On constate également qu'avec les essais de carbonatation accélérée avec les deux concentrations de CO₂, il existe un décalage de la teneur en eau optimale. Ce décalage de la teneur en eau optimale pour le stockage maximal de CO₂ peut s'expliquer par la nature du gaz. En effet, le gaz à 100 % de CO₂ est un gaz sec comparé au gaz à 15 % de CO₂, ainsi les GR nécessitent plus de teneur en eau pour être à la teneur en eau optimale pour un maximum de carbonatation.

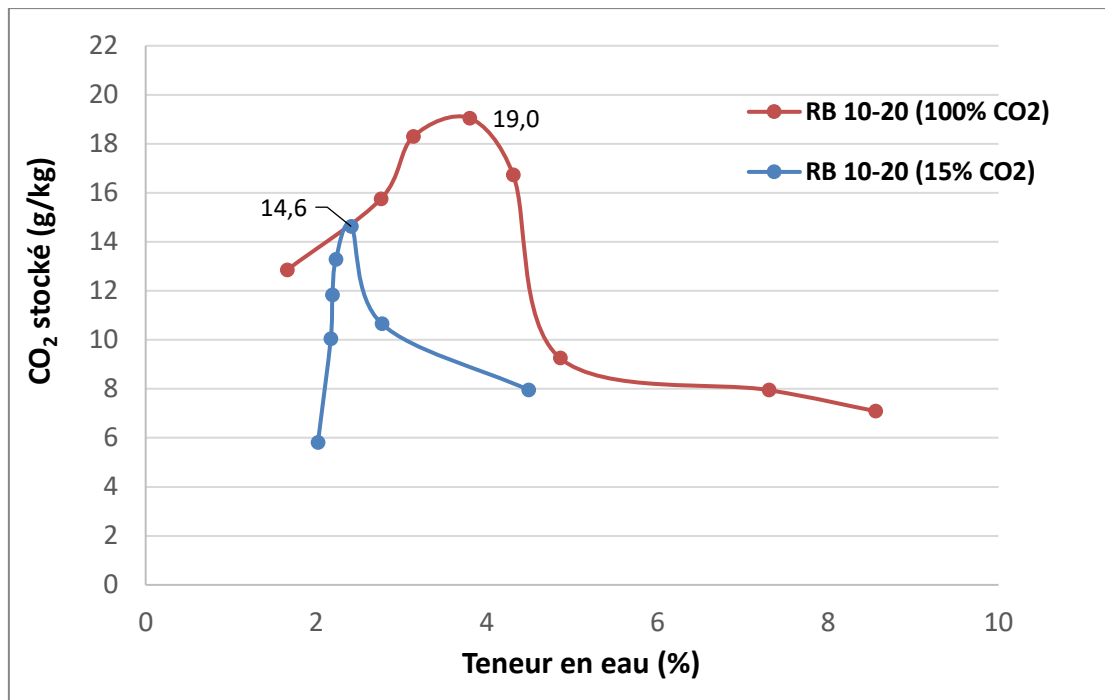


Figure 9 : Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂

Il est également possible de conclure sur le potentiel qualitatif de carbonatation des GR, même à des faibles teneurs en eau. Pour une même teneur en eau (environ 2,8 %, à 100 % de CO₂, les GR stockent 15,8 g/kg de CO₂, tandis qu'à 15 % de CO₂, le stockage de CO₂ s'abaisse à 10,7 g/kg. A cette valeur-ci, il est donc possible d'estimer le potentiel de carbonatation plus important des GR soumis à 100 % de CO₂, et de confirmer l'effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂.

3.3 Effet de la carbonatation accélérée des GR sur le coefficient d'absorption d'eau

3.3.1 Apport de la carbonatation accélérée par rapport à la carbonatation naturelle

La figure 10 présente l'effet de la carbonatation sur le coefficient d'absorption d'eau. Pour les GR de référence (GR RB 1-4 référence), le coefficient d'absorption d'eau est égal à 8,9 %. Après une carbonatation naturelle pendant 6 ans, le coefficient d'absorption d'eau des GR RB 1-4 décroît de 53 % par rapport à la référence. Après une carbonatation accélérée avec un taux de stockage de 8,9 g/kg, le coefficient d'absorption d'eau diminue de 67 % par rapport à la référence (GR RB 1-4 (CA)). Pour les GR RB 1-4 concassé (CA), par une carbonatation accélérée uniquement, le coefficient d'absorption d'eau diminue de 65 % par rapport à la référence. Cette baisse du coefficient d'absorption d'eau par un effet de la carbonatation est due aux comblements des pores des GR lors de la formation des CaCO₃ générée par la carbonatation.

Dans la littérature, Zhang et al. et Li présentent une réduction du coefficient d'absorption d'eau après carbonatation accélérée entre 22,6 et 28,3 % [42]–[44]. Liang et al. affirment dans leur review, que Z.J. Cao obtient une baisse du coefficient d'absorption d'eau de 30 % pour la fraction 5-10 mm et 22 % pour la fraction 10-20 mm, tandis que pour Xuan et al., ces valeurs sont de 11,2 % et 16,7 % [28], [31], [45].

La carbonatation naturelle a un effet sur le coefficient d'absorption d'eau, un stockage de 6 ans réduit le coefficient d'environ 50 %. La carbonatation naturelle a également un effet sur la carbonatation accélérée et l'amélioration du coefficient d'absorption d'eau. En effet, le stockage de CO₂ de 8,6 g/kg des GR RB 1-4 carbonatés naturellement entraîne une réduction du coefficient d'absorption d'eau de 31 % après la carbonatation naturelle.

On peut observer que les GR RB 1-4 concassé qui ont une carbonatation naturelle partielle, et qui ont subi une carbonatation accélérée avec un stockage de 16,3 g/kg, améliore le coefficient d'absorption d'eau de manière significative par rapport à la carbonatation naturelle pendant 6 ans.

En conclusion, la carbonatation naturelle et la carbonatation accélérée permettent tous deux d'avoir une amélioration du coefficient d'absorption d'eau, et la carbonatation accélérée a le meilleur effet sur la baisse du coefficient d'absorption d'eau par rapport à la carbonatation naturelle.

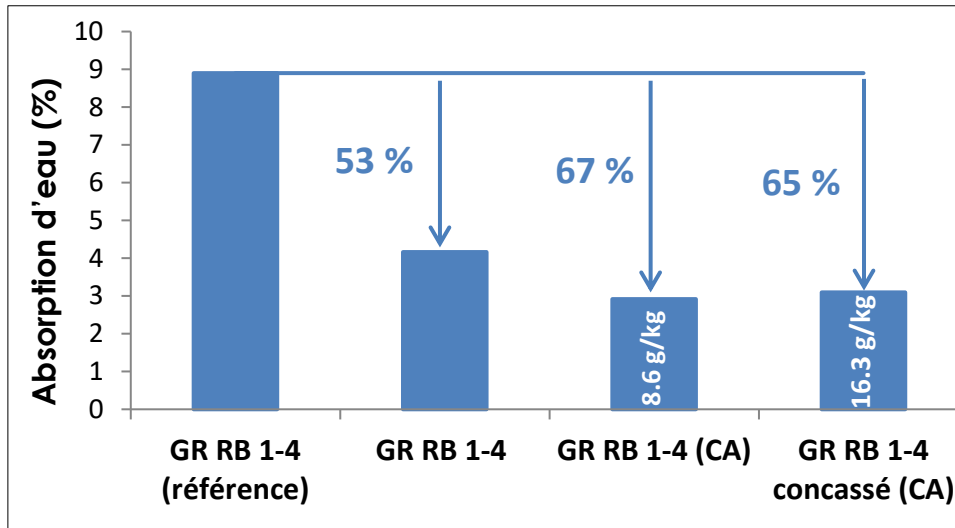


Figure 10 : Effet de la carbonatation (naturelle et accélérée) sur le coefficient d'absorption d'eau

3.3.2 Effet de la concentration de CO₂ sur le coefficient d'absorption d'eau

La figure 11 démontre l'effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂ mais également sur la baisse du coefficient d'absorption d'eau. Les essais ont été réalisés sur les GR RB 1-4 concassé à deux concentrations différentes également : 15 % et 100 %, à même teneur en eau optimale (5.2 %).

D'après la figure 11, le stockage maximal de CO₂ augmente avec la concentration de CO₂. Pour les RB 1-4 concassé, la baisse du taux de stockage de CO₂ est de 4 % entre les deux concentrations de 15 et 100% de CO₂. Cette tendance sur l'effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂ a été observée par Fang *et al.* [39].

Le pourcentage de concentration de CO₂ ayant un effet sur le stockage du CO₂, cet effet se poursuit sur la baisse du coefficient d'absorption d'eau. Malgré une baisse de stockage maximal de CO₂ peu significative entre les deux concentrations, la concentration de CO₂ a un effet significatif sur la baisse du coefficient d'absorption. Pour les GR RB 1-4 concassé, le coefficient d'absorption d'eau est de 4,2 %. Après carbonatation accélérée, sous 15 % de CO₂, le coefficient d'absorption d'eau baisse de 35 %. Et après carbonatation accélérée des GR RB 1-4 concassé non carbonatés, sous une concentration de 100 % de CO₂, la baisse du coefficient d'absorption d'eau de 43 %. La différence entre les deux baisses du coefficient d'absorption d'eau aux deux concentrations différentes est d'environ 11 %.

Dans la littérature, Pan *et al.* obtiennent une baisse du coefficient d'absorption d'eau d'environ 54 % entre des GR issus de bétons de démolition non carbonatés et des GR carbonatés sous 20 % de concentration de CO₂ [40]. La baisse du coefficient d'absorption d'eau diminue avec l'augmentation de la concentration de CO₂, mais se stabilise à la même baisse pour des essais sous 20 % de concentration et 100 % de concentration.

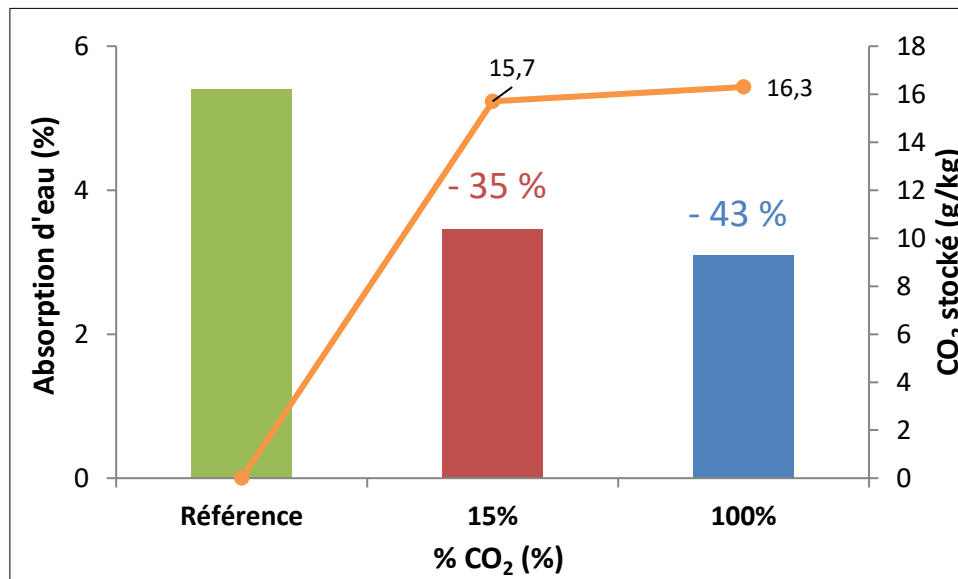


Figure 11 : Effet de la concentration sur le stockage du CO₂ et sur le coefficient d'absorption d'eau (RB 1-4 concassé)

3.4 Conclusions et perspectives

3.4.1 Conclusions

L'étude paramétrique de la carbonatation accélérée des GR a démontré que celle-ci est influencée par de nombreux paramètres, qui influent à leur tour sur le stockage du CO₂ mais également sur l'amélioration du coefficient d'absorption d'eau. Pour chacun des essais de carbonatation accélérée, la teneur en eau est le paramètre choisi, pour un traitement par carbonatation accélérée des GR efficace. Il est démontré par les différents résultats qu'il existe une teneur en eau optimale pour un maximum de CO₂ stocké.

La carbonatation naturelle initiale influe sur la carbonatation accélérée des GR et sur le stockage du CO₂, par la teneur en phases carbonatables présentes dans les GR telle que la portlandite. Les GR Longrines 1-4 qui ont subi peu de carbonatation naturelle stockent jusqu'à 43,6 g/kg, pour les GR RB 1-4 concassé qui ont une carbonatation naturelle partielle, le taux de stockage de CO₂ est de 16,3 g/kg. Pour des GR RB 1-4 qui ont une carbonatation naturelle totale après un stockage de 6 ans, ils stockent jusqu'à 8,6 g/kg.

Il est possible de déterminer qualitativement le potentiel de carbonatation accélérée entre différents types de GR, à une même teneur en eau. Pour une teneur en eau de 4 %, les GR Longrines 1-4 stockent 28,4 g/kg, tandis que les GR RB 1-4 concassé stockent 9,1 g/kg et les GR RB 1-4 qui ont subi le plus la carbonatation naturelle, ont un taux de stockage de CO₂ de 4,8 g/kg.

Quelle que soit l'origine des GR (issus de bétons de démolition ou fabriqués en laboratoire), le traitement par carbonatation accélérée des GR est efficace pour le stockage du CO₂. De la même manière que pour des GR issus de bétons de démolition qui peuvent subir une carbonatation naturelle lors du stockage avant carbonatation accélérée, la carbonatation des GR issus de bétons fabriqués en laboratoire est influencée par la teneur en phases carbonatables des GR, mais aussi par le rapport E/C des bétons d'origine. En effet, pour des GR BO 1-4 de rapport E/C 0,49 et avec un taux de portlandite de 0,8 %m, ils stockent 21,6 g/kg, tandis que pour des GR M75 1-4 de rapport E/C 0,32 et avec un taux de portlandite de 0,5 %m, ils stockent 9,4 g/kg.

La fraction granulaire influe sur le stockage de CO₂ par l'effet de taille pour les GR de fraction fines qui va influencer le contact entre le gaz et les GR et permettre une diffusion plus rapide. Les fractions fines de GR vont donc stocker plus de CO₂ que les fractions grossières. D'après les résultats, les GR BO 12-20 stockent moins de CO₂ à hauteur de 4,8 g/kg, comparés aux GR BO 1-4 qui stockent jusqu'à 21,6 g/kg de CO₂.

La concentration de CO₂ joue un rôle également dans le traitement par carbonatation accélérée. Deux concentrations ont été testées de 15 % et de 100 % de CO₂. Il est admis que l'augmentation de la concentration en CO₂ augmente le taux de stockage de CO₂ dans les GR, les GR RB 10-20 soumis à 15% de CO₂ stockent 14,6 g/kg contre un stockage de CO₂ de 19,0 g/kg pour les GR RB 10-20 soumis à 100% de CO₂. Cependant, la différence de stockage de CO₂ entre les deux concentrations n'est pas significative, l'augmentation de la concentration de CO₂ à partir de 15 % jusqu'à 100 % tend à une diminution de prise de stockage de CO₂.

L'amélioration des propriétés des GR est démontrée par le traitement par carbonatation accélérée des GR, la carbonatation accélérée abaisse le coefficient d'absorption d'eau par le comblement des pores dû à la formation des CaCO₃ lors de la réaction de carbonatation. La carbonatation accélérée abaisse le coefficient d'absorption sur la fraction 1-4 concassé des GR RB à hauteur de 65%, contre une diminution du coefficient d'absorption d'eau par la carbonatation naturelle pendant 6 ans de 53% pour les GR RB 1-4. Il est donc possible de conclure que la carbonatation accélérée a un meilleur effet sur la baisse du coefficient d'absorption d'eau par rapport à la carbonatation naturelle. La concentration de CO₂ a également un effet sur la diminution du coefficient d'absorption d'eau, la diminution du coefficient d'absorption d'eau pour des GR RB 1-4 concassé soumis à 15% de CO₂, est de 35% contre une baisse de 43% pour les mêmes GR soumis à 100% de CO₂.

3.4.2 Perspectives

Parmi les perspectives, un nouveau protocole de carbonatation accélérée dit essai dynamique est mis en place au laboratoire (figure 12). Un flux de gaz contrôlé par des débitmètres entre en contact direct avec les GR disposés dans une cellule Cembureau. La pression interne de la cellule est contrôlée par un régulateur de pression. L'objectif de cet essai est d'augmenter le contact entre le gaz et la matrice cimentaire des GR, au travers des études paramétriques de l'effet du débit, de la pression, de l'empilement granulaire et du temps.

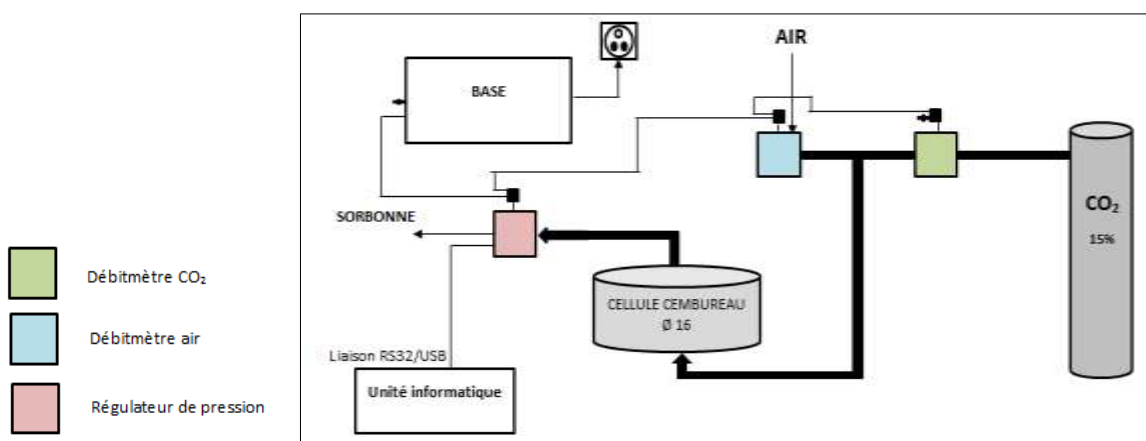


Figure 12 : Essai dynamique de carbonatation accélérée

L'effet de la température va également être étudié. Wang *et al.* démontrent que le degré de carbonatation de pâtes de ciment carbonatées augmente avec la température, jusqu'à un maximum aux alentours de 100°C (figure 13) [46]. L'augmentation de la température réduit la vitesse de dissolution du CO₂ dans l'eau et réduit la présence d'eau dans les pores. Il existe donc une température optimale pour une efficacité du traitement par carbonatation accélérée, mais pas trop élevée pour éviter le ralentissement du processus. Pour contrôler l'effet de la

température, deux températures vont être imposées aux GR pour cette étude : 20°C et 40°C, à l'aide d'un incubateur.

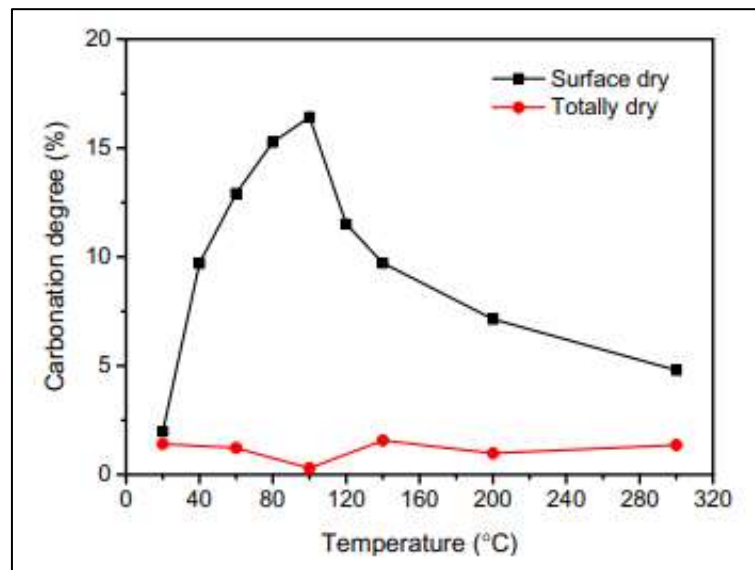


Figure 13 : Effet de la température [13]

Afin d'étudier plus en détail le comblement des pores et donc l'amélioration des propriétés des GR par carbonatation accélérée, des essais de porosité à l'eau et de porosimétrie à mercure vont être réalisés.

3.5 Bibliographie

- [1] Gouvernement.fr. *La transition énergétique pour la croissance verte* [en ligne]. Mise à jour en Mai 2017. Disponible sur : <<http://www.gouvernement.fr/action/la-transition-energetique-pour-la-croissance-verte>>.
- [2] ADEME. *Fiche technique - Déchets du bâtiment*. 2017. Disponible sur : <<http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/fiche-technique-dechets-du-batiment-201412.pdf>>.
- [3] De Brito, J., Saikia, N. 2013. *Recycled aggregate in concrete - Use of industrial, construction and demolition waste*, Springer.
- [4] De Juan, M.S., Gutiérrez, P.A. 2009. « Influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate », *Constr. Build. Mater.* 23 : 872-877.
- [5] Omary, S., Ghorbel, E., Wardeh, G. 2016. « Relationships between recycled concrete aggregates characteristics and recycled aggregates concretes properties », *Constr. Build. Mater.* 108 : 163–174.
- [6] Verian, K.P., Ashraf, W., Cao, Y. 2018. « Properties of recycled concrete aggregate and their influence in new concrete production », *Resour. Conserv. Recycl.* 133 : 30–49.
- [7] Barra, M., Vasquez, E. 2016. « Properties of concretes with recycled aggregates: influence of properties of the aggregates and their interpretation », *ICE Publ.* : 20-30.
- [8] De Brito, J., Ferreira, J., Pacheco, J., Soares, D., Guerreiro, M. 2016. « Structural, material, mechanical and durability properties and behaviour of recycled aggregates concrete », *J. Build. Eng.* 6 : 1-16.
- [9] Zega, C.J., Di Maio, A.A. 2011. « Use of recycled fine aggregate in concretes with durable requirements », *Waste Manag.* 31 : 2336-2340.
- [10] Duan, Z.H., Poon, C.S. 2014. « Properties of recycled aggregate concrete made with recycled aggregates with different amounts of old adhered mortars », *Mater. Des.* 58 : 19-29.
- [11] Dimitriou, G., Savva, P., Petrou, M.F. 2018. « Enhancing mechanical and durability properties of recycled aggregate concrete », *Constr. Build. Mater.* 158 : 228-235.

- [12]Gholampour, A., Ozbakkaloglu, T. 2018. « Time-dependent and long-term mechanical properties of concretes incorporating different grades of coarse recycled concrete aggregates », *Eng. Struct.* 157 : 224-234.
- [13]Ozbakkaloglu, T., Gholampour, A., Xie, T. 2017. « Mechanical and Durability Properties of Recycled Aggregate Concrete : Effect of Recycled Aggregate Properties and Content », *J. Mater. Civ. Eng.* 30-2 : 1-13.
- [14]Kumar, R., Gurram, S.C.B., Minocha, A.K. 2017. « Influence of recycled fine aggregate on microstructure and hardened properties of concrete », *Mag. Concr. Res.* 69-24 : 1288-1295.
- [15]Etxeberria, M., Vasquez, E., Mari, A., Barra, M. 2007. « Influence of amount of recycled coarse aggregates and production process on properties of recycled aggregate concrete », *Cem. Concr. Res.* 37 : 735-742.
- [16]Evangelista, L., De Brito, J. 2007. « Mechanical behaviour of concrete made with fine recycled concrete aggregates », *Cem. Concr. Compos.* 29 : 397-401.
- [17]Ismail, S., Kwan, W.H., Ramli, M. 2017. « Mechanical strength and durability properties of concrete containing treated recycled concrete aggregates under different curing conditions », *Constr. Build. Mater.* 155 : 296-306.
- [18]Thomas, C., Setién, J., Polanco, J.A., Alaejos, P., De Juan, M.S. 2013. « Durability of recycled aggregate concrete », *Constr. Build. Mater.* 40 : 1054-1065.
- [19]Xiao, J., Li, W., Poon, C.S. 2012. « Recent studies on mechanical properties of recycled aggregate concrete in China - A review », *Sci. China Technol. Sci.* 55-6 : 1463-1480.
- [20]Kwan, W.H., Ramli, M., Kam, K.J., Sulieman, M.Z. 2012. « Influence of the amount of recycled coarse aggregate in concrete design and durability properties », *Constr. Build. Mater.* 26 : 565-573.
- [21]De Larrard, F. 2018. *Concrete Recycling : Research and Practice (Ouvrage de synthèse du PN RecyBéton)*. CRC Press.
- [22]Shi, C., Li, Y., Zhang, J., Li, W., Chong, L., Xie, Z. 2016. « Performance enhancement of recycled concrete aggregate – A review », *J. Clean. Prod.* 112 : 466-472.
- [23]Zhang, D., Cai, X., Shao, Y. 2016. « Carbonation curing of precast fly ash concrete », *J. Mater. Civ. Eng.* 28-11 : 1-9.
- [24]EU Climate Action, « Système d'échange de quotas d'émission de l'UE (SEQUE-UE) ». [En ligne]. Disponible sur: <https://ec.europa.eu/clima/policies/ets_fr>.
- [25]Zhan, B., Poon, C.S., Liu, Q., Kou, S.C., Shi, C. 2014. « Experimental study on CO2 curing for enhancement of recycled aggregate properties », *Constr. Build. Mater.* 67 : 3-7.
- [26]Poon, C.S. 2015. « Enhancing the properties of recycled aggregate concrete products by carbonation », Présenté à Annual Concrete Seminar - Concrete : From production to recycling, The Hong Kong Polytechnic University.
- [27]Xuan, D., Zhan, B., Poon, C.S. 2016. « Development of a new generation of eco-friendly concrete blocks by accelerated mineral carbonation », *J. Clean. Prod.* 133 : 1235-1241.
- [28]Xuan, D., Zhan, B., Poon, C.S. 2016. « Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates », *Cem. Concr. Compos.* 65 : 67-74.
- [29]Li, L., Xiao, J., Xuan, D., Poon, C.S. 2018. « Effect of carbonation of modeled recycled coarse aggregate on the mechanical properties of modeled recycled aggregate concrete », *Cem. Concr. Compos.* 89 : 169-180.
- [30]Li, L., Poon, C.S., Xiao, J., Xuan, D. 2017. « Effect of carbonated recycled coarse aggregate on the dynamic compressive behavior of recycled aggregate concrete », *Constr. Build. Mater.* 151 : 52-62.
- [31]Liang, C., Pan, B., Ma, Z., He, Z., Duan, Z. 2020. « Utilization of CO2 curing to enhance the properties of recycled aggregate and prepared concrete : A review », *Cem. Concr. Compos.* 105 : 1-14.
- [32]Afnor. 2014. « Norme NF 1097-6 : Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 6 : détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau ».
- [33]Presses de l'école nationale des ponts et chaussées. 2005. *Synthèse des travaux du projet national BHP 2000 sur les bétons à hautes performances*. 298 pages.

- [34]Sereng, M., Djerbi, A., Omikrine Metalssi, O., Dangla, P., Torrenti, J.-M. 2018. « Effect of water contents of recycled concrete aggregates on carbonation kinetic », Présenté à 12th fib International PhD Symposium in Civil Engineering.
- [35]Morandea, A., Thiéry, M., Dangla, P. 2014. « Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties », *Cem. Concr. Res.* 56 : 153-170.
- [36]Yacoub, A., Djerbi, A., Fen-Chong, T. 2018. « Water absorption in recycled sand: New experimental methods to estimate the water saturation degree and kinetic filling during mortar mixing », *Constr. Build. Mater.* 158 : 464–471.
- [37]Djerbi Tegger, A. 2012. « Determining the water absorption of recycled aggregates utilizing hydrostatic weighing approach », *Constr. Build. Mater.* 27 : 112–116.
- [38]Yacoub, A., Djerbi, A., Fen-Chong, T. 2019. « The effect of the drying temperature on water porosity and gas permeability of recycled sand mortar », *Constr. Build. Mater.* 214 : 677-684.
- [39]Fang, X., Xuan, D., Poon, C.S. 2017. « Empirical modelling of CO₂ uptake by recycled concrete aggregates under accelerated carbonation conditions », *Mater. Struct.* 50-4 : 1-13.
- [40]Pan, G., Zhan, M., Fu, M., Wang, Y., Lu, X. 2017. « Effect of CO₂ curing on demolition recycled fine aggregates enhanced by calcium hydroxide pre-soaking », *Constr. Build. Mater.* 154 : 810–818.
- [41]Kikuchi, T., Kuroda, Y. 2011. « Carbon dioxide uptake in demolished and crushed concrete », *J. Adv. Concr. Technol.* 9 : 115-124.
- [42]Zhang, J., Shi, C.J., Li, Y., Pan, X., Poon, C.S., Xie, Z. 2015. « Performance Enhancement of Recycled Concrete Aggregates through Carbonation », *J. Mater. Civ. Eng.* 27-11 : 1-7.
- [43]Zhang, J., Shi, C., Li, Y., Pan, X., Poon, C.S., Xie, Z. 2015. « Influence of carbonated recycled concrete aggregate on properties of cement mortar », *Constr. Build. Mater.* 98 : 1-7.
- [44]Li, Y.K. 2014. « Improvement of recycled concrete aggregate properties by CO₂ curing », Thèse : Hunan University, Changsha.
- [45]Cao, Z.J. 2016. « The effect of recycled aggregate treated by carbon dioxide on properties of recycled concrete », Thèse : Hunan University, Changsha.
- [46]Wang, D., Noguchi, T., Nozaki, T. 2019. « Increasing efficiency of carbon dioxide sequestration through high temperature carbonation of cement-based materials », *J. Clean. Prod.* 238 : 1-10.

4 Carbonatation accélérée des GR en tambour tournant

4.1 Objectif

L'objectif principal du GT1.1 est de concevoir et mettre en œuvre un procédé de carbonatation accélérée des GBR au laboratoire. Ce procédé doit tenir compte de la nature du matériau (GBR), de ses propriétés initiales et des paramètres d'expositions (concentration, flux et pression de CO₂).

Dans ce cadre, l'objectif de ce paragraphe est de présenter les travaux en cours, portant sur la carbonatation lors d'un brassage en tambour tournant ; cet essai qui est développé lors du projet, a comme objectif de coupler la carbonatation accélérée avec une agitation des grains. Il est espéré que les granulats recyclés soient nettoyés de leurs parties les plus fragiles. En combinant avec le renforcement mécanique des grains suite à la carbonatation, des particules avec une très bonne tenue mécanique sont attendues comme résultat de ce procédé.

4.2 Contexte

Le captage du dioxyde de carbone par carbonatation minérale est une technologie émergente, simple à mettre en œuvre, grâce à laquelle le carbone peut être stocké de manière permanente [1, 2]. Le degré de carbonatation dépend du matériau utilisé pour séquestrer le CO₂ ; les minéraux primaires contenant du calcium ou du magnésium sont reconnus comme les matériaux les plus prometteurs pour le stockage permanent et sûr du dioxyde de carbone. De plus, des déchets solides alcalins peuvent être une alternative avantageuse [3], combinant la récupération de déchets solides et gazeux. Dans cette perspective, les matériaux cimentaires / béton ont été déjà utilisés pour séquestrer le CO₂ [4-6]. Les matériaux cimentaires / béton sont également une partie principale des déchets de la construction et de la démolition générés dans la plupart du monde et, par conséquent, leur disponibilité est élevée. Ces déchets peuvent être potentiellement réutilisables dans la production de matériaux de haute qualité dans les industries de la construction. Pour cela, il faut cependant améliorer leurs propriétés mécaniques [7]. Ces dernières années, la carbonatation accélérée a été utilisée comme une technique efficace pour améliorer la qualité des granulats recyclés [4, 8-12]. Cela renforce l'idée d'utiliser des déchets de matériaux cimentaires / béton à des fins de séquestration du CO₂.

La carbonatation minérale directe est une approche dans laquelle les oxydes de métaux alcalins sont amenés à réagir avec le CO₂ en une seule étape qui peut se faire par la voie gaz-solide [1, 13]. Cette technologie a également l'avantage d'être un processus exothermique; de ce fait, la consommation d'énergie et les coûts impliqués peuvent être réduits par rapport à d'autres technologies [2]. La carbonatation se produit déjà naturellement dans les bâtiments, les structures en béton, etc. en ce qui concerne le CO₂ atmosphérique [14]. Dans des conditions ambiantes naturelles, la carbonatation est lente et limitée par l'accès au CO₂ nécessitant des périodes de stockage pouvant aller jusqu'à plusieurs mois voire plusieurs années [1, 2, 15]. Par conséquent, au cours des dernières années, les recherches sur la carbonatation accélérée se sont concentrées sur l'évaluation et la maximisation du captage de CO₂ en optimisant les conditions de fonctionnement, notamment la variation de la température, de la pression, de l'humidité du gaz, de la taille des particules, du rapport liquide / solide, du débit du gaz, etc. [2, 6].

Différentes configurations de procédé de carbonatation accélérée ont été proposées ces dernières années, par ex. configurations de réacteurs aqueux [16, 17], systèmes de réacteurs statiques en exposant le matériau à des pressions partielles de CO₂ ou en faisant passer des flux de gaz riches en CO₂ sur des granulats / déchets dans des systèmes de chambres climatiques [2, 6, 18]. Un autre procédé de configuration pour la carbonatation qui a retenu l'attention est l'utilisation de réacteurs dynamiques, par ex. tambours rotatifs [18-20]. Dans les

tambours en rotation, les granulats de béton sont mélangés pour améliorer le transfert de masse entre le gaz et le solide, ce qui donne des taux d'absorption de CO₂ comparativement plus élevés.

Plusieurs travaux publiés ont rapporté diverses configurations de systèmes de carbonatation appliqués sur les déchets minéraux, avec des teneurs en calcium différentes, comme souligné dans le tableau 1. Les efficacités de carbonatation en termes de séquestration du CO₂ variaient considérablement. Par exemple, le procédé à tambour rotatif appliqué sur les cendres semble plus efficace que les systèmes à lit fixe. Il est également possible de déduire que la carbonatation par tambour peut être considérée comme un procédé plus rentable par rapport au procédé de carbonatation aqueux. En effet, les procédés aqueux utilisent d'énormes quantités d'eau qui doivent être correctement gérées et traitées à l'échelle industrielle et qui pourraient conduire à un procédé très coûteux [16, 17].

Tableau 1. Comparaison de différentes études et leurs résultats dans la séquestration de CO₂ utilisant différents granulats et systèmes de carbonatation

Matériau	systèmes de carbonatation	Conditions	CO ₂ absorbé (mg/g)	référence
Cendres d'incinération	réacteur à lit fixe	Particules de 5 et 10mm; pression jusqu'à 10 bars; débit de gaz de 24Nl/h	21.0 – 23.0	[18]
Cendres d'incinération	réacteur tournant	Particules de 5 et 10mm; 1.3 à 18.2 rpm; pression jusqu'à 10 bars; débit de gaz de 24Nl/h	35.0 – 37.0	[18]
Cendres d'incinération	réacteur statique	100% CO ₂ ; 240 min; 2.0 Bar; 5.14% of Ca(OH) ₂	15.0	[19]
Cendres d'incinération	réacteur dynamique	100% CO ₂ ; rotation speed of 1.5 rpm; 120 min; 2.0 Bar; 5.14% of Ca(OH) ₂	26.0	[19]
Cendres d'incinération	réacteur dynamique	CO ₂ de 15 à 75 %; Vitesse de rotation 1.2 rpm; humidité 15-27%; Ca(OH) ₂ content up to 4.48%	23.9	[20]
Déchets béton	réacteur dynamique aqueux	19.3 Bar; L/S= 2.5:1 et 10:1 ; G/L = 1:1 et 3:1; particules fines = 500µm	57.0	[17]
Déchet ciment	carbonatation dynamique aqueuse	< 75 µm, 400 rpm, 1.5ml/min CO ₂ for 1h; concentration en Ca de 23.14%	60.0	[16]
Granulats de béton recyclés	réacteur à lit fixe	5.0 Bar; 100% CO ₂ ; particule de 10 and 20 mm; teneur en mortier jusqu'à 20.5%	7.9	[16]
Sables de béton recyclés	réacteur à lit fixe	5.0 Bar; 100% CO ₂ ; particule < 5 mm; teneur en mortier jusqu'à 24.5%	20.0	[12]

4.3 Méthode expérimentale

4.3.1 Matériaux

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

4.3.1.1 Gravillons recyclés

Le granulats de béton recyclé a été obtenu en concassant des échantillons cubiques de béton de 1 dm³ et vieux de 2 ans. La formulation du béton parent, un béton à haute résistance et auto-compactant, est donnée dans le tableau 2. Les échantillons cubiques ont été broyés à l'aide d'un concasseur à mâchoires; ensuite les granulats ont été séparés à différentes tailles, 5/8 mm, 8/10 mm et 10/20 mm, par tamisage manuel.

tamisage, les granulats de béton ont été chauffés dans un four à 65 ° C pendant environ deux jours pour éliminer l'humidité. L'objectif a été de ralentir l'évolution de la carbonatation

naturelle. Une limite de 65 ° C pour la température de séchage a été choisie pour maintenir la stabilité de l'ettringite.

Afin d'augmenter le potentiel de carbonatation et, par conséquent, de réduire les erreurs expérimentales dans l'estimation de l'efficacité de carbonatation, une formulation de mélange de béton parent à haute teneur en clinker a été choisie.

Tableau 2. Formulation du béton parent

Constituent	dosage
Gravillons 5.6/11.2 (Bréfauchet)	728 kg/m ³
Sable roulé 0/4 (Cheviré)	728 kg/m ³
ciment CEM I 52.5 N (Saint-Pierre la Cour)	613 kg/m ³
eau	209 l/m ³
superplastifiant	9.2 l/m ³

4.3.1.2 Sable recyclé

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

Les granulats fins ont été chauffés dans un four à 70 ° C pour éliminer leur humidité puis gardés en sac plastiques fermés hermétiquement. L'objectif ici aussi a été de réduire l'évolution de la carbonatation naturelle avant les essais de carbonatation accélérée.

Avant la réalisation des essais, les échantillons de sable sec ont été pulvérisés avec différentes quantités d'eau jusqu'à atteindre les niveaux d'humidité souhaités. La teneur en eau a été déterminée à partir de la différence entre la masse pesée après la méthode de pulvérisation et la masse initiale à l'état sec.

4.3.2 Système expérimental

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

Différentes masses de granulats ont été placées dans le récipient étanche à l'air avec différentes humidités initiales. Avant le début des tests de carbonatation par rotation en tambour, des tests de fuite ont été effectués en appliquant un vide d'environ 0,1 bar et en surveillant la pression pendant 1 heure. Le récipient a ensuite été rempli de CO₂ jusqu'à la pression atmosphérique, 1,014 bar. Certaines expériences ont également été réalisées en utilisant la pression interne de 1,4 bar qui est indiquée dans le tableau 1 dans la section 2.7, section du plan expérimental.

L'influence de la rotation de vitesse dans le procédé de carbonatation a été étudiée ainsi que différents temps de réaction de 5 min à 7 heures pour le sable, et de 1 à 3 jours pour les gravillons. Au cours des essais, au fur et à mesure de la carbonatation, la pression interne du réacteur a diminué. La pression dans le récipient a ensuite été rétablie manuellement à la pression atmosphérique en insérant des quantités de CO₂ à chaque heure avec une durée de sept heures pour les sables, 3 fois par jour pour les gravillons.

À la fin de l'essai, le récipient a été rempli de CO₂ jusqu'à la pression atmosphérique jusqu'à ce que le tambour soit ouvert. Les granulats ont été stockés dans des sacs en plastique (hermétiques) pour une analyse plus approfondie. Toutes les expériences ont été réalisées à la température du laboratoire, autour de 22 ° C.

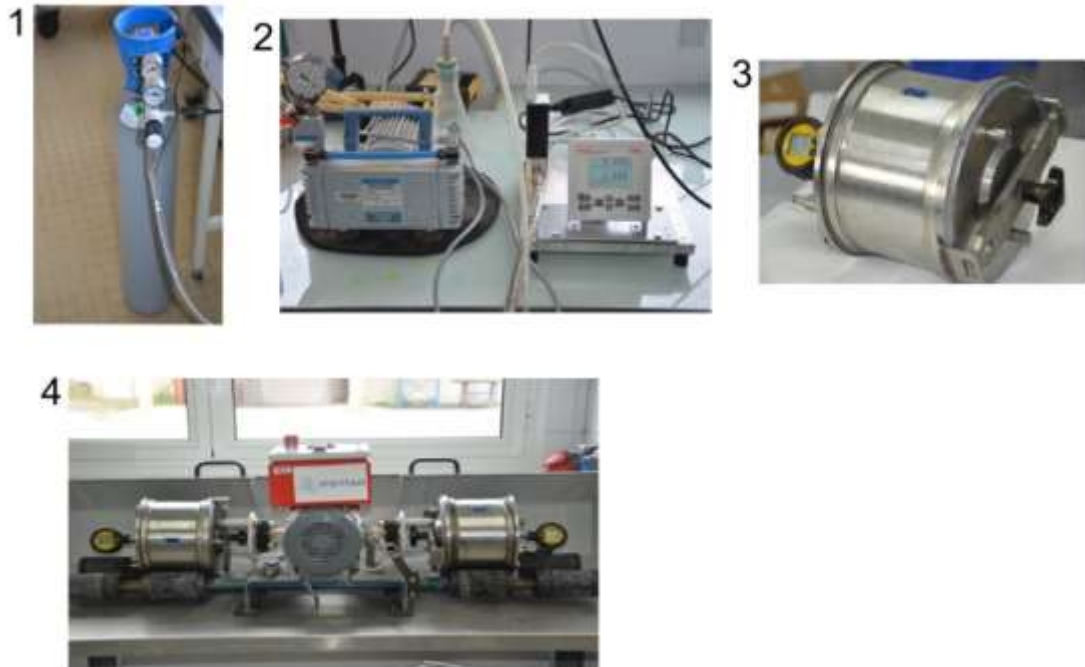


Figure 1. Mise en place des expériences de carbonatation en tambour tournant à l'échelle du laboratoire. (1) bouteille de gaz CO₂; (2) régulateur automatique de vide de pompe et de débit de CO₂; (3) récipient hermétique (avec capteur de pression) pour placer les granulats; (4) système de tambour tournant.

4.3.3 Pression totale et pression partielle de CO₂

Comme il a été indiqué ci-dessus, la pression partielle de CO₂ dans le récipient a diminué pendant l'essai et a été rétablie par des ajouts manuels. Du fait que la cinétique de réaction dépend de la pression partielle de CO₂, nous supposons ici que les résultats obtenus correspondent à la moyenne temporelle de la pression partielle observée lors d'un test (et mesurée au manomètre). La moyenne de la pression partielle de CO₂ est de 0,74 bar pour tous les tests, avec un écart type de 0,06 bar, d'un jour à l'autre. La valeur moyenne de la pression partielle mesurée évolue de 0,64 à 0,83 bar (voir le tableau 3 pour la pression partielle moyenne de CO₂ pendant chaque jour de l'essai pour les gravillons). Il s'agit également de la plage de variabilité de la pression partielle instantanée de CO₂ pendant les tests.

On peut observer à partir de la littérature que la cinétique de carbonatation des matériaux cimentaires est majoritairement linéaire entre 0,5 et 0,85 [21, 22]. La cinétique évolue d'environ 85% à 94% de la valeur à 1 bar de CO₂, respectivement de 0,65 à 0,85 bar de pression partielle. Il est à noter que le phénomène d'attrition est également assez linéaire, au moins lors d'un test d'une journée. La combinaison de ces deux effets quasi linéaires, valide l'utilisation de la pression partielle moyenne quotidienne pour caractériser les conditions expérimentales de pression partielle. L'écart type normalisé de l'absorption mesurée de CO₂ au cours des tests a également été estimé à 3,5%, du fait de la variation de la pression partielle d'un jour à l'autre.

4.3.4 Evaluation du niveau de carbonatation

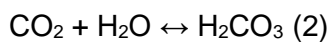
L'augmentation de masse par carbonatation, c'est-à-dire la différence entre la masse sèche des granulats de béton avant (m_0) et après (m_F), a été mesurée afin d'évaluer le niveau de carbonatation après le test accéléré. La condition sèche a été obtenue dans une chambre de chaleur à 65 ° C comme décrit dans la section 2.3.4.

La masse d'absorption de CO₂ (m_{CO_2}) et, en conséquence, la proportion d'absorption de CO_{2 uptake} pourraient être estimées à partir de cette augmentation de masse:

$$CO_{2\text{uptake}} = \frac{m_{CO_2}}{m_0} = \alpha \frac{m_F - m_0}{m_0} \quad (1)$$

en introduisant un coefficient de correction α .

La carbonatation du ciment Portland hydraté convertit la Portlandite (Eq. 3) et l'hydrate de silicate de calcium (Eq. 4) en carbonate:



En considérant que la pâte de ciment ne contient que de la portlandite (CH) et que donc pour chaque mole de CO₂ captée une mole de H₂O est libérée, la stœchiométrie implique un coefficient de correction de 1,69. Cependant, le produit d'hydratation le plus important est de loin la phase de gel de type CaO-SiO₂-H₂O (C-S-H), et non le CH. Les coefficients stœchiométriques exacts en équation (4) ne sont pas clairement définis, mais Morandea et al. [23] ont démontré que pour la pâte de ciment CEM I, la carbonatation du C-S-H consiste uniquement en une décalcification et les mécanismes de réaction ne produisent probablement pas d'eau évaporable ($z \approx yt$). Cela suggère un coefficient de correction beaucoup plus proche de 1 que de 1,69. En étudiant le dispositif expérimental utilisé dans cet article, les auteurs ont mesuré la masse de CO₂ gazeux consommée lors de plusieurs tests de carbonatation roulante et l'ont comparée à l'augmentation de masse des échantillons secs avant et après carbonatation. Pour des conditions de séchage similaires (obtenues dans une chambre de chaleur à 70 ° C), le coefficient de corrélation a été obtenu à environ 1,05.

En conséquence, nous avons choisi ici de considérer que la masse d'absorption de CO₂ au cours du procédé a été égale à l'augmentation de la masse sèche des échantillons avant et après la carbonatation. Bien entendu, cette hypothèse implique que la quantité de CO₂ capté est sous-estimée.

4.3.5 Caractérisation physico-chimique des granulats

L'absorption de CO₂ a été évaluée pour tous les échantillons traités. Une caractérisation physico-chimique complémentaire des échantillons carbonatés et non carbonatés a été réalisée sur certains échantillons, dans le but de comprendre le mécanisme de carbonatation dans le procédé accéléré proposé. Une partie de ces essais est en cours, les méthodes et résultats ne sont pas présentés dans ce rapport intermédiaire.

4.3.5.1 Teste à la Phénolphthaleine

L'évolution de la profondeur de carbonatation a été déterminée en pulvérisant une solution de phénolphthaleine à 1% sur la surface des granulats de béton carbonaté et non carbonaté brisée juste avant la mesure, selon les critères de Rilem [24]. La phénolphthaleine a été préparée sous

forme de solution à 1% dans 70% d'alcool éthylique et 30% d'eau désionisée. La couleur passe de l'incolore au rouge-violet dans la plage de pH de 8,3 à 10. Ainsi, la nature alcaline des granulats a été observée en raison du changement de couleur des granulats provoqué par l'indicateur de phénolphtaléine. Si aucune coloration ne se produit, une carbonatation a eu lieu.

4.3.5.2 Teneur en eau

Avant et après la carbonatation, les granulats de béton recyclé ont été séchés dans une étuve et les échantillons ont été pesés pendant près de deux jours. Les granulats de béton étaient considérés comme secs à «masse constante», c'est-à-dire lorsque la masse changeait de moins de 0,05% entre deux pesées successives, espacées d'une heure. La température de séchage a été fixée à 70 ° C afin d'éviter la déshydratation de l'ettringite entre 75 et 120 ° C [25] comme recommandé par Quattrone et al. [26].

4.3.5.3 Densité et capacité d'absorption d'eau

Avant et après la carbonatation, la densité et l'absorption d'eau des granulats de béton ont été déterminées selon NF EN 1097-6.

4.3.5.4 Teneur en pâte

La teneur en pâte des granulats de béton recyclé a été estimée comme proposé par Nagataki et al. [27]. Cette méthode, plus récemment discutée dans la littérature [28, 29], est adaptée à la caractérisation des granulats de béton dans la présente étude, car ils ne contenaient pas de granulats calcaires.

Certains échantillons représentatifs ont été séchés à 70 ° C pendant trois jours jusqu'à poids constant. Ensuite, 10 g des échantillons séchés ont été immergés dans 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M pendant 24 h. Ensuite, les fractions solides ont été filtrées sur un filtre en verre (Pyrex n ° 4, pores: 10–16 µm) et lavées quatre fois à l'eau du robinet. Les fractions solides ont ensuite été séchées dans l'étuve à 65 ° C jusqu'à perte de poids constante (voir la section 2.3.4 pour plus de détails) pour calculer la teneur en pâte de ciment (CPC) de chaque échantillon:

$$CPC = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (5)$$

où m_1 est la masse de matière séchée avant dissolution et m_2 est la masse de filtrat séché.

Les mesures ont été effectuées en double et leurs écarts respectifs sont présentés ci-dessous.

4.3.5.5 Morphologie de la surface

Un microscope électronique à balayage (SEM - Carl Zeiss MA15 / EVO18 SEM) a été utilisé pour observer la morphologie de surface et les modifications de microstructure d'échantillons carbonatés et non carbonatés.

4.3.5.6 Angularité

L'angularité mesure la valeur moyenne des arêtes sortantes les plus aiguës entre deux droites adjacentes. Elle a été déterminée ici sur des échantillons carbonatés et non carbonatés en utilisant un vidéogranulomètre VDG40 selon la norme française XP P 18-566-2002, auquel il est fait référence dans la norme agrégée française XP P 18-540 [25]. La répétabilité de la mesure est inférieure à 0,5%.

4.3.6 Plan expérimental

4.3.6.1 Gravillons recyclés

Le programme expérimental sur gravillons recyclés est résumé dans le tableau 3. Pour la plupart des tests, les granulats de béton ont été caractérisés après 3 jours de carbonatation. Cinq niveaux d'humidité initiaux, trois tailles de particules et quatre vitesses de rotation ont été étudiés en faisant varier indépendamment le jeu de paramètres central consistant en une taille de particules de 10/20 mm, une vitesse de rotation de 100 tr/min et 8,2% d'humidité initiale du granulats de béton. Les mêmes paramètres centraux ont été testés dans un test de sept jours. Enfin, une expérience particulière a testé cet ensemble de paramètres en analysant les granulats après chaque jour du test, pendant un total de 4 jours. Dans cet essai particulier, le même granulats de béton a d'abord été mouillé à l'humidité initiale de référence et ensuite introduit dans le récipient pour un nouveau jour de l'essai.

Pour chaque configuration d'essai, le tableau 3 donne la pression partielle moyenne calculée de CO₂ dans le récipient, pendant un essai d'une journée.

En tant qu'évaluation parallèle, la production de particules fines par attrition due au cisaillement en vrac et aux collisions a été testée indépendamment du procédé de carbonatation. Le tableau 4 présente les essais d'attrition effectués sans carbonatation à différentes vitesses de rotation, humidité initiale des granulats de béton et taille des granulats.

Tableau 3. Plan expérimental pour les tests sur gravillons.

Duré du Test [jours]	Taille Particule [mm]	Humidité Initiale [%]	Vitesse de rotation [rpm]	pression partielle de CO ₂ moyenne par jour d'essai [bar]
Effet de la vitesse de rotation				
3	10/20	8.2	100	0.70 / 0.68 / 0.73
3	10/20	7.6	60	0.74 / 0.76 / 0.71
3	10/20	7.7	20	0.73 / 0.79 / 0.77
3	10/20	7.5	0	0.78 / 0.78 / 0.78
Effet de l'Humidité Initiale				
3	10/20	4.1	100	0.75 / 0.78 / 0.82
3	10/20	5.9	100	0.72 / 0.75 / 0.83
3	10/20	7.1	100	Pas mesurée
3	10/20	10.0	100	0.72 / 0.73 / 0.75
Effet de la Taille Particule				
3	8/10	7.9	100	0.65 / 0.69 / 0.75
3	5/8	8.1	100	0.67 / 0.73 / 0.78
Effet de la durée de carbonatation				
4*	10/20	7.6	100	0.65 / 0.64 / 0.70 / 0.71
7	10/20	7.4	100	0.54 / 0.64 / 0.72 / 0.74 / 0.78 / 0.79 / 0.80
mode statique				
4*	10/20	7.3	0	0.81 / 0.81 / 0.82 / 0.82

* Pour ces tests, les gravillons ont été caractérisés après chaque jour de test puis réinsérés dans le tambour

Tableau 4. Experimental plan description for the attrition tests

Duré du Test [jours]	Taille Particule [mm]	Humidité Initiale [%]	Vitesse de rotation [rpm]	Masse de granulats [kg]
Effet de l'Humidité Initiale				
3	10/20	0	100	0.5
3	10/20	3.0	100	0.5
3	10/20	7.6	100	0.5
Effet de la vitesse de rotation				
3	10/20	7.5	20	0.5
3	10/20	7.7	60	0.5
3	10/20	7.8	100	0.5
Effet du taux de remplissage				
3	10/20	7.4	100	0.5
3	10/20	7.9	100	1.0
3	10/20	8.1	100	2.0

4.3.6.2 Sable recyclé

Le programme expérimental sur sable recyclé est résumé dans le tableau 5. Pour la plupart des tests, les sables recyclés ont été soumis à une carbonatation roulante pendant 7 heures. La carbonatation au roulement a été évaluée en faisant varier des paramètres importants tels que la vitesse de laminage, l'humidité initiale dans le sable, le taux de remplissage et la pression interne initiale.

Le tableau 5 donne également la pression moyenne calculée de CO₂ dans le récipient, lors de chaque essai. La variabilité de la pression partielle de CO₂ pendant la journée est discutée plus loin dans cet article.

Tableau 5. Plan expérimental pour les tests sur sable.

Duré du Test [jours]	taux de remplissage [%]	Humidité Initiale [%]	Vitesse de rotation [rpm]	Duré du Test [jours]	pression partielle de CO2 (Bar)
Effet de la vitesse de rotation					
7	10	4.0	0	1.014	
7	10	4.0	20	1.014	0.78
7	10	4.0	40	1.014	0.82
7	10	4.0	60	1.014	0.84
7	10	4.0	80	1.014	0.78
7	10	4.0	90	1.014	0.78
7	10	4.0	100	1.014	0.80
Effet de la vitesse de rotation avec pales					
7	10	4.0	20	1.014	0,79
7	10	4.0	40	1.014	0,83
7	10	4.0	60	1.014	0,82
7	10	4.0	80	1.014	0,81
7	10	4.0	90	1.014	0,80
7	10	4.0	100	1.014	0,81
Effet de l'Humidité Initiale					
7	10	0	100	1.014	
7	10	2	100	1.014	0.90
7	10	4	100	1.014	0.78
7	10	5	100	1.014	0.82
7	10	6	100	1.014	0.58
7	10	7	100	1.014	0.77
7	10	8	100	1.014	0.80
7	10	9	100	1.014	0.82
7	10	10	100	1.014	0.90
7	10	12	100	1.014	0.81
Effet du taux de remplissage					
7	10	4.0	100	1.014	0.78
7	14	4.0	100	1.014	0.73
7	20	4.0	100	1.014	0.68
7	24	4.0	100	1.014	0.70
7	30	4.0	100	1.014	0.73
Effet du taux de remplissage x pression interne					
7	10	4.0	100	1.4	1.2
7	14	4.0	100	1.4	1.1
7	20	4.0	100	1.4	0.93
7	24	4.0	100	1.4	1.1
Effet de la pression partielle de CO2					
2	10	4.0	100	0.548	0,42
2	10	4.0	100	0.718	0,55
2	10	4.0	100	0.76	0,58
2	10	4.0	100	0.847	0,65
2	10	4.0	100	0.92	0,70
2	10	4.0	100	1.011	0,77
Cinétique de pression interne de CO2					
4	10	8.0	100	1.014	-

4.4 Résultats sur l'évolution avec les paramètres du procédé

4.4.1 Attrition

4.4.1.1 Gravillons recyclés

L'attrition sous cisaillement des granulats recyclés a été mise en évidence dans des recherches antérieures [31]. Le système de roulement, adapté des équipements Micro-Deval classiques, produit évidemment de l'attrition. La production de fines augmente considérablement la surface totale et pourrait jouer un rôle important dans le procédé de carbonatation. Ici, la progression de l'attrition a été analysée indépendamment du procédé de carbonatation, donc à la pression exclusivement constituée d'air. La figure 2 montre le classement des échantillons mesurés après agitation en tambour à différentes vitesses de rotation, humidités initiales du granulat de béton et pour différents taux de remplissage du tambour. Tous les tests ont été effectués avec la même durée (3 jours) et avec la même taille initiale du granulat (10/20 mm).

Trois tests ont été répétés pour la vitesse de rotation nominale (100 tr/min) et 0,5 kg de granulats initialement humidifiés à 7,6%. L'écart type de la teneur en taille a été déterminé à environ 3,5% (en tant que variation moyenne de toutes les fractions de taille mesurées).

Les tests effectués à la vitesse de rotation la plus basse, 20 tr/min, ont produit une attrition presque négligeable (voir figure 2A). Après le test, seulement environ 1% du matériau avait une taille inférieure à 8 mm. La taille du granulat a diminué principalement en raison de la fracturation de certaines des particules les plus grossières en gros morceaux. Des vitesses de rotation plus élevées ont produit à la fois des fracturations de particules grossières et une attrition. L'attrition est importante (environ 10% de matière dans la fraction 0 / 2,5 mm). De plus, le phénomène de fracturation augmentait considérablement avec la vitesse de rotation.

L'influence de l'humidité initiale du granulat de béton semble être négligeable à la fois pour l'attrition et la fracturation (voir la figure 2B).

Enfin, la figure 2C montre que la quantité de granulats de béton à l'intérieur du réacteur roulant a effectivement influencé la production des fines. Plus le taux de remplissage est élevé, plus l'attrition est élevée. Comme beaucoup de granulats se trouvent à l'intérieur du réacteur, plus de fines sont produites (en pourcentage); ce résultat peut être lié au fait qu'avec des quantités plus importantes de granulats à l'intérieur du réacteur (i) le glissement aux parois peut être réduit et (ii) les contraintes à l'intérieur du matériau granulaire sont plus élevées, augmentant ainsi le potentiel d'attrition.

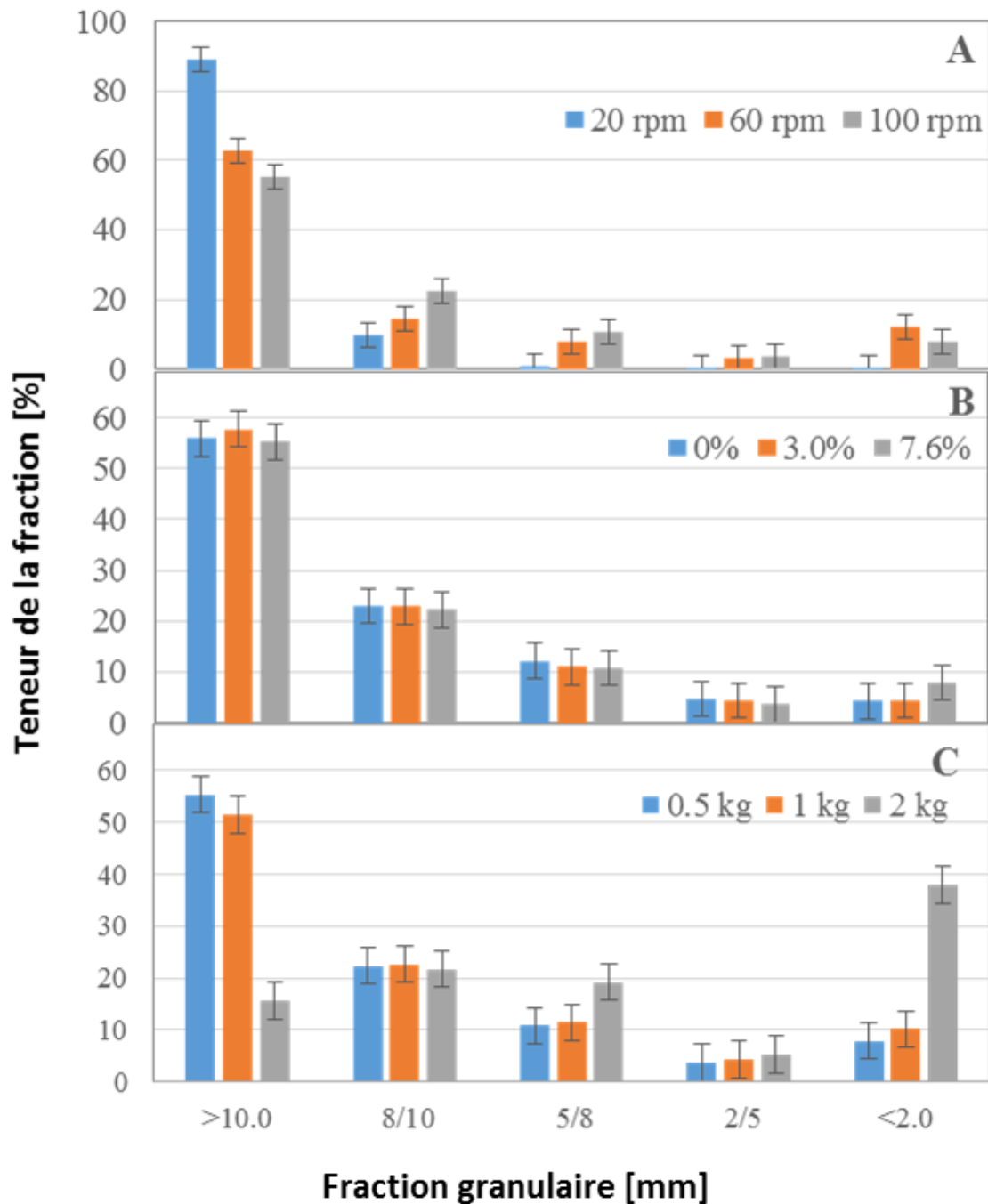


Figure 2. Effet sur la production des fines de (A) la vitesse de rotation; (B) l'humidité initiale; (C) la quantité des granulats dans le tambour; l'écart type a été obtenu à partir de 3 répétitions d'une configuration de test.

4.4.1.2 Sable recyclé

Comme on peut le voir sur la figure 3, pratiquement aucune réduction de la taille des particules des sables n'a été observée. Cela signifie que l'attrition à l'intérieur du réacteur pendant la carbonatation a été négligeable. Cela suggère que le procédé de mélange entre le sable recyclé et le CO₂ est le principal facteur d'amélioration de son captage et donc du procédé de carbonatation. Cependant, l'expérience avec 12% d'humidité (représentée par la ligne orange) a présenté un résultat différent par rapport aux autres expériences. Le mélange présentait des particules plus grosses et qui pouvaient être liées au procédé d'agglomération qui s'est produit à l'intérieur du réacteur, effet de la forte humidité [43].

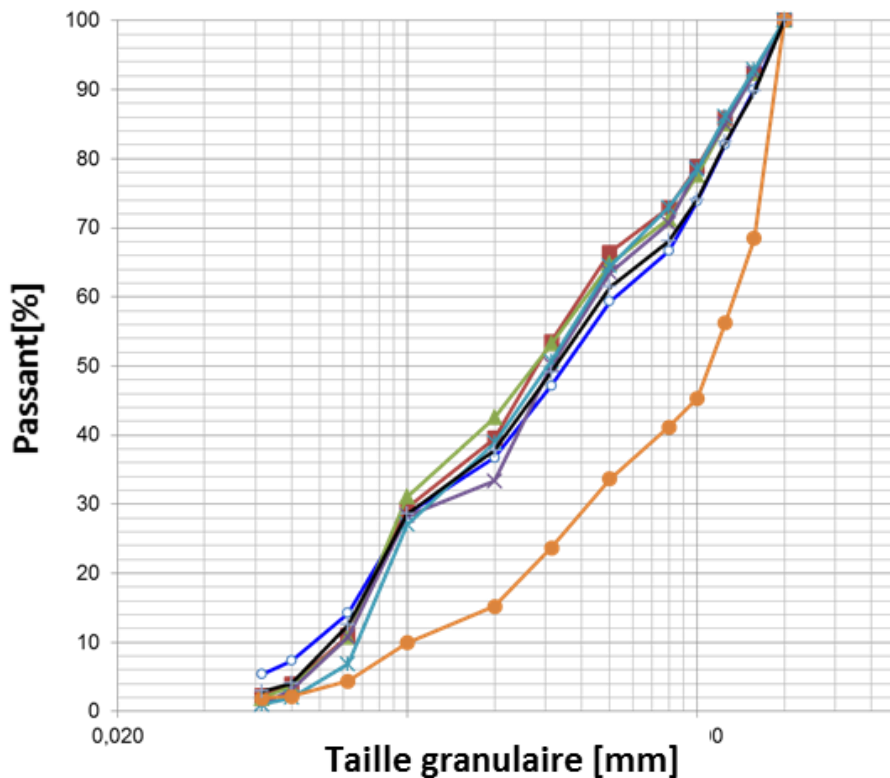


Figure 3. Effet de la carbonatation en tambour sur les distributions granulométriques des sables recyclés: Ligne bleue = non carbonaté; Ligne rouge = 100 tr/min, 500 g; Ligne verte = 1200 g, 100 tr/min; Ligne violette = 7% d'humidité, 500; Ligne bleu clair = 8%, 100 tr/min; Ligne noire = 0%, 100 tr/min; Ligne orange = 12%, 100 tr/min

4.4.2 Effect de l'humidité initiale

4.4.2.1 Gravillons recyclés

Il est bien connu que la teneur en eau des granulats de béton joue un rôle critique dans la séquestration du CO₂ [32, 33]. Une quantité d'eau suffisante doit être présente pour que la carbonatation se produise, mais pas autant que pour remplir les pores et ralentir l'accès au CO₂ qui se produit par diffusion [19, 34]. Pour identifier l'optimum d'humidité dans le procédé proposé, des tests de séquestration du CO₂ ont été effectués à différentes humidités initiales des granulats de béton, comme le montre la figure 4.

À une humidité de 4,0%, la séquestration du CO₂ a été la plus faible; comme l'humidité dans les granulats est passée de 4,0 à 7,6%, la séquestration de CO₂ a augmenté de 40%, tandis qu'environ 8% la séquestration de CO₂ a atteint un maximum (environ 40 mg/g). Lorsque l'humidité a dépassé la valeur de 8,2%, l'absorption de CO₂ a diminué.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats trouvés par Li et al. [11] et il est probable que l'excès d'eau intergranulaire ait limité la diffusion du CO₂ [19]. Cependant, la valeur d'humidité optimale, entre 7 et 8%, semble élevée par rapport à l'absorption d'eau des granulats de béton actuels (qui est d'environ 5,5%). En effet, on pourrait s'attendre à une humidité optimale dans la plage d'humidité correspondant aux granulats de béton insaturé. L'hypothèse ici est qu'une partie de l'eau est extraite des granulats par centrifugation, lors du roulement du tambour. En effet, lorsque le tambour a été ouvert après la carbonatation, une quantité importante de gouttelettes d'eau libre a été observée sur les parois internes du tambour. La quantité réelle d'eau dans les granulats de béton est difficile à calculer, mais les résultats présentés ci-dessus suggèrent que la valeur optimale de l'humidité globale se situe entre 7,5 et 8,5%.

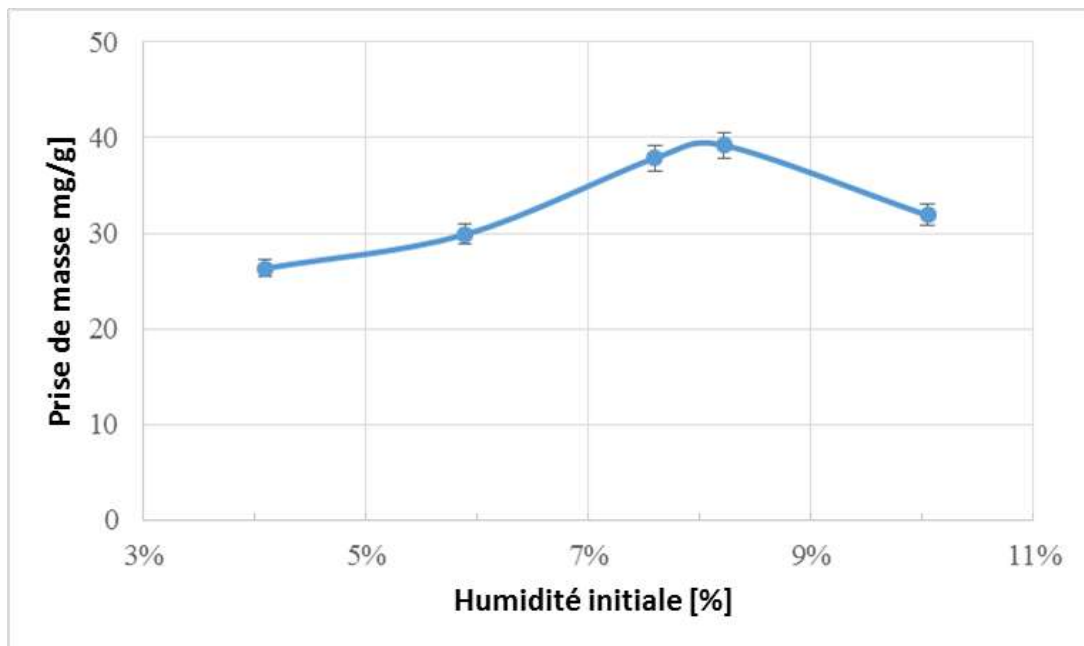


Figure 4. Effet de l'humidité sur la séquestration du CO₂ (100 tr/min, 3 jours et taille initiale des particules 10/20 mm). Erreur de barre correspondant à l'incertitude moyenne de la pression partielle de CO₂.

4.4.2.2 Sable recyclé

Plusieurs expériences ont été réalisées pour identifier l'humidité optimale de séquestration de CO₂ pendant la carbonatation en tambour des sables. Les résultats sont résumés sur la figure 5.

Selon la figure 3, l'augmentation de masse la plus faible (degré de carbonatation le plus faible) a été atteinte à une humidité de 0% (1,8 mg/g) suivie de 2,0% d'humidité (4,2 mg/g); et l'augmentation de masse la plus élevée a été atteinte à une humidité de 4,0% (22,8 mg/g). Lorsque l'humidité dépassait la valeur de 4,0%, l'augmentation de masse diminuait.

La valeur d'humidité optimale égale à 4,0% semble être une valeur cohérente car elle est inférieure à l'absorption d'eau de granulats fins trouvée dans la littérature [6,24]. Cela signifie que des valeurs d'humidité optimales inférieures à l'absorption d'eau sont attendues, car WA signifie que tous les pores sont remplis (bloqués) avec de l'eau, ce qui rendrait la pénétration du CO₂ difficile, dans ce sens, l'humidité attendue est inférieure à l'absorption d'eau.

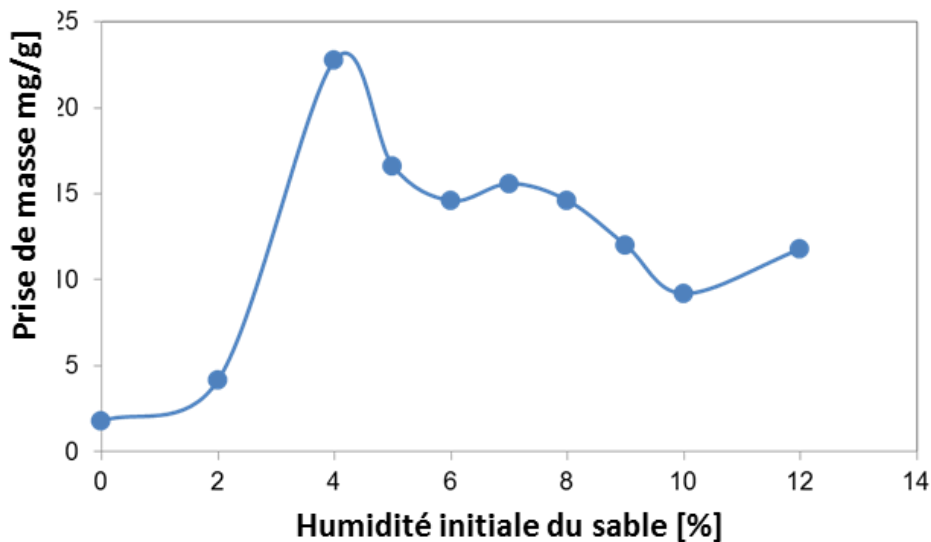


Figure 5. Effet de l'humidité lors de la carbonatation en rotation (taux de remplissage de 10%, 100rpm et 7 heures)

4.4.3 Vitesse de rotation

4.4.3.1 Gravillons recyclés

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

Comme indiqué précédemment, 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 6 suggère que pour la géométrie et le taux de remplissage actuels, le taux de carbonatation pourrait encore être considérablement amélioré en augmentant la vitesse de rotation. Dans la présente recherche, la vitesse de rotation utilisée dans la suite de l'étude a été maintenue à 100 tr/min.

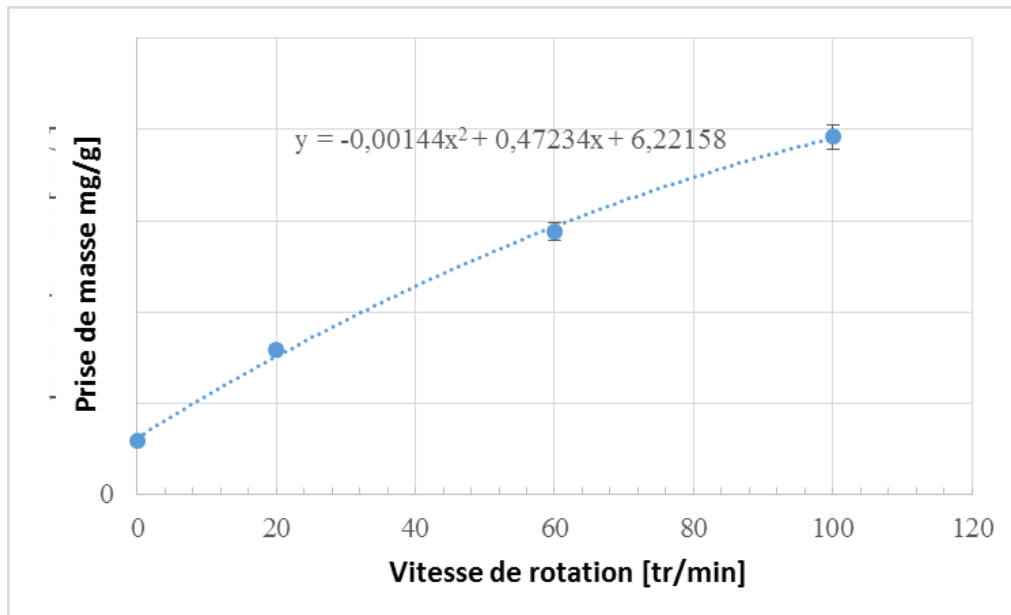


Figure 6. Effet de la vitesse de rotation sur la séquestration du CO₂ à 3 jours (humidité variant de 7,5 à 8,2%). Barre d'erreur correspondant à l'incertitude moyenne de la pression partielle de CO₂.

4.4.3.2 Sable recyclé

La vitesse de rotation devrait jouer également un rôle important dans la séquestration du CO₂ par le sable recyclé pendant la carbonatation en tambour. Comme mentionné précédemment, puisque l'agitation ne fournit pas suffisamment d'attrition entre les granulats, nous supposons que le mélange pourrait être responsable de l'efficacité de l'absorption de CO₂.

La figure 7 montre l'effet de la vitesse de rotation sur l'augmentation de la masse (séquestration de CO₂) du sable recyclé pendant la carbonatation en tambour. Il montre que la vitesse de rotation influence la prise de masse du sable recyclé.

La différence dans l'augmentation de masse a été importante. En mode statique l'augmentation de masse a été de 5,1 mg/g au bout de 7 heures en utilisant un taux de remplissage de 10% (masse de granulats égale à 0,5 kg). Avec l'augmentation de la vitesse de roulement à 20 tr/min, l'augmentation de masse a augmenté à 17,2 mg/g (dans les mêmes conditions), une augmentation de 237% de la prise de masse; et à 100 tr/min, l'augmentation de masse atteint 30,4 mg/g, une augmentation de l'ordre de 496% de la prise de masse par rapport au mode statique.

Une augmentation de la vitesse de rotation améliore le transfert de masse de CO₂ de la phase gazeuse à la surface du granulat humide [44] et réduit également la distribution du temps de séjour du mélange dans le réacteur en rotation. Ces résultats justifient l'utilisation de 100 tr/min pour les expériences de carbonatation qui suivent.

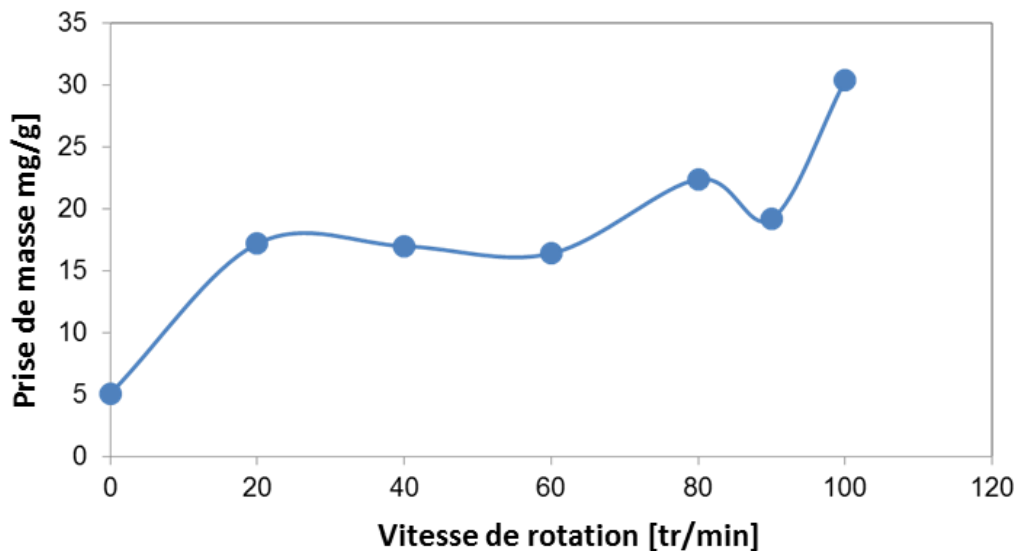


Figure 7. Effet de la vitesse de rotation sur la prise de masse; 10% du taux de remplissage; 7 heures de durée et humidité de 4,0%.

4.4.4 Durée du procédé

4.4.4.1 Gravillons recyclés

La cinétique d'absorption du CO₂, pendant quatre jours, en mode statique et à 100 tr/min ont été évaluées et les résultats sont présentés sur la figure 8. La figure confirme la tendance montrée sur la figure 6, c'est-à-dire que la rotation a considérablement amélioré la cinétique de carbonatation par rapport au mode statique. Le rapport d'amélioration semble presque indépendant de la durée de carbonatation (environ 6) à 1, 2, 3 et 4 jours de carbonatation, ce qui suggère que les phénomènes de mélange et d'attrition dans le tambour rotatif ont été suffisamment linéaires dans le temps, pour la plage de durées des tests. À partir de la figure 8, il est également possible de déduire que la cinétique n'a pas atteint un équilibre. Enfin, on peut observer que la séquestration du CO₂ à 3 jours a été majoritairement la même que celle des tests de la section précédente, dans des conditions similaires (statique et 100 rpm). La différence entre les résultats d'essais similaires est inférieure à 3%, donc inférieure à l'écart type normalisé estimé par l'analyse statistique de la variabilité de la pression partielle moyenne de CO₂ dans le tambour, en un jour d'essai.

La figure 9 montre l'évolution avec le nombre de tours du tambour, du CO₂ séquestré. Plus précisément, elle montre la différence entre le CO₂ séquestré dans des conditions dynamiques et statiques, à la même durée du procédé. Il est intéressant d'observer que le nombre de tours est un facteur important qui régit la cinétique de carbonatation (figure 9) qui s'ajoute à la carbonatation dans des conditions statiques. Cependant, au même nombre de révolutions, le procédé de carbonatation plus long (c'est-à-dire une vitesse de rotation inférieure) induit une carbonatation plus élevée d'environ 10 à 20%. Ainsi, le temps de carbonatation semble être le deuxième paramètre influent du procédé dynamique, indépendamment du nombre de tours.

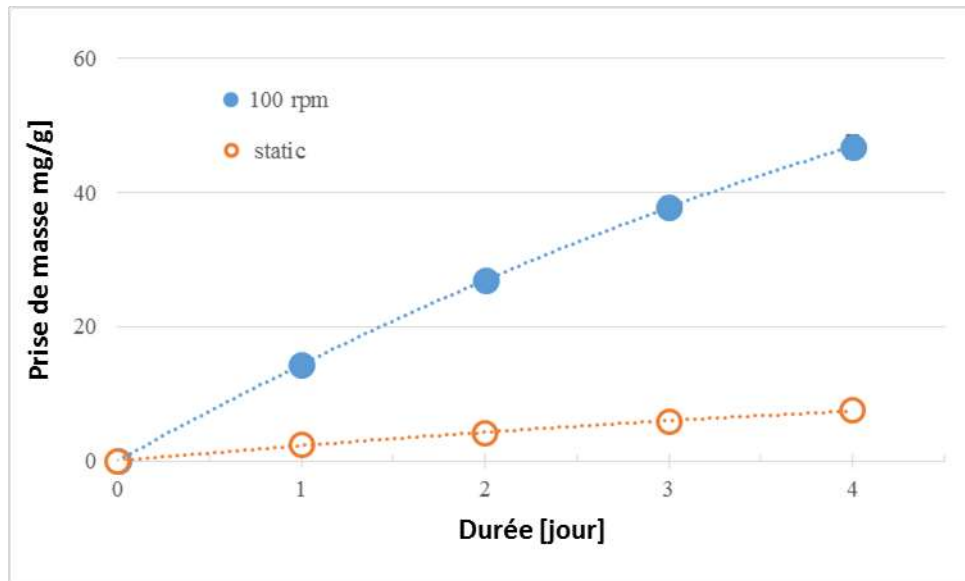


Figure 8. Cinétique de séquestration du CO₂ en mode statique et à 100 tr/min (humidité variant de 7,3 à 7,6%)

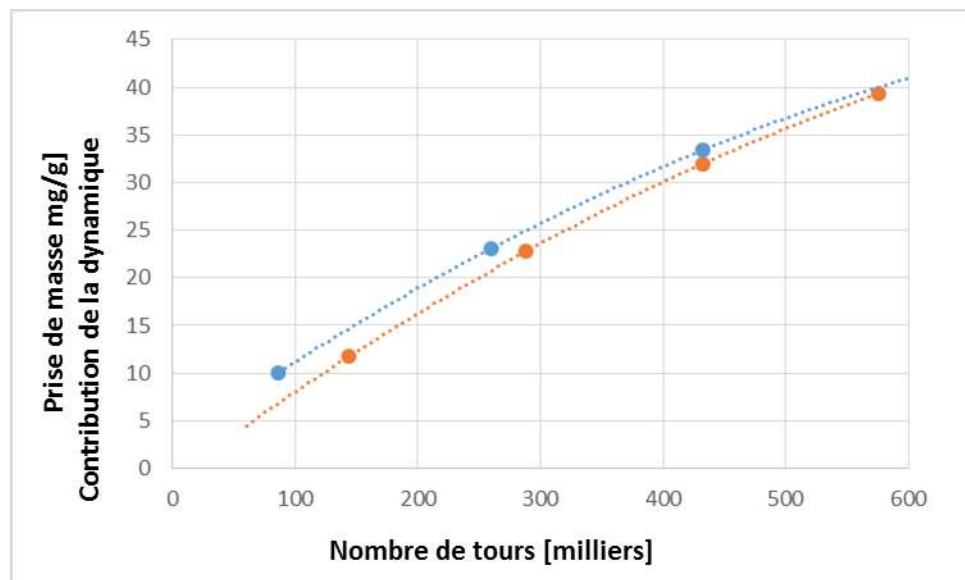


Figure 9. Cinétique de la séquestration du CO₂ avec le nombre de tours du tambour; seule la contribution de la dynamique est prise en compte (différence entre la carbonatation en conditions dynamiques et statiques, pour une même durée de procédé)

4.4.4.2 Sable recyclé

La cinétique expérimentale de la carbonatation sur sable a été analysé a des durées plus courtes du procédé. Une expérience a été réalisée en sélectionnant les conditions expérimentales suivantes (500 g, 4% d'humidité, 100 tr/min et une pression de 1,014 bar).

La figure 10 montre la cinétique du CO₂ du sable recyclé, elle montre que la réaction se produit rapidement dans les toutes premières minutes (voir figure 10), suivie d'une deuxième étape beaucoup plus lente. Dans les 5 premières minutes, la séquestration du CO₂ a été de l'ordre de 24% par rapport aux 8 heures; à 10 min, la séquestration du CO₂ a été d'environ 34% du total à 8 heures; 53% de la séquestration totale de CO₂ a été réalisée à 30 min et 64% à 60

min. Par la suite, la courbe augmente lentement jusqu'à huit heures. Il peut être remarqué que huit heures n'étaient pas suffisantes pour atteindre l'équilibre dans la séquestration de CO₂, ce qui signifiait que la carbonatation continuerait après huit heures.

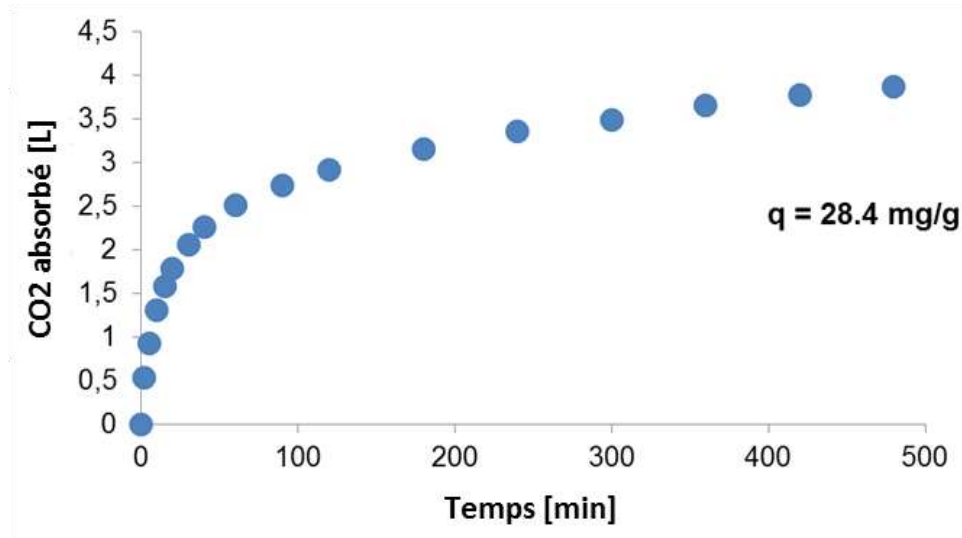


Figure 10. Cinétique d'absorption de CO₂ sur du sable recyclé, conditions: 8 heures; 500g et 4,0% d'humidité et 1,014bar.

4.4.5 Taux de remplissage du tambour - Sable recyclé

L'effet du taux de remplissage (volume du réacteur / masse d'agrégats fins) sur l'augmentation de masse (séquestration de CO₂) est illustré dans la figure 11. Le taux de remplissage a influencé l'augmentation de masse et donc la séquestration de CO₂. La valeur d'augmentation de masse la plus élevée (22,8 mg/g) a été atteinte avec un taux de remplissage de 10% (ou 500 g d'agrégats fins dans le réacteur avec 5 L de volume interne). Pour des taux de remplissage plus grands, la prise de masse ne semble plus évoluer. La prise de masse est tombée à 15,3 mg/g, 49% de moins par rapport à un taux de remplissage de 10% (500 g).

Des taux de remplissage plus élevés diminuent le rapport entre les agrégats et le CO₂, ce qui pourrait avoir un effet négatif sur la séquestration du CO₂ car il y a moins de CO₂ disponible pour les agrégats à séquestrer, ce qui rend difficile le transfert de masse de CO₂ de la réaction d'interface à la phase en vrac.

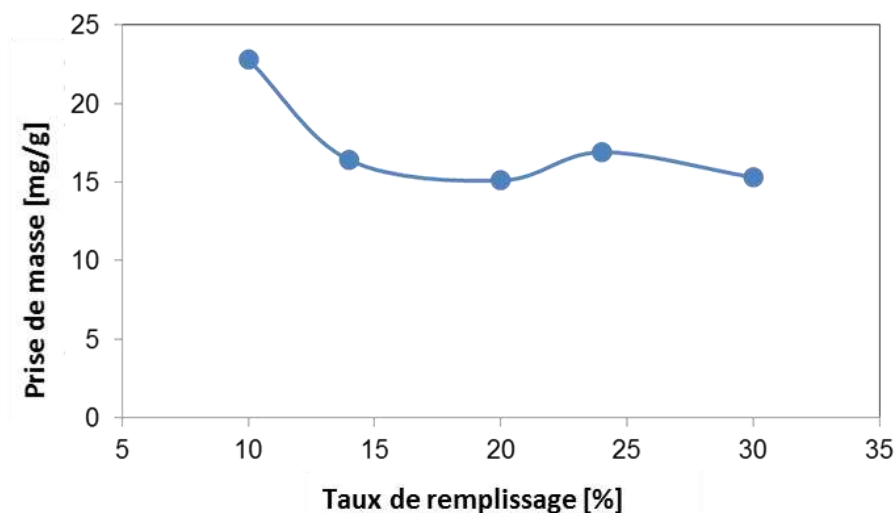


Figure 11. Effet du taux de remplissage (masse des granulats / volume interne du réacteur) dans la masse augmentant lors de la carbonatation du laminage (7 heures, 4,0% d'humidité, pression de 1,014 bar).

4.4.6 Pression totale dans le tambour - Sable recyclé

La concentration de CO₂ est identifiée comme un facteur très important dans le taux de carbonatation atteint. Une concentration élevée de CO₂ augmente le taux de diffusion du CO₂ dans les granulats et donc augmente le taux de carbonatation. Ce comportement est observé sur la Figure 12. Lors des expériences faites avec une pression maximale de 1,4 bar, la prise de masse a été plus du double par rapport à la même condition d'expérience à la pression de 1,014 bar (voir 11). Par exemple, à une pression de 1,4 bar et à un taux de remplissage de 10%, l'augmentation de masse a été de 47,4 mg/g, tandis qu'à 1,014 bar, elle a été de 22,8 inférieures de moitié. La même tendance a été observée pour les taux de remplissage, à une pression de 1,4 bar, l'augmentation de masse a été plus du double pour tous les taux de remplissage (comparer Figures 11 et 12).

De légères augmentations de la pression partielle de CO₂ dans le réacteur accélèrent la vitesse de réaction et influencent la quantité de CO₂ séquestrée.

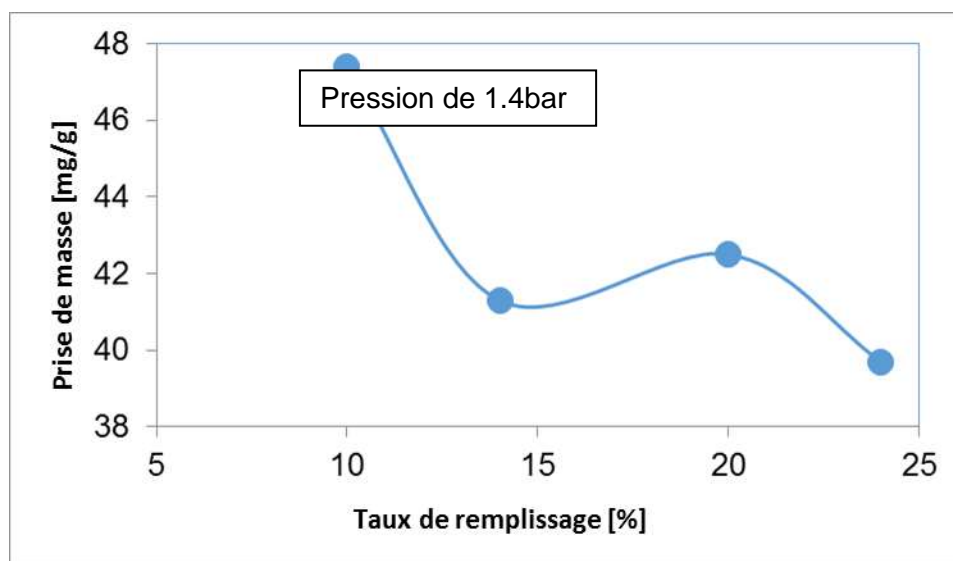


Figure 12. Effet du taux de remplissage (masse des granulats / volume du réacteur) dans la masse augmentant à plus haute pression 1,4 bar; conditions: 7 heures et 4,0% d'humidité.

4.4.7 Taille des gravillons recyclés

Dans cette section, l'effet de la taille des particules sur la séquestration du CO₂ a été étudié. Différentes tailles des granulats ont été soumises séparément à une carbonatation accélérée. L'absorption de CO₂ a été mesurée et évaluée. Les résultats ont montré que la taille des particules a joué un rôle important dans la détermination du degré d'absorption de CO₂ par les granulats. Comme le montre la figure 13, trois tailles différentes ont été soumises à la carbonatation en tambour (5/8, 8/10 et 10/20 mm). De plus petits granulats ont séquestré une quantité plus élevée de CO₂. Les granulats de taille comprise entre 5 et 8 mm ont séquestré 49 mg/g; entre 8 et 10 mm ont séquestré 46 mg/g et entre 10 et 20 mm ont séquestré 40 mg/g. Il semble que le taux de carbonatation est plus rapide dans les petites particules en raison de la plus grande surface disponible pour entrer en contact avec le CO₂ [15] peut-être aussi en raison d'une teneur en mortier attaché légèrement plus élevée. La porosité inter-particules, donc l'accessibilité du CO₂ aux surfaces, est similaire pour ces trois fractions granulaires.

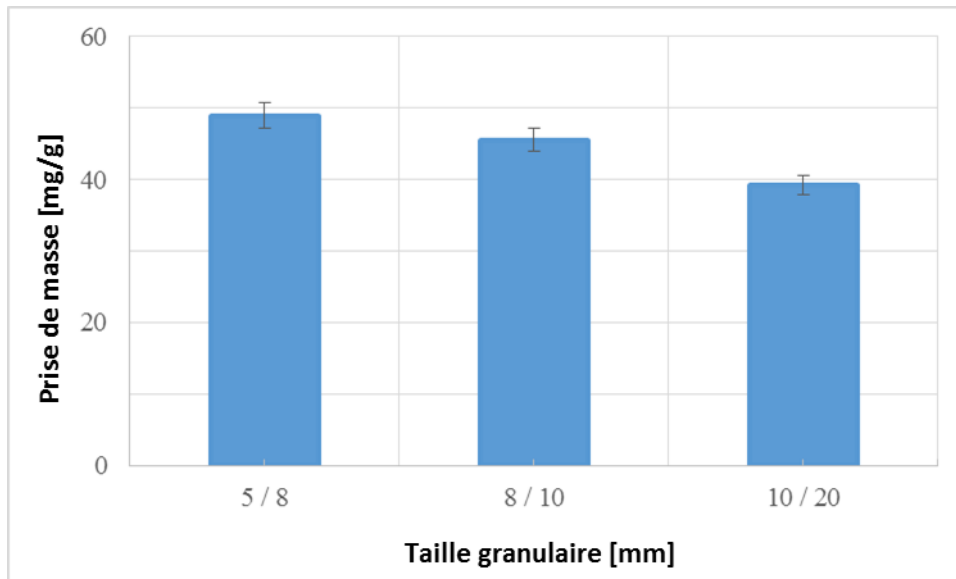


Figure 13. Effet de la taille des particules sur la séquestration du CO₂, pour une humidité variant de 7,9 à 8,2%, et 3 jours de rotation en tambour (100 tr/min). Barre d'erreur correspondant à l'incertitude moyenne de la pression partielle de CO₂.

4.4.8 Renforcement du mouvement par des pales dans le tambour

Dans cette configuration de carbonatation, des palettes ont été insérées à l'intérieur du réacteur (fixées dans le couvercle du réacteur). Ceci a été fait afin d'évaluer si le régime de mélange et l'attrition changeraient le niveau de carbonatation (par la séquestration de CO₂ exprimée par l'augmentation de masse des granulats).

La figure 14 montre l'effet de la vitesse de rotation sur l'augmentation de masse (séquestration de CO₂) du sable recyclé pendant la carbonatation en tambour avec des palettes à l'intérieur du réacteur. Il montre que la vitesse de rotation n'a pas influencé l'augmentation de masse du sable recyclé (avec des palettes à l'intérieur du réacteur). Cela pourrait signifier que le mélange et l'attrition ne sont pas potentialisés même à une vitesse de rotation plus élevée.

Aucune différence n'a été observée sur les valeurs de la masse augmentant à la fois à 20 tr/min et 100 tr/min qui étaient de 29,8 et 30,8 mg/g, respectivement.

De plus, lorsque l'on compare l'effet de la vitesse de rotation sur la carbonatation (avec et sans palettes), il est possible d'observer que l'utilisation de palettes a entraîné une augmentation de la séquestration du CO₂, par exemple à 20 tr/min, il y avait une augmentation de 73% dans la masse en augmentation pour l'expérience utilisant des palettes (29,8 mgCO₂ / g de granulats) par rapport à l'expérience de carbonatation roulante sans palettes (17,2 mgCO₂ / g de granulats).

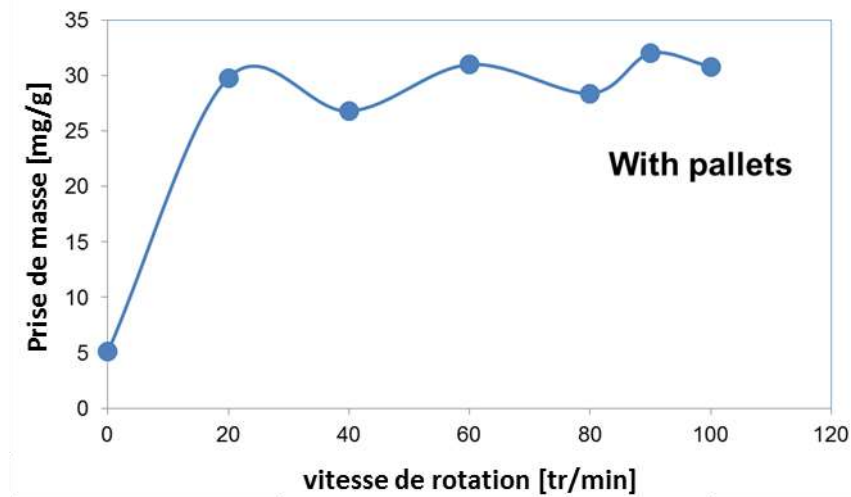


Figure 14. Effet de la vitesse de rotation dans la masse augmentant avec les palettes à l'intérieur du réacteur. Conditions: 10% du taux de remplissage; 7 heures de durée et humidité de 4,0%.

4.4.9 Effet de la pression partielle de CO₂

Il est connu que la carbonatation et sa cinétique de réaction dépendent de la pression partielle de CO₂. Par conséquent, des tests pour comprendre le comportement de la pression partielle à l'intérieur du réacteur pendant la carbonatation ont été effectués et leurs résultats sont présentés sur la figure 15.

La figure 15 montre l'influence de différentes pressions partielles sur le comportement de carbonatation. Il est précisé que pour tous les tests, le rapport de CO₂ a été maintenu constant, ce qui signifie que seules les pressions partielles de CO₂ ont varié. En conséquence, il est possible d'observer que les pressions partielles ont diminué avec la progression de la carbonatation et que les pressions partielles se sont stabilisées dans les 30 premières minutes. Pour une raison encore à déterminer, la carbonatation (séquestration du CO₂) se bloque lorsque la pression partielle atteint des valeurs données (en fonction de la pression partielle initiale), (voir Figure 15), même en présence de CO₂, dans tous les tests.

La figure 16A montre la relation entre les pressions partielles initiales et finales de CO₂ (A) et la relation entre la pression initiale partielle de CO₂ et la pression finale (pression de blocage). La pression partielle finale a été déterminée à partir de la pression interne au moment du blocage de la séquestration du CO₂. On peut voir qu'il existe une bonne corrélation entre les pressions partielles. Plus la pression partielle initiale est élevée, plus la pression partielle finale est élevée (au moment où la carbonatation s'arrête ou diminue fortement). La figure 16B corrobore la figure 16A, il est possible de voir qu'en augmentant la pression partielle initiale de CO₂ la pression de blocage interne finale augmente. Par conséquent, est-il possible de confirmer que la carbonatation en tambour étanche est fortement influencée par la pression partielle de CO₂ et en fonction de la pression interne totale.

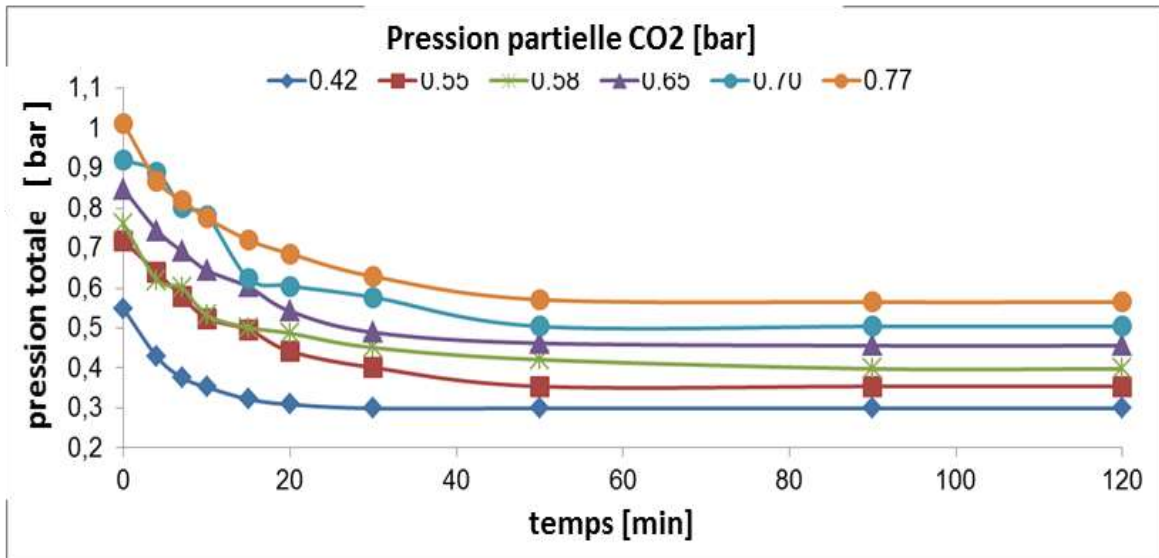


Figure 15. Effet de la pression partielle initiale sur l'évolution de la carbonatation.

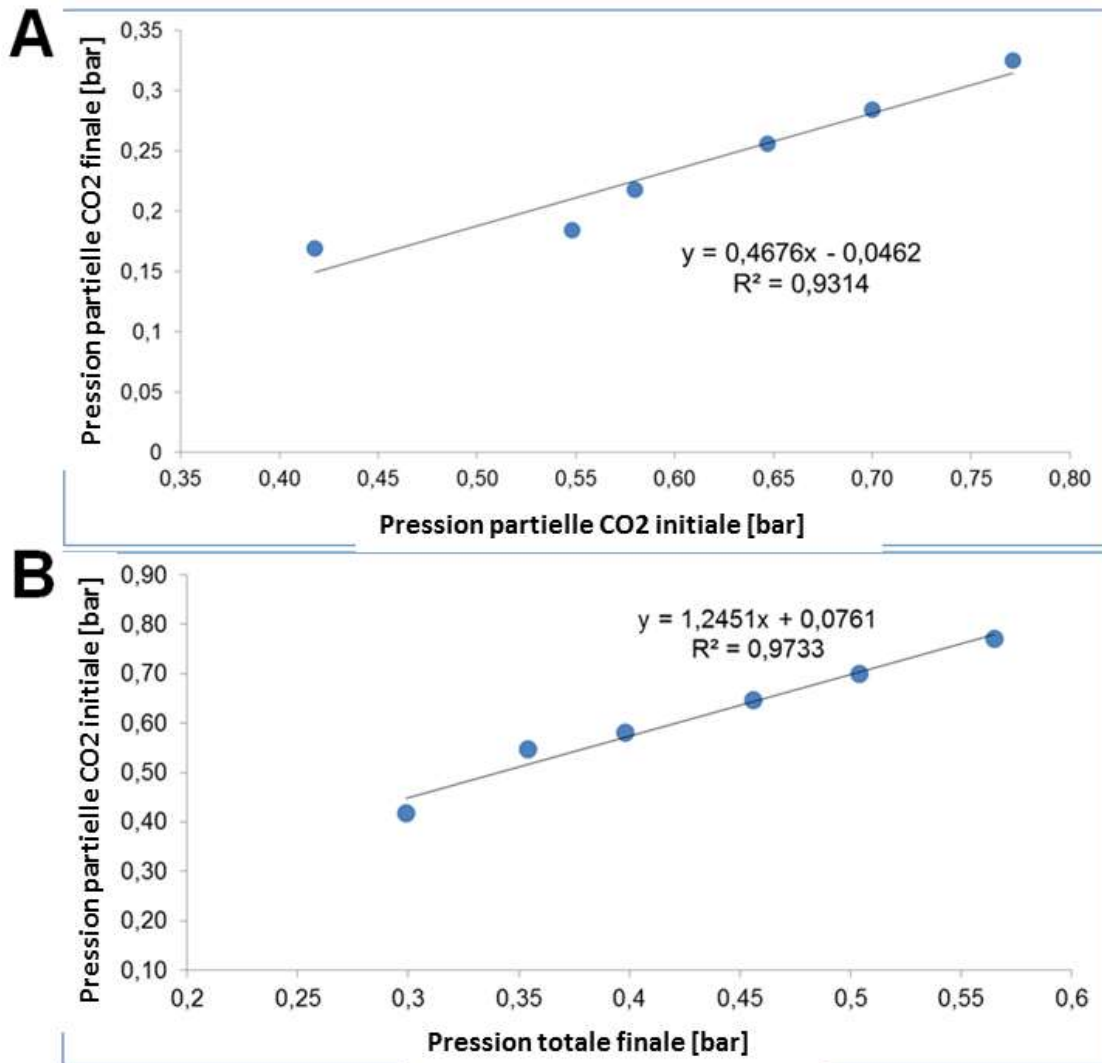


Figure 16. Relations entre les pressions partielles initiale et finale (A) pression partielle initiale de CO2 avec pression de blocage (B)

4.5 Résultats sur la caractérisation des granulats

4.5.1 Forme des particule et texture de surface

La figure 17 présente des images des granulats avant et après le procédé de carbonatation en tambour. Avant le procédé, les granulats présentaient des formes irrégulières et des surfaces rugueuses (voir les figures 17A et C). Cependant, après le procédé, les mêmes granulats ont présenté des formes plus sphériques avec des textures de surface lisses (voir les figures 17B et D).

Les échantillons non carbonatés et carbonatés (3 jours; granulométrie 10/20 mm; humidité 7,6%; 100 tr/min) ont été analysés avec la vidéo-granulomètre VDG, afin de déterminer leurs d'angularité. Les valeurs d'angularité correspondantes sont respectivement de 0,226 et 0,186 (sans dimension) pour les échantillons non carbonatés et carbonatés respectivement. Cette très grande variation de l'indice d'angularité est caractéristique d'une différence entre granulats totalement broyés et granulats totalement arrondis [30, 38].

Afin d'obtenir des informations pertinentes sur la morphologie de surface des fractions fines produites par le cisaillement dans le tambour, une analyse SEM a été réalisée. La figure 18 compare les images SEM d'échantillons non carbonatés (haut) et carbonatés (bas) après 3 jours de procédé. Visuellement, les fines particules (<200 μm) présentent des formes irrégulières, dans les deux cas. Le procédé ne semble pas avoir eu d'influence significative sur la forme des particules fines.

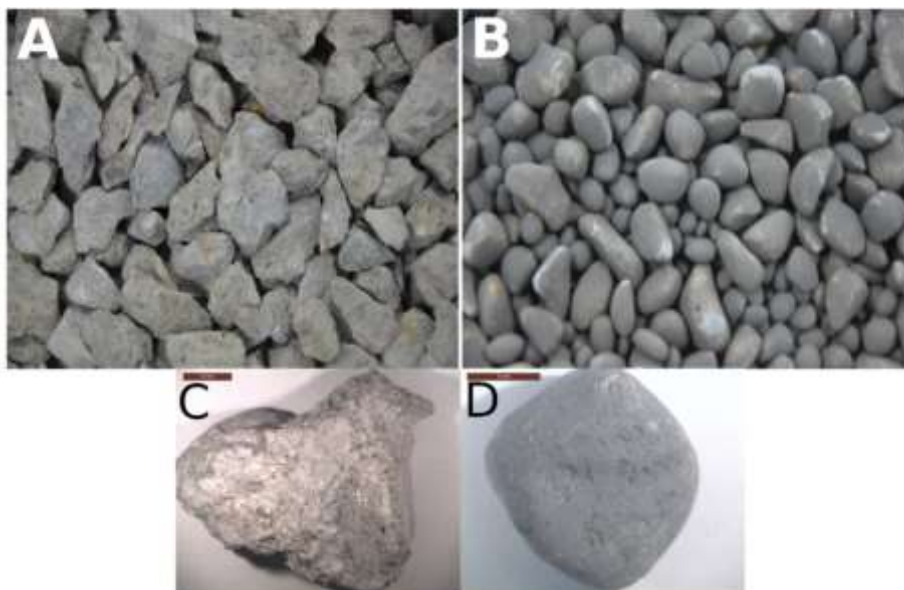


Figure 17. Aspect des granulats avant (A, C) et après (B, D) carbonatation



Figure 18. Images SEM de particules fines non carbonatées (haut) et carbonatées (bas)

4.5.2 Teneur en pâte

L'évolution du procédé de carbonatation dépend évidemment de la teneur en pâte du granulat recyclé. En outre, la taille du granulat évolue en continu au cours du présent procédé en raison de la fracturation, ainsi que de la composition des grains grossiers [39]. Une meilleure compréhension de la teneur en pâte dans les différentes fractions générées est nécessaire pour concevoir le mécanisme principal de la carbonatation en tambour. La teneur en pâte de ciment a été déterminée pour les particules plus grandes que 8 mm de 4 échantillons non carbonatés et carbonatés et pour les particules plus fines que 500 μm d'un échantillon carbonaté. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Pour un procédé avec une vitesse de rotation de 20 tr/min, la teneur en pâte de ciment n'a pas changé après 3 jours de carbonatation par rapport au granulat non carbonaté. Ceci est en accord avec les résultats d'attrition pour la même vitesse de rotation et la même durée, qui a montré (figure 2A) que presque tout le matériel est toujours dans la fraction supérieure à 8 mm. Pour une vitesse de rotation plus élevée, les tests d'attrition ont montré qu'une partie importante du matériau est en fractions plus fines. Pour ces conditions expérimentales, la teneur en pâte a diminué dans le granulat de béton grossier. Ceci est en accord avec la très forte teneur en ciment dans les fractions fines, plus de 90% en masse.

Tableau 6. Contenu de pâte de ciment dans les échantillons
l'écart type des mesures a été de 1,8% de la teneur en pâte de ciment

Durée Carbonatation (jours)	Vitesse de rotation (rpm)	Taille (mm)	Teneur en pate de Ciment (%)
Sans	-	10/20	42,2
3	20	8/20	42,1
3	100	8/20	38,5
3	100	0/0.5	93,3
7	100	8/20	38,0

4.5.3 Teste au phénolphtaléine

Les échantillons carbonatés ont été systématiquement analysés par test à la phénolphtaléine. Un résultat typique est présenté sur la figure 19. Comme on peut le voir sur la figure 19A, il apparaît que toute la surface du granulat de béton grossier a été carbonatée (la zone carbonatée a été incolore et la zone non carbonatée avait une coloration rose). Cependant, la figure 19B montre que la carbonatation a été principalement limitée aux surfaces des granulats de béton. La figure 19C montre des particules de moins de 2 mm obtenues par cisaillement de granulats grossiers dans le tambour roulant pendant 3 jours, sans CO₂ (à gauche) et avec du CO₂ (à droite). Avant analyse par test à la phénolphtaléine, ces particules ont été broyées. Aucune zone de couleur rose n'a été observée sur les particules obtenues par laminage carbonaté. Cela suggère que la carbonatation a été principalement achevée pour cette taille de granulats de béton. Ceci est en accord avec la teneur élevée en pâte de ciment des fractions fines et avec leur surface spécifique très élevée, par rapport à l'granulat de béton grossier. Ces résultats suggèrent que la carbonatation des granulats de béton grossier a été plus rapide que leur attrition. On peut en déduire que la profondeur de carbonatation du granulat grossier a augmenté au cours du procédé ce qui a contribué à diminuer progressivement le taux de carbonatation dans le temps de traitement.

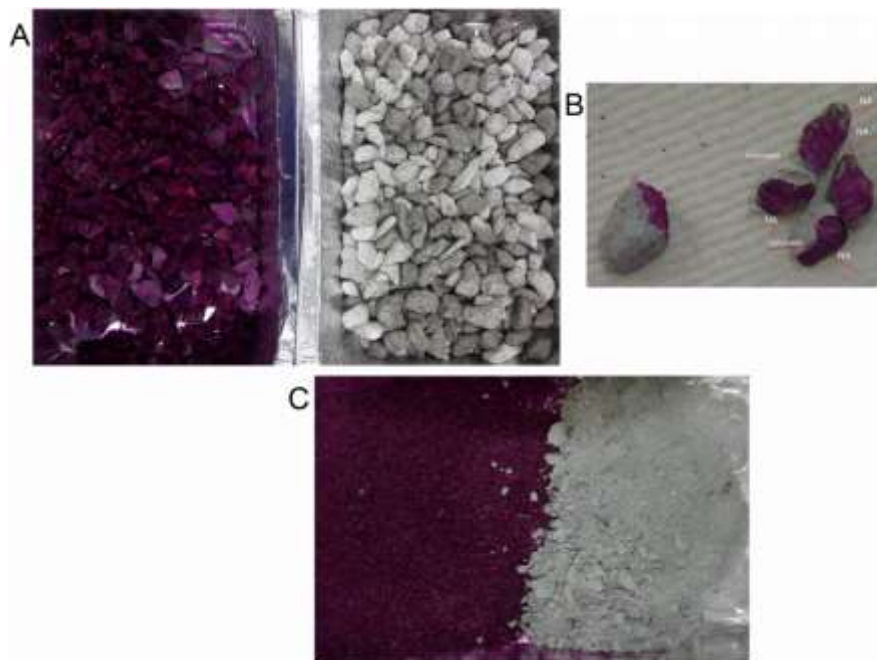


Figure 19. (A) Test à la phénolphtaléine avant (à gauche) et après (à droite) la carbonatation en tambour (72 heures); (B) vue à l'intérieur de certains grains qui ont été cassés pour visualiser l'intérieur des grains; (C) Test à la phénolphtaléine de particules inférieures à 2 mm, obtenu par cisaillement 72 heures dans le tambour sans carbonatation (à gauche) et avec carbonatation (à droite); les particules ont été broyées avant le test à la phénolphtaléine

4.5.4 Densité et capacité d'absorption d'eau

Les résultats de la capacité d'absorption d'eau et de la densité de plusieurs échantillons de granulats de béton recyclé avant et après carbonatation sont rassemblés dans le tableau 7. Comme on le sait, étant donné que les deux sont liés à la composition et au contenu de la pâte, la capacité d'absorption et la densité sont bien corrélées et ce-ci est montré par les résultats également.

Les résultats montrent que les absorptions d'eau des échantillons carbonatés étaient inférieures à celles des granulats de béton non carbonatés. Un comportement similaire a été trouvé dans des travaux précédents [11, 40, 41] qui ont montré que les échantillons carbonatés pouvaient avoir une capacité d'absorption plus faible et une densité plus élevée que les échantillons non carbonatés. Cela pourrait être dû au fait que les produits de carbonatation remplissent les pores comme la carbonatation de l'hydroxyde de calcium, qui est l'une des principales réactions [42].

Les résultats du tableau 7 permettent également de déduire que le degré de carbonatation (en termes de valeurs d'absorption de CO₂) peut être lié aux valeurs d'absorption d'eau. L'échantillon ayant la valeur d'absorption de CO₂ la plus élevée a également obtenu la valeur d'absorption d'eau la plus faible. En fait, le niveau de carbonatation semblait bien expliquer l'évolution de la capacité d'absorption d'eau des granulats de béton (figure 20).

La réduction de la teneur en mortier attaché du granulats de béton recyclé grossier après attrition (voir section 3.3.2), n'a pas modifié le niveau d'absorption et de densité de l'eau. Cela a été confirmé pour l'granulat 8/10. Comme prévu, leur capacité initiale d'absorption d'eau a été supérieure à celle du granulats 10/20. Leur absorption n'a pas changé de manière significative pendant l'attrition sans carbonatation. À l'opposé, le même niveau d'attrition associé à la carbonatation a considérablement réduit l'absorption d'eau du granulats de béton (tableau 7) à un niveau similaire à celui du granulats plus grossier.

Tableau 7. influence du procédé de carbonatation sur les valeurs d'absorption et de densité de l'eau

Size (mm)	Duration (days)	Speed (rpm)	CO ₂ uptake (mg/g)	Water absorption (%)	Enveloped Density (kg/m ³)
10/20	0	0	0	5.0	2 254
				4.9	2 228
				5.1	2 215
				5.05	2 218
	4	0	7.5	4.6	2 227
	3	20	15.9	4.35	2 296
				4.3	2 268
	3	60	28.9	4.1	2 305
3	100	37.9	4.1	2 300	
3	100	39.2	4.2	2 323	
4	100	45.8	4.2	2 299	
7	100	79.5	4.0	2 293	
			4.05	2 277	
8/10	0	0	0	5.4	2 231
	3	100	0	5.55	2 205
	3	100	45.5	4.2	2 271

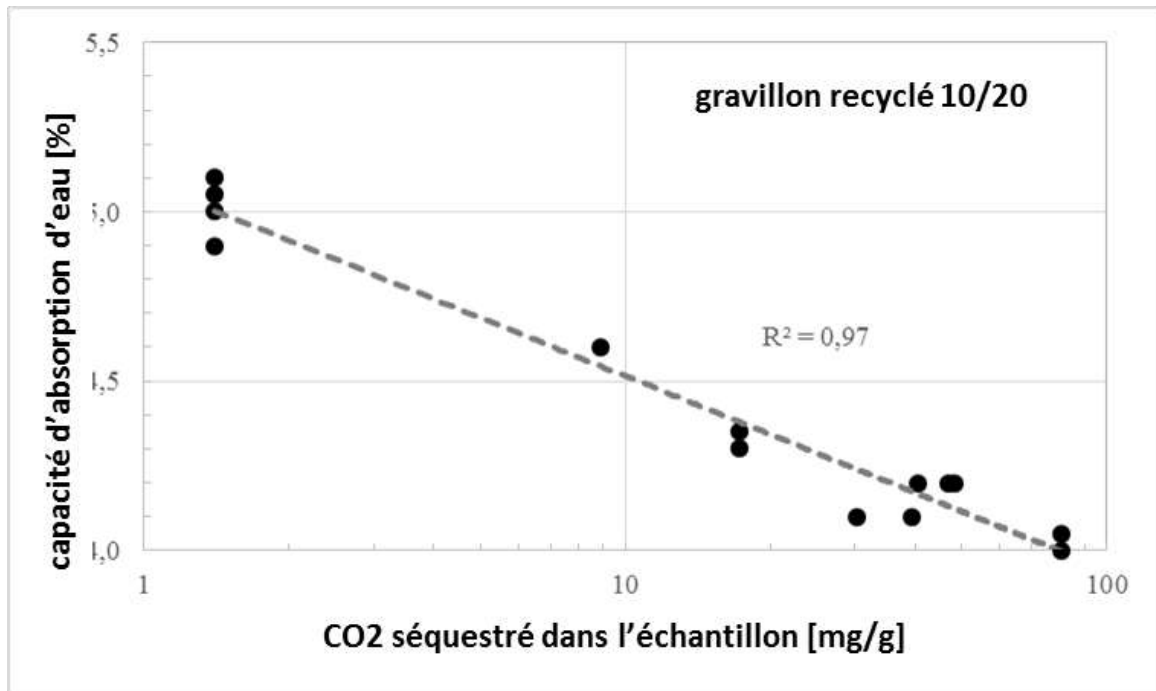


Figure 20. Evolution de la capacité d'absorption d'eau avec la carbonatation des granulats de béton (il a été considéré que les granulats de béton étaient déjà légèrement carbonatés avant la carbonatation roulante, 1%)

4.5.5 Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée sur deux échantillons (les valeurs dans le tableau sont les moyennes de deux mesures). Ces échantillons ont été choisis dans des mélanges non carbonatés et carbonatés, respectivement, comme le suggèrent les résultats des tests de phénolphthaléine. La composition élémentaire a mis en évidence la présence de calcium, d'oxygène, de silicium et de carbone (figure 21). Les résultats EDX ont montré une augmentation significative du pic de carbone dans l'échantillon de granulats de béton carboné par rapport à l'échantillon non carbonaté (16,0% et 7,5% respectivement). Les résultats confirment que la carbonatation a eu lieu dans les mélanges ou le phénomène a été mis en évidence par le test à la phénolphthaléine.

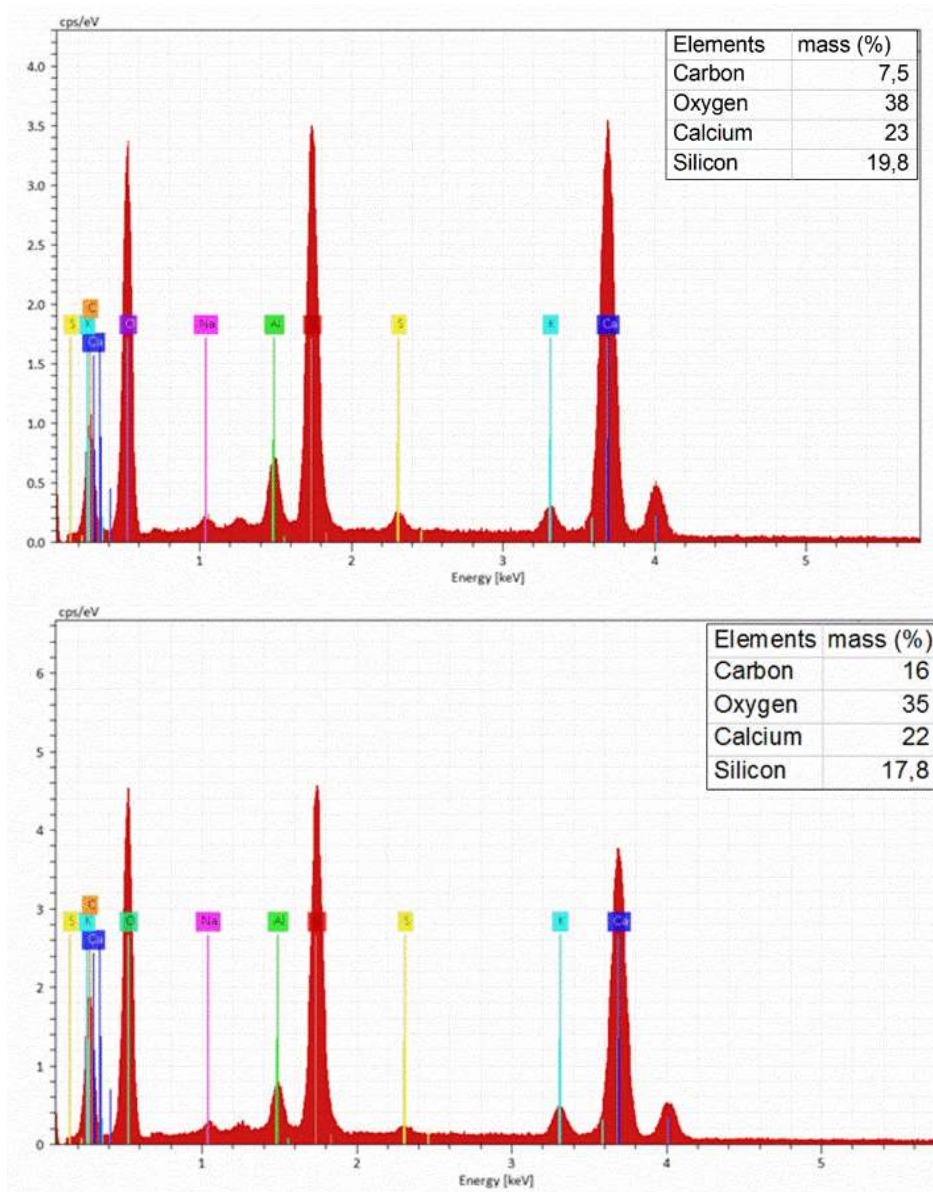


Figure 21. Spectres EDX, d'échantillons non carbonatés (à gauche) et carbonés (à droite)

4.5.6 Spectrométrie infrarouge par transformation de Fourier (FTIR)

La FTIR peut détecter de nombreux groupes fonctionnels présents sur les surfaces des granulats et peut identifier le carbonate (CaCO_3). Des échantillons de sables soumis à différentes conditions de carbonatation ont été mesurés. Les spectres FTIR du sable non carbonaté et carbonaté sont présentés sur la figure 22. Comme on le voit, tous les échantillons présentaient des spectres similaires, et la principale différence a résidé dans l'intensité des bandes. Il est possible de voir sur la figure 22 que les bandes deviennent plus intenses à mesure que le temps de carbonatation augmente, ce qui pourrait montrer qu'il se forme plus de carbonate. Les principales bandes sont répertoriées comme bande de sulfate dans 1017 cm^{-1} [45], bandes de silicates de calcium anhydres dans 514 cm^{-1} tandis que les phases carbonatées étaient dans $1405, 870$ et 774 cm^{-1} [45].

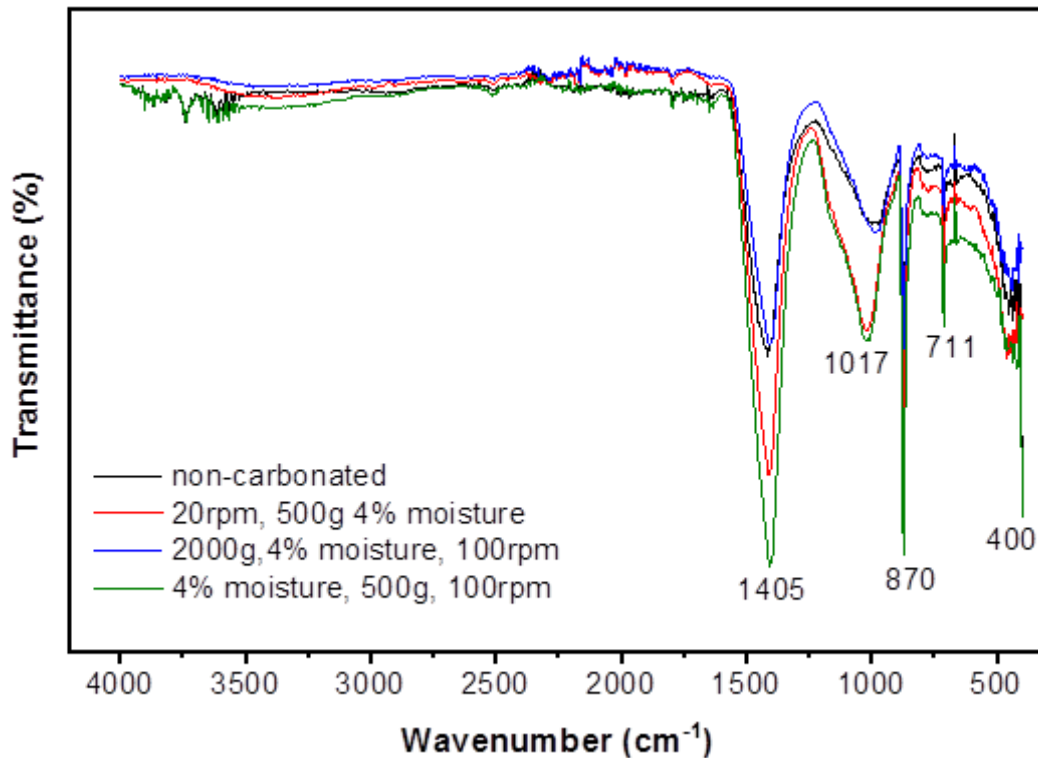


Figure 22. Spectres FTIR des échantillons de sables recyclés carbonatés.

4.6 Conclusion

4.6.1 Gravillons recyclés

Ce rapport présente un procédé de carbonatation en tambour tournant comme solution pour accélérer la carbonatation des granulats de béton recyclé. La carbonatation dans un tambour rotatif favorise l'attrition sélective des gravillons de béton. Le procédé accélère la carbonatation, en éliminant les zones carbonatées à la surface des granulats grossiers et en facilitant ensuite l'accès du CO₂ aux zones non carbonatées. Dans cette étude en laboratoire, une humidité initiale optimale du granulats de béton a été trouvée. Les tests ont été effectués dans des conditions atmosphériques normales, avec une pression partielle de CO₂ maintenue à environ 0,75 bar. Les principaux tests ont été menés sur des granulats de 10/20 mm mais il a été démontré que le procédé de carbonatation a été 20% plus rapide pour les granulats de plus petite taille (5/8 mm).

Le procédé dynamique a fortement augmenté (environ 6 fois) la cinétique de carbonatation par rapport à la carbonatation statique de même durée. Le nombre de révolutions est un paramètre de procédé important pour expliquer l'augmentation de la cinétique de carbonatation. Cependant, la durée de carbonatation est également un facteur à prendre en compte, indépendamment du nombre de tours. Mais bien sûr, la cinétique de carbonatation plus élevée a été observée pour la vitesse de tambour plus élevée.

En un jour, environ 10% du potentiel de carbonatation du granulats de béton a été atteint. La cinétique de carbonatation a légèrement diminué pendant le temps de traitement, donc environ 60% de carbonatation a été obtenue après 7 jours. En effet, pour les paramètres de procédé donnés, la carbonatation des gravillons de béton a été plus rapide que leur attrition. On peut en déduire que la profondeur de carbonatation des gravillons de béton a augmenté au cours

du procédé, ce qui a contribué à diminuer progressivement le taux de carbonatation dans le temps de traitement. Les fines particules étaient pour la plupart complètement carbonatées avant leur création.

La taille, la forme, la composition, la capacité d'absorption d'eau et la densité enveloppée du granulats de béton recyclé ont évolué au cours du procédé. La forme du granulats de béton recyclé a été sensiblement arrondie par le cisaillement. À l'opposé, la forme des particules les plus fines, créée par attrition, ne semble pas être modifiée lors de l'utilisation de la carbonatation ou sans carbonatation (granulats cisailés dans le tambour sans CO₂). Les fines étaient principalement composées de pâte de ciment (plus de 90%). Par conséquent, la teneur en pâte des gravillons de béton a diminué après le cisaillement. Pour finir, la capacité d'absorption d'eau a exponentiellement diminué avec la quantité de CO₂ séquestrée. Il semble que la diminution de la teneur en pâte du granulats de béton n'ait pas participé de manière significative à la diminution de l'absorption d'eau.

La méthode de carbonatation en tambour tournant s'avère utile pour l'accélération de la carbonatation du sable recyclé également. Le mécanisme est cependant différent. Le procédé accélère la carbonatation en facilitant l'accès du CO₂ aux zones non carbonatées par diffusion.

La vitesse de rotation, la teneur en eau initiale et le taux de remplissage ont joué un rôle important dans la séquestration du CO₂. La carbonatation en tambour a été fortement influencée par la pression partielle de CO₂ malgré la pression interne totale dans le réacteur qui reste importante. La meilleure condition de carbonatation (à la pression atmosphérique et 7 heures) a été à 4% d'humidité, 10% du taux de remplissage et 100 tr/min ; dans de telles conditions une prise de masse de 22,8 mg/g a été atteinte alors qu'à l'état statique a été de 4,1 mg/g.

Les résultats ont montré que la carbonatation en tambour tournant est une méthode intéressante pour améliorer les propriétés physicochimiques des granulats recyclés.

4.7 Bibliographie

- [1] Rahman, F.A., Aziza, M.M.A., Saidur, R. Bakar, W.A., Hainin, M.R., Putrajaya, R., Hassan, N.A. 2017. Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future, *Renew. Sust. Ener. Rev.* 71, 112–126
- [2] Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G. Kuusik, R., Maroto-Vale, M. M. 2014. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂, *Chem. Soc. Rev.* 43, 8049—8080
- [3] Huijgen, W., Witkamp, G.-J., Comans, R., 2005. Mineral CO₂ sequestration in alkaline solid residues, in: Rubin, E.S., Keith, D.W., Gilboy, C.F., Wilson, M., Morris, T., Gale, J., Thambimuthu, K. (Eds.), *Greenhouse Gas Control Technologies 7*. Elsevier Science Ltd, Oxford, pp. 2415–2418.
- [4] Short, N.R., Purnell, P., Page, C.L., 2001. Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes. *Journal of materials science* 36, 35–41.
- [5] Purnell, P., Short, N., Page, C., 2001. Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 1: mechanical testing and chemical analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32, 1777–1787
- [6] Bertos, M. F., Simons, S.J.R., Hills, C.D. Carey, P.J. 2004. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂, *J. Hazard. Mat.* B112, 193–205
- [7] Silva, R.V., de Brito, J., Dhir, R.K., 2014. Properties and composition of recycled aggregates from construction and demolition waste suitable for concrete production. *Construction and Building Materials* 65, 201–217.

- [8] Daimon M., Akiba T., Kondo R., Through Pore Size Distribution and Kinetics of the Carbonation Reaction of Portland Cement Mortars, *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 54, n°9, p. 423-428, 1971
- [9] Bier, T. A. 1987. Influence of type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes. *Material Research Society Symposium*, 85, 123–134.
- [10] Zhao, Z., Remond, S., Damidot, D., Courard, L., Michel, F. 2018. Improving the properties of recycled concrete aggregates by accelerated carbonation, *Proceedings Inst. Civil Eng.* 171, 126-132
- [11] Li, L., Xiao, J., Xuan, D., Poon, C-S. 2018. Effect of carbonation of modeled recycled coarse aggregate on the mechanical properties of modeled recycled aggregate concrete, *Cem. Concr. Compos.* 89, 169-180
- [12] Xuan, D., Zhan, B., Poon, C-S. 2017. Durability of recycled aggregate concrete prepared with carbonated recycled concrete aggregates, *Cem. Concr. Compos.* 84, 214-221
- [13] Mun, M., Cho, H., Kwon, J. 2017. Study on characteristics of various extractants for mineral carbonation of industrial wastes, *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 3803–3821
- [14] Baroghel-Bouny, V., 2004. Concrete design for structures with predefined service life. Durability control with respect to reinforcement corrosion and alkali-silica reaction, state-of-the-art and guide for the implementation of performance-type and predictive approach based upon durability indicators. *Association Francaise de Génie Civil*.
- [15] Thiery, M., P. Dangla, P. Belin, G. Habert and N. Roussel, 2013. Carbonation kinetics of a bed of recycled concrete aggregates: a laboratory study on model materials. *Cement and Concrete Research*, 1-16.
- [16] Mun, M., Cho, H. 2013. Mineral carbonation for carbon sequestration with industrial waste. *Energy Procedia* 37, 6999-7005
- [17] Ghacham, A.B., Pasquier, L-C., Cecchi, E., Blais, J-F., Mercier, G. 2017. Valorization of waste concrete through CO₂ mineral carbonation: Optimizing parameters and improving reactivity using concrete separation, *J. Cleaner Prod.* 166 (2017) 869-878.
- [18] Lombardi, L., Carnevale, E.A., Pecorini, I. 2016. Experimental evaluation of two different types of reactors for CO₂ removal from gaseous stream by bottom ash accelerated carbonation. *Waste Manage.* 58, 287–298.
- [19] Brück, F., Fröhlich, C., Mansfeldt, T., Weigan, H. 2018. A fast and simple method to monitor carbonation of MSWI bottom ash under static and dynamic conditions, *Waste Manage.* 78, 588–594
- [20] Brück, F., Schnabel, K., Mansfeldt, T., Weigan, H. 2018. Accelerated carbonation of waste incinerator bottom ash in a rotating drum batch reactor, *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 5259–5268
- [21] Grande, C.A., Cavenati, S., Rodrigues, A.E. 2005. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration. 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 1-10
- [22] Zhu, X., Do-Thanh, C-L., Dai, S., 2014. Chapter 1- Ionic Liquid-Derived Carbonaceous Adsorbents for CO₂ Capture, pp. 1-14. In: A-H. Lu, S. Dai, *Porous materials for carbon dioxide capture*, first ed. Springer, pp. 245
- [23] Morandea, A., Thiéry, M., Dangla, P., 2014. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research* 56, 153–170.
- [24] Rilem, T.C. 1994. CPC18 measurement for hardened concrete carbonated depth, RILEM recommendations for the testing and use of construction materials RILEM, Bagneux, France.

- [25] Zhou Q, Glasser FP. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <math><120^{\circ}\text{C}</math>. *Cem Concr Res* 2001;31:1333–9.
- [26] Quattrone M, Cazacliu B, Angulo S. C et al (2016) Measuring the water absorption of recycled aggregates, what is the best practice for concrete production? *Constr. Build. Mater.* 123, 690–703
- [27] Nagataki, S., Gokce, A., Saeki, T., Hisada, M., 2004. Assessment of recycling process induced damage sensitivity of recycled concrete aggregates. *Cement and concrete research* 34, 965–971.
- [28] Zhao, Z., Remond, S., Damidot, D., Xu, W., 2013. Influence of hardened cement paste content on the water absorption of fine recycled concrete aggregates. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 2, 186–203
- [29] Yang, H., Che, Y., Leng, F., 2018. Calcium leaching behavior of cementitious materials in hydrochloric acid solution. *Scientific reports* 8, 8806.
- [30] Descantes, Y. Fosse, Y. Ehret, G. 2006a. Automated measurement of aggregate properties: Part 1 – Crushed and broken surfaces in coarse aggregate particles, *Materials and Structures* 39 (2006) 3–12
- [31] Moreno, J.J., Cazacliu, B., Cothenet, A., Artoni, R., Roquet, N. 2016. Recycled concrete aggregate attrition during mixing new concrete, *Construc. Build. Mat.* 116 (2016) 299–309
- [32] Verbeck G., 1958. Carbonation of hydrated Portland cement, *Cement and Concrete*, West Conshohocken, PA: ASTM International, 17-36
- [33] Drouet, E., Poyet, S., Torrenti, J.-M., 2015. Temperature influence on water transport in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* 76, 37–50.
- [34] Chang, E.E., Pan, S-U., Chen, Y-H., Tan, C-S., Chiang, P-C. 2012. Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed, *J. Hazard. Mat.* 227–228, 97–106
- [35] Saouma, V.E., Broz, J.J., Brühwiler, E., Boggs. H.L. 1991. Effect of aggregate and specimen size on fracture properties of dam concrete. *J. Mat. Civil Eng.* 3, 204–218
- [36] Guinea, G.V. El-Sayed, K. Rocco, C.G. Elices, M. Planas, J. The effect of bond between the matrix and the aggregates on the cracking mechanism and fracture parameters of concrete. *Cem. Concrete Res.* 12 (2002) 1961–1970
- [37] Rocco, C.G., Elices, M. 2009. Effect of aggregate shape on the mechanical properties of a simple concrete. *Eng. Frac. Mech.* 76, 286–298
- [38] Descantes, Y. Fosse, Y. Milcent, F. 2006b. Automated Measurement of Railway Ballast Angularity, *Journal of Materials in Civil Engineering* 18(4), 612-618
- [39] Artoni, R., Cazacliu, B., Hamard, E., Cothenet, A., & Parhanos, R. S. (2017). Resistance to fragmentation of recycled concrete aggregates. *Materials and Structures*, 50(1), 11.
- [40] Johannesson, B., Utgenannt, P. 2001. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cem. Concr. Res.* 31, 925–31.
- [41] Arizzi, A., Cultrone, G., 2013. The influence of aggregate texture, morphology and grading on the carbonation of non-hydraulic (aerial) limebased mortars, *Quarter. J. Eng. Geol. Hydrogeol.* 46, 507–520
- [42] Thierry M., Faure P., Morandeau A., Platret G., Dangla P., Baroghel-Bouny V. 2011. Effect of Carbonation on the Microstructure and Moisture Properties of Cement-Based Materials, *International Conference on Durability of Building Materials and Components*, p.1-10

- [43] E.M.H. Braga, G.L.R. da Silva, R. C. V. Amaral, M.C. Carias, P. S. Assis, L. R. Lemo, Influence of moisture and particle size on coal blend bulk density, *Int. Eng. J.* 72 (2019) 237-242
- [44] Y.H. Chen, C.Y. Chang, W.L. Su, C.C. Chen, C.Y. Chiu, Y.H. Yu, P.C. Chiang, S.I.M. Chiang, Modeling ozone contacting process in a rotating packed bed, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 228–236.
- [45] R. Ylmen, U. Jaglid, Carbonation of Portland Cement Studied by Diffuse Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Int. J. Concr. Struct. Mat.* 7 (2013) 119–125

5 Carbonatation accélérée des GR en présence du gaz multi-constituant, CO₂, SO₂ et NO_x

5.1 Introduction : rappel de la problématique et analyse chimique

5.1.1 Rappel de la problématique

Dans cette étude expérimentale, nous souhaitons étudier l'aptitude des granulats de bétons recyclés (GBR) au stockage de CO₂ à base du gaz multi-constituant CO₂, SO₂ et NO_x afin de mieux considérer la fumée industrielle qui contient non seulement CO₂ mais aussi d'autres gaz. En effet, les gaz issus des cimenteries sont impurs et complexes. Selon l'étude de Chen et al (Journal of Cleaner Production, 2010), qui montre bien qu'il y a 29 différents gaz tels que CO, Ar, H₂O...etc. Parmi ces 29 gaz, nous avons CO₂, NO₂ et SO₂ qui sont présents en quantité non négligeable. Par ailleurs, selon la littérature, (M. Ahmada, S. Gersen, 2014), la solubilité du gaz CO₂ dans l'eau baisse considérablement en présence d'autres gaz tels que NO₂ et SO₂. Par exemple, la concentration du gaz CO₂ a passé de 1000 ppm jusqu'à 500 ppm en ajoutant 500ppm de NO₂. Les auteurs ont observé le même résultat dans le cas de SO₂. Ils précisent également que la baisse de la solubilité dépend de la température du milieu.

En conséquence, il serait évident que la présence de NO₂ et/ou de SO₂ pourrait impacter l'avancement de la carbonatation en faisant baisser la dissolution du gaz CO₂ dans l'eau piégée dans les bétons. Malgré l'importance de cette problématique potentielle, l'impact du gaz NO₂ et de SO₂ sur la carbonatation du béton n'a jamais été abordé dans la littérature.

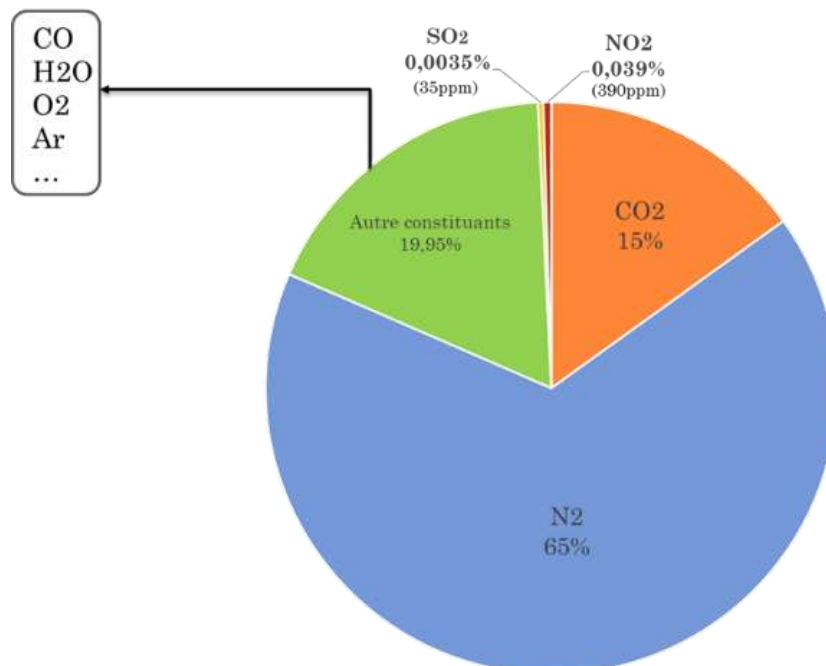


Figure 1 : Gaz émis pour la production d'un kilogramme de clinker [document interne LafargeHolcim]

5.1.2 Analyse chimique

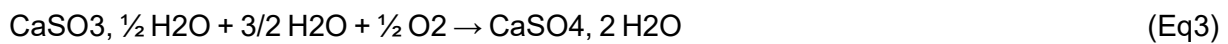
Dans cette étude, nous avons fait une hypothèse de réactions de SO₂ et de NO₂ avec les composants du béton (figure 2).

- Réaction avec SO₂

La réaction de dioxyde de soufre avec les composants du béton peut conduire à la production de sulfite de calcium CaSO₃ selon deux voies décrites par les (Eq.1) et (Eq.2).



Le sulfite de calcium (CaSO_3) est un solide blanc, connu dans l'industrie alimentaire sous le nom de « E226 ». Il peut y avoir éventuellement une réaction partielle ou secondaire (Eq3).



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

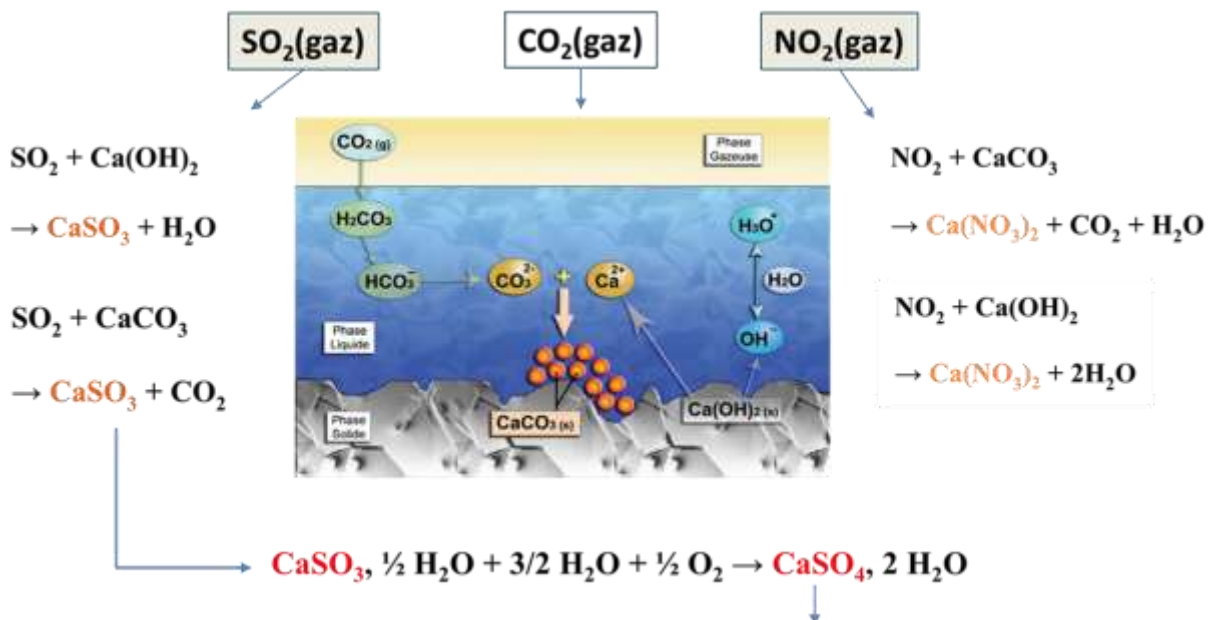


Figure 2 : Mécanisme de carbonatation de Ca(OH)_2 en présence de SO_2 et de NO_2 .

- Réaction avec NO_2

La réaction de dioxyde d'azote avec la calcite (Eq4) et avec la portlandite (Eq.5) peut conduire à la production de nitrocalcite $\text{Ca(NO}_3)_2$.



Le Nitrocalcite ($\text{Ca(NO}_3)_2$) est un sel hygroscopique soluble de couleur blanche. On le trouve souvent à l'état monohydraté, $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il est présent dans les engrais (nitrate de chaux). L'éventuelle précipitation du sulfite de calcium et ou de nitrocalcite et ses impacts sur la capacité d'adsorption du gaz CO_2 seront vérifiées par les essais expérimentaux.

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

5.2.1 Granulats de Bétons Recyclés (GBR)

Dans le cadre de notre étude, nous avons reçu quatre coupures granulométriques de GBR de chez ESTEREL TERRASSEMENT FREJUS ($\approx 6\text{cm}$ de diamètre, $\approx 2\text{cm}$ de diamètre, $\approx 1\text{cm}$ de diamètre, $< 2\text{mm}$). Pour notre programme expérimental, nous avons utilisé 1 classe granulométrique de l'ordre de 4cm pour les raisons suivantes :

- Impossibilité d'analyser le front de carbonatation sur les petites coupures granulométriques,
- Présence d'impuretés (briques, pierres...) et difficultés de séparation : pour déterminer le pourcentage de ces impuretés, nous avons effectué un tri manuel des granulats reçus (2cm de diamètre). Pour 1500g de granulats, on a distingué environ (600g béton et mortier, 500g pierres, 150g briques, 250g autre impuretés). Donc le pourcentage des impuretés est de 60% .

Gros granulat :

Diamètre $\sim 4\text{cm}$



Figure 3 : Granulat de béton recyclé de différentes classes granulaires reçus

5.2.2 Bétons de référence (F1, F2, F3)

Nous avons préparé les échantillons de béton de référence à base de 3 types de ciments (CEM I 52,5N, CEM II/A-LL 42,5R et CEM III/A 52,5N). Nous avons gardé les échantillons de bétons pendant 5 mois dans l'eau pour assurer une hydratation quasi-complète avant de réaliser les essais de carbonatation. En s'appuyant sur les résultats des essais préliminaires du granulat de béton recyclé, nous avons utilisé un diamètre d'environ 4cm pour la réalisation de la suite de nos essais.

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

Tableau 1: Présentation des bétons de référence

5.3 Expérimentation : carbonatation avec CO₂ pur et gaz multi-composant (CO₂+SO₂+NO₂)

Le principe de l'essai de carbonatation accélérée consiste à introduire du dioxyde de carbone dans une enceinte à des paramètres contrôlés (température, taux de CO₂ injecté et multi-composant et humidité relative) dans laquelle sont placés des échantillons de bétons recyclés (GBR) et de béton de référence (F1, F2, F3) dans la figure 4 a). L'alimentation en CO₂ est assurée à partir d'une bouteille de mélange CO₂/air (pour la carbonatation de CO₂ pur : 15%) et également d'une bouteille de mélange CO₂+SO₂+NO₂/air (pour la carbonatation à base de gaz de multi-composant : CO₂ (15%) + NO₂ (390 ppm) + SO₂ (35ppm)) dont le débit est réglé à partir d'un manomètre. Un ventilateur est placé dans l'enceinte pour réaliser le brassage et l'homogénéisation de l'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte de CO₂. Avant de procéder à la carbonatation on règle la teneur en eau de l'incubateur à l'aide du sel de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃), qui sera placé dans un bac (figure 4 b). Ce dispositif permet de maintenir l'humidité relative à environ 63% avant les essais et pendant la carbonatation. L'ensemble du dispositif est placé dans une salle de laboratoire dont la température est maintenue à T= 21±1°C.



a



b

Figure 4 : a) Vue intérieure du dispositif de carbonatation accélérée b) dispositif d'humidité

Les mesures de l'épaisseur du béton carbonaté sont effectuées par pulvérisation d'un indicateur de pH, la phénolphthaléine. Dans cette étude, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour déterminer la précipitation du carbonate de calcium et également pour estimer la quantité de CO₂ absorbée pendant la carbonatation. Afin d'estimer la quantité de CO₂ absorbée par nos échantillons (F1,F2,F3 et GBR), nous avons utilisé la formule suivante :

$$(Eq\ 6) \quad \%CO_2 = \frac{\Delta M_{550^\circ C - 850^\circ C}}{M_{105^\circ C}} \times 100$$

Où, $\Delta M_{550^\circ C-850^\circ C}$ est la perte de masse liée à un dégagement de CO₂. $M_{105^\circ C}$ est la masse de l'échantillon sec. Selon la littérature, la précipitation des trois polymorphes : Aragonite, Vaterite et Calcite a été analysée par la perte de masse entre, 550°C-650°C, 650°C-750°C et 750°C-850°C respectivement. L'analyse ATG a été complétée par d'autres techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), ATG-MS dont le but est de donner des renseignements complémentaires sur la nature des produits de carbonatation présents dans nos échantillons. L'analyse chimique par MEB a été également réalisée. Ces différentes analyses complémentaires ont été réalisées au laboratoire de recherche de Vicat (l'ISLE D'ABEAU).

5.4 Résultat de carbonatation : front de carbonatation et quantité de CO₂ absorbée

5.4.1 Carbonatation avec CO₂ pur

Les résultats d'applications de la solution en phénolphthaléine pour la profondeur de carbonatation de nos échantillons ont été réalisées dans le tableau 2.






















Echantillons	F1	F2	F3	GBR
Avant carbonatation				
1 ^{er} Jour				
2 ^{ème} Jour				
3 ^{ème} Jour				
7 ^{ème} Jour				
14 Jours				

Tableau 2: front de carbonatation (1jour, 2 jours, 3 jours, 7 jours et 14 jours pour F1) sur les échantillons de F1, F2, F3 et GBR

Selon les résultats d'observation, le temps de carbonatation quasi total pour les échantillons est de :

	F1	F2	F3	GBR
Jour	14	7	7	8

Tableau 3 : Estimation de la durée pour une carbonatation quasi-totale

Ensuite, les analyses d'ATG ont été faites pour tous les échantillons F1, F2, F3 et GBR à 1 jour, 2 jours, 3 jours, 7 jours, 8 jours et 14 jours de carbonatation à partir du principe d'analyse décrit dans l'Eq. 6. Quelques exemples d'analyse via ATG pour quantifier le CO₂ piégé pendant la précipitation des trois polymorphes de carbonate de calcium sont présentés sur la figure suivante :

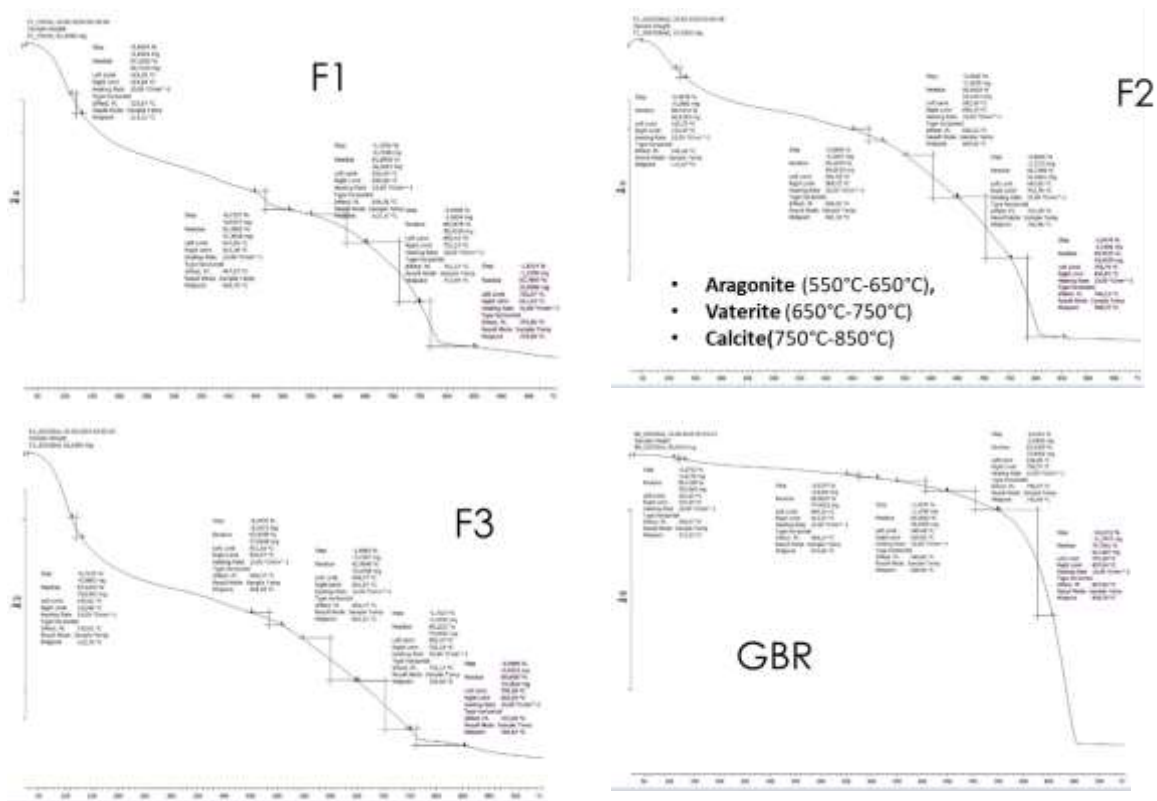


Figure 5 : Présentation d'analyse thermique par ATG des trois bétons de référence et de GBR

Les analyses thermiques ont été réalisées trois fois pour chaque échantillon avant et après la carbonatation. Ces résultats sont présentés en histogramme avec les écarts de type sur la figure 6. Les histogrammes en chaque point pour chaque phase (Aragonite, Vaterite et Calcite) correspondent à une valeur moyenne de ces trois mesures.

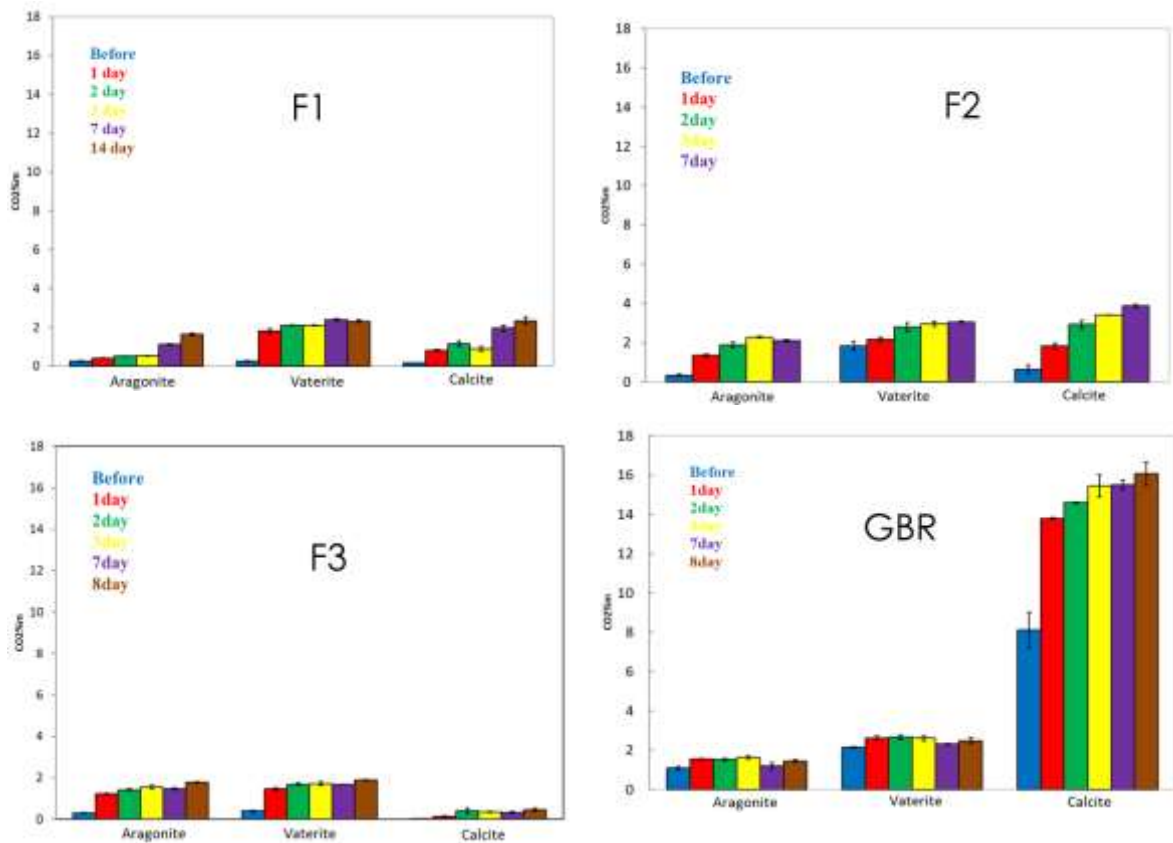


Figure 6 : Estimation de la quantité de CO₂ piégée pour la précipitation d'Aragonite, de Vaterite et de Calcite pour F1, F2, F3 et GBR.

Sur la figure 6, on peut observer que malgré toutes les précautions, le CO₂ piégé dans les bétons de référence, F1, F2 et F3 avant les essais de carbonatation (en bleu) a une valeur inférieure à 2‰. Ceci dit 2g de CO₂ par 100g d'échantillon. La carbonatation accélérée (15%) a favorisé plutôt la précipitation de la Vaterite que la Calcite. Dans le cas des bétons de référence, les écarts d'type sont faibles. Dans le cas de GBR, une grande quantité du Calcite a été calculée avant l'essai de carbonatation (~11‰). De plus, il semble dans ce cas que la précipitation de la Calcite a été mieux favorisée. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

	F1	F2	F3	GBR
Qnt. CO ₂ piégé (%m.)	5,61	6,23	3,41	8,65
Qnt. CO ₂ piégé (gCO ₂ /KgEch.)	56,1	62,3	34,1	86,5

Tableau 4 : Estimation de la quantité de CO₂ piégée pendant la carbonatation

5.4.2 Carbonatation avec gaz multi-composant

Les résultats d'applications de la solution de phénolphtaléine pour la détermination de la profondeur de carbonatation de nos échantillons ont été réalisés et illustrés dans le tableau 5.

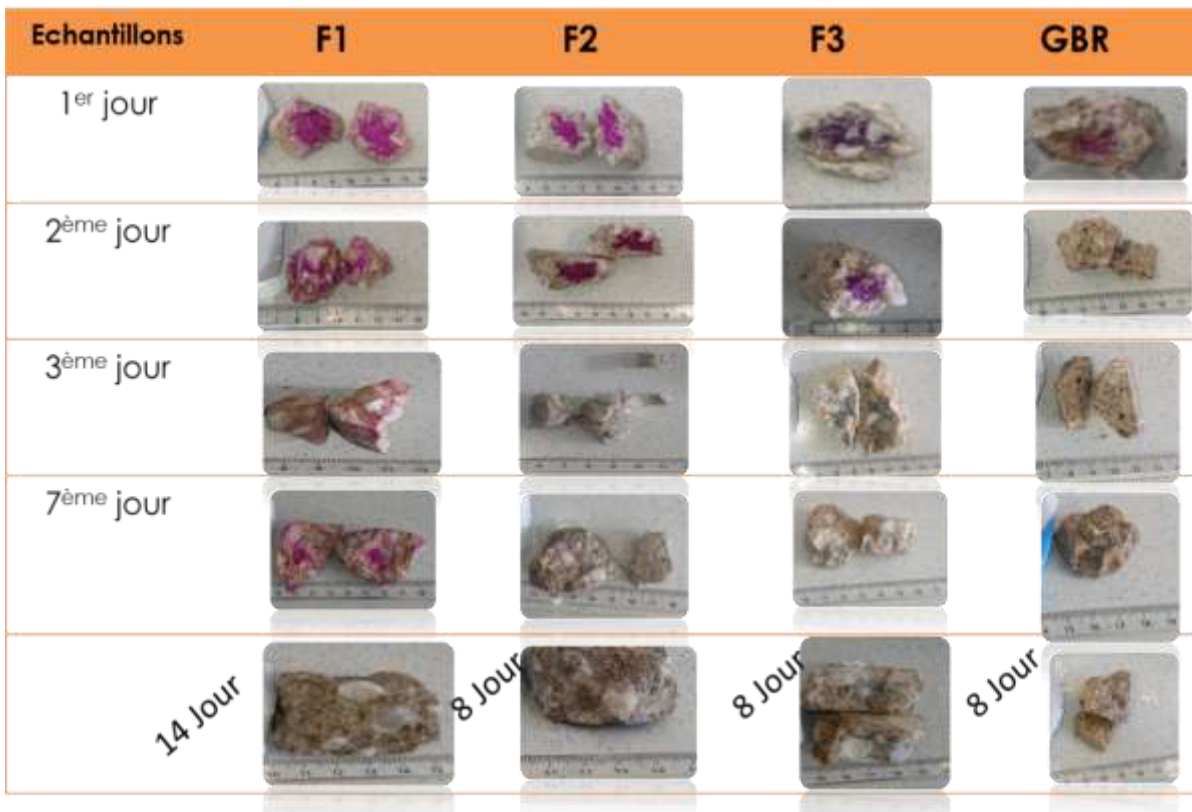


Tableau 5: front de carbonatation (1jour, 2 jours, 3 jours, 7 jours, 8 jours et 14 jours pour F1) sur les échantillons de F1, F2, F3 et GBR

Selon les résultats d'observation, le temps de carbonatation quasi total pour les échantillons est de :

	F1	F2	F3	GBR
Jours	14	8	8	8

Tableau 6 : Estimation de la durée de carbonatation de l'ensemble d'échantillons

Ensuite, les analyses d'ATG ont été faites pour tous les échantillons F1, F2, F3 et GBR à 1 jour, 2 jours, 3 jours, 7 jours, 8 jours et 14 jours de carbonatation à partir du principe d'analyse décrit dans l'Eq. 6.

Les analyses thermiques ont été réalisées trois fois pour chaque échantillon avant et après la carbonatation. Ces résultats sont présentés en histogramme ci-dessous avec les écarts type. Les histogrammes en chaque point pour chaque phase (Aragonite, Vaterite et Calcite) correspondent à une valeur moyenne de ces trois mesures.

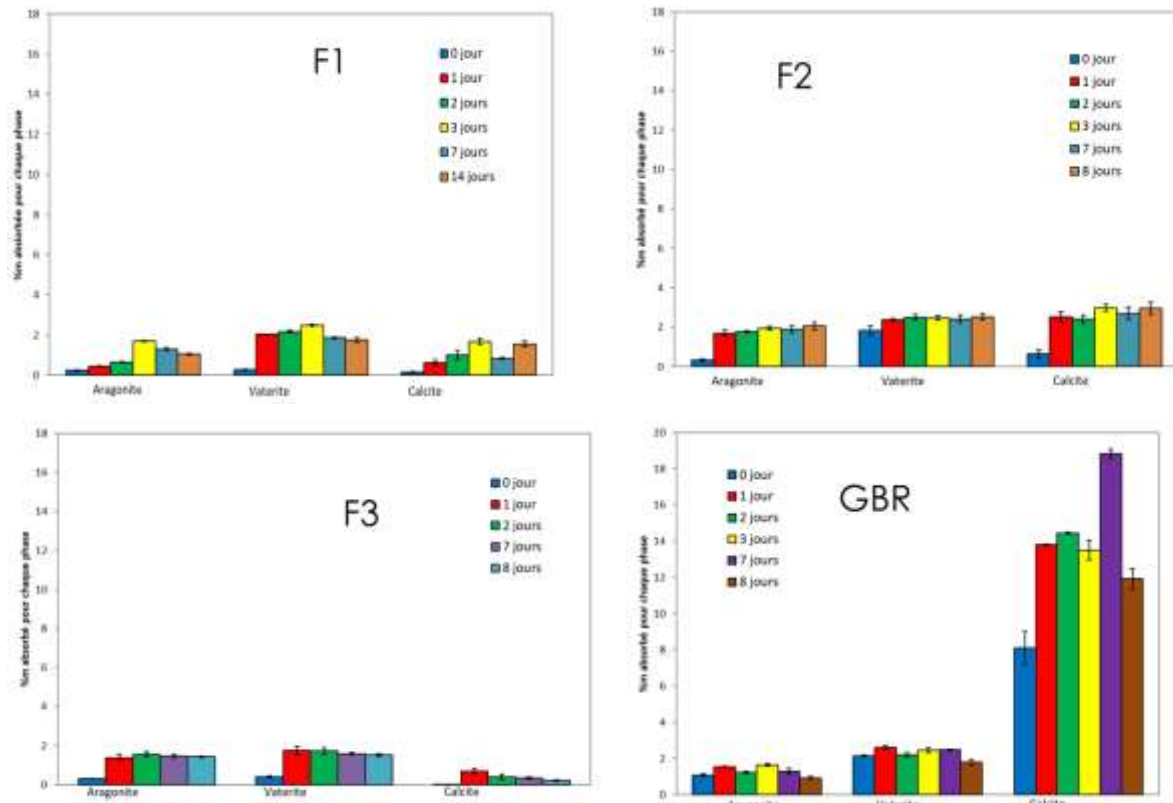


Figure 7 : Estimation de la quantité de CO₂ piégé pour la précipitation d'Aragonite, de Vatérite et de Calcite pour F1, F2, F3 et GBR.

On peut dire que certains résultats sont similaires à ceux observés dans le cas du CO₂ pur. La carbonatation accélérée avec du gaz multi-composant a plus favorisé la précipitation de l'Aragonite et la Vatérite que la Calcite. Dans le cas des bétons de référence, les écarts d'type sont faibles. Dans le cas des GBR, une grande quantité du Calcite a été observée avant l'essai de carbonatation (~11%_m). De plus, il semble que la précipitation de la Calcite a été bien favorisée en comparaison au cas du CO₂ pur. Mais on pourrait observer les écarts type plus importants que dans le cas du CO₂ pur. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

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

Tableau 7 : Estimation de la quantité de CO₂ piégé pendant la carbonatation du multi-composant

5.5 Résultats d'analyse chimique et microstructurale

Des analyses supplémentaires ont été également réalisées au laboratoire Central de chez Vicat pour observer les précipitations possibles des différents composés comme mentionné dans l'hypothèse (Eq1-Eq5). Par manque de disponibilité de certains équipements, juste un certain nombre d'échantillon a été sélectionné pour les analyses.

5.5.1 Cartographie des éléments chimiques via MEB (GBR multi-composant à 8 jours)

Dans un premier temps, l'analyse chimique a été réalisée par MEB et illustrée sur la figure suivante :

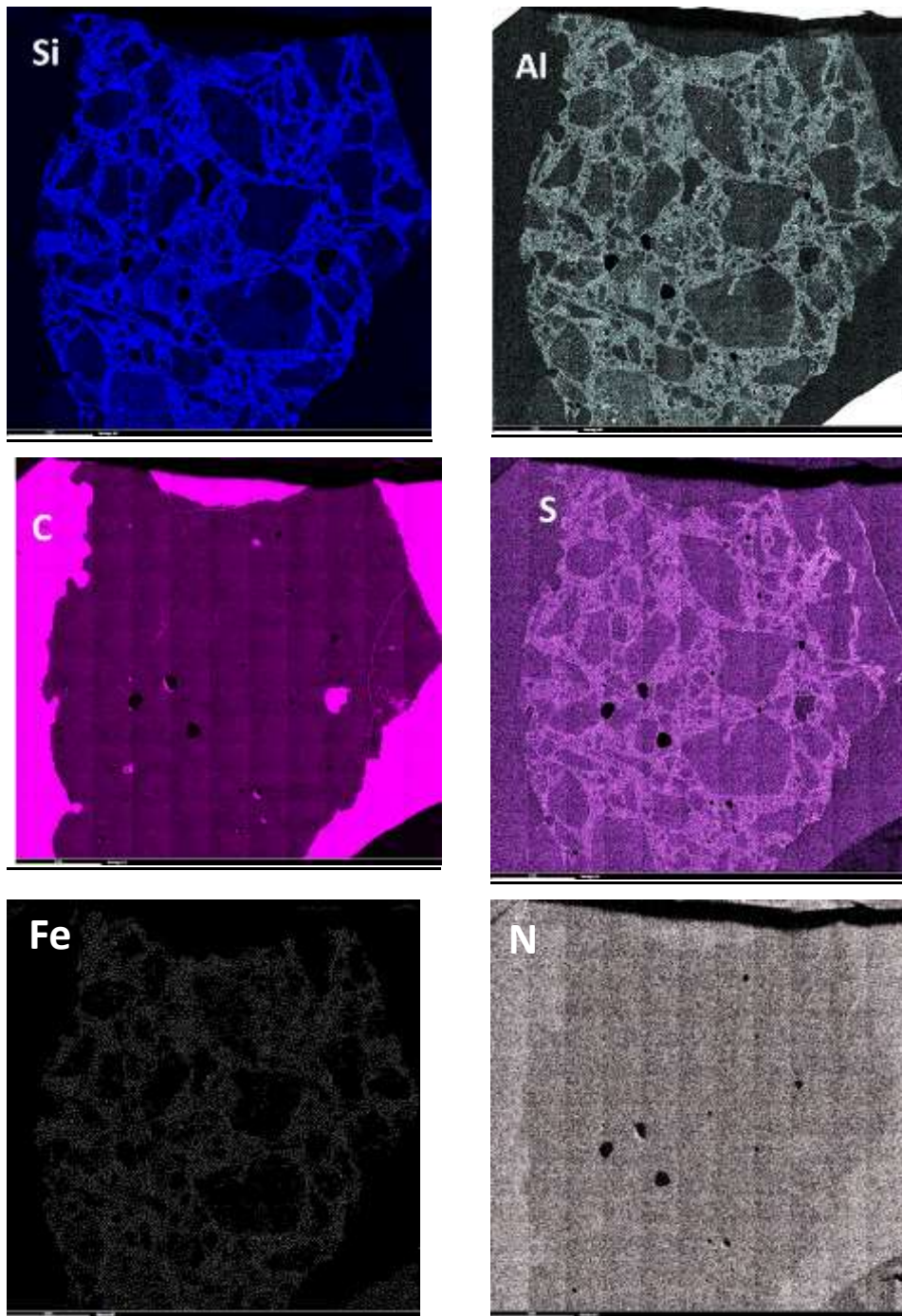


Figure 8 : Les éléments chimiques Si, Al, C, S, Fe et N pour GBR de multi-composant à 8 jours

Nous avons identifié les éléments chimiques tel que Si, Al, C, S, et Fe dans le GBR multi-composant à 8 jours. Mais nous n'avons pas pu identifier la précipitation due à la présence de SO₂ et de NO₂ comme mentionné dans Eq1-Eq5. Nous avons donc continué nos analyses avec DRX.

5.5.2 Identification des phases minérales (Calcite, Vatérite) via DRX

Afin de déterminer la précipitation d'Aragonite et de Vatérite, l'analyse via DRX a été également réalisée pour F1 à 14 jours (CO₂ pur et gaz multi-composant) et F3 à 8 jours (CO₂ pur et gaz multi-composant).

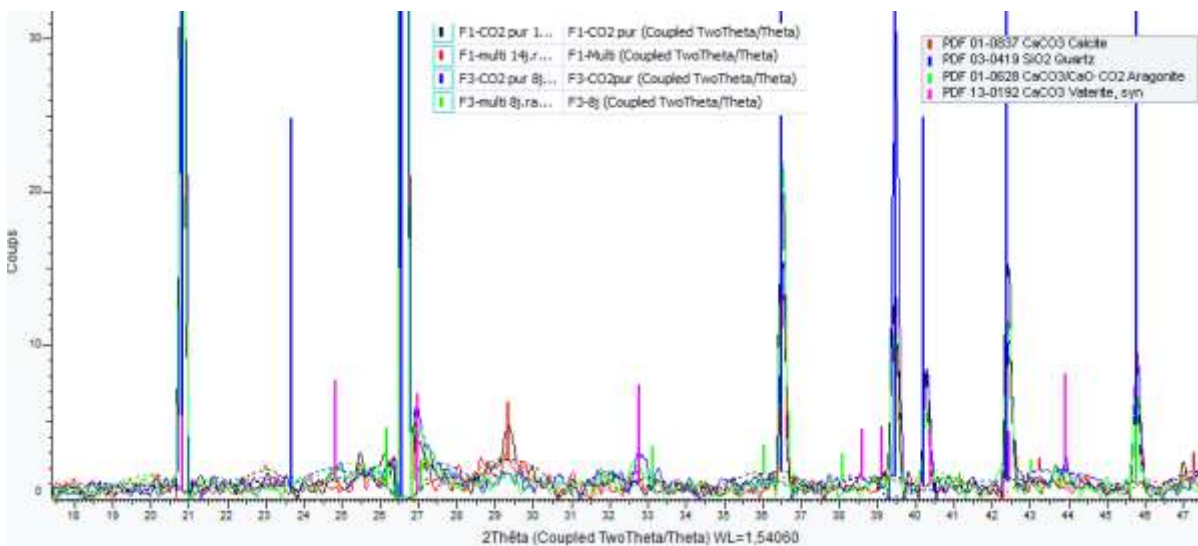


Figure 9 : Identification des phases minérales via DRX pour F1 à 14 jours et F3 à 8 jours.

Il a été facilement observé que la précipitation de CaCO₃ existe sous forme d'amorphe quelques soient les types d'échantillons dans le cas du CO₂ pur. En effet, une majorité de CaCO₃ existe en amorphe car on aurait dû avoir des pics plus intenses si le CaCO₃ était totalement cristallisé. De plus ceci est difficilement identifiable dans le cas du gaz multi-composant. La présence de la Vatérite a été également identifiée pour F3 dans le cas du CO₂ pur. En revanche, ceci reste difficile dans le cas du gaz multi composant.

5.5.3 Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG – MS)

L'identification des gaz adsorbés pendant la carbonatation avec CO₂ pur et avec un gaz multi-composant a été réalisée également par ATG couplée à la spectroscopie de masse pour F1 et F3 à 7 et à 14 jours de carbonatation (figure 10).

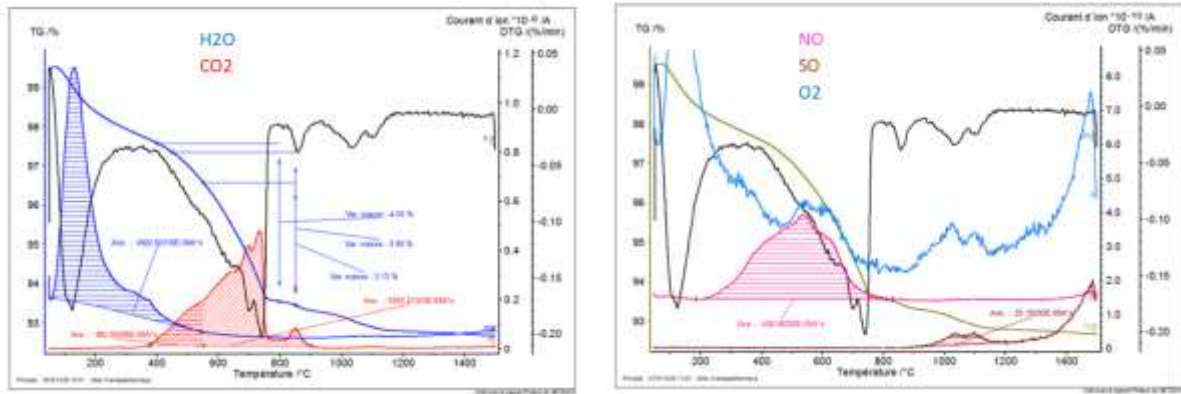
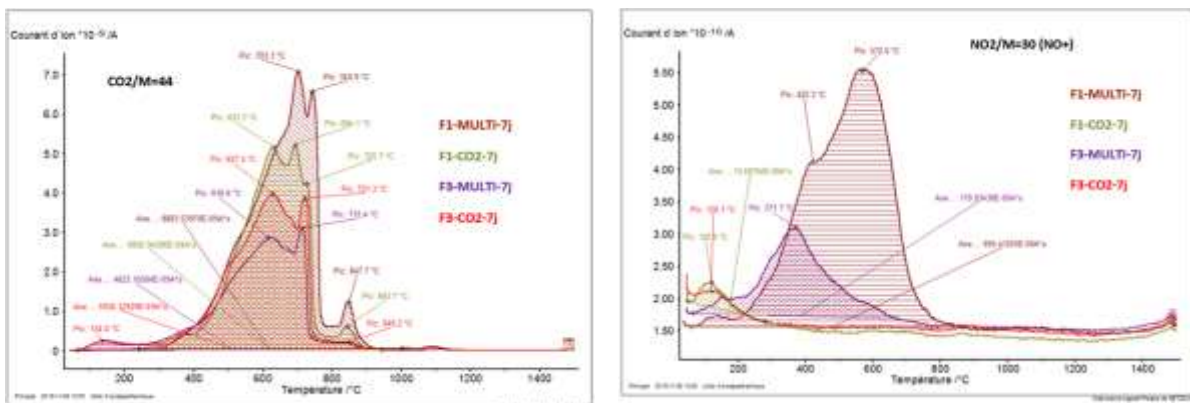


Figure 10 : Analyse de la perte d'eau et du CO₂ à gauche et l'identification du gaz NO, du SO avec O₂ à droite pour F1 à 14J avec le gaz multi-composant.

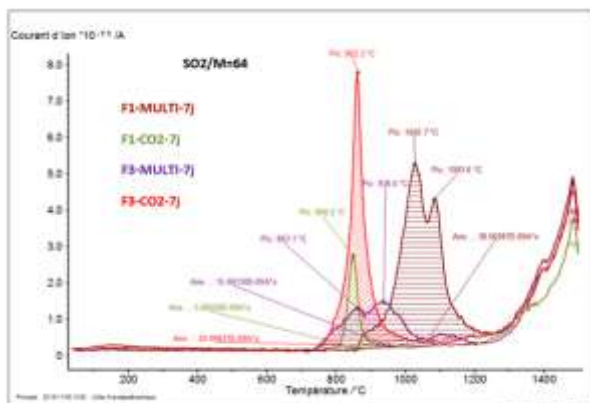
Dans le cas de F1 à 14J avec le gaz multi-composant, la présence de H₂O et de CO₂ a été déterminée sur la figure 10 à gauche. Il a été observé que le CO₂ se dégage à partir de 400°C jusqu'à environ 750°C. Ceci est bien contraire au principe de l'analyse thermique proposé dans la littérature (Eq. 6). Ceci pourrait être dû à la présence des gaz impurs tel que SO₂ et NO₂. L'analyse montre bien la présence de « NO₂ adsorbé » avec la dégradation thermique de NO et de SO₂ sur la figure 10 à droite.

Ceci pourrait être expliqué par le fait que le gaz NO₂ est adsorbé lors de la précipitation de CaCO₃. Pour confirmer cette dernière observation, on a continué avec F1 et F3 à 7 jours.



a) Analyse du CO₂

b) Analyse du NO₂



c) Analyse du SO₂

Figure 11 : Analyse du CO₂, du gaz NO et du SO pour F1 et F3 à 7J avec le CO₂ pur et le multi-composant.

a) Analyse du CO₂

Sur la figure 11 a), on peut voir l'analyse de la perte de gaz CO₂. Le pic à 140°C pour F3 montre que le CO₂ est adsorbé sur les C-S-H. Les Pics entre 600 et 900°C représentent le CO₂ issus des carbonates de calcium (amorphes et polymorphiques avec les pics à 630, 700, 740, 850°C). Nous notons une allure similaire entre F3 multi-composant et F3 CO₂ pur. Ceci laisse penser que les carbonates de calcium ont la même structure. Nous notons une légère différence concernant la quantité de CO₂ piégée entre F1-multi-composant et F1-CO₂ pur.

b) Analyse du NO₂

Sur la figure 11 b), on peut bien observer la perte du gaz NO₂ entre 350°C et 800°C. Le pic à 120°C représente le NO₂ adsorbé sur les C-S-H. Le pic entre 350 et 600°C montre que le NO₂ est probablement précipité ou absorbé sur CaCO₃ amorphe. Il pourrait s'agir de NO₂ adsorbé sur le CaCO₃ amorphe (vu qu'il sort en même temps que le CO₂, et non précipité). Ceci est bien présent pour F1 multi-composant. Mais le NO₂ n'a pas pu être observé pour F1 avec CO₂ pur. Le même résultat a été observé pour F3 également. Il apparaît que F1 fixe plus de NO₂ et de CO₂ que F3.

c) Analyse du SO₂

Le pic étroit à 850°C pour les deux bétons carbonatés F1 et F3 avec CO₂ pur pourraient peut-être indiquer une phase cristalline ? Des pics larges à 850 et 940°C peuvent être observés pour F3-multi-composant et pour F1-multi-composant, ces pics ont été observés à 1030 et 1080°C.

5.5.4 Synthèse des résultats

Les résultats récapitulatifs de l'analyse de la quantité des gaz CO₂, NO₂ et SO₂ adsorbés sont présentés dans le tableau suivant. Selon nos résultats d'analyse, on pourrait dire que le gaz NO₂ et SO₂ sont bien adsorbés et/ ou précipités sur du CaCO₃ amorphe. Par rapport à la concentration de NO₂ dans le mélange, on détermine une quantité importante de NO₂ piégée lors de la précipitation de carbonates de calcium. Ceci pourrait expliquer une quantité moins importante de CO₂ piégée dans le cas de multi-constituant que dans celui de CO₂ pur. Ce phénomène est similaire dans le cas de F1 et F3.

	F1		F3	
	Multi-composant	CO ₂ pur	Multi-composant	CO ₂ pur
H₂O	27,6%	20,2%	19,5%	21,0%
CO₂	66,0%	79,5%	66,4%	67,6%
NO₂	6,1%	0,1%	2,7%	0,1%
SO₂	0,4%	0,2%	0,3%	0,4%

Tableau 8 : Résultats récapitulatifs de la quantité des gaz CO₂, NO₂ et SO₂ pour F1 et F3

5.6 Conclusions et Perspectives

En général, les Granulats de Bétons recyclés (GBR) présentent des cinétiques rapides dans les deux types de gaz.

- Précipitation (moins de calcite en amorphe) reste faible dans le cas de F3 avec CO₂ pur et également avec gaz multi-composant,
- Présence du gaz NO₂ et SO₂ pourrait influencer la cinétique de cristallisation de carbonates de calcium ainsi que la forme des cristaux (! Attention pour l'analyse thermique !),
- Capacité du piégeage de CO₂ dans le cas de mélange de gaz montre une dispersion importante, (échantillonnage de GBR !)
- Pour les F1, F2 et F3, la capacité de stockage de CO₂ reste < 6 %m (60gCO₂/kgech) après 7 jours dans le cas de CO₂ pur. Mais celle-ci est légèrement diminuée dans le cas gaz multi-composant,
- Pour les GBR, la capacité de stockage de CO₂ augmente ~ 8%_m (80g CO₂/kgech) après le 8ème jour.

Nous n'avons pas pu vérifier notre hypothèse sur la précipitation du sulfite de calcium (CaSO₃) et du nitrocalcite Ca(NO₃)₂. Mais, nous avons bien pu identifier l'adsorption des gaz, NO₂ et SO₂ sur CaCO₃. De plus, ce dernier a bien ralenti la cinétique de carbonatation dans le cas de CO₂ pour F1 et F3. Il faudra continuer à analyser d'autres échantillons, F2 et GBR pour confirmer l'impact des gaz NO₂ et SO₂ pendant la carbonatation avec CO₂ pur et le piégeage de CO₂. La prochaine étape est donc de préparer un prototype expérimental semi-industriel via un filtre à gravier pour estimer la durée et la quantité de CO₂ piégée dans un lit de F1, F2, F3 et GBR avec CO₂ pur et un gaz multi-composant. L'effet de la température sur le piégeage de CO₂ sera également abordé.