

Projet de recherche et développement



Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé

LIVRABLE FINAL

Etude de la carbonatation accélérée de granulats de bétons concassés en filtre à gravier sous gaz multi-composants

Auteur(s) / Organisme(s) :

Jena JEONG, Johan COLIN - ESTP-Paris

Riccardo ARTONI – Université Gustave Eiffel

Laurent Izoret – ATILH

Thème de rattachement :

GT1-1 Approche expérimentale

Numéro de rapport (à établir par l'IREX)

LC/20/FCARB/027

12/09/22

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	3
2 Introduction	4
2.1 Problématique.....	4
2.2 Effet de température	6
2.2.1 Diminution de la solubilité des réactifs et de gaz CO ₂	6
2.2.2 Accélération du phénomène de transport (suivant la loi d'Arrhenius)	8
2.2.3 Changement d'état hydrique des échantillons dû au séchage	8
2.2.4 Evaporation d'eau en fonction de la température et de HR.....	9
2.3 Effet du gaz mélangé : CO ₂ +SO ₂ +NO ₂	10
3 Essais de carbonatation « système ouvert et continu » (filtre à gravier)	14
3.1 Introduction	14
3.1.1 Présentation des matériaux	14
3.1.2 Protocole d'essais de carbonatation avec le réacteur	15
3.2 Essais de carbonatation de CO ₂ + N ₂	15
3.2.1 Condition des essais de carbonatation	15
3.2.2 Résultat des essais de carbonatation	16
3.3 Impact du gaz mélangé de CO ₂ +SO ₂ +NO ₂ sur la carbonatation	16
3.3.1 Condition des essais de carbonatation	16
3.3.2 Résultat des essais de carbonatation	17
3.4 Carbonatation accélérée avec effet de température	19
3.4.1 Gaz sec : CO ₂ +N ₂	19
3.4.2 Gaz humide: CO ₂ +N ₂ +H ₂ O	20
4 Conclusion	22
5 References	24
6 Annexe	26

1 Résumé

Résumé en français

Afin de pouvoir étudier la faisabilité de la carbonatation accélérée des granulats de béton de démolition pour absorber le CO₂ des gaz issus des procédés de combustion, il faut considérer que ces gaz sont chauds et de composition complexe. Dans cette étude expérimentale, nous poursuivons les travaux de recherche précédents sur l'aptitude des granulats de bétons recyclés (GBR) au stockage de CO₂ dans un système continu, en étudiant spécifiquement l'effet de la température et de la composition des gaz. Le but de ce projet est d'analyser et de comprendre les résultats des travaux expérimentaux à l'échelle industrielle GT2.1.

Dans cet objectif, un nouveau réacteur (filtre à gravier à l'échelle semi-industrielle) a été conçu dans la première partie (livrable 1) de ce projet ; le système est composé d'une ligne d'alimentation des gaz permettant d'obtenir différents mélanges et de les humidifier, d'un réacteur avec une résistance intégrée, et de plusieurs systèmes de mesure et de contrôle (débitmètres, capteur de RH et température). Le tout est placé dans une enceinte ventilée. Dans cette deuxième partie du projet, nous allons donc explorer ce réacteur de carbonatation à lit fixe afin d'étudier l'effet de la température du gaz CO₂ et celui de gaz mélangé CO₂+SO₂+NO₂.

Pour faire suite au livrable précédent, livrable 1, nous faisons d'abord un état de l'art en rapport avec l'effet de différents paramètres (température et gaz multi-composant) sur le mécanisme de carbonatation. Ensuite, nous présentons les essais de carbonatation réalisés à travers des échantillons préalablement fixés, GBR –Granulats de Béton Recyclé- venant de Lafarge_Holcim dans le GT 2.1, l'analyse des résultats est présentée ainsi que la conclusion et la recommandation.

Abstract

In order to be able to study the feasibility of the accelerated carbonation of demolition concrete aggregates to absorb the CO₂ from the gases resulting from the combustion processes, it must be considered that these gases are hot and of complex composition. In this experimental study, we continue the previous research work on the ability of recycled concrete aggregates (GBR) to store CO₂ in a continuous system, by studying the effect of temperature and gas composition. The aim of this project is to analyse and understand the results of experimental work on an industrial scale GT2.1.

For this purpose, a new reactor (gravel filter) was designed in the first part (deliverable 1) of this project; The system is composed of a gas supply line for obtaining different mixtures and

humidifying them, a reactor with integrated resistance, and several measurement and control systems (flow meters, RH and temperature sensor) . Everything is placed in a ventilated enclosure. In this second part of the project, we will therefore explore the fixed-bed carbonation reactor in order to study the effect of the temperature of the CO₂ gas and that of the mixed gas.

To follow up on the previous deliverable, deliverable 1, we first make a state of the art in relation to the effect of different parameters (temperature and multi-component gas) on the carbonation mechanism. Then, we present the carbonation tests carried out through previously fixed samples, ARC -Aggregates of Recycled Concrete- coming from Lafarge_Holcim in the GT 2.1, The analysis of the results is presented as well as the conclusion and recommendation.

2 Introduction

2.1 Problématique

Ce projet a le but de comprendre et d'analyser les résultats de carbonatation accélérée à l'échelle industrielle réalisé par GT2.1. Ces essais ont été réalisés par le gaz sortant de cheminée de cimenterie à l'issue de procédés de combustion. Nous avons donc conçu un réacteur dont le concept d'origine vient d'un filtre à gravier dans les cimenteries durant la première partie de ce projet. Ce réacteur fonctionne en flux continu de gaz permettant de traiter une quantité supérieure de granulats par rapport aux chambres de carbonatation de laboratoire ou un incubateur de CO₂. La particularité du gaz industriel est qu'il n'est pas pur et qu'il est chaud. L'idée d'utiliser ce gaz mélangé et chaud pour la carbonatation des matériaux cimentaires suscite nombreux paramètres peu connus jusqu'à présent dans le domaine de carbonatation.

Parameter	Unit	Average value	Wet/dry
Temperature	°C	165	–
Pressure	bar	1	–
Gas flow	Nm ³ /h	330,000	Wet
Mole fraction O ₂	%	7.5	Wet
Mole fraction H ₂ O	%	18.2	Wet
Mole fraction CO ₂	%	17.8	Wet
Mole fraction N ₂	%	56.5	Wet
Dust	mg/Nm ³	8.7	Dry
CO	mg/Nm ³	1470	Dry
NO _x	mg/Nm ³	250	Dry
SO ₂	mg/Nm ³	25	Dry
HCl	mg/Nm ³	10	Dry

Table 1. Caractéristiques des gaz de sortie d'une cimenterie produisant 1Mt/an, d'après Schakel et al (2018).

Par exemple, pour une cimenterie (Schakel et al 2018), les gaz sortant de la cheminée sont composés principalement d'azote, vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène, et sont également caractérisés par une présence de monoxyde de carbone, dioxyde d'azote, et dioxyde de soufre. La température des fumées est généralement supérieure à 110°C (mais peuvent être interceptées après le calcineur à $T > 600^{\circ}\text{C}$). Des valeurs de température et de composition des fumées pour une centrale produisant 1Mt/an de clinker, tirées du travail de Schakel et al (2018), sont données à titre d'exemple dans le tableau 1.

Selon une autre source, le gaz de cimenterie est composé du CO_2 (15%vol) et de H_2O (11%) et de N_2 (65%). Il y a une présence d'une concentration faible de NO_x et SO_x dans le mélange (Tableau 2).

Gas Available from the Cement Plant					
	Plant Stack	Preheater Tower Outlet			
Gas Flow (Nm^3/h) (wet)	250,000	150,000			
Gas Density (kg/Nm^3)	1.32	1.4			
T° (c)	120	350			
p (Bara)	1	1			
Gas Composition					
% Vol. CO_2	15	30			
H_2O	11	5			
N_2	65	60			
O_2	8.7	4			
CO	0.05	0.05			
Ar	0.3	0.3			
Dust (mg/Nm^3)	< 10	60,000			
10 % O_2 dry (mg/Nm^3) NO_x	800	800			
(mg/Nm^3) SO_x^*	100	100			
Gas Characteristics	1 bar, 120°C	1 bar, 350°C			

* Note SO_2/SO_3 depends only upon raw meal pyritic sulphur content, which is evolved from top of preheater

Table 2 Caractéristiques des gaz de sortie d'une cimenterie d'après Lafarge-Holcim GT2.1

Du point de vue de la carbonatation, il y a peu ou pas de données sur l'effet de la présence de traces de NO_2 et/ou de SO_2 sur l'avancement de la carbonatation. Dans cette étude expérimentale, nous souhaitons poursuivre les travaux de recherche précédents sur l'aptitude des granulats de bétons recyclés (GBR) au stockage de CO_2 à base du gaz multi-constituants CO_2 , SO_2 et NO_x et à différentes températures et à différentes humidités relatives afin de mieux se rapprocher de l'application du champs des fumées industrielles. Au niveau de la température, dans le cadre de ce projet nous resterons en dessous des 60°C pour des raisons de sécurité, mais le dispositif est conçu pour évoluer dans l'avenir en se rapprochant des températures industrielles.

2.2 Effet de température

Du point de vue de la cinétique, la température des gaz est un paramètre très important parce qu'elle permet d'accélérer les mécanismes en jeu tel que la diffusion de gaz CO_2 et le taux de la cinétique de la carbonatation. Mais, la température est également un paramètre clés qui peut modifier considérablement l'état hydrique des échantillons à carbonater ainsi que la solubilité des réactifs et également le gaz CO_2 . Par conséquent, nous avons donc deux indicateurs qui s'opposent : la solubilité des réactifs qui diminue avec une augmentation de la température mais d'une autre part le phénomène de transport d'eau et de CO_2 qui subit une accélération avec élévation de température (« thermo-activation du transport »).

2.2.1 Diminution de la solubilité des réactifs et de gaz CO_2

Dans une grande majorité des cas, les substances possèdent une capacité de dissolution rapide à température élevée. Mais cela ne veut pas dire pour autant qu'ils sont plus solubles à température élevée.

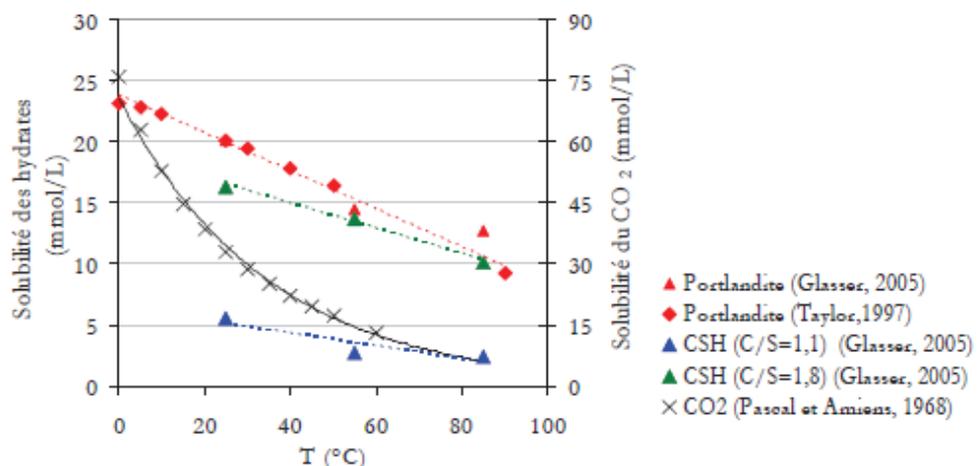


Figure 1 Evolution de la solubilité des produits hydratés (CSH et portlandite) en fonction de la température

Dans le cas de la carbonatation la solubilité des réactifs chimiques est défavorisé suivant la hausse de température. La montée en température accélère le processus de transport d'eau et de CO₂, mais inversement défavorise les réactions chimiques. A température élevée un matériau va suivre un séchage consécutif, qui est susceptible de ralentir la réaction chimique en diminuant le volume d'eau en milieu réactionnel.

Suivant les études des certains auteurs, on observe donc une rétrogradation de la solubilité des produits hydratés comme la portlandite et le CSH avec une augmentation de la température (Taylor et al. 1997; Zhang et al. 2005) entre 20°C et 80°C. Dans la figure 1, on constate également la solubilité de CO₂ gazeux qui décroît avec une température plus importante.

En terme de la solubilité du CO₂, on peut observer le même phénomène que les produits hydratés selon la littérature (Z. Duan et al., 2003).

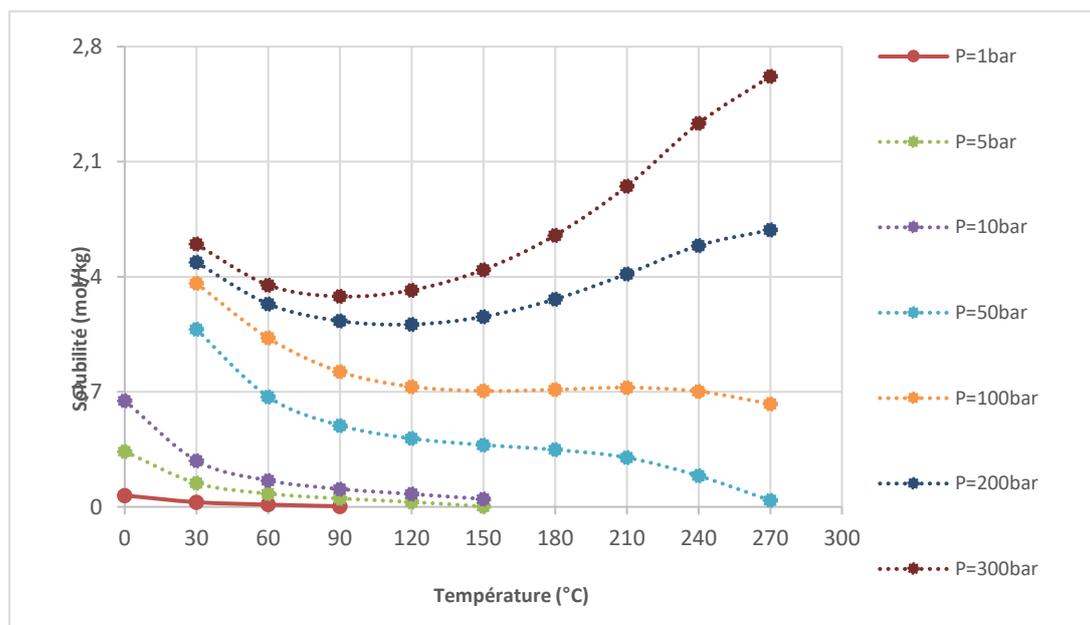


Figure 2 Evolution de la solubilité du CO₂ dans l'eau en fonction de la température.

Dans la figure 2, On constate un décroissement de la solubilité du CO₂ pour un couplage (température et HR) compris entre 1 et 100 bar. Au-delà de 200 bar et de plus de 120°C environs, ce phénomène se modifie, et que la température a un rôle favorable sur la solubilité.

La revue des plusieurs travaux menés démontre que l'effet de la température et l'effet de l'HR vont de pair et sont variable selon l'état hydrique (dépend du pré-conditionnement) du matériau.

2.2.2 Accélération du phénomène de transport (suivant la loi d'Arrhenius)

Le phénomène de transport des ions dans le cas de la carbonatation signifie au sens large du terme ; l'augmentation de la diffusion gazeuse, de la diffusion ionique et notamment la perméabilité. Suivant la loi d'Arrhenius, on peut décrire la vitesse de diffusion gazeuse du CO₂ et la diffusion ionique des réactifs (CO₃²⁻, Ca²⁺), D , pour une température donnée absolue K , dans l'équation 1 ;

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation 1}$$

Où R est la constante des gaz parfaits (8,314 kPa·L /mol·K), E_a est l'énergie d'activation (~20kJ/mol entre 263 K à 283 K). Ces énergies d'activation sont de l'ordre de 15-20kJ/mol pour la diffusion gazeuse de CO₂ et 44 kJ/mol pour la diffusion ionique de Ca²⁺.

La cause de cette augmentation est liée à l'évolution des propriétés intrinsèques de l'eau interstitielle et particulièrement à la diminution de sa viscosité avec une température élevée qui est décrite par la loi de Stokes-Einstein. Suivant cette loi on voit que le coefficient de diffusion D croit quand la température augmente. Le coefficient de diffusion est décrit suivant la relation dans l'équation 2 et on constate que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité comme observe par (Galle et al., 2004).

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad \text{Equation 2}$$

Où T est la température absolue en [K], k est la constante de Boltzman ($k=1.38 \times 10^{-23}$ en [J/K]), D est la vitesse de diffusion de la molécule en [m² /s], r est le rayon de la molécule en [m], η est la viscosité en [Pa.s]

2.2.3 Changement d'état hydrique des échantillons dû au séchage

La carbonatation couplée avec la température a tendance à impacter le séchage et par ce moyen favoriser le transport d'eau. C'est-à-dire une élévation de température contribue à évacuer l'eau par évaporation, et ainsi faciliter la pénétration du CO₂ (Hancox, N.L. 1968 ; Chuang S.F. 2001). Ce phénomène va engendrer une diminution du degré de saturation avec la température pour une HR donnée (influencer l'isotherme de sorption) comme nous le démontre la figure 3. Pour une certaine HR donnée on peut observer que la teneur en eau à 80°C est nettement plus faible par rapport à 30°C (Poyet 2009).

D'un autre côté, le phénomène de désorption accéléré va finalement favoriser le phénomène de vapeur en eau entre les surfaces d'échantillon et l'environnement. Ce phénomène va non seulement avec la température mais aussi avec l'humidité relative de l'environnement dans laquelle les échantillons se trouvent.

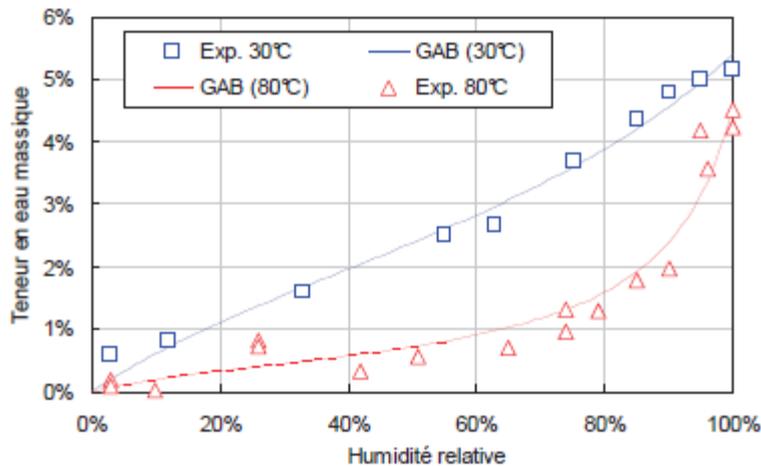


Figure 3 l'impact de la température sur l'isotherme de désorption pour un béton à base de CEM 1 de rapport E/C = 0.43 (Poyet 2009).

2.2.4 Evaporation d'eau en fonction de la température et de HR.

Pour expliquer le phénomène d'évaporation d'eau dans le milieu réactionnel, on peut se baser sur la loi de Dalton (1802) qui exprime le taux d'évaporation E d'une surface en contact avec l'air libre en fonction du déficit de saturation ($P_s - P_e$) et de la vitesse de vent $f(u)$.

La loi de Dalton est exprimée selon la loi suivante :

$$E = k \cdot f(u) \cdot (P_s - P_e) \quad \text{Equation 3}$$

Où, E est le taux d'évaporation (mm/jour), P_e est la pression effective de vapeur d'eau dans l'air (KPa), P_s est la pression de vapeur saturante à la température de la surface évaporant en (KPa) et enfin, $f(u)$ est le facteur de proportionnalité, dépendant de la vitesse de vent. En introduisant les expressions de pression effective et saturante, et négligeant la vitesse du vent, on peut obtenir une nouvelle expression en fonction de la température et de l'humidité relative.

$$E = k \cdot 1 \cdot \exp\left(17,27 \cdot \frac{T}{237,3+T}\right) \cdot (1 - HR/100) \quad \text{Equation 4}$$

Où K est une constante. C'est-à-dire, pour une certaine HR donnée, le taux d'évaporation augmente d'une façon exponentielle en fonction de la température. Mais on constate aussi qu'avec une humidité relative plus élevée le taux d'évaporation diminue considérablement pour n'importe quelle température. Par conséquent, plus l'humidité relative est faible ($< 80\%$) et la température est élevée, plus le phénomène de l'évaporation devient important.

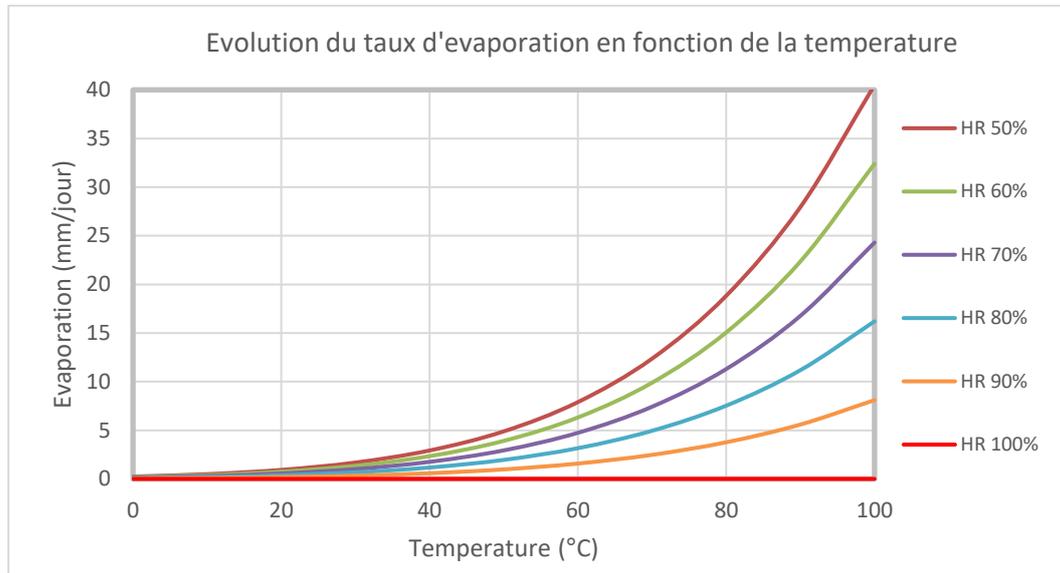


Figure 4 Evolution du taux d'évaporation en fonction de la température ($K = 0.484$)

A partir de différents mécanismes entraîné dû à l'augmentation de la température, le séchage provoqué dû à la température élevée ne doit pas jouer un rôle négatif pour les réactifs comme CH et CSH. En parallèle, la vapeur d'eau générée ne doit pas être un frein pour la diffusion de CO_2 sur les surfaces d'échantillon. Le fait d'augmenter la température d'essai de carbonatation entraîne une modification du système thermodynamique dans l'ensemble des échantillons et le réacteur. Les paramètres optimaux déjà bien connus comme la teneur en eau dans l'échantillon (environs 75% du coefficient d'absorption, l'humidité relative (entre 55-70%), ou encore les tailles d'échantillon ne pourraient plus être applicables dans le cas du gaz « chaud ». Il faudra donc trouver les nouveaux paramètres et ou la durée optimale pour la carbonatation pour le gaz « chaud ».

2.3 Effet du gaz mélangé : $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{NO}_2$

En effet, les gaz issus des cimenteries sont impurs et complexes. Selon l'étude récente (Chen et al. Journal of Cleaner Production, 2010), montre bien qu'il y a 29 différents gaz tel que CO , Ar, H_2O ...etc. Parmi ces 29 gaz, nous avons CO_2 , NO_2 et SO_2 qui sont présents en quantité non négligeable. Par ailleurs, selon la littérature, (M. Ahmada & S. Gersen, 2014), la compétitivité entre la gaz CO_2 en présence d'autre gaz tel que NO_2 et SO_2 est évaluée et présentée. Par exemple, la concentration du gaz CO_2 de 1000 ppm a diminué jusqu'à 500 ppm

en ajoutant 500ppm de NO₂. Les auteurs ont observé le même résultat pour le cas de CO₂ + SO₂. Ils précisent également que la baisse de la solubilité d'eau dépend de la température du milieu dans la figure 5.

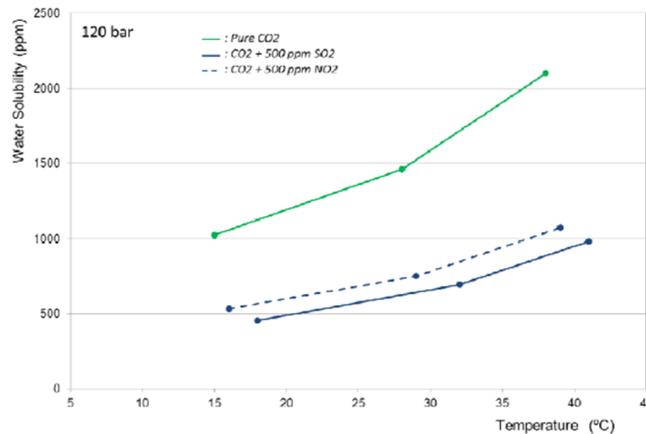


Figure 5: Solubilité change selon la pression et la température du gaz

Ces résultats ne traitent pas directement le phénomène de carbonatation de CO₂ en présence d'autre gaz, mais, on peut apercevoir la compétitivité non négligeable entre ces différents gaz. Les déchets de béton recyclé ont démontré non seulement un potentiel intéressant pour la carbonatation accélérée par adsorption du CO₂ mais aussi qu'ils peuvent être utilisés pour traiter les gaz et capter les NO_x et SO₂. En effet, l'étude de l'adsorption du NO₂ sur des échantillons de béton a été réalisée par plusieurs auteurs (Ariyachandra et al., 2020), (Horgnies et al., 2012) et (Ramakrishnan & Orlov, 2014). Ces études montrent que le NO₂ réagit avec les produits alcalins hydratés du ciment tel que la portlandite. Le mécanisme suivant a été proposé :



L'hydroxyde de calcium réagit avec le NO₂ pour former des nitrates de calcium et des nitrites de calcium. L'étude (Ramakrishnan & Orlov, 2014) réalisée sur le béton frais et recyclé a montré une adsorption totale du NO₂ dans le cas du béton frais et une diminution significative avec l'augmentation de l'âge du béton. Cependant, le taux de capture du NO₂ reste significatif même pour un béton âgé de 12 ans (autour de 60% de NO₂ adsorbé).

La désulfuration par absorption dans des coulis à base de particules de ciment issues du béton recyclé ou dans des mélanges CaO+H₂O représente une technique simple et peu

couteuse de capture du SO_2 (Liu et al., 2020). Ces matériaux alcalins constituent une source de Ca^{2+} qui va conduire à la formation des CaSO_3 qui va s'oxyder par la suite en CaSO_4 .

Il existe par ailleurs quelques études sur l'adsorption du SO_2 sur des particules solides à base de béton à haute température (Wu et al., 2008) et à température ambiante (Ramakrishnan et al., 2017) pour former des sulfites et sulfates.

Ces mécanismes et la capacité d'absorption de gaz NO_2 et SO_2 , sont été vérifiés à travers nos essais de carbonatation multi composant (Artoni et al. 2021).

Dans cette étude, nous avons pu établir la réaction de SO_2 et de NO_2 avec les composants du béton :

- Réaction avec SO_2

La réaction de dioxyde de soufre avec les composants du béton peut conduire à la production de sulfite de calcium CaSO_3 selon deux voies décrites par les (Eq. 6) et (Eq. 7).



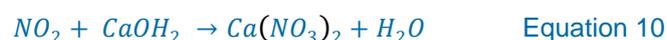
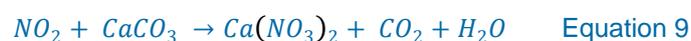
Le sulfite de calcium (CaSO_3) est un solide blanc, connu dans l'industrie alimentaire sous le nom de « E226 ». Il peut y avoir éventuellement une réaction partielle ou secondaire (Eq8).



Le sous-produit principal de cette réaction serait donc le gypse.

- Réaction avec NO_2

La réaction de dioxyde d'azote avec la calcite (Eq9) et avec la portlandite (Eq.10) peut conduire à la production de nitrocalcite $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.



Le Nitrocalcite ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) est un sel hygroscopique soluble de couleur blanche. On le trouve souvent à l'état monohydraté, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 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. Selon les essais de carbonatation réalisés sur les bétons de référence (F1, F2, et F3) dans les travaux précédents (J.Jeong et al. 2019), nous avons pu constater l'influence de la présence du gaz NO_2 et SO_2 sur le gaz CO_2 . Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

Qnt. CO_2 piégé (g CO_2 /KgEch.)	F1	F2	F3
$\text{CO}_2 + \text{N}_2$	56,1	62,3	34,1
$\text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{SO}_2 + \text{N}_2$	36,7	47,2	26,7

Table 3. Estimation de la quantité de CO_2 piégée pendant la carbonatation du gaz CO_2 et du gaz mélangé

Selon nos résultats d'analyse, on pourrait dire que le gaz NO_2 et SO_2 sont bien adsorbés et/ou précipités sur du CaCO_3 amorphe. Par rapport à la concentration de NO_2 dans le mélange, on détermine une quantité importante de NO_2 piégée lors de la précipitation de carbonates de calcium. Ceci pourrait expliquer une quantité moins importante de CO_2 piégée dans le cas de multi-constituant que dans celui de CO_2 pur. Ce phénomène est similaire dans le cas de F1 et F3.

	F1		F3	
	Multi-composant	CO_2 pur	Multi-composant	CO_2 pur
H ₂ O	27,6%	20,2%	19,5%	21,0%
CO_2	66,0%	79,5%	66,4%	67,6%
NO_2	6,1%	0,1%	2,7%	0,1%
SO_2	0,4%	0,2%	0,3%	0,4%

Table 4. Résultats récapitulatifs de la quantité des gaz CO_2 , NO_2 et SO_2 pour F1 et F3

3 Essais de carbonatation « système ouvert et continu » (filtre à gravier)

3.1 Introduction

A la suite du livrable 1, dans cette deuxième partie, nous allons présenter les essais de carbonatation avec le CO₂ et le gaz mélangé ainsi que l'impact de la température sur la captation de CO₂. Le protocole de l'utilisation du réacteur a été amélioré depuis le livrable 1, et la dernière version a été présentée en (annexe).

3.1.1 Présentation des matériaux

Les matériaux utilisés dans cette étude sont les Granulats de Béton Recyclé (GBR) qui sont généralement composés d'un béton, d'un mortier ou d'un élément de maçonnerie en béton. Les GBRs proviennent de Lafarge-Holcim, dans deux bacs contenant chacun aux alentours de 800kg en coupure de 0/4 mm et en coupure de 4/16 mm. Notre réacteur de carbonatation peut contenir au maximum 6 kg d'échantillon pour assurer une bonne captation. Afin de garantir un échantillon le plus homogène possible, on a adopté la méthode de quartage conforme aux normes NF EN 933-1, afin de transformer le gros tas d'échantillon en plusieurs petit tas de 6 kg plus ou moins homogène.

La propriété physique étudiée dans un premier temps est l'absorption d'eau en s'appuyant sur le mode opératoire prévu par la norme EN 1097-6 permettant de déterminer les conditions de pré-conditionnement de nos échantillons (GBRs) avant la phase de carbonatation.

Absorption d'eau	Test 1	Test 2	Moyenne
(0-4)mm	20,96 %	20,08 %	20,52 %
(4-16)mm	8,55 %	9,07 %	8,81 %

Table 5. Tableau récapitulatif d'absorption d'eau pour les deux coupures.

Avant de carbonater les GBRs, ils sont tout d'abord séchés à l'étuve à 80°C pendant 4 heures. Une fois sortie de l'étuve, on les pré-conditionne à 70% de leur absorption d'eau pendant 24 heures. Le pré-conditionnement est important pour fournir au matériau les conditions optimales pour la carbonatation car l'HR est un des paramètres très importants pour les essais de carbonatation accélérée.

3.1.2 Protocole d'essais de carbonatation avec le réacteur

Le réacteur permet de réaliser la carbonatation des GBRs tout en travaillant avec des conditions quasi semi-industrielles qu'on peut affiner dans le but d'avoir un flux continu de 15% de CO₂ dans la cuve du réacteur. Le pilote de carbonatation est contrôlé par un logiciel « superviseur V12 » depuis une unité informatique. On peut ajuster les paramètres d'entrée ; le débit de gaz, la température et l'humidité relative afin de maximiser la captation de CO₂, tout en faisant passer le gaz par un circuit sec, humide ou entre les deux selon les conditions imposées. Les variations de température, de flux de gaz et l'humidité sont toutes enregistrées sur des capteurs pour qu'on puisse suivre le déroulement. Les essais comprennent deux étapes dont le 1^{er} est la stabilisation du réacteur et la 2^{ème} est la carbonatation. La durée de ces deux étapes change selon les tailles de GBR, et en moyenne environ 2 heures pour la stabilisation et 3 heures pour la carbonatation.

Pour la réalisation des tests de carbonatation accélérée avec différentes températures dans le réacteur, il faut enclencher le dispositif de réglage de température (thermostat) qui permettra de réguler la température souhaitée dans le réacteur. Les tests vont être réalisés à température ambiante, 40°C et 60°C sur des GBRs de coupure 4/16.

Après la phase de carbonatation les échantillons sont stockés dans des sacs hermétiques pour ensuite être broyés en fine poudre puis ensuite être testés par ATG pour l'évaluation du % Ca(OH)₂ et % CO₂ captés dans les GBR carbonatés.

3.2 Essais de carbonatation de CO₂ + N₂

3.2.1 Condition des essais de carbonatation

Dans ce sous-chapitre, nous présentons une partie sur les travaux scientifiques réalisés lors du projet inter laboratoire, « Essais croisés » à partir du réacteur.

La campagne de carbonatation se décompose en deux séries ;

- i) la carbonatation des GBR Lafarge de coupure 4/16mm de 6kg
- ii) la carbonatation des GBR Lafarge de coupure 1/4mm d'environ 6 kg.

Les échantillons initialement pré-conditionnés selon leur coefficient d'absorption suivant le tableau 5, sont placés dans le réacteur pour être carbonatés à un flux continu de 15% de CO₂ avec un débit constant ;

- CO₂ = 1.65 L/min
- N₂ = 11 L/min.
- Durée = 3h
- Température ambiante
- Masse échantillon = 6 kg

La température dans le réacteur varie généralement entre 18°C à 20°C et quant à l'humidité relative, elle décroît de 80% à 60%. Les essais en générale durent environs 3h15min avec 15mins de stabilisation et ensuite 3h de carbonatation.

3.2.2 Résultat des essais de carbonatation

Ensuite on était amené à comparer nos résultats d'ATG avec les 8 autres laboratoires qui participent au projet « Essais croisés ». Les résultats de comparaison ne seront pas présentés dans ce livrable, mais ils seront rédigés dans le livrable du projet « Essais croisé ».

Dans le tableau 6, les résultats d'analyse ATG des GBRs sont présentés : la quantité de Ca(OH)_2 et de CaCO_3 ont été déterminés ainsi que le CO_2 capté. On peut observer que l'écart type reste suffisamment faible pour assurer la répétabilité des analyses par l'ATG. A travers de ces essais, on peut constater que la taille de l'échantillon joue un rôle primordial dans la cinétique de carbonatation dont la coupure plus fine, 1-4mm peut capturer environs deux fois plus de CO_2 que celle de 4-16mm. Ceci est lié à la surface au contact avec la diffusion de CO_2 , qui est plus importante avec la coupure 1-4m de la même masse d'échantillon que celle de 4-16mm.

Matériaux GBR		Ca(OH)_2 %	CaCO_3 %	CO_2 %
4-16 mm	Avant carbo.	0,788	36,22	1,73 ($\pm 0,06\%$)
	Après carbo.	0,733	40,15	
1-4 mm	Avant carbo.	1,89	28,49	3,54 ($\pm 0,1\%$)
	Après carbo.	0,486	36,53	

Table 6. Tableau récapitulatif des résultats d'ATG sur le taux de CO_2 capté

Les GBRs présentent donc une capacité de fixer le CO_2 dont les deux coupures 1/4 et 4/16 présentent environs 3,5% et 1,7% respectivement de CO_2 capté. En comparant nos valeurs à ceux obtenues à l'échelle industrielle dans le cadre du GT2.1, qui est d'environ 1% de CO_2 fixé, on peut déduire que cela est liée à l'optimisation des conditions de carbonatation dans le réacteur.

3.3 Impact du gaz mélangé de $\text{CO}_2+\text{SO}_2+\text{NO}_2$ sur la carbonatation

3.3.1 Condition des essais de carbonatation

Les essais de carbonatation accélérée avec gaz mélangé sont effectués seulement sur les GBRs de coupure 4/16. On suit le même principe de pré-conditionnement d'échantillon

mentionné précédemment. Les GBRs une fois conditionnés sont placées dans le réacteur pour être carbonatés avec un flux continu de 15% de CO₂ couplé avec le gaz SO₂ et NO₂ avec le débit de ;

- CO₂ = 1.65 L/min
- N₂ = 11 L/min
- NO₂ = 0.51 L/min
- SO₂ = 0.1 L/min
- Durée = 3h
- Température ambiante
- Masse échantillon = 6 kg

3.3.2 Résultat des essais de carbonatation

Les résultats d'analyse par ATG sont regroupés dans le tableau 7. Selon les résultats d'essai, on voit que le taux de CO₂ fixé dans le deux cas (avec CO₂+ NO₂ et CO₂+ NO₂ + SO₂) est de zéro (la valeur négative est dû au fait que l'on a comparé avec la quantité de CO₂ déjà présent dans l'échantillon de référence) qu'en d'autres mots signifie que le matériau n'a pas été carbonaté. C'est-à-dire, le fait que même si le gaz NO₂ et SO₂ sont présents même en très faible quantité (avec un débit très faible) en comparant au CO₂ pur, ces deux gaz pourraient « perturber » grandement la diffusion de CO₂ et toutes les processus de mécanisme de carbonatation dans les pores de GBR.

Coupure	Type de gaz	Ca(OH) ₂ %	CaCO ₃ %	CO ₂ %
4-16 mm	CO ₂ +N ₂	0,788	36,22	1,73 (±0,06%)
	CO ₂ + NO ₂ +N ₂	0,793	31,012	~ 0 (-2,29%)
	CO ₂ +NO ₂ +SO ₂ +N ₂	0,704	35,926	~ 0 (-0,13%)

Table 7. Tableau récapitulatif des résultats d'ATG sur le taux de CO₂ capté

Les GBRs carbonatés par le gaz multicomposant ont été analysés par l'ATG couplé avec le spectroscope et l'DRX pour pouvoir identifier les éventuelles « précipitations » des minéraux comme évoqués dans les équations 5-10. Mais, rien n'a pu être identifié. Ceci est dû probablement à la durée de carbonatation qui n'est pas suffisamment longue (3h) pour avoir

des minéraux précipités. En revanche, cette durée a été suffisante pour « perturber » toutes les mécanismes de carbonatation.

Nous avons également comparé ces résultats d'essai de carbonatation sur les GBRs avec ceux réalisés à partir des bétons de référence dans un incubateur de CO₂.

		Système fermé (incubateur de CO ₂)			Système ouvert (réacteur)
Echantillon		F1	F2	F3	GBR_Lafarge
Coupure		~40mm	~40mm	~40mm	4-16mm
Quantité		morceaux	morceaux	morceaux	6kg
Durée de carbonatation		14 jours	8 jours	8 jours	3 heures
Temperature		ambiante	ambiante	ambiante	19 ~ 21°C
Humidité Relative		60~65%	60~65%	60~65%	60~80%
CO ₂ fixé (g/kg)	CO ₂	56,1	62,3	34,1	17,3
	CO ₂ +NO ₂	-	-	-	~0
	CO ₂ +NO ₂ +SO ₂	36,7	47,2	26,7	~0

Table 8. Tableau récapitulatif des résultats d'essais de carbonatation entre le système fermé et le système ouvert

En comparant les résultats du système fermé et ouvert, on pourra bien constater la « compétitivité » entre ces trois gaz quel que soit le type d'échantillon et le mode de carbonatation à température ambiante. Nous pouvons également constater que la performance du réacteur « système ouvert », est meilleur par heure de carbonatation que le système fermé à travers de l'incubateur de CO₂. Ceci serait dû au fait que l'on force le passage de gaz à travers le lit de GBR en soit, réduisant la résistance au transport de masse à l'extérieur des grains, ou bien soit, permettant d'accéder plus rapidement et plus efficacement aux surfaces des grains.

3.4 Carbonatation accélérée avec effet de température

Dans cette section, nous présentons les résultats d'essais de carbonatation à une température imposée. Pour cela, nous avons utilisé la coupure de 4-16mm, et que le débit du flux de gaz CO_2+N_2 reste identique à l'essai de carbonatation dans la section 3.2. Pour étudier l'impact de la température, nous avons réalisé deux séries d'essai dont le 1^{er} est du gaz $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ sec, et le 2^{ème} est le gaz humide en ajoutant du H_2O dans le flux de gaz CO_2+N_2 .

3.4.1 Gaz sec : CO_2+N_2

Les échantillons (GBRS 4/16mm) initialement pré-conditionnées sont placées dans le réacteur pour être carbonatée avec un flux continu de 15% de CO_2 (débit $\text{CO}_2 = 1.65 \text{ L/min}$ et $\text{N}_2 = 11 \text{ L/min}$). La température dans la cuve est régulée à l'aide d'un pilote de température (thermostat) qui nous permettra d'effectuer des essais à 40°C et 60°C . Les essais de carbonatation avec effet de température se décomposent en deux séries ;

- i) HR qui décroît de 80% à 60% pour maintenir le réacteur en dessous de 80% à l'aide du sel de nitrate d'ammonium,
- ii) HR qui est contrôlée entre 99% et 90% à l'aide d'une vois sec combinant la voie humide de temps en temps.

Les conditions d'essais de carbonatation sont suivants ;

- $\text{CO}_2 = 1.65 \text{ L/min}$
- $\text{N}_2 = 11 \text{ L/min}$
- Durée = 3h
- Température 40°C et 60°C
- Masse échantillon = 6 kg

Les résultats des essais de carbonatation aux différentes températures sont présentées dans le tableau 9. Lors des essais de carbonatation avec la température de 40°C , nous avons remarqué une quantité importante de vapeur d'eau qui s'est dégagée, et s'est échappée par le système d'évacuation. Ce phénomène devient encore plus « grave » lors des essais à 60°C .

Ces vapeurs d'eau dépendant de la température pourraient jouer un rôle plutôt « négatif » dans le mécanisme de carbonatation, et plus particulièrement, le manque d'eau réactive à cause du séchage accéléré dans les échantillons défavorise les réactions chimiques et limite ainsi la cinétique de carbonatation.

	Matériaux	%Ca(OH) ₂	%CaCO ₃	%CO ₂
HR 70%-60%	Coupure 4-16 à 20°C	0,788	36,212	REF
HR 80% à 60%	Coupure 4-16 à 40°C	1,08	36,23	0,04
	Coupure 4-16 à 60°C	1,44	34,56	-0,69
HR 90% à 99%	Coupure 4-16 à 40°C	0,44	38,27	0,94
	Coupure 4-16 à 60°C	0,82	34,27	-0,82

Table 9. Tableau récapitulatif des résultats d'ATG sur le taux de CO₂ capté par les échantillons carbonatés au différents températures (gaz sec)

Par conséquent, on a moins de CO₂ capté à 60°C qu'à 40°C et à une HR donnée. Même si on a augmenté la RH dans le réacteur pour diminuer la quantité de vapeur d'eau (Equation 4), ceci n'était pas possible car cette vapeur d'eau vient des échantillons conditionnés à 70% du coefficient d'absorption. Par la suite, nous avons donc envoyé la vapeur d'eau dans le flux de gaz CO₂ + N₂.

3.4.2 Gaz humide: CO₂+N₂+H₂O

Dans le second cas, nous avons réalisé les essais de carbonatation avec le gaz CO₂ imbibé dans un humidificateur qui est installé dans un bain thermostat et afin d'ajouter le H₂O dans le gaz sec CO₂ + N₂. Pour cet essai, nous avons utilisé moins de GBR, 1,5 kg contre 6 kg pour le cas précédent, et que la durée d'essai reste 1H30 avec 15 min de stabilisation du réacteur contre 3H pour le cas précédent. Concernant l'HR dans le réacteur, nous n'avons pas imposé le HR dans le réacteur, mais, simplement suivi l'HR pendant la durée d'essai.

Les conditions d'essais de carbonatation sont suivantes dans cette deuxième partie;

- CO₂ = 1.65 L/min
- N₂ = 11 L/min
- H₂O
- Durée = 1H30
- Température 40°C, 50°C et 60°C
- Masse échantillon = 1,5 kg

Les résultats d'analyse par ATG sont présentés dans le tableau 10. Selon les essais de carbonatation avec le gaz humide (CO₂+N₂+H₂O), nous avons constaté une augmentation

progressive de la quantité de CO₂ capté en fonction de la température, de 20°C, 40°C, 50°C et 60°C pour une durée de 1H 30.

Selon une étude récente (D. Wang et al. 2021), la température maximale pour un maximum degré de carbonatation est 100°C. Pour ces expériences, les auteurs ont utilisé deux types d'échantillon (pâtes de ciment) avec des états hydriques différentes notamment le premier : i) à l'état sec et le deuxième ii) à l'état saturée avec surface sèche. Mais, ils ne précisent pas la teneur en eau des échantillons d'une manière exacte. En revanche, selon eux, ils conditionnent leur échantillon à saturation avec surface sèche. Or nous, dans nos essais, avons conditionnés les échantillons avec 70 % de leur coefficient d'absorption d'eau, nous avons conclu que le fait d'envoyer le gaz humide (CO₂+N₂+H₂O) a pu « rattraper » le phénomène de séchage dans les pores d'échantillon afin de combler la perte d'eau dans le milieu réactionnel par séchage provoqué d'une part par l'augmentation de la température du gaz et d'autre part, pendant la carbonatation.

	Température imposée	%CO ₂			
		Essais 1	Essais 2	Essais 3	Essais 4
HR 90%-50%	à 20°C	0,93	1,00		
	à 40°C	1,68	2,20	3,00	1,50
	à 50°C	4,65	4,80	6,40	
	à 60°C	3,66	8,00		

Table 10. Tableau récapitulatif des résultats d'ATG sur le taux de CO₂ capté par les échantillons carbonatés au différents températures (gaz humide)

En résumant les essais de carbonatation entre le gaz sec et le gaz humide, nous avons analysé ;

- i) Pour les essais avec effet température (40 °C et 60 °C)

L'effet d'accélération du phénomène de transport (diffusion gazeuse et diffusion ionique) et la vitesse de réaction à haute température ont plus d'effet que la dissolution des substances qui limite le phénomène de carbonatation si on pourrait éviter le séchage.

- ii) Pour les essais avec effet température avec HR contrôlée (40 °C avec HR 90 – 99 %)

Dans ce cas de figure on pourrait observer une meilleure captation car on estime qu'il y a un équilibre qui pourrait s'installer entre l'effet d'accélération du phénomène de transport et l'effet de réduction par la dissolution des substances qui viendra favoriser la cinétique de carbonatation. Mais cela pourrait créer une couche de vapeur d'eau autour des grains de GBR, qui pourrait jouer défavorablement dans la diffusion de CO₂. Ce phénomène pourrait s'aggraver si la durée de carbonatation devient longue.

- iii) Pour les essais de carbonatation avec le gaz humide

On constate que les résultats de ces essais présentent un taux de CO₂ fixé beaucoup plus important suivant des températures comme 40 °C, 50 °C, et 60 °C. Cette différence dans les résultats s'explique par la manière de conduire les tests de carbonatation en envoyant du CO₂ couplé avec de la vapeur d'eau (50% voie humide + 50% voie sèche), ce qui a permis de mieux carbonater en empêchant le milieu réactionnel de sécher.

4 Conclusion

A travers ce projet, nous avons conçu un réacteur à partir du concept original du « Filtre à gravier », qui a été couramment utilisé dans les années 80 dans des cimenteries.

Le but de ce projet est de reproduire les réacteurs conçus à l'échelle industrielle au sein du groupe, GT2.1 à l'échelle « semi industrielle », afin de se rapprocher des essais de carbonatation à l'échelle industrielle. Parce que ces derniers impliquent les différents paramètres, qui ne sont pas encore bien déterminés dans des laboratoires, tel que décrit ci-dessous ;

la température et la composition du gaz, la quantité des GBRs, le système ouvert (non le circuit fermé) dû au flux continu de gaz chaud et enfin l'HR.

A la suite du livrable 1 déposé le 21/05/2022 dans le but de présenter le concept d'un nouveau Filtre à gravier, qui est plutôt adapté à l'échelle « semi-industrielle », dans ce deuxième livrable, nous avons donc perfectionné ce nouveau réacteur de carbonatation pour réaliser de

nombreux essais de carbonatation afin d'étudier les différents paramètres rencontrés lors de l'essais de carbonatation à l'échelle industrielle, et plus particulièrement, sa composition et la température.

Pour les essais de carbonatation avec ce réacteur de carbonatation, nous avons utilisés les GBRs fournis par Lafarge-Holcim dans le GT2.1. Ces GBRs sont conditionnées dans les conditions « optimales » pour le captage de CO₂.

Selon les résultats d'essais de carbonatation, en ce qui concerne l'effet du gaz mélangé (CO₂+NO₂+SO₂), aucune quantité de CO₂ n'a été fixé dans le réacteur. En revanche, dans les essais précédents, nous avons observé la captation CO₂ avec le gaz mélangé mais avec une quantité réduite par rapport au gaz pur CO₂. Mais ces derniers essais de carbonatation ont été réalisés dans un système fermé pendant plus d'1 semaine avec des bétons de référence.

Cela prouve encore une fois, « la compétitivité » non négligeable entre ces différents gaz à température ambiante.

Pour étudier l'effet de température, nous avons utilisé le gaz pur CO₂ (non le gaz mélangé).

Selon les résultats d'essais de carbonatation, nous concluons que les paramètres déjà bien connus comme optimales ne peuvent plus être applicables pour une température supérieure que 20°C. Car cela nous amène à un nouvel équilibre en thermodynamique. Après les plusieurs essais de carbonatation à différentes températures et aux conditions, nous avons donc trouvé les nouveaux paramètres pour optimiser le processus de captation CO₂ ;

1) Il faut éviter le séchage des GBRs

- Utiliser les GBRs « froid » avant carbonatation (gaz chaud seulement !),
- Utiliser la voie humide afin de compléter l'évaporation d'eau superficielle liée à la température,
- Il faut réajuster l'HR dans le réacteur pour diminuer la quantité de vapeur d'eau,

2) il faut éviter la carbonatation « longue » qui favorise le séchage important

3) il faut homogénéiser le lit de granulat pour éviter le gradient de température important entre le bas et le haut du lit de GBRS

On supposerait donc que pour bien mener le processus de carbonatation il existe une température optimale spécifique à chaque matériau et représentative d'un état hydrique optimal. Lorsque le séchage est simultanément, inférieure à l'état hydrique optimal de l'échantillon,

l'échauffement causé par l'élévation de température va provoquer une désaturation activant l'atteinte de l'état hydrique et causera ainsi la thermo-activation de la carbonatation.

Au-delà de l'état hydrique on assiste à la rétrogradation de la solubilité des réactifs qui devient le facteur limitant influençant négativement la cinétique de carbonatation.

Les travaux scientifiques sur l'effet de température et du gaz mélangé continuent dans le cadre du PN, ANR CO₂crete.

5 References

Ariyachandra, E., Peethamparan, S., Patel, S., & Orlov, Effect of NO₂ sequestered recycled concrete aggregate (NRCA) on mechanical and durability performance of concrete. *Cement and Concrete Research*, 137(2), 106210, (2020),

Chuang, S. F., Jin, Y. T., Tsai, P. F., & Wong, T. Y. Effect of various surface protections on the margin microleakage of resin-modified glass ionomer cements. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 86(3), 309–314, (2001),

Dos Reis, G. S., Cazacliu, B. G., Artoni, R., & Torrenti, J. M. Effect of the accelerate carbonation treatment on the recycled sand physicochemical characteristics through the rolling carbonation process. *Journal of CO₂ Utilization*, 39, 101181, (2020),

Dos Reis, G. S., Cazacliu, B. G., Artoni, R., & Torrenti, J. M. Sampaio, C.H. Lima E.C. Coupling of attrition and accelerated carbonation for CO₂ sequestration in recycled concrete aggregates, accepted, in press, *Cleaner Engineering and Technology*. (2021),

D. Liu, H. Zhu, K. Wu, X. Zhao, F. Wang, Q. Liao, Assessment of waste hardened cement mortar utilization as an alternative sorbent to remove SO₂ in flue gas, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 392, 122492, ISSN 0304-3894, (2020),

D. Wang, T. Noguchi, T. Nozaki, Y. Higo, Investigation of the carbonation performance of cement-based materials under high temperatures, *Construction and Building Materials*, Volume 272, 121634, ISSN 0950-0618, (2021),

D. Liu, X. Quan, L. Zhou, Q.Huang, C. Wang, Utilization of waste concrete powder with different particle size as absorbents for SO₂ reduction, *Construction and Building Materials*, Volume 266, Part A, 121005, ISSN 0950-0618, (2021),

E. Ariyachandra, S. Peethamparan, S. Patel, A. Orlov, Effect of NO₂ sequestered recycled concrete aggregate (NRCA) on mechanical and durability performance of concrete, *Cement and Concrete Research*, Volume 137, 106210, ISSN 0008-8846, (2020),

Hancox, N. L. The role of moisture diffusion in the drying of cement paste under the influence of temperature gradients. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1(12), 1769–1777, (1968).

J. Colin, J. Jeong, L. Izoret, Aptitude de granulats recyclés au stockage de CO₂ : essais de carbonatation à base de gaz multi-constituant, CO₂, SO₂ et NO_x, Journée « Le béton recyclé, un puits de carbone ? » Les avancées du Projet National FastCarb, FFB Paris – 12 Novembre (2019),

- J. Jeong, H. Boughalad, J. Colin, L. Izoret, Experimental study of accelerated carbonation including no₂ and so₂ on recycled concrete aggregates, RILEM Proceedings Pro 133, International Workshop on CO₂ Storage in Concrete, Marne-la-Vallee, France, 24-25 June (2019),
- J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn, Gas-solid reactions, Academic Press, New York, (1976),
- J. Wu, A. Iizuka, K. Kumagai, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa, Desulfurization Characteristics of Waste Cement Particles as a Sorbent in Dry Desulfurization Ind. Eng. Chem. Res. 47, 24, 9871–9877, (2008),
- Galle, C., Peysel, H., & Le Bescop, P. Effect of an accelerated chemical degradation on water permeability and pore structure of cement-based materials. Advances in Cement Research, 16(3), 105–114, (2004).
- G. Ramakrishnan, A. Orlov, Development of novel inexpensive adsorbents from waste concrete to mitigate NO_x emissions, Building and Environment, Volume 72, Pages 28-33, ISSN 0360-1323, (2014),
- G. Ramakrishnan, Q. WU, J. MOON, A. ORLOV, Reactions of SO₂ on hydrated cement particle system for atmospheric pollution reduction: A DRIFTS and XANES study, Chemical Engineering Journal, Volume 319, Pages 57-64, ISSN 1385-8947, (2017),
- Laribi, S. CO₂ capture and purification processes applied to flue gases deriving from the cement industry. Ph.D. Thesis University of Mons, (2018).
- M. Ahmad, S. Gersen, Water Solubility in CO₂ Mixtures: Experimental and Modelling Investigation, Energy Procedia, Volume 63, Pages 2402-2411, ISSN 1876-6102, (2014),
- M. Horgnies, I. Dubois-Brugger, E.M. Gartner, NO_x de-pollution by hardened concrete and the influence of activated charcoal additions, Cement and Concrete Research, Volume 42, Issue 10, Pages 1348-1355, ISSN 0008-8846, (2012),
- Poyet, S. Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete. Cement and Concrete Research, 39(11), 1052–1059, (2009),
- R. Artoni, J. Colin, J. Jeong, S. Mouhoubi, L. Izoret, Evaluation des granulats de bétons recyclés (GBR) au captage de CO₂ ; approche expérimentale et modélisation, Journée technique, GC'2021, 8-9 Juin, 2021, à distanciel.
- Schakel, W., Hung, C. R., Tokheim, L. A., Strømman, A. H., Worrell, E., & Ramírez, A. Impact of fuel selection on the environmental performance of post-combustion calcium looping applied to a cement plant. Applied Energy, 210, 75-87, (2018),

6 Annexe

<p>Test :</p> <p>Carbonatation accélérée dans le réacteur</p>
<p>1. Scope / Domaine d'application :</p> <p>L'échantillonnage des GBR pour l'envoi aux partenaires pour les essais croisés du GT1.1 / PN Fastcarb</p>
<p>2. Références (Normes/articles) :</p>
<p>3. Principe :</p> <p>Le réacteur permet de réaliser la carbonatation des GBRs tout en travaillant avec des conditions semi-industriel qu'on peut affiner dans le but d'avoir un flux continu de 15% de CO₂ dans la cuve du réacteur. La pilote de carbonatation est contrôlé par un logiciel « superviseur V12 » depuis une unité informatique. On peut ajuster les paramètres d'entrée ; le débit de gaz, la température et l'humidité relative afin de maximiser la captation de CO₂, tout en faisant passer le gaz par un circuit sec, humide ou entre les deux. Les variations de température, de flux de gaz et l'humidité sont toutes enregistrées sur des capteurs pour qu'on puisse suivre le déroulement. Les essais durent généralement 3 heures. Après les essais les GBRs sont stockés dans des sacs hermétiques pour l'analyse ATG.</p>
<p>4. Sketch/Pictures</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><small>Vue intérieur du cabine de extracteur et le réseau du gaz</small></p>  <p><small>Humidificateur Dans le bain thermostaté</small></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><small>Vue intérieur du réacteur et le lit de GBR</small></p>  <p><small>L'entrée du gaz au fond du réacteur</small></p>  </div> </div> <p style="text-align: center;">Figure 1 : Le réacteur et ses composant.</p>
<p>5. Equipment (Appareillage)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cuve - Sonde de Température, humidité et CO₂ - Bouteilles de gaz N₂ et CO₂ - Unité informatique - Vannes et débitmètres - Etuve de 60°C à 80°C - Balance avec précision 0.5g - Capteurs

6. Samples and Preconditioning / Echantillonnage

Le test dans le réacteur nécessite le pré-conditionnement du matériau avant la carbonatation

- i) Faire un prélèvement de 6000g issu du lot de GBR sec (séché à 60°C jusqu'à masse constante).
- ii) Sécher le matériau prélevé dans l'étuve a 80°C pendant 4hr.
- iii) Sortir le matériau et laisser refroidir tout en évitant la carbonatation parasite ou la réhydratation.
- iv) Ensuite conditionnement du GBR a 75% du coefficient d'absorption en fonction des fractions. (Taux d'absorption d'eau différent pour le fraction 4/16 et 1/4).
- v) Le lot de GBR conditionné est stocké dans un fût hermétique pour éviter la réhydratation ou une carbonatation pendant 24hr.
- vi) A l'issu du conditionnement le GBR est ensuite transféré dans la cuve du réacteur afin d'être carbonaté.

7. Key Operations (Mode Opérateur)

- Vérifications des bouteilles de gaz pour pouvoir conduire les tests dans les bonnes conditions.
- Introduire le lot de GBR conditionné dans la cuve et homogénéiser la surface en les étalant.
- Refermer le couvercle du réacteur pour assurer une bonne étanchéité.
- Ouvrir la vanne d'arrivé de gaz sous le réacteur.
- Régler les flotteurs pour avoir l'humidité relative souhaitée.
- Paramétrage de l'expérience via les vannes, circuits et débitmètres.
- Paramétrage de l'expérience par l'unité informatique via le logiciel superviseur V12. (Introduction de débit de gaz en L/mm)
- Suivre la variation des paramètres tels que la température, l'HR et le taux de CO2 sur les capteurs afin de repérer toute anomalie.

8. Sketch/Pictures

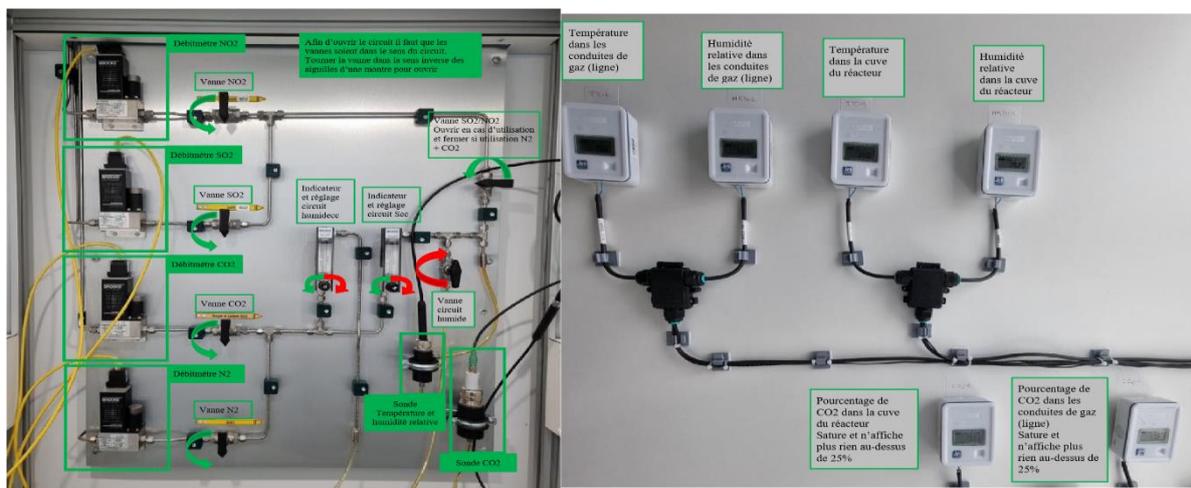


Figure 2 : Schéma des circuits, vannes, débitmètres et capteurs.