



HAL
open science

Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO₂: étude de la faisabilité pré-industrielle

Marie Sereng

► **To cite this version:**

Marie Sereng. Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO₂: étude de la faisabilité pré-industrielle. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Est, 2020. Français. NNT : 2020PESC2048 . tel-03328541

HAL Id: tel-03328541

<https://theses.hal.science/tel-03328541v1>

Submitted on 30 Aug 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE DOCTORALE
SCIENCES, INGENIERIE et ENVIRONNEMENT**

Thèse pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'Université Paris-Est

Spécialité : SCIENCES des MATERIAUX

Présentée par

Marie SERENG

Sujet de thèse :

**Amélioration des propriétés des granulats recyclés
par stockage de CO₂ : étude de la faisabilité
préindustrielle**

Soutenue le 15 Décembre 2020 à Champs-sur-Marne devant le Jury composé de :

Rapportrice	Mme. AGGOUN Salima	Maître de conférences HDR, CY Cergy Paris Université, France
Rapportrice	Mme. LACARRIERE Laurie	Professeure, INSA Toulouse, France
Examineur	Mr. AIT-MOKHTAR Karim	Professeur, Université de la Rochelle, France
Examineur	Mr. COURARD Luc	Professeur, Université de Liège, Belgique
Invité	Mme. BARNES-DAVIN Laury	Docteur, Vicat L'Isle d'Abeau, France
Directeur de Thèse	Mr. TORRENTI Jean-Michel	Professeur ENPC (HDR), Université Gustave Eiffel Champs-sur-Marne, France
Encadrante de Thèse	Mme. DJERBI Assia	Docteur, Université Gustave Eiffel Champs-sur-Marne, France
Co-encadrant de Thèse	Mr. OMIKRINE METALSSI Othman	Docteur HDR, Université Gustave Eiffel Champs-sur-Marne, France
Co-encadrant de Thèse	Mr. DANGLA Patrick	Docteur HDR, Université Gustave Eiffel Champs-sur-Marne, France

Remerciements

Je tiens à remercier Madame Salima Aggoun (Cy Cergy Paris Université) et Madame Laurie Lacarrière (INSA Toulouse) d'avoir acceptées d'être rapportrices de ce travail de thèse. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Karim Aït-Mokhtar (Université de La Rochelle) d'avoir accepté d'être président du jury, à Monsieur Luc Courard (Université de Liège) d'avoir examiné cette thèse et à Madame Laury Barnes-Davin (Vicat) d'avoir acceptée l'invitation en tant que membre du jury. Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leurs questions pertinentes et constructives durant la soutenance qui valorisent ce travail de thèse.

Je remercie particulièrement mon directeur de thèse Monsieur Jean-Michel Torrenti, de m'avoir choisie pour porter par mon travail de thèse, le Projet National FastCarb. Je le remercie également pour sa confiance, pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements. Je le remercie de m'avoir poussé à « aller plus loin » dans mes analyses et pour ses corrections apportées à ce manuscrit.

Je souhaite remercier mon encadrante Madame Assia Djerbi qui a tout d'abord été mon professeur en Master 2. C'est elle qui a accepté de m'accorder un stage dans l'ex-IFSTTAR et qui a vu mon potentiel et m'a encouragé à poursuivre en thèse. Tout au long de celle-ci, elle n'a cessé de m'inciter à poursuivre mes efforts et à observer toutes les pistes possibles sur la thèse. Son aide précieuse, ses conseils et nos discussions tant professionnelles que personnelles ont été de véritables piliers dans ma thèse, notamment dans les moments les plus durs. A présent que ma thèse est terminée, elle est pour moi une véritable amie et j'espère pouvoir travailler à nouveau ensemble un jour.

Monsieur Othman Omikrine Metalssi est une personne au grand cœur et avec beaucoup d'humanité. Pour cela je le remercie pour sa générosité, son écoute sans faille et ses précieux conseils, il m'a été d'une grande aide dans les moments les plus difficiles de la thèse et de la rédaction du manuscrit. Ce serait également pour moi un grand plaisir de pouvoir travailler à nouveau ensemble, sur d'autres sujets de recherche.

Je remercie Monsieur Patrick Dangla pour la découverte du monde merveilleux de la modélisation. Ce devait être une partie intégrante de ma thèse, cependant ce travail n'a pas pu être réalisé dans les temps. Mais je retiens ses questions très pertinentes dans nos réunions de travail pour l'avancée du programme expérimental et dans le travail rédactionnel.

Mon travail de thèse s'inscrivant dans le cadre du Projet National FastCarb, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai pu croiser, avec qui j'ai pu travailler et collaborer : parmi eux, les membres du GT1.1 : Bogdan Cazacliu et Glaydson, Jena Jeong, Johan Colin et Seloua, Jean-David, Sandrine Braymand, Bruno Huet, Laury Barnes-Davin, Emmanuel Rozières, Laurent Izoret, les membres du GT1.2 : Philippe Turcry, Jonathan Mai-Nhu, Pierre-Yves Mahieux, Lucie Schmitt, Ouali Amiri, et toutes les autres personnes que j'oublie certainement. J'ai grandement apprécié travailler avec eux, nos réunions de groupe de travail ont non seulement fait progresser le Projet mais également m'ont fait grandir sur le plan humain.

Dans le Cadre du Projet National FastCarb, je tiens à remercier Monsieur Amaury Cudeville (Clamens), pour sa collaboration en mettant à disposition ses granulats recyclés et pour sa visite très intéressante de sa plateforme. Je remercie également la société Bronkhorst et tout particulièrement Monsieur Mickaël Soobaroyen, dont les dispositifs ont servi pour le protocole dynamique présenté dans cette thèse. Je le remercie pour sa disponibilité tant en présentiel que par mail ou par téléphone et ses précieux conseils pour que le protocole soit opérationnel rapidement.

Je tiens à remercier Madame Sandrine Mansoutre et l'Ecole Française du Béton de m'avoir décernée le Prix de la meilleure thèse sur la Transition Ecologique de l'EFB dans le cadre du 13th Fib PhD Symposium, qui a récompensé mes travaux et a mis en valeur les enjeux du Projet.

Pendant cette thèse, j'ai travaillé au sein du laboratoire FM²D. Je tiens à en remercier personnellement chaque membre. Tout d'abord, je suis reconnaissante envers Teddy Fen-Chong, directeur du laboratoire, pour sa prévenance et sa confiance. Je remercie Véronique Baroghel-Bouny pour nos discussions scientifiques enrichissantes. Je remercie tout particulièrement Pauline Huart, notre « super secrétaire », qui a toujours su gérer avec brio toutes les demandes que j'ai pu lui faire et qui a toujours su apporter réponses à mes problèmes. Elle est l'aide précieuse du laboratoire et d'une écoute sans faille. Je suis reconnaissante envers Mario Marchetti, bien qu'il ait rejoint plus tard notre laboratoire, pour nos discussions scientifiques productives, pour les corrections qu'il a apporté à mes rédactions d'articles et pour nos discussions personnelles. Je remercie Jean-François, qui m'a aidé pour la mise en place au laboratoire des différents protocoles de carbonatation autant dans le travail de réflexion que dans l'exécution. J'ai un remerciement tout particulier à adresser à Baraka Mohamed, pour son aide très précieuse dans le travail expérimental pour tous les essais qu'elle a réalisé pour moi, notamment pendant mon arrêt de travail, je ne l'en remercierais jamais assez. Je la remercie également pour sa grande générosité, pour toutes nos discussions d'après-midi, et j'ai été particulièrement ravie d'avoir pu partager les quelques derniers mois de ma thèse dans le même bureau. Elle a été un soutien précieux dans la fin de ce manuscrit, elle est une véritable amie pour moi. Pour finir, je remercie Jean-Daniel Simitambe pour sa disponibilité et son aide concernant le rapatriement des matériaux.

J'ai un profond remerciement à adresser à Ingrid Lerebourg, qui est malheureusement partie de notre laboratoire avant la fin de ma thèse, mais qui a été le soutien le plus précieux. Elle a été présente à chaque étape de ma thèse, elle m'a toujours aidé et accompagné dans chaque expérience que je devais faire. Je n'oublierais pas les changements de bouteilles de CO₂ : mémorable ! Elle m'a toujours encouragé à donner du meilleur de moi-même et à ne pas baisser les bras. Encore aujourd'hui, elle est mon plus profond soutien, je l'en remercie, et j'espère ne jamais perdre son amitié.

Je remercie également tous les doctorants et stagiaires que j'ai pu croiser durant ma thèse : Yushan, Aiman, Mike, David, Jihen, Kheira, Bo, Daniella, Nourhan et j'en oublie très certainement. Et je remercie tout particulièrement Baptiste, qui a également terminé sa thèse, qui est un ami de longue date et à qui je souhaite de réussir et de poursuivre dans sa voie.

Pour finir, je souhaite remercier des membres du laboratoire CPDM, Mickaël Saillio et Julien Vincent, pour leur précieuse aide sur les essais ATG et le broyage, Sandrine Marceau, pour sa confiance sur les essais DVS, et Jean-Claude Renaud du laboratoire EMGCU pour son aide avec la sonde hygrométrique.

La crise sanitaire de 2020 a été également une profonde crise pour nous doctorants en 3^{ème} année, je tiens donc à remercier Monsieur Jean-Luc Clément d'avoir accepté la prolongation de mon contrat de thèse pour terminer au mieux mes essais du programme expérimental chargé et à Madame Christelle Berol, secrétaire administrative de l'Ecole Doctorale SIE de l'Université Paris-Est, pour sa disponibilité sur les questions administratives liées à la soutenance en ligne de la thèse.

Je terminerais en remerciant très affectueusement mes plus proches amis : Nicolas, Mathieu, Alain, Didier, Adeline et Lyly pour leur soutien dans cette épreuve qu'est un doctorat. Leur amitié m'est très précieuse. Je remercie mon compagnon, pour son précieux soutien et pour son aide personnelle qui m'a permis d'avancer efficacement dans mon travail notamment de rédaction de manuscrit, il est mon pilier. Pour finir, je souhaite adresser un énorme merci à mes parents, mes plus fidèles soutiens, qui m'ont toujours encouragé dans les voies professionnelles que j'ai prises, qui ont tout donné pour que je réussisse. Je ne pourrais jamais leur rendre tout ce qu'ils m'ont donné, et je les en remercierais jamais assez pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Résumé

Par l'expansion démographique et l'urbanisation, le besoin de constructions reste fort et la démolition d'anciennes structures entraîne des taux importants de déchets de béton. Pour cela, les granulats recyclés (GR) sont une alternative pour la préservation des ressources naturelles. Cependant, leurs propriétés faibles (forte porosité et fort coefficient d'absorption d'eau) impactent la durabilité des bétons qui les incorporent. L'industrie cimentière est visée par sa forte émission de CO₂, la production du ciment représentant 5 à 8 % des émissions à l'échelle mondiale. Le stockage du CO₂ est une option envisageable pour contribuer à un objectif de neutralité carbone.

Cette thèse, dans le cadre du Projet National FastCarb, porte sur le traitement par carbonatation accélérée des GR dans le but de stocker le CO₂. Le procédé permet par la réaction des hydrates du ciment avec le CO₂ dissous, la formation de carbonates de calcium et ainsi le stockage du CO₂. Les deux objectifs sont d'une part l'obtention de la capacité maximale de stockage de CO₂ par les GR, par l'optimisation des paramètres affectant la carbonatation et le transfert de connaissances du laboratoire à l'application industrielle et, d'autre part, l'effet de la carbonatation pour l'amélioration des propriétés faibles des GR. Deux protocoles interdépendants de carbonatation accélérée ont donc été mis en place, permettant une étude paramétrique propre à chaque dispositif, afin d'optimiser le taux de stockage de CO₂ sur trois types de GR. Le protocole statique permet d'étudier l'effet de la teneur en eau, de la carbonatation naturelle initiale, du type de GR et de leur fraction, de la concentration de CO₂ et de la température. Les résultats permettent d'optimiser le programme expérimental pour l'application d'un autre protocole dynamique, qui étudie l'effet du débit, de la durée du traitement et de la pression. L'amélioration des propriétés des GR est analysée par des techniques physico-chimiques : détermination de la teneur en pâte par acide salicylique, de la porosité accessible à l'eau, au mercure, du coefficient d'absorption d'eau, ATG, DVS et isothermes de fixation des ions chlorures.

Les résultats montrent que le stockage de CO₂ est optimisé en jouant sur les différents paramètres. La teneur en eau en est le paramètre essentiel, une teneur en eau optimale a été déterminée pour chaque GR pour un maximum de stockage de CO₂. Elle dépend de leur coefficient d'absorption d'eau par une relation linéaire. D'autre part, la réserve en hydrates influe sur la capacité de stockage de CO₂, la fraction sable possédant une porosité plus élevée et une teneur en hydrates conséquente a le meilleur taux de stockage de CO₂. Par ailleurs, l'état de carbonatation naturelle initiale affecte la carbonatation accélérée des GR, les GR RB 1-4 ont un taux de stockage faible (< 10 g/kg) car ils présentent une carbonatation naturelle totale, tandis que les GR Longrines 1-4 ont le taux maximal de 50 g/kg car ils ont une carbonatation naturelle initiale nulle. De plus, la concentration et la température jouent un rôle sur la dissolution des hydrates et sur la diffusion du CO₂. Dans le protocole dynamique, le débit de gaz entraîne un approvisionnement constant en gaz, qui réagit avec la matrice cimentaire. Cependant, un gradient de pression trop élevé accentue la condensation du milieu, saturant en eau la cellule et décalant l'optimum de teneur en eau. Concernant le deuxième axe, la porosité et l'absorption d'eau diminuent par la formation des CaCO₃. Cette formation affecte la microstructure des GR, par la migration de la macroporosité vers la microporosité. Les GR, par leur réduction de porosité, ont une diffusion faible des ions chlorures, cependant ils subissent l'effet négatif de la carbonatation sur leur durabilité, la consommation des réserves en hydrates entraîne une fixation limitée des ions chlorures.

Mots clés : Granulats recyclés (GR), stockage de CO₂, application préindustrielle, carbonatation, essai statique, essai dynamique, teneur en eau optimale, microstructure, durabilité

Abstract

Improvement of recycled concrete aggregates properties by CO₂ uptake: study of the pre-industrial feasibility

The rise in urban population growth and cities urbanization is bringing with it greater demand for construction and the demolition of old structures results in high rates of concrete waste. Recycled concrete aggregates (RCA) are an alternative for the preservation of natural resources. However, their weak physical properties (high porosity and high water absorption coefficient) affect the durability of concretes that incorporate them. The cement industry is targeted by its high CO₂ emissions; the cement production represents 5 to 8% of CO₂ worldwide emissions. The storage of CO₂ is a possible option to contribute to a goal of carbon neutrality.

This thesis, as part of the National Project FastCarb, focuses on the treatment by accelerated carbonation of RCA in order to increase their physical properties and to store CO₂. The process allows by the reaction of the hydrates of the cement with dissolved CO₂, the formation of calcium carbonates and thus the storage of CO₂. The two objectives are, on the one hand, obtaining the maximum of storage capacity of CO₂ by RCA, by optimizing the parameters affecting carbonation and the transfer of knowledge from the laboratory to industrial application and, on the other hand, studying the effect of carbonation for improving RCA weak physical properties. Two interdependent process of accelerated carbonation were set up, allowing a parametric study specific to each process, in order to optimize the rate of CO₂ uptake on three RCA types. The static process allows studying the effect of water content, initial natural carbonation, RCA type and its fraction, CO₂ concentration and temperature. The results leads to an optimization of the experimental program for the application of another dynamic process, which studies the effect of flow rate, treatment duration and pressure. The improvement of RCA properties is analysed by different physicochemical techniques: determination of the cement paste content by salicylic acid, water porosity, mercury intrusion porosimetry, water absorption coefficient, TGA, DVS and chloride ion binding isotherms.

The results show that CO₂ uptake is optimized by the various parameters. Water content is the key parameter; an optimum of water content has been determined for each RCA for a maximum of CO₂ uptake. It depends on their water absorption coefficient by a linear relationship. On the other hand, hydrates content influences the CO₂ uptake; sand fraction with her higher porosity and hydrates content has the best CO₂ uptake. In addition, the initial natural carbonation state affects RCA accelerated carbonation; RB 1-4 RCA have a lower CO₂ uptake (<10g/kg) because they exhibit total natural carbonation, while Longrines 1 -4 RCA have the maximum rate of 50g/kg because they have no initial natural carbonation. In addition, concentration and temperature play a great role in the dissolution of hydrates and the diffusion of CO₂. In the dynamic process, the gas flow results in a constant supply of gas reacting with the cement matrix. However, a too higher pressure gradient rises the condensation of the environment, saturating the cell with water and shifting the water of the optimum. Regarding the second objective, porosity and water absorption decrease through the formation of CaCO₃. This formation affects RCA microstructure, by migrating from macroporosity to microporosity. RCA, due to their reduction in porosity, have a weak diffusion of chloride ions, however they undergo the negative effect of carbonation on their durability; the consumption of hydrates content leads to a limited fixation of chloride ions.

Keywords : Recycled concrete aggregates (RCA), CO₂ uptake, pre-industrial application, carbonation, static process, dynamic process, optimum of water content, microstructure, durability

Sommaire

REMERCIEMENTS	3
RESUME	5
ABSTRACT	6
LISTE DES FIGURES	11
LISTE DES TABLEAUX	20
INTRODUCTION GENERALE.....	22
Chapitre I : Etude bibliographique	26
I.1. INTRODUCTION	26
I.2. LES GRANULATS RECYCLES	26
I.2.1. LE RECYCLAGE DES BETONS DE DECONSTRUCTION	27
I.2.2. PRESENTATION DES GRANULATS RECYCLES	30
I.2.3. PROPRIETES DES GRANULATS RECYCLES	31
I.2.3.1. <i>Forme, texture, distribution granulaire et taille des granulats recyclés</i>	31
I.2.3.2. <i>Module de finesse (pour le cas des sables)</i>	32
I.2.3.3. <i>Surface spécifique</i>	32
I.2.3.4. <i>Masse volumique</i>	33
I.2.3.5. <i>Propriétés mécaniques (résistance à la fragmentation, à l'usure)</i>	33
I.2.3.6. <i>Porosité</i>	34
I.2.3.7. <i>Absorption d'eau</i>	35
I.2.4. PROPRIETES DES BETONS DE GRANULATS RECYCLES	37
I.2.4.1. <i>Propriétés des bétons de granulats recyclés à l'état frais</i>	37
I.2.4.2. <i>Propriétés mécaniques des bétons de granulats recyclés à l'état durci</i>	38
I.2.4.3. <i>Propriétés de durabilité des bétons de granulats recyclés</i>	40
I.2.4.4. <i>Microstructure des bétons de granulats recyclés</i>	44
I.2.4.5. <i>Aspect normatif des granulats recyclés dans les bétons</i>	46
I.2.5. TRAITEMENTS POUR L'AMELIORATION DES PROPRIETES DES GRANULATS RECYCLES	49
I.3. LA CARBONATATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES.....	51
I.3.1. PRESENTATION DE LA CARBONATATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES	52
I.3.2. REACTION DE CARBONATATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES	52
I.3.3. DETERMINATION DE LA CARBONATATION	55
I.3.4. FACTEURS INFLUENÇANT LES CINETIQUES DE CARBONATATION DES BETONS ET DES GRANULATS RECYCLES	59
I.3.4.1. <i>Nature des matériaux cimentaires</i>	59
I.3.4.2. <i>Teneur en eau et humidité relative</i>	60
I.3.4.3. <i>Concentration de CO₂</i>	61
I.3.4.4. <i>Température</i>	63
I.4. TRAITEMENT PAR CARBONATATION ACELEREE DES GRANULATS RECYCLES.....	65
I.4.1. PRESENTATION DU TRAITEMENT.....	65
I.4.2. ETUDE PARAMETRIQUE DU TRAITEMENT	66
I.4.2.1. <i>Effet de la nature et de la fraction granulaire sur le stockage du CO₂</i>	66
I.4.2.2. <i>Effet de la teneur en eau sur le stockage du CO₂</i>	67
I.4.2.3. <i>Effet du temps de traitement sur le stockage du CO₂</i>	68
I.4.2.4. <i>Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage du CO₂</i>	70
I.4.2.5. <i>Effet du débit et de la pression sur le stockage du CO₂</i>	71
I.4.3. STOCKAGE DU CO ₂ ET DETERMINATION DU TAUX DE CO ₂ STOCKE.....	72

I.4.4. AMELIORATION DES PROPRIETES DES GRANULATS RECYCLES PAR LE TRAITEMENT PAR CARBONATATION ACCELEREE	74
I.5. CONCLUSIONS	76
I.6. DEMARCHES ADOPTEES	77
Chapitre II : Matériaux et programme expérimental	79
II.1. INTRODUCTION	79
II.2. MATERIAUX UTILISES	79
II.2.1. GRANULATS RECYCLES ISSUS DE BETONS DE DECONSTRUCTION	80
II.2.1.1. <i>Granulats recyclés du Projet National RecyBéton</i>	80
II.2.1.2. <i>Granulats recyclés Longrines</i>	81
II.2.1.3. <i>Granulats recyclés de l’Ecole Centrale de Châtenay-Malabry</i>	82
II.2.2. GRANULATS RECYCLES ISSUS DE BETONS FABRIQUES EN LABORATOIRE	83
II.2.2.1. <i>Granulats recyclés BO et M75</i>	83
II.2.3. GRANULATS RECYCLES ISSUS DE BETONS PRET A L’EMPLOI	85
II.2.4. CARACTERISATION INITIALE DES GRANULATS RECYCLES UTILISES DANS LE PROGRAMME EXPERIMENTAL	86
II.3. ORGANIGRAMME DU PROGRAMME EXPERIMENTAL	87
II.4. PROTOCOLES DE CARBONATATION	88
II.4.1. PROTOCOLE STATIQUE DE CARBONATATION ACCELEREE DES GRANULATS RECYCLES	89
II.4.1.1. <i>Protocole statique de carbonatation accélérée des granulats recyclés avec acquisition en continu de la carbonatation</i>	92
II.4.2. PROTOCOLE STATIQUE - EFFET DE LA TEMPERATURE	93
II.4.3. PROTOCOLE DYNAMIQUE DE CARBONATATION ACCELEREE DES GRANULATS RECYCLES	94
II.5. SUIVI DE LA CARBONATATION ACCELEREE	97
II.5.1. PULVERISATION A LA PHENOLPHTALEINE	97
II.5.2. SUIVI MASSIQUE	97
II.5.3. ANALYSES THERMIQUES	98
II.6. CARACTERISATION INITIALE ET FINALE DES GRANULATS RECYCLES	102
II.6.1. DETERMINATION DU COEFFICIENT D’ABSORPTION D’EAU DES GRANULATS RECYCLES	102
II.6.2. DETERMINATION DE LA POROSITE DES GRANULATS RECYCLES	104
II.6.3. DETERMINATION DE LA FRACTION DE PATE PAR ACIDE SALICYLIQUE	104
II.6.4. DETERMINATION DES ISOTHERMES DE SORPTION-DESORPTION DES GRANULATS RECYCLES.....	106
II.6.5. ÉVALUATION DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DES GRANULATS RECYCLES PAR POROSIMETRIE A MERCURE ...	109
II.7. EFFET DE LA CARBONATATION ACCELEREE DES GRANULATS RECYCLES SUR LA DURABILITE DU BETON ARME VIS-A-VIS DES CHLORURES	111
II.8. CONCLUSIONS	113
Chapitre III : Etude paramétrique de l’essai statique de carbonatation accélérée des granulats recyclés	115
III.1. INTRODUCTION	115
III.2. DESCRIPTION DU MECANISME DE CARBONATATION ACCELEREE	115
III.3. ETUDE PARAMETRIQUE DE LA CARBONATATION ACCELEREE DES GRANULATS RECYCLES.....	120
III.3.1. EFFET DE LA TENEUR EN EAU	120
III.3.2. EFFET DE LA NATURE ET DU TYPE DE GRANULATS RECYCLES.....	124
III.3.2.1. <i>Effet de la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés issus de bétons de déconstruction</i>	124

III.3.2.2. Effet du type de granulats recyclés	128
III.3.3. EFFET DE LA FRACTION GRANULAIRE DES GRANULATS RECYCLES SUR LE STOCKAGE DE CO ₂	129
III.3.4. EFFET DE LA CONCENTRATION DE CO ₂ SUR LE STOCKAGE DE CO ₂	131
III.3.5. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE STOCKAGE DE CO ₂	133
III.3.5.1. Comparaison avec les résultats de l'essai statique	135
III.3.5.2. Effet de la température sur la teneur en eau optimale	136
III.4. SIMULATIONS NUMERIQUES.....	137
III.4.1. PRESENTATION DES MODELES UTILISES DANS LE GROUPE DE TRAVAIL GT1.2 DU PROJET NATIONAL FASTCARB	137
III.4.1.1. Modèle du CERIB – Modèle SDReaM-crete.....	138
III.4.1.2. Modèle du LaSIE.....	139
III.4.2. SIMULATIONS NUMERIQUES DU GROUPE DE TRAVAIL GT1.2	140
III.4.3. ANALYSE DES SIMULATIONS NUMERIQUES	141
III.4.4. CONCLUSIONS DES SIMULATIONS.....	144
III.5. CONCLUSIONS	144
Chapitre IV : Etude paramétrique de l'essai dynamique de carbonatation accélérée des granulats recyclés	147
IV.1. INTRODUCTION.....	147
IV.2. DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU PROTOCOLE DE CARBONATATION ACCELEREE POUR LE STOCKAGE DE CO₂.....	147
IV.3. EFFET DU DEBIT REGULE ET DE LA DUREE DU TRAITEMENT SUR LE STOCKAGE DE CO₂	151
IV.3.1. EFFET DU DEBIT ET DE LA DUREE DU TRAITEMENT SUR LES GRANULATS RECYCLES BO 1-4	151
IV.3.2. EFFET DU DEBIT ET DE LA DUREE DU TRAITEMENT SUR LES GRANULATS RECYCLES BO 12-20.....	153
IV.3.3. EFFET DU DEBIT ET DE LA DUREE DU TRAITEMENT SUR LES GRANULATS RECYCLES BPE.....	154
IV.4. EFFET DE LA PRESSION SUR LE STOCKAGE DE CO₂	156
IV.5. ANALYSE COMPARATIVE ENTRE LES RESULTATS DES ESSAIS DES PROTOCOLES STATIQUES ET DYNAMIQUES.....	159
IV.5.1. COMPARAISON SUR DES GRANULATS RECYCLES ISSUS DE BETONS FABRIQUES EN LABORATOIRE	159
IV.5.2. COMPARAISON SUR DES GRANULATS RECYCLES ISSUS DE RETOURS DE BETON	161
IV.6. CONCLUSIONS.....	162
Chapitre V : Effet de la carbonatation sur les propriétés physico-chimiques des granulats recyclés	164
V.1. INTRODUCTION.....	164
V.2. EVOLUTION DE LA FRACTION SOLUBLE DE PATE	164
V.2.1. EFFET DE LA FRACTION GRANULAIRE SUR LA TENEUR EN PATE AVANT CARBONATATION	165
V.2.2. EFFET DU STOCKAGE DE CO ₂ SUR LA TENEUR EN PATE (APRES CARBONATATION)	167
V.2.3. EFFET DE LA FRACTION GRANULAIRE DES GRANULATS RECYCLES CARBONATES SUR LA TENEUR EN PATE	168
V.2.4. CORRELATION ENTRE LE TAUX DE CO ₂ STOCKE ET LA BAISSSE DE LA TENEUR EN PATE ET DE LA PORTLANDITE	170
V.3. EVOLUTION DE LA TENEUR EN PHASES CARBONATABLES ET CARBONATEES	171
V.3.1. EVALUATION DE LA TENEUR EN PORTLANDITE ET EN CaCO ₃ AVANT CARBONATATION	173
V.3.2. EFFET DE LA CARBONATATION ACCELEREE SUR LES TENEURS EN PORTLANDITE ET EN CaCO ₃	175
V.4. EFFET DE LA CARBONATATION SUR LA POROSITE ET SUR L'ABSORPTION D'EAU DES GRANULATS RECYCLES	178
V.4.1. EFFET DE LA CARBONATATION ACCELEREE SUR LA POROSITE DES GRANULATS RECYCLES	179

V.4.1.1. Effet de la fraction granulaire sur la porosité à l'eau des granulats recyclés	180
V.4.1.2. Effet de la carbonatation sur la porosité à l'eau des granulats recyclés	181
V.4.2. EFFET DE LA CARBONATATION ACCELEREE SUR L'ABSORPTION D'EAU DES GRANULATS RECYCLES ET LES ISOTHERMES DE SORPTION-DESORPTION	184
V.4.2.1. Effet de la carbonatation accélérée sur l'absorption d'eau des granulats recyclés	185
V.4.2.2. Effet de la carbonatation accélérée sur les isothermes de sorption-désorption	191
V.5. ETUDE DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DES GRANULATS RECYCLES PAR POROSIMETRIE A MERCURE	193
V.6. DURABILITE DES GRANULATS RECYCLES VIS-A-VIS DE LA FIXATION DES IONS CHLORURES	201
V.6.1. FIXATION DES IONS CHLORURES SUR DES GRANULATS RECYCLES NON CARBONATES	201
V.6.2. FIXATION DES IONS CHLORURES SUR DES GRANULATS RECYCLES CARBONATES PAR CARBONATATION ACCELEREE	202
V.7. CONCLUSIONS	205
CONCLUSIONS GENERALES	207
PERSPECTIVES	211
BIBLIOGRAPHIE	213
Annexes	224
ANNEXE 1 : DONNEES SUPPLEMENTAIRES SUR LES GRANULATS RECYCLES RCM 1-4.....	224
1. ANALYSE GRANULOMETRIQUE SUR LE SABLE 0-4 MM	224
2. ABRASIVITE ET BROYABILITE	227
3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES GRANULATS RECYCLES RCM 0-3 MM ET 3-8 MM : COEFFICIENT D'ABSORPTION D'EAU, MASSE VOLUMIQUE REELLE, TENEUR EN CHLORURES, TENEUR EN SULFATES SOLUBLES DANS L'EAU	228
4. TENEUR EN ALCALINS SOLUBLES	228
5. REACTIVITE AUX ALCALIS	229
6. TENEUR EN CHLORURES	230
7. TENEUR EN SOUFRE TOTAL ET SULFATES SOLUBLES DANS L'ACIDE	231
8. TENEUR EN SULFATES SOLUBLES DANS L'EAU	232
ANNEXE 2 : AUTRES MODELES DU GROUPE DE TRAVAIL GT1.2 DU PROJET NATIONAL FASTCARB	233
1. MODELE DU GEM	234
2. MODELE DE L'ESTP PARIS	235
ANNEXE 3 : PRESENTATION DES COURBES ATG OBTENUS DANS L'ETUDE EXPERIMENTALE	236

Liste des figures

Figure 1 : Cycle de la production et du recyclage des granulats [11]	27
Figure 2 : Chiffres-clés des déchets en France en 2016 [12].....	27
Figure 3 : Déchets de construction et de démolition produits par diverses régions du monde en 2015 [14].....	28
Figure 4 : Production et besoins en granulats [15].....	29
Figure 5 : Normes sur les granulats recyclés de différents pays (taux de substitution, applications) [17]	30
Figure 6 : Recyclage des bétons de déconstruction [11]	30
Figure 7 : Composition d'un granulats recyclé [19].....	31
Figure 8 : Composition d'un béton de granulats recyclés [20].....	31
Figure 9 : Schéma d'un granulats naturel et d'un granulats recyclé [21]	32
Figure 10 : Corrélation entre la fraction granulaire des granulats recyclés et la teneur en mortier attaché [21]	32
Figure 11 : Corrélation entre la densité et la teneur en pâte de ciment [30]	33
Figure 12 : Corrélation entre le coefficient de Los Angeles et la teneur en mortier attaché [22]	34
Figure 13 : Corrélation entre le coefficient de Los Angeles et la teneur en mortier attaché [21]	34
Figure 14 : Corrélation entre l'absorption d'eau et la teneur en mortier attaché [22]	35
Figure 15 : Absorption d'eau en fonction de la taille des granulats recyclés [36].....	37
Figure 16 : Affaissement selon le taux de substitution des granulats recyclés (état sec) [28]	38
Figure 17 : Affaissement selon le taux de substitution des granulats recyclés (pré-humidification) [28]	38
Figure 18 : Affaissement selon le taux de substitution des granulats recyclés (état saturé et surface sèche) [28].....	38
Figure 19 : Résistance à la compression des bétons en fonction du taux de substitution des granulats recyclés (BR : béton de référence, S30G30 : béton avec 30 % de sable, 30 % de gravillons substitués, G100 : béton avec 100 % de gravillons substitués) [34] (donnée en vert : E/L).....	38
Figure 20 : Effet du rapport E/C sur la résistance à la compression (a : 28 jours, b : 180 jours, c : 365 jours) [42]	39
Figure 21 : Porosité accessible à l'eau pour des bétons à différents taux de substitution après 90 jours de cure dans l'eau (BR : béton de référence, S30G30 : 30 % de substitution, G100 : 100 % de substitution) [34] (donnée en vert : E/L).....	41
Figure 22 : Perméabilité en fonction du taux de substitution des granulats recyclés (BR : béton de référence, S30G30 : 30 % de substitution, G100 : 100 % de substitution) [34] (donnée en vert : E/L).....	42
Figure 23 : Effet du rapport E/C et du taux de substitution sur la densité relative (a = 28 jours, b = 180 jours, c = 365 jours) [42]	42
Figure 24 : Coefficient de diffusion apparent des ions chlorures en fonction du taux de substitution (BR : béton de référence, S30G30 : 30 % de substitution, G100 : 100 % de substitution) [34] (donnée en vert : E/L)	43
Figure 25 : Effet du taux de substitution des granulats recyclés sur la profondeur de carbonatation (BR : béton de référence, S30G30 : 30 % de substitution, G100 : 100 % de substitution) [60]	44
Figure 26 : Images d'un béton de granulats naturels et d'un béton de granulats recyclés avec un taux de substitution de 100 % (microscope électronique à balayage) [41]	45
Figure 27 : Images de l'ITZ sur un béton de référence (a), sur un béton avec un taux de substitution de 100 % (b) et sur le même béton à plus grand grossissement (c) [41].....	45

Figure 28 : Comparaison entre la porosité de la nouvelle ITZ des bétons de granulats recyclés et la porosité de l'ITZ des bétons de référence (bétons de référence : C25-RC, C35-RC et C45-RC, C30 : substitution de 30 %, C100 : substitution de 100 %) [61]	46
Figure 29 : Traitement mécanique des granulats recyclés [62]	50
Figure 30 : Diagramme de prédominance des espèces carbonatées selon le pH à l'équilibre	53
Figure 31 : Mécanismes réactionnels de la carbonatation dans la matrice cimentaire [74]	54
Figure 32 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur matériaux cimentaires [74].....	56
Figure 33 : Courbes ATG de pâtes de ciment non carbonatées, carbonatées naturellement et carbonatées à 3, 10 et 100 % [79]	56
Figure 34 : Diffractogrammes DRX de pâtes de ciment non carbonatées, carbonatées naturellement et carbonatés à 3, 10 et 100 % [79]	57
Figure 35 : Spectre RMN du silicium ²⁹ Si pour des pâtes de ciment non carbonatées, carbonatées naturellement et carbonatées à 3, 10 et 100 % de CO ₂ [79].....	57
Figure 36 : Image au microscope électronique au bord de l'échantillon [71]	58
Figure 37 : Image au microscope électronique à 3 mm de profondeur [71]	58
Figure 38 : Image au microscope électronique à 9 mm de profondeur [71]	58
Figure 39 : Paramètres influençant la carbonatation des matériaux cimentaires	59
Figure 40 : Effet de la porosité sur la pénétration du CO ₂ [100]	60
Figure 41 : Effet de l'humidité relative sur le degré de carbonatation [100].....	61
Figure 42 : Isothermes d'adsorption de pâtes de ciment CEM I non carbonatés et carbonatés [104] .	61
Figure 43 : Effet de la concentration de CO ₂ sur la pénétration du CO ₂ sur un béton de rapport E/C = 0,55 [105]	63
Figure 44 : Effet de l'humidité relative et de la température sur le phénomène de carbonatation [100]	64
Figure 45 : Effet de l'humidité relative et de la température sur la profondeur de carbonatation de deux pâtes de ciment CEM I et CEM V/A [108]	64
Figure 46 : Effet de la température sur le degré de carbonatation [109].....	65
Figure 47 : Dispositif de carbonatation accélérée en laboratoire – Traitement des granulats recyclés par carbonatation accélérée [110]	65
Figure 48 : Effet de la taille des particules sur le stockage du CO ₂ [110].....	66
Figure 49 : Effet de la taille des granulats recyclés sur le stockage du CO ₂ [119].....	67
Figure 50 : Effet de la teneur en eau sur le stockage du CO ₂ [110]	67
Figure 51 : Effet de l'humidité relative sur le stockage du CO ₂ (données bibliographiques) [110]	68
Figure 52 : Effet de l'humidité relative sur le stockage du CO ₂ [119]	68
Figure 53 : Effet du temps sur le stockage du CO ₂ [110].....	69
Figure 54 : Effet de la durée sur le stockage du CO ₂ [62].....	69
Figure 55 : Effet du temps d'essai sur le stockage du CO ₂ [119]	69
Figure 56 : Effet du temps sur la capacité théorique de stockage du CO ₂ [119].....	70
Figure 57 : Effet de la concentration de CO ₂ sur le stockage du CO ₂ [119].....	70
Figure 58 : Evolution du stockage du CO ₂ selon la concentration de CO ₂ [62]	70
Figure 59 : Carbonatation accélérée par effet de la pression [119]	71
Figure 60 : Carbonatation accélérée par effet du débit [119].....	71
Figure 61 : Effet de la pression sur le stockage du CO ₂ [119].....	71
Figure 62 : Effet du débit sur le stockage du CO ₂ [119]	71
Figure 63 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés RB 1-4.....	80
Figure 64 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés RB 10-20.....	81
Figure 65 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés RB 1-4 C.....	81
Figure 66 : Longrines (plateforme de recyclage Clamens – Villeparisis).....	82

Figure 67 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés Longrines 1-4.....	82
Figure 68 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés RCM 1-4	83
Figure 69 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés BO 1-4	85
Figure 70 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés M75 1-4.....	85
Figure 71 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés BPE 1-4.....	85
Figure 72 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés BPE 4-16.....	85
Figure 73 : Organigramme du programme expérimental.....	88
Figure 74 : Organigramme des protocoles de carbonatation	89
Figure 75 : Imposition de la teneur en eau des granulats recyclés	90
Figure 76 : Schéma du protocole statique de carbonatation accélérée	90
Figure 77 : Protocole statique de carbonatation accélérée	91
Figure 78 : Schéma du procédé de carbonatation accélérée avec acquisition en continu de la carbonatation.....	92
Figure 79 : Protocole statique de carbonatation accélérée avec acquisition en continu de la carbonatation.....	92
Figure 80 : Exemple de suivi de la masse des granulats recyclés au cours de la carbonatation	93
Figure 81 : Incubateur pour étudier l'effet de la température sur le stockage du CO ₂	94
Figure 82 : Schéma du protocole dynamique de carbonatation accélérée	95
Figure 83 : Protocole dynamique de carbonatation accélérée	95
Figure 84 : Disposition des granulats recyclés dans la cellule.....	96
Figure 85 : Vue de l'analyseur thermique (brochure NETZSCH).....	99
Figure 86 : Dispositif de l'analyseur thermique au laboratoire.....	100
Figure 87 : Exemple de courbe ATG-ATD-MS.....	100
Figure 88 : Etapes de détermination du coefficient d'absorption des granulats recyclés.....	102
Figure 89 : Dispositif pour la mesure de l'état SSD (acquisition en continu du séchage des granulats recyclés)	103
Figure 90 : Etat SSD dans le cas de l'essai d'évaporimétrie [139], [141]	103
Figure 91 : Détermination de la porosité des granulats recyclés	104
Figure 92 : Description des phases solubles et insolubles après le traitement SAM [30], [144]	105
Figure 93 : Système de filtration au laboratoire pour la dissolution de la pâte cimentaire	105
Figure 94 : Fonctionnement d'un appareil DVS [77].....	107
Figure 95 : Dispositif DVS au laboratoire	107
Figure 96 : Courbes de suivi de masse et d'humidité relative pour un essai DVS.....	108
Figure 97 : Lyophilisateur pour la préparation de l'échantillon	109
Figure 98 : Porosimètre à mercure	110
Figure 99 : Volume de mercure introduit cumulé en fonction du diamètre des pores.....	111
Figure 100 : Distribution de la taille des pores.....	111
Figure 101 : Méthode des équilibres pour l'étude de la fixation des ions chlorures	113
Figure 102 : Exemple de courbe obtenue par le suivi en continu de la variation de masse sur les granulats recyclés BPE 1-4 – Conditions de carbonatation : $W_{opt} = 3,1 \%$, $[CO_2] = 15 \%$, Temps = 24h	116
Figure 103 : Courbes de suivi en continu de la variation de masse sous azote pur et sous CO ₂ (15%) – Conditions de carbonatation : $W_{opt} = 4 \%$, $[Azote]_{pur} = 100 \%$ et $[CO_2] = 15 \%$, Temps = 24h	117
Figure 104 : Suivi d'humidité relative lors du suivi en continu de la carbonatation sous azote pur et sous CO ₂ (15%) – Conditions de carbonatation : $W_{opt} = 4 \%$, $[Azote]_{pur}$ et $[CO_2] = 15 \%$, Temps = 24h.....	117
Figure 105 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés BO 1-4 non carbonatés obtenus par la méthode DVS.....	118

Figure 106 : Courbes de suivi en continu de la carbonatation des granulats recyclés BPE 1-4 en fonction de la teneur en eau – Conditions de carbonatation accélérée : [CO ₂] = 15 %, T = 24h	118
Figure 107 : Courbes de suivi en continu de la carbonatation des granulats recyclés BO 1-4 en fonction de la teneur en eau – Conditions de carbonatation accélérée : [CO ₂] = 15 %, 24h.....	119
Figure 108 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés RB 1-4 (CA-S) (CA : carbonaté - S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 100 %	121
Figure 109 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés RB 10-20 (CA-S) (CA : carbonaté – S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 100 %	121
Figure 110 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés RB 1-4 C (CA-S) (CA : carbonaté – S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 100 %	121
Figure 111 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés Longrines 1-4 (CA-S) (CA : carbonaté – S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 100 %.....	121
Figure 112 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés RCM 1-4 (CA) (CA : carbonatés – S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %	121
Figure 113 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés BO 1-4 (CA-SB) (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %.....	121
Figure 114 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés BO 12-20 (CA-SB) (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %	121
Figure 115 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés M75 1-4 (CA-SB) (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %	121
Figure 116 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés M75 12-20 (CA-SB) (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %	121
Figure 117 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés BPE 1-4 (CA-SB) (CA : carbonatés – S : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %	122
Figure 118 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés BPE 4-16 (CA-SB) (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %	122
Figure 119 : Isotherme de sorption-désorption des granulats recyclés Longrines 1-4 (NC) (NC : non carbonatés)	122
Figure 120 : Isotherme de sorption-désorption des granulats recyclés RCM 1-4 (NC) (NC : non carbonatés)	122
Figure 121 : Isotherme de sorption-désorption des granulats recyclés BO 1-4 (NC) (NC : non carbonatés)	123
Figure 122 : Isotherme de sorption-désorption des granulats recyclés M75 1-4 (NC) (NC : non carbonatés)	123
Figure 123 : Relation entre les teneurs en eau optimales et les absorptions d’eau des granulats recyclés	123
Figure 124 : Effet de la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés carbonatés (CA) sur le stockage de CO ₂ en fonction de la teneur en eau – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 100 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – S : statique).....	126
Figure 125 : Effet de la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés sur le stockage de CO ₂ carbonatés (CA) en fonction de la teneur en eau - Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15% CO ₂ , Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)	126

Figure 126 : Taux de CO ₂ stocké des granulats recyclés carbonatés (CA) à même teneur en eau (4 %) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 100 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – S : statique) ...	127
Figure 127 : Taux de CO ₂ stocké des granulats recyclés à même teneur en eau (4 %) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 3 %, Temps = 24 heures	128
Figure 128 : Effet du type de granulats recyclés sur le stockage de CO ₂ en fonction de la teneur en eau – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)	128
Figure 129 : Effet de la taille sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés BO carbonatés (CA) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)	130
Figure 130 : Effet de la taille sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés M75 carbonatés (CA) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)	130
Figure 131 : Effet de la taille des granulats recyclés sur le stockage de CO ₂ sur les granulats recyclés BPE carbonatés (CA) – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)	131
Figure 132 : Effet de la concentration de CO ₂ sur le stockage de CO ₂ – Conditions de carbonatation : [CO ₂] = 15 et 100 %, Temps = 24 heures (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO ₂ , SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂)	132
Figure 133 : Effet de la concentration de CO ₂ sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés RB 10-20 (W _{opt} = 3,8 %) et des granulats recyclés RB 1-4 C (W _{opt} = 5,2 %) (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO ₂ , SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂).....	133
Figure 134 : Effet de la température sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés Longrines 1-4 – Conditions de carbonatation : W _{opt} = 5,4 %, [CO ₂] = 15 %, Temps = 24 heures	134
Figure 135 : Effet de la température sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés RCM 1-4 – Conditions de carbonatation : W _{opt} = 4 %, [CO ₂] = 15 %, Temps = 24 heures	134
Figure 136 : Effet de la température sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés BO 1-4 – Conditions de carbonatation : W _{opt} = 4 %, [CO ₂] = 15 %, Temps = 24 heures	134
Figure 137 : Effet de la température sur le stockage de CO ₂ des granulats recyclés BO 12-20 – Conditions de carbonatation : W _{opt} = 2,8 %, [CO ₂] = 15 %, Temps = 24 heures.....	134
Figure 138 : Comparaison entre l'essai statique au dessiccateur et à l'incubateur – Granulats recyclés RCM 1-4.....	135
Figure 139 : Comparaison entre l'essai statique au dessiccateur et à l'incubateur – Granulats recyclés BPE 1-4	135
Figure 140 : Comparaison entre l'essai statique au dessiccateur et à l'incubateur – Granulats recyclés BO 1-4	135
Figure 141 : Comparaison entre l'essai statique au dessiccateur et à l'incubateur – Granulats recyclés BO 12-20.....	135
Figure 142 : Effet de la température sur la teneur en eau	136
Figure 143 : Simulation numérique du CERIB sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (15 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m ³ (bleu), 1000 mol/m ³ (rouge), 1500 mol/m ³ (vert), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée	141
Figure 144 : Simulations numériques du LaSIE sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (15 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m ³ (orange), 1000 mol/m ³ (bleu), 1500 mol/m ³ (gris), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée	142
Figure 145 : Simulations numériques du CERIB sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (20 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m ³ (bleu), 1000 mol/m ³ (rouge), 1500 mol/m ³ (vert), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée	142

Figure 146 : Simulations numériques du LaSIE sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (20 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m³ (orange), 1000 mol/m³ (bleu), 1500 mol/m³ (gris), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée.....142

Figure 147 : Simulations numériques du CERIB sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (25 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m³ (bleu), 1000 mol/m³ (rouge), 1500 mol/m³ (vert), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée143

Figure 148 : Simulations numériques du LaSIE sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (25 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m³ (orange), 1000 mol/m³ (bleu), 1500 mol/m³ (gris), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée.....143

Figure 149 : Choix des paramètres issus du protocole statique.....148

Figure 150 : Schéma du protocole dynamique de carbonatation accélérée148

Figure 151 : Schéma du flux de gaz à travers un empilement granulaire dans la cellule149

Figure 152 : Schéma du déplacement de flux de gaz (débit de gaz) dans la cellule du protocole dynamique.....149

Figure 153 : Effet du débit et de la durée du traitement sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 1-4 – Conditions de carbonatation : W_{Opt} = 4 %.....151

Figure 154 : Effet du débit régulé sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 12-20 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : T = 24 heures, P_{moy} = 0,5 bar, W_{Opt} = 2,8 %)153

Figure 155 : Effet de la fraction granulaire sur le stockage de CO₂ lors du protocole dynamique (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : Débit = 0,6 nL/min, T = 24 heures, P_{moy} = 0,5 bar)154

Figure 156 : Effet du débit régulé sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BPE 1-4 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : T = 6 heures, P_{moy} = 0,5 bar, W_{Opt} = 5,8 %)155

Figure 157 : Effet du débit régulé sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BPE 4-16 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : T = 6 heures, P_{moy} = 0,5 bar, W_{Opt} = 2,6 %)155

Figure 158 : Effet de la fraction des granulats recyclés sur le flux intergranulaire156

Figure 159 : Effet de la pression sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 1-4 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : Débit = 0,6 nL/min, Temps = 6 heures, W_{Opt} = 4 %)157

Figure 160 : Diagramme de phase de l'eau (© Techno-Science.net)158

Figure 161 : Effet de la pression sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BPE 1-4 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : Débit = 0,9 nL/min, Temps = 3 heures, W_{Opt} = 5,8 %)158

Figure 162 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BO 1-4 (CA) entre le protocole statique et le protocole dynamique – Conditions de carbonatation : Protocole statique : W_{Opt} = 4 %, T = 24 h, Protocole dynamique : W_{Opt} = 4 %, T = 24 h, Débit = 0,6 nL/min.....160

Figure 163 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BO 12-20 (CA) entre le protocole statique et le protocole dynamique - Conditions de carbonatation : Protocole statique : W_{Opt} = 2,8 %, T = 24 h, Protocole dynamique : W_{Opt} = 2,8 %, T = 24 h, Débit = 0,45 nL/min160

Figure 164 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BO 12-20 (CA) entre le protocole statique (dessiccateur et incubateur) et le protocole dynamique - Conditions de carbonatation : Protocole statique : W_{Opt} = 2,8 %, T = 24 h, Protocole dynamique : W_{Opt} = 2,8 %, T = 24 h, Débit = 0,45 nL/min, Protocole statique (incubateur) : W_{Opt} = 2,8 %, T = 24 h, 40°C.....161

Figure 165 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BPE 1-4 (CA) entre le protocole statique et le protocole dynamique - Conditions de carbonatation : Protocole statique : W_{Opt} = 5,8 %, T = 24 h, Protocole dynamique : W_{Opt} = 5,8 %, T = 6 h, Débit = 0,9 nL/min161

Figure 166 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BPE 1-4 (CA) entre le protocole statique (dessiccateur et incubateur) et le protocole dynamique - Conditions de carbonatation : Protocole statique : W_{Opt} = 2,8 %, T = 24 h, Protocole dynamique : W_{Opt} = 2,8 %, T = 24 h, Débit = 0,45 nL/min, Protocole statique (incubateur) = W_{Opt} = 2,8 %, T = 24 h, 40°C.....162

Figure 167 : Teneur en pâte des granulats recyclés RB avant carbonatation (NC : non carbonaté) ...166

Figure 168 : Teneur en pâte des granulats recyclés BO avant carbonatation (NC : non carbonaté) ..	166
Figure 169 : Teneur en pâte des granulats recyclés M75 avant carbonatation (NC : non carbonaté)	166
Figure 170 : Teneur en pâte des granulats recyclés RB avant et après carbonatation (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO ₂ , SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂)	167
Figure 171 : Comparaison des teneurs en pâte des granulats recyclés RB 1-4 C et des granulats recyclés RB 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO ₂)	168
Figure 172 : Teneur en pâte des granulats recyclés BO avant et après carbonatation (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂)	169
Figure 173 : Teneur en pâte des granulats recyclés M75 avant et après carbonatation (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂)	169
Figure 174 : Corrélation entre le stockage de CO ₂ et la baisse de teneur en pâte	170
Figure 175 : Corrélation entre la baisse de la teneur en pâte et la baisse de la portlandite (ATG)	170
Figure 176 : Corrélation entre la teneur en pâte et la teneur en portlandite des granulats recyclés BO et M75 (NC : non carbonaté).....	174
Figure 177 : Courbes ATG des granulats recyclés BO 1-4 avant et après carbonatation (NC : non carbonaté (en vert), CA : carbonaté (en rouge))	175
Figure 178 : Effet de la fraction granulaire sur la consommation de portlandite (granulats recyclés BO et M75 (CA-SB)) (CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂)	176
Figure 179 : Taux de formation des CaCO ₃ en fonction du taux de stockage de CO ₂ des granulats recyclés RB (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO ₂ , SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂)	177
Figure 180 : Taux de portlandite et des CaCO ₃ des granulats recyclés BO et M75 carbonatés en fonction du taux de CO ₂ stocké	177
Figure 181 : Effet de la fraction granulaire sur la teneur en pâte et la porosité des granulats recyclés BO et M75 (NC : non carbonaté)	180
Figure 182 : Effet de la fraction granulaire sur la porosité des granulats recyclés BPE (NC : non carbonaté)	181
Figure 183 : Effet de la carbonatation sur la porosité des granulats recyclés RB (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique)	182
Figure 184 : Effet de la carbonatation sur la porosité des granulats recyclés BO (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂).....	182
Figure 185 : Effet de la carbonatation sur la porosité des granulats recyclés M75 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂).....	183
Figure 186 : Corrélation entre la baisse de teneur en pâte et la baisse de porosité des granulats recyclés BO et M75 après carbonatation	183
Figure 187 : Effet de la carbonatation sur la porosité des granulats recyclés BPE (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂)	184
Figure 188 : Relation entre la teneur en pâte et le coefficient d'absorption avant carbonatation (NC : non carbonaté)	186
Figure 189 : Effet de la carbonatation (naturelle et accélérée) sur le coefficient d'absorption d'eau des granulats recyclés RB 1-4 et RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO ₂)	187
Figure 190 : Comparaison de l'effet de la carbonatation naturelle et accélérée sur le coefficient d'absorption d'eau (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO ₂)	188

Figure 191 : Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂ et le coefficient d'absorption d'eau des granulats recyclés RB 10-20 et RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂).....188

Figure 192 : Relation entre la baisse du WAC et le CO₂ stocké des granulats recyclés (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)189

Figure 193 : Absorption d'eau et formation des carbonates de calcium des granulats recyclés RB (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)190

Figure 194 : Corrélation entre l'absorption d'eau et la formation des carbonates de calcium des granulats recyclés BO et M75 (CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂).....190

Figure 195 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi de la carbonatation 15 % CO₂)191

Figure 196 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés Longrines 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂).....192

Figure 197 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés BO 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂).....192

Figure 198 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés BO 12-20 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂).....192

Figure 199 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés M75 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂).....192

Figure 200 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés M75 12-20 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂).....192

Figure 201 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés BPE 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂).....193

Figure 202 : Comparaison entre les bétons BO et M75 et les granulats recyclés correspondants sur la porosité accessible à l'eau194

Figure 203 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés RB 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂)195

Figure 204 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique 15 % CO₂).....196

Figure 205 : Volume poreux cumulé avant et après carbonatation des granulats recyclés RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)197

Figure 206 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés Longrines 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂).....198

Figure 207 : Volume poreux cumulé avant et après carbonatation des granulats recyclés Longrines 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂)198

Figure 208 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés BO 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)199

Figure 209: Volumes poreux cumulés avant et après carbonatation des granulats recyclés BO 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂) 199

Figure 210 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés M75 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)200

Liste des figures

Figure 211 : Volumes poreux cumulés avant et après carbonatation des granulats recyclés M75 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO ₂)	200
Figure 212 : Isothermes de fixation des granulats recyclés BO et M75 non carbonatés (NC)	202
Figure 213 : Isothermes de fixation des granulats recyclés BO et M75 carbonatés (CA-SB)	203
Figure 214 : Effet de la carbonatation sur les isothermes de fixation des granulats recyclés BO et M75	203

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs de masses volumiques selon les granulats et la fraction granulaire	33
Tableau 2 : Valeurs du coefficient de Los Angeles selon le type de granulats	33
Tableau 3 : Valeurs de porosité en fonction des granulats	35
Tableau 4 : Valeurs d'absorptions d'eau en fonction des granulats	36
Tableau 5 : Taux de substitution des granulats recyclés dans les bétons selon les classes d'exposition (tableau NA.5 de la norme NF EN 206/CN (2014)) [5]	47
Tableau 6 : Recommandations du taux de substitution des granulats recyclés (type 1 et sable recyclé) par le PN RecyBéton [1]	47
Tableau 7 : Recommandations du taux de substitution des granulats recyclés (type 2 et sable recyclé) par le PN RecyBéton [1]	48
Tableau 8 : Liste des traitements pour le retrait ou le renforcement du mortier attaché des granulats recyclés	50
Tableau 9 : Méthodes de détermination de la carbonatation	55
Tableau 10 : Equations de détermination du CO ₂ stocké par potentiel de carbonatation dans la littérature	73
Tableau 11 : Equations de détermination du CO ₂ stocké par estimation dans la littérature	73
Tableau 12 : Propriétés des granulats recyclés (fabriqués en laboratoire) après carbonatation [129]	74
Tableau 13 : Propriétés des granulats recyclés (fabriqués en laboratoire) après carbonatation [128]	74
Tableau 14 : Propriétés des granulats recyclés (NRCA : fabriqués en laboratoire, ORCA : bétons de déconstruction) après carbonatation [114]	74
Tableau 15 : Propriétés des granulats recyclés après carbonatation (fabriqués en laboratoire) [110]	75
Tableau 16 : Taux de stockage de CO ₂ dans des granulats recyclés [114]	75
Tableau 17 : Taux de stockage de CO ₂ dans des granulats recyclés (fabriqués en laboratoire) [113] ..	75
Tableau 18 : Organigramme des objectifs à étudier	78
Tableau 19 : Composition des bétons utilisés pour la fabrication des granulats recyclés BO et GR M75	84
Tableau 20 : Composition des ciments utilisés dans la fabrication des bétons	84
Tableau 21 : Matériaux utilisés dans l'étude expérimentale	86
Tableau 22 : Caractérisation initiale des granulats recyclés du programme expérimental	86
Tableau 23 : Plages de température selon les phases par ATG	99
Tableau 24 : Résultats du suivi en continu de la carbonatation des granulats recyclés BPE 1-4	119
Tableau 25 : Résultats du suivi en continu de la carbonatation des granulats recyclés BO 1-4	120
Tableau 26 : Taux de portlandite et état de carbonatation naturelle	124
Tableau 27 : Effet de la carbonatation naturelle initiale sur le stockage de CO ₂ (à 100% CO ₂)	125
Tableau 28 : Effet de la carbonatation naturelle initiale sur le stockage de CO ₂ (à 15% CO ₂)	125
Tableau 29 : Equations du modèle du CERIB (modèle SDReaM-crete)	138
Tableau 30 : Equations du modèle du LaSIE	139
Tableau 31 : Paramètres d'entrée et de sortie des différents modèles	140
Tableau 32 : Paramètres des simulations numériques	141
Tableau 33 : Teneurs en pâte des granulats recyclés issus de bétons de démolition avant et après carbonatation	165
Tableau 34 : Teneurs en pâte des granulats recyclés issus de bétons fabriqués en laboratoire avant et après carbonatation	165
Tableau 35 : Teneurs en pâte des granulats recyclés issus de retours de béton avant et après carbonatation	165

Tableau 36 : Teneurs en phases carbonatables et carbonatées des granulats recyclés issus de bétons de démolition avant et après carbonatation.....	172
Tableau 37 : Teneurs en phases carbonatables et carbonatées des granulats recyclés issus de bétons fabriqués en laboratoire avant et après carbonatation.....	172
Tableau 38 : Teneurs en phases carbonatables et carbonatées des granulats recyclés issus de retours de béton avant et après carbonatation	173
Tableau 39 : Porosité des granulats recyclés issus des bétons de démolition avant et après carbonatation	179
Tableau 40 : Porosité des granulats recyclés issus des bétons de démolition avant et après carbonatation	179
Tableau 41 : Porosité des granulats recyclés issus de retours de béton avant et après carbonatation	179
Tableau 42 : Absorption d'eau des granulats recyclés issus de bétons de démolition avant et après carbonatation	185
Tableau 43 : Absorption d'eau des granulats recyclés issus de bétons fabriqués en laboratoire avant et après carbonatation.....	185
Tableau 44 : Absorption d'eau des granulats recyclés issus de retours de béton avant et après carbonatation	185
Tableau 45 : Porosités des granulats recyclés évaluées par PIM avant et après carbonatation et porosités à l'eau	194

Introduction générale

Le béton est le matériau de construction le plus utilisé dans le monde et son utilisation est massive pour répondre aux besoins de la croissance démographique et de l'urbanisation. Lors de leur fin de vie, les bâtiments sont déconstruits et deviennent des déchets, pour lesquels il est nécessaire de décider de leur devenir. En France, la part des déchets du BTP correspond à 70 % du volume total de déchets produits, soit plus de 200 millions de tonnes. Les déchets de béton représentent à eux seuls 17 millions de tonne [1]. Parallèlement, la construction d'un ouvrage nécessite une quantité importante de granulats, qui entrent à hauteur de 70 % dans la composition du béton. En 2017, seulement 311 millions de tonnes de granulats étaient produits en France, tandis que les besoins étaient de 435 millions de tonnes [2]. Pour cela, le recyclage des bétons déconstruits dans le but de produire des granulats recyclés est une exigence. Cet objectif permet de répondre aux exigences européennes de la directive-cadre 2008/98/CE relative aux déchets, qui prévoit un recyclage à hauteur de 70 % des déchets du BTP d'ici à 2020. La Loi sur la Transition Énergétique pour la croissance verte promulguée en 2015 inscrit cet enjeu dans le droit français ainsi que dans son code de l'Environnement (art L 541-1) [3]. Le recyclage qui entre dans le cadre de l'économie circulaire du béton, de sa conception à sa valorisation, réduit également la part de l'utilisation des ressources naturelles que sont les granulats, qui s'amenuisent dans les carrières et diminuent la part de transport des granulats et leur empreinte écologique. Il s'agit à la fois d'un enjeu économique, sociétal et environnemental, auquel la filière béton tend à contribuer pour limiter son impact dans l'avenir. D'après le SNBPE (Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi), 80 % des bétons déconstruits sont actuellement valorisés et recyclés (dont 60 % en sous-couches routières) et 20 % partent en décharge [4]. Il y a donc une ressource potentielle pour la fabrication de nouveaux bétons.

Les granulats recyclés (GR) nécessitent une réutilisation immédiate, pour éviter le stockage ou, pire, la mise en décharge. Pour cela, leur principale réutilisation comme évoqué auparavant est en tant que sous-couche routière, où leurs propriétés n'altèrent pas les routes. Leur incorporation dans des nouveaux bétons est contrôlée par la norme NF EN 206/CN [5]. En effet, lors de leur recyclage, les GR acquièrent des propriétés faibles par comparaison avec les granulats naturels, notamment une forte porosité et un fort coefficient d'absorption d'eau, ces propriétés étant affectées par l'ancien mortier attaché qui est très poreux. Ces faibles propriétés affectent lors de leur réutilisation dans les bétons, la résistance mécanique et la durabilité. La norme NF EN 206/CN définit donc des taux de substitution selon les classes d'exposition des ouvrages, réduisant drastiquement la part de GR vis-à-vis des granulats naturels dans le béton. De plus, cette norme interdit pratiquement la réutilisation de la fraction sable des granulats, dont la porosité et l'absorption d'eau sont les plus élevées.

D'autre part, lors de la production du ciment (ciment Portland), environ 800 kg de CO₂ par tonne de ciment sont émis, dont 60 % provient de la décarbonatation du calcaire (environ 500 kg de CO₂ par tonne de ciment). Par cette production, l'industrie cimentière représente 5 à 8 % des émissions de CO₂ à l'échelle mondiale [6]. Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre qui présente un impact majeur sur le dérèglement climatique. Lors de la COP 21 entrée en vigueur en 2015, 196 délégations ont accepté de ratifier à leurs droits environnementaux

la réduction des émissions des gaz à effet de serre dans le but de limiter l'augmentation du réchauffement climatique mondial à 2°C d'ici 2100 [7]. La Loi sur la Transition Énergétique pour une croissance verte de 2015 a également fixé une réduction des GES à hauteur de 40 % d'ici 2030 [3]. De plus, dans le cadre du protocole de Kyoto, un nouveau système d'attribution de crédits d'émission de CO₂, le système EU ETS (European Union Emission Trading Scheme), réduit les quantités disponibles d'émission de CO₂ aux entreprises, qui devront pour continuer leurs activités acheter ou vendre leurs quotas pour rester en-dessous de leur seuil d'émissions autorisées. Ce taux de quotas diminuera au cours du temps, pour disparaître totalement et minimiser l'impact des émissions de gaz à effet de serre [8].

La décarbonatation du calcaire est l'étape irréductible d'émission du CO₂ lors de la production du ciment. La carbonatation des matériaux cimentaires en est sa réaction chimique inverse. Ce phénomène naturel correspond à la diffusion du CO₂ atmosphérique à travers la porosité de la matrice cimentaire du béton, et à sa réaction après dissolution avec les hydrates du ciment, la portlandite Ca(OH)₂ et les silicates de calcium hydratés C-S-H, pour former des carbonates de calcium CaCO₃ et libérer de l'eau. Ce mécanisme affecte la pérennité du matériau, car lors de la consommation des hydrates, spécifiquement la portlandite qui joue un rôle tampon dans le béton, le pH initial qui est entre 12 et 13 est abaissé à environ 9. Dans un ouvrage en béton armé, cette baisse drastique du pH entraîne une dépassivation des armatures et à terme leur corrosion.

Cependant, la réaction de carbonatation par sa formation de carbonates de calcium, permet de cicatriser la porosité des GR. Dans la littérature, le traitement des GR par carbonatation accélérée a été démontré efficace pour l'amélioration des propriétés de ces types de granulats [9]. Le deuxième avantage de la carbonatation est, de par son mécanisme, le stockage du CO₂ au sein de la matrice cimentaire [6]. Ce stockage permet de répondre aux exigences concernant les réductions des émissions de gaz à effet de serre. En effet, si les GR peuvent stocker une partie du CO₂ dans leur matrice, cela permet de compenser les émissions liées à la fabrication du ciment. Enfin, l'utilisation de ces GR carbonatés dans un nouveau béton dans lequel le ciment apporte la basicité ne pose pas plus de problèmes que l'utilisation de granulats calcaires.

Cette thèse, qui porte sur le stockage du CO₂ par les GR et l'amélioration des propriétés de ces derniers par carbonatation, s'inscrit dans le cadre du Projet National FastCarb (fastcarb.fr). Ce Projet réunit des organismes de recherche ainsi que des partenaires industriels, travaillant conjointement avec pour objectif le captage optimal du CO₂ par les GR. Le Projet comporte deux axes de recherche principaux et un troisième axe de valorisation. L'axe 1 porte sur la partie expérimentale au laboratoire, qui permet d'implémenter une base de données nécessaires à la future application industrielle à grande échelle. Cette partie a pour but de valider de manière expérimentale et théorique la faisabilité du stockage de CO₂ dans les granulats recyclés. L'axe 2 de recherche s'intéresse à l'aspect industriel du stockage de CO₂ par la mise en place de démonstrateurs industriels (à la cimenterie de Vicat à Créchy et dans l'usine de Lafarge-Holcim de Val d'Azergues) et par l'étude de l'effet du traitement par carbonatation accélérée sur les propriétés des bétons à base de GR carbonatés. L'ensemble

des travaux menés pendant cette thèse s'inscrit dans l'axe 1 de recherche, et sert de base de données à l'axe 2 et à l'approche industrielle de FastCarb.

Dans la littérature, le stockage de CO₂ par la carbonatation accélérée des GR a été montré, cependant la carbonatation n'avait pas pour but d'optimiser le maximum de CO₂ stocké dans ces granulats et de favoriser l'amélioration des propriétés des GR pour augmenter leur taux de réutilisation inscrits dans la norme NF EN 206/CN. Les verrous scientifiques à lever sont :

- L'optimisation du protocole de carbonatation accélérée et des paramètres afin de favoriser et d'augmenter le stockage de CO₂
- L'estimation du taux de stockage de CO₂ par les GR
- L'apport de la carbonatation accélérée par rapport à la carbonatation naturelle
- La mise en œuvre d'un protocole « pilote » au laboratoire
- La compréhension de l'effet du stockage de CO₂ sur les propriétés des GR

Ce travail a pour objectif d'étudier expérimentalement le traitement par carbonatation accélérée des GR, dans le but d'optimiser le stockage du CO₂ par la mise en place de nouveaux protocoles de carbonatation accélérée au laboratoire. Deux protocoles de carbonatation accélérée différents sont étudiés en laboratoire : un protocole dit « statique » et un autre protocole dit « dynamique ». Pour chacun, une étude paramétrique complète et leur optimisation est réalisée. Par cette étude, les deux protocoles sont interdépendants et complètent l'ensemble des paramètres affectant la réaction de carbonatation accélérée. Le deuxième objectif est l'étude approfondie des propriétés des GR après carbonatation, pour comprendre le rôle du stockage du CO₂ sur la microstructure et la durabilité de ces GR carbonatés.

Ce manuscrit de thèse comprend cinq chapitres. Le premier chapitre développe l'état de l'art des connaissances sur les GR, leurs propriétés mais également sur le phénomène de carbonatation et les avancées sur la compréhension du mécanisme de carbonatation. Ce chapitre montre la faisabilité du traitement par carbonatation accélérée de GR pour le stockage du CO₂ et les différents paramètres influant sur ce traitement. Seules les propriétés des GR telles que la porosité, l'absorption d'eau ou la densité sont étudiées après carbonatation.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des GR étudiés dans cette thèse, et leur état de carbonatation avant les essais. S'en suit la présentation des différents protocoles utilisés (protocole statique, protocole statique avec suivi en continu de la carbonatation, protocole statique à l'incubateur pour étudier l'effet de la température, protocole dynamique) ainsi que la diversité des paramètres étudiés, favorisant l'optimisation du stockage de CO₂. Le protocole dynamique répond à l'objectif de la mise en place d'un protocole « pilote ». En effet, par son élaboration, il correspond notamment par la disposition des GR, au dispositif qui pourra être proposé à l'échelle industrielle. Le nouveau calcul de stockage de CO₂ est développé dans ce chapitre, introduisant la notion d'eau libérée par la carbonatation de la portlandite. Il présente également les méthodes utilisées pour la détermination des propriétés des GR avant et après carbonatation.

Le troisième chapitre expose les résultats du stockage de CO₂ par le protocole statique de carbonatation accélérée et l'optimisation des paramètres essentiels : teneur en eau, état de carbonatation naturelle initiale, type de GR, fraction granulaire, concentration de CO₂, température. La première section de ce chapitre décrit le mécanisme de carbonatation, avec les deux phases concomitantes : prise de masse et séchage.

Le quatrième chapitre présente quant à lui les résultats du stockage de CO₂ par le protocole dynamique de carbonatation accélérée. Les paramètres du protocole statique ayant montré leur efficacité sur le stockage ont été repris dans le cadre du protocole dynamique. Trois autres paramètres s'ajoutent à l'étude : le débit régulé de gaz, la durée du traitement et la pression moyenne. L'ensemble de deux chapitres visent à obtenir le maximum de stockage de CO₂ pour les GR par l'optimisation des paramètres des deux protocoles de carbonatation.

Le cinquième et dernier chapitre décrit l'évolution des propriétés des GR après carbonatation. Celui-ci permet de comprendre l'effet de la carbonatation accélérée, notamment la formation de carbonates de calcium, sur les propriétés des GR et leur durabilité.

Pour finir, la conclusion générale de ce mémoire résume les principaux résultats obtenus, répondant aux objectifs de cette introduction et aborde les perspectives intéressantes qui découlent de ce travail de thèse.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction

Dans le cadre du Projet National FastCarb, le but principal est de stocker le CO₂ dans des GR, qui sont symbolisés comme des puits de carbone, par la réaction de carbonatation accélérée. Pour cela, ce chapitre présente une étude bibliographique étendue sur les GR, sur le phénomène de carbonatation des matériaux cimentaires et donc sur le traitement par carbonatation accélérée de ces types de granulats, dans l'objectif de stocker le CO₂ et d'améliorer par conséquent les propriétés de ces GR.

Dans le but d'étudier le traitement par carbonatation accélérée des GR et les paramètres qui influent sur le stockage du CO₂, il est nécessaire d'étudier dans une première partie la matrice cimentaire qui permet le stockage du gaz ainsi que les phases qui réagissent avec le CO₂ lors de la réaction de carbonatation. Cette première section décrit également les propriétés des GR et les traitements connus dans le but de les améliorer.

La deuxième section de l'étude bibliographique concerne la compréhension du phénomène de carbonatation, notamment sur l'étude de la diffusion du CO₂ et sur les paramètres qui influent sur les cinétiques de la carbonatation des matériaux cimentaires en général.

La troisième section de l'étude bibliographique porte sur l'étude propre du traitement par carbonatation accélérée des GR avec les paramètres influents, ainsi que l'effet du traitement par carbonatation accélérée des GR sur le stockage du CO₂ et sur l'amélioration de ces types de granulats.

Pour finir, la quatrième section comprend les démarches adoptées par la présentation du programme de recherche sous forme d'organigramme.

I.2. Les granulats recyclés

L'augmentation de l'urbanisation d'un côté influe sur l'utilisation massive des ressources naturelles et, d'un autre côté, la déconstruction des bâtiments met à disposition une quantité importante de béton recyclé. La Loi sur la Transition Energétique pour la croissance verte promulguée en 2015 a prévu un recyclage à hauteur de 70 % des déchets du BTP d'ici à 2020 (notion initiée lors de la directive-cadre sur les déchets 2008/98/CE) [3]. De plus, un engagement pour la croissance verte signée en Avril 2016 promeut la valorisation et le recyclage des déchets inertes du BTP, notamment sur « l'augmentation à hauteur de 50 % de la quantité de granulats et matériaux recyclés à l'horizon 2020 par rapport à 2014 » [10].

Lors de la construction d'un bâtiment, le béton fait partie majeure des matériaux utilisés. Entrent dans la composition du béton, un liant hydraulique, l'eau mais aussi des phases solides : les granulats, qui représentent 70 % dans le volume du béton. Actuellement, les quantités de granulats naturels diminuent dans les carrières et le recyclage doit entrer en jeu pour combler l'amenuisement des ressources naturelles. Le deuxième avantage de la notion de recyclage est la promotion de l'économie circulaire, qui évite le stockage important des

déchets du bâtiment, dans le respect de l'environnement. La Figure 1 présente le cycle des ressources des granulats et le recyclage lors de la déconstruction des bâtiments dans le contexte de l'économie circulaire [11].

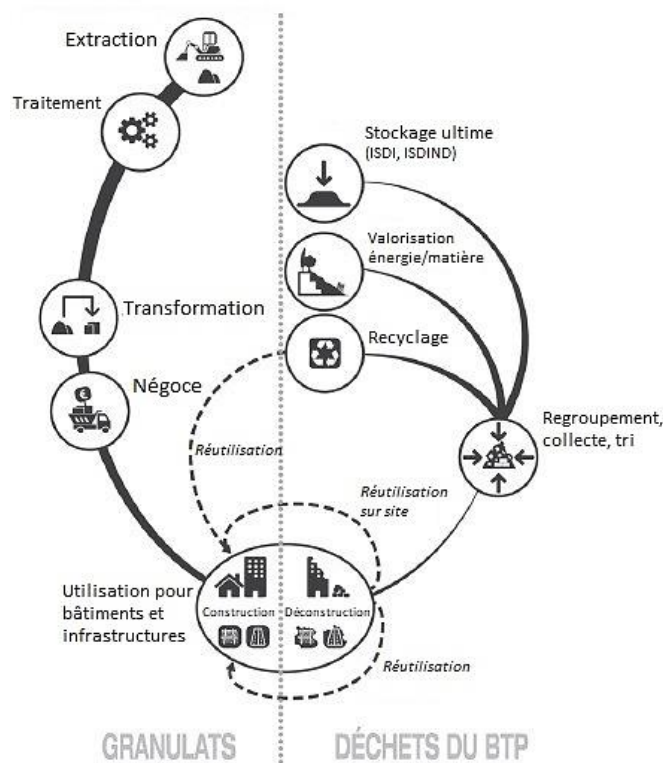


Figure 1 : Cycle de la production et du recyclage des granulats [11]

I.2.1. Le recyclage des bétons de déconstruction

Le domaine de la construction est responsable à hauteur de 70 % des déchets produits en France, loin devant les déchets produits par les ménages (9 % de déchets produits en France en 2016) ou les déchets industriels (7,5 % de déchets produits en France en 2016) [12]. D'après le commissariat général au développement durable, grâce au recyclage, la production de déchets du BTP a diminué entre 2010 et 2016, passant de 260 millions de tonnes à 224 millions de tonnes (Figure 2).

En milliers de tonnes

	Agriculture pêche		Industrie		Construction	
	2014	2016	2014	2016	2014	2016
Déchets minéraux non dangereux	0	0	4 458	4 423	212 275	209 229
Déchets non minéraux non dangereux	936	967	18 536	17 591	12 496	12 351
Déchets dangereux	339	337	2 738	2 791	2 851	2 775
Total	1 274	1 304	25 731	24 626	227 621	224 355
Évolution 2014/2016 en %		2,3		- 4,3		- 1,4
Total hors déchets secondaires	1 274	1 304	25 470	24 410	227 619	224 354

Source : SDES, octobre 2019

Figure 2 : Chiffres-clés des déchets en France en 2016 [12]

D'après un rapport d'Eurostat, en 2016, la France était le 5^{ème} pays européen en terme de production de déchets de construction et de démolition, derrière le Luxembourg (75 %), l'Autriche, les Pays-Bas et Malte [13]. Le traitement des déchets est régi par la directive-cadre 2008/98/CE, au niveau de l'Union Européenne, qui définit un déchet comme étant « toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se débarrasser ». Elle décrit également le mode de traitement de ces déchets, en incluant la notion d'économie circulaire et définit les termes importants du réemploi et du recyclage. Yap *et al.* présentent des chiffres globaux à l'échelle mondiale, en 2015 (Figure 3) [14]. La Chine produit pas moins de 1,5 milliards de tonnes de déchets de construction et démolition, suivi par l'Europe (860 millions de tonnes) et les Etats-Unis (550 millions de tonnes). Cette différence s'explique notamment par les différentes activités économiques, les techniques et matériaux de construction, etc... Par ailleurs, lorsque les déchets sont recyclés, le taux de matériaux recyclés va dépendre des pratiques de l'industrie de la construction des pays.

<i>Country</i>	<i>CDW (million tons)</i>	<i>References</i>
Malaysia/Thailand (Region: South East Asia)	299.69	Fauziah and Agamuthu (2003)
European Nations (Region: Europe)	860.00	Yap <i>et al.</i> (2018)
United States of America (Region: North America)	547.80	EPA (2018)
China (Region: Asia)	1533	Ning (2017)
India (Region: Asia)	23.75	Arora and Singh (2018)
Algeria (Region: Africa)	15	Belachia and Hebhouh (2018)

Figure 3 : Déchets de construction et de démolition produits par diverses régions du monde en 2015 [14]

D'après le rapport de 2019 de l'UNPG (Union nationale des producteurs de granulats), en France en 2017, la production des granulats naturels s'élève à 311 millions de tonnes (Figure 4) [15]. Cependant, les besoins en granulats sont estimés à 435 millions de tonnes. Le recyclage de 121 millions de tonnes de GR (recyclés en plateformes de recyclage ou extraits et réutilisés in situ), permettent de couvrir 28 % de ces besoins en granulats, contre 24 % en 2014. Zhang *et al.* présentent également un chiffre de l'étude « World Construction Aggregates » provenant du groupe Freedonia qui décrit en 2015 que le marché mondial de la demande en granulats est de 48,3 milliards de tonnes [16], en 2019 il atteint un taux de 51 milliards de tonnes [17]. Ces chiffres montrent le potentiel et l'intérêt non négligeable du recyclage et de la réutilisation des GR [15].

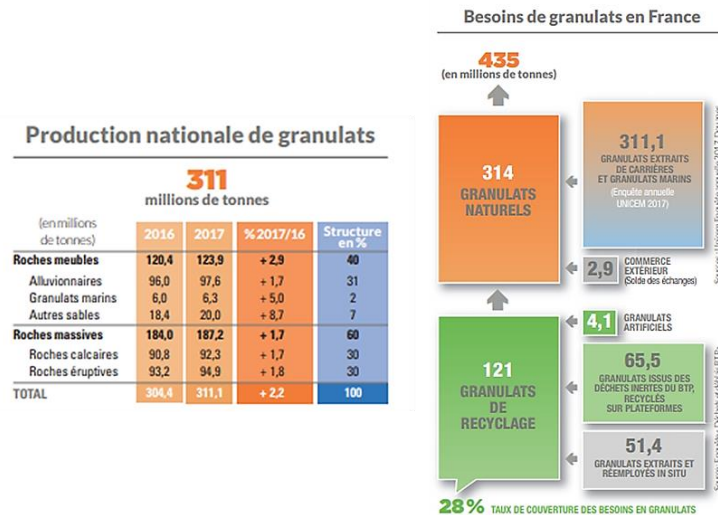


Figure 4 : Production et besoins en granulats [15]

A l'échelle mondiale, Mistri *et al.* présentent des taux de recyclage des déchets de construction différents selon les régions du monde : 80 % au Danemark, 75 % aux Pays-Bas, 65 % au Japon ou encore l'Allemagne entre 40 et 60 %. Concernant l'Inde, les déchets de construction représentent 23 millions de tonnes, dont 5 % sont recyclés en nouveaux matériaux de construction ou pour des applications routières. Cependant, dans ce pays, la réutilisation en tant que GR n'est pas développé, mais les nouvelles études tendent à se concentrer sur l'intérêt de leur usage, notamment avec la création d'une norme IS383:2016 [18].

La production et la réutilisation des granulats recyclés est propre à chaque pays. Malgré des taux de plus en plus importants de déchets, des granulats naturels qui s'amenuisent par des demandes conséquentes et des déchets non recyclés, qui sont stockés et non réutilisés, les taux de production et de réemploi des GR varient. Selon les indications de la SNBPE, en France, 80 % des bétons déconstruits sont valorisés et recyclés (dont 60 % pour une utilisation en sous-couche routières) et 20 % partent en décharge [4]. Aux USA, 100 millions de tonnes de GR sont produits chaque année, mais non réutilisés dans la construction (uniquement en application routière ou comme matériau de remplissage). Au Canada, seul 3 % des GR sont utilisés. Au Japon, par une loi sur le recyclage, le taux de réutilisation a augmenté de 48 % à 96 % en 2000. Pour pallier à la diminution des ressources naturelles et pour favoriser une économie circulaire, les pays se sont dotés de normes pour influencer sur le taux de substitution mais également sur les applications (Figure 5) [17].

Country/Standard	Classification	Maximum replacement ratio of NA		Applications	Maximum strength
		Fine	coarse		
Germany, DIN 4226-100	RCA	0%	20-35%	Structural concrete, prestressed concrete not allowed Non-structural concrete	C30/37 (20% replacement), C25/30 (35% replacement)
	RMA & RA	-	-		
UK, BS 8500:2	RCA	0%	20%	Structural concrete Non-structural concrete	C40/50 -
	RA	0%	-		
HK, WBTC No.12/2002	RCA	0%	100%	Less demanding applications structural concrete,	20 MPa 35 MPa
			20%		
Japan, BCSJ	MRA	100%	100%	Foundations and less demanding situations No limitations	18 MPa 45 MPa
Japan, JIS A5021	MRA - Class H	-	-	Members not subjected to draying or freezing and thawing action Backfill concrete, blinding concrete, leveling concrete	-
Japan, JIS A5022	MRA - Class M	-	-		-
Japan, JIS A5023	MRA - Class L	-	-		-
USA, ACT 555R-01	BA	0%	50%	Non-structural concrete Non-structural concrete	- -
	RCA	50%	50%		

RCA: recycled concrete aggregate; RMA: recycled masonry aggregate; MRA: mixed concrete and masonry recycled aggregate; MRA - Class H: high-quality recycled aggregate; MRA - Class M: medium-quality recycled aggregate; MRA - Class L: low-quality recycled aggregate; BA: blending aggregate.

Figure 5 : Normes sur les granulats recyclés de différents pays (taux de substitution, applications) [17]

Actuellement en France, les GR sont utilisés principalement en tant que sous-couches routières, du fait de leurs faibles propriétés, ils sont utilisés à 82 % dans le génie civil et les travaux de voirie et réseaux divers. En effet, leurs faibles propriétés qui affectent les bétons et leur composition variable entraînent une interrogation sur leur réutilisation et limitent leur réemploi. L'amélioration des propriétés des GR pourrait donc favoriser leur réutilisation et augmenter leur taux de substitution.

De plus, la réutilisation des GR dans les bétons permettrait de valoriser d'autres déchets en tant que sous-couches routières et réduire ainsi le volume des déchets inertes dans la globalité.

1.2.2. Présentation des granulats recyclés

Les GR sont issus du recyclage des bétons. Afin de les fabriquer, le béton de déconstruction subit un recyclage en trois étapes : une étape de tri, une étape de concassage et une dernière étape de criblage (Figure 6) [11].

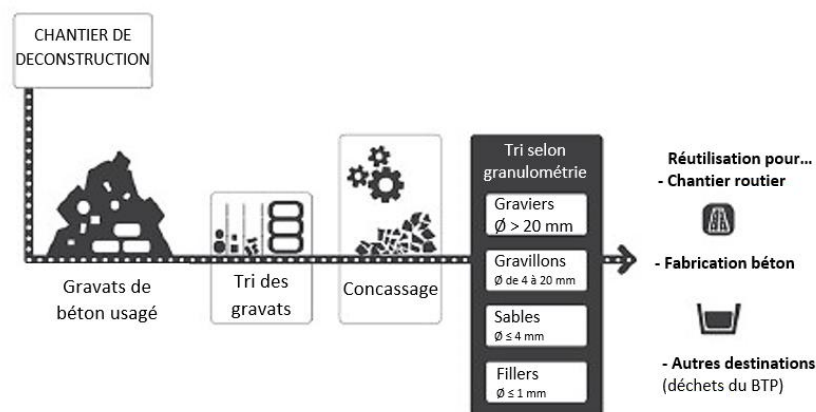


Figure 6 : Recyclage des bétons de déconstruction [11]

La composition des GR, qui est variable et très souvent inconnue, dépend donc du béton d'origine, mais également des conditions de stockage après concassage. Ils sont majoritairement composés d'un granulat naturel (qui est souvent concassé), entouré d'une ancienne pâte de ciment attaché (mortier attaché) au granulat naturel (Figure 7) [19]. Entre les deux éléments, se retrouve la zone interfaciale de transition (ITZ), et lors de la formulation d'un nouveau béton, une nouvelle pâte cimentaire s'ajoute aux granulats recyclés et forme une nouvelle ITZ (Figure 8) [20].

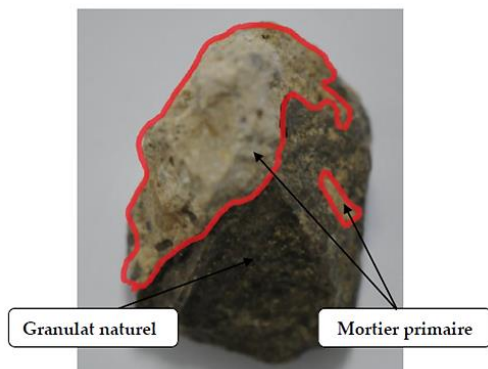


Figure 7 : Composition d'un granulat recyclé [19]

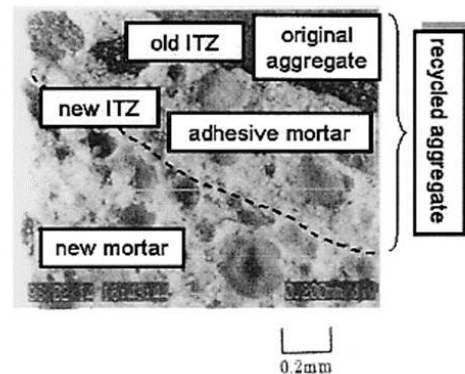


Figure 8 : Composition d'un béton de granulats recyclés [20]

Comme pour les granulats naturels, ils sont classés par classe granulaire, allant des fines, du sable, aux gravillons et aux graviers. Les granulats entrent dans la composition d'un béton à hauteur de 70 %, ils sont donc des éléments cruciaux dans la fabrication. L'utilisation des GR permettrait de réduire la pression sur les granulats naturels. Actuellement, leur taux d'incorporation en tant que substituants des granulats naturels est limité par la norme NF EN 206/CN [13], à cause de leurs propriétés faibles, telle qu'une porosité importante qui entraîne un coefficient d'absorption d'eau élevé. Le mortier attaché (ou mortier primaire dans la figure 7) est la cause principale de ces propriétés, sa quantité et sa qualité affectent les propriétés des bétons de granulats recyclés (BGR). La variabilité de nature, d'origine et de granulométrie des GR entraîne une variabilité supplémentaire sur cette teneur en mortier attaché.

I.2.3. Propriétés des granulats recyclés

I.2.3.1. Forme, texture, distribution granulaire et taille des granulats recyclés

Ces propriétés sont directement reliées à la méthode choisie pour le concassage et la qualité du béton parent [19]. La Figure 9 présente l'image d'un granulat naturel et d'un GR. La forme des deux types de granulats est différente, ce qui va entraîner une mise en œuvre différente dans le béton. Cette forme différente est due à l'ancien mortier attaché sur les GR [21].

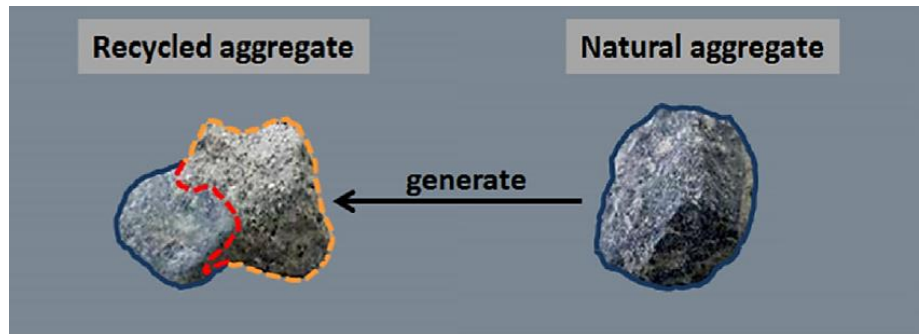


Figure 9 : Schéma d'un granulat naturel et d'un granulat recyclé [21]

Bai *et al.* expliquent également dans leur état de l'art, que selon la taille des GR, la teneur en mortier attaché varie, par l'effet du procédé de production des GR. La teneur en mortier attaché augmente quand la taille des GR diminue (Figure 10) [21], [22]. En effet, le mortier attaché aux GR grossiers lors du procédé de recyclage s'effrite au cours du temps et s'accumule dans les fractions plus petites.

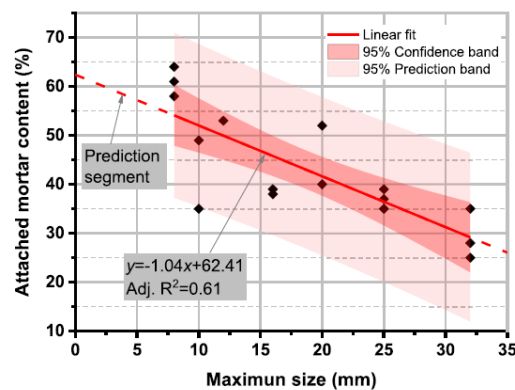


Figure 10 : Corrélation entre la fraction granulaire des granulats recyclés et la teneur en mortier attaché [21]

1.2.3.2. Module de finesse (pour le cas des sables)

Cette propriété est interprétée comme étant une valeur moyenne de la distribution granulaire d'un sable, qui permet un classement des granulats, selon la quantité des fines qu'ils contiennent. Gómez-Soberón décrit un module de finesse qui évolue de façon croissante avec les GR, qui va entraîner un manque d'ouvrabilité [23]. Dans le Projet National RecyBéton, le sable recyclé possède un module de finesse de 3,3 tandis qu'il est égal à 2,3 pour un sable naturel [24]. Selon le taux de remplacement, Gholampour *et al.* observent aussi une augmentation du module de finesse pour les GR, avec une augmentation entre 5 et 10 % selon le taux de substitution des GR [25].

1.2.3.3. Surface spécifique

La surface spécifique est évaluée par la méthode BET. Fumoto *et al.* expliquent que les surfaces spécifiques des GR sont bien plus élevées que celles des granulats naturels (entre 0,7 et 1,8 m²/g pour des granulats naturels de fraction 0,15 – 2,5 mm, contre des valeurs entre 4 et 5 m²/g pour des GR de fraction 0,15 – 2,5 mm) [26].

I.2.3.4. Masse volumique

La masse volumique des GR diminue avec leur fraction granulaire. Elle dépend de l'augmentation de la porosité des GR, qui elle-même est reliée à la quantité de mortier attaché [9], [22], [23], [27]–[31] (Tableau 1). Ce résultat a été confirmé par les essais lors du Projet National RecyBéton [24].

Des études établissent une corrélation entre la masse volumique et la quantité de mortier, la Figure 11 montre que plus la quantité de mortier attaché augmente, plus la masse volumique décroît [30].

Zhao *et al.* expliquent que la masse volumique des GR dépend directement de la densité de la pâte de ciment et de la densité des granulats naturels et de la proportion de la pâte de ciment.

Tableau 1 : Valeurs de masses volumiques selon les granulats et la fraction granulaire

Type de granulat	Fraction des granulats recyclés	Masse volumique absolue (kg/m ³)	Source
GN	5 – 10 mm	2660	Mefteh <i>et al.</i> [28]
	10 – 20 mm	2540	
GR	5 – 10 mm	2280	
	10 – 20 mm	1980	

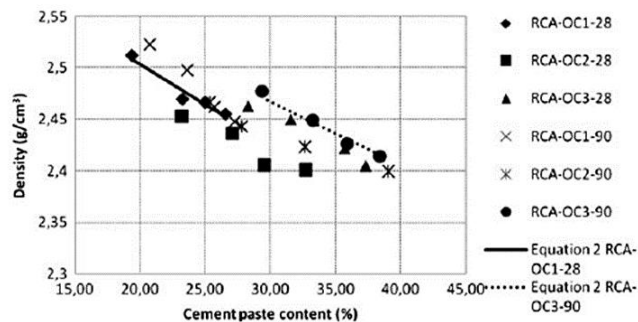


Figure 11 : Corrélation entre la densité et la teneur en pâte de ciment [30]

I.2.3.5. Propriétés mécaniques (résistance à la fragmentation, à l'usure)

Les essais Los Angeles et Micro-Deval déterminent la résistance des GR à la fragmentation et à l'usure. La résistance à la fragmentation décrite par le coefficient de Los Angeles augmente pour les GR comparée aux valeurs du coefficient pour les granulats naturels [31] (Tableau 2). Dans le Projet National RecyBéton, des données similaires sont obtenues, les GR de fraction 10-20 mm ont un coefficient de Los Angeles de 37 % contre 16 % pour des granulats naturels de fraction 6,3-20 mm [24]. Les GR sont donc peu résistants à la fragmentation.

Tableau 2 : Valeurs du coefficient de Los Angeles selon le type de granulats

Type de granulat	Coefficient de Los Angeles (%)	Source
GN	14,3	Pradhan <i>et al.</i> [18]
GR	34,1	

Cette augmentation du coefficient de Los Angeles est dû à l'ancienne ITZ et est dépendante du mortier attaché [24], [31]. L'ITZ influe sur les propriétés mécaniques du matériau. Le concassage du béton parent entraîne une microfissuration. Ainsi l'ITZ affaiblit la microstructure des GR, ce qui induit un coefficient de Los Angeles plus grand [32], [33].

De Juan *et al.* confirment l'effet du mortier attaché sur le coefficient de Los Angeles (Figure 12) [22]. En effet, les auteurs expliquent que, plus la quantité de mortier attaché est élevée, plus le coefficient de Los Angeles augmente. Cette tendance est confirmée par Bai *et al.* (Figure 13) [21]. La partie rouge foncé du graphique correspond à l'intervalle de confiance des valeurs à 95 %, ainsi la dispersion des valeurs autour de cette zone est liée à la qualité des GR.

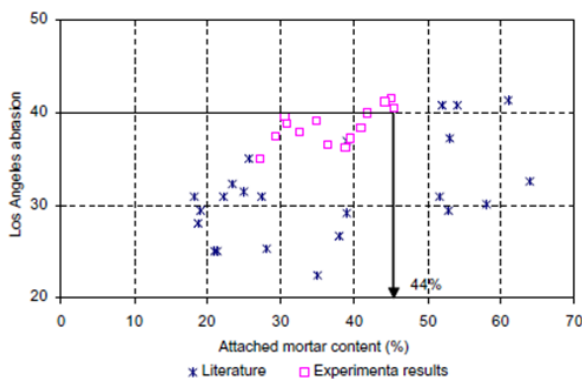


Figure 12 : Corrélation entre le coefficient de Los Angeles et la teneur en mortier attaché [22]

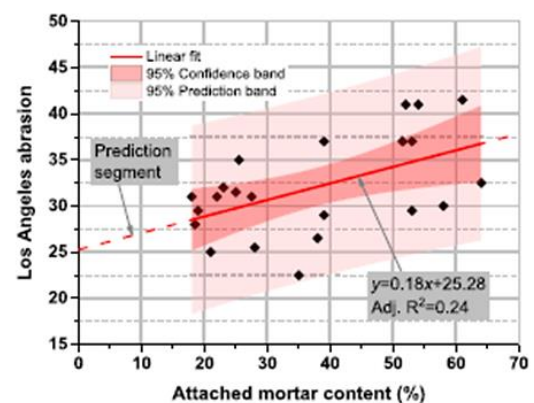


Figure 13 : Corrélation entre le coefficient de Los Angeles et la teneur en mortier attaché [21]

Concernant le coefficient Micro-Deval qui caractérise la résistance à l'usure, Pradhan *et al.* montrent que ce coefficient augmente pour les GR (18 % pour les granulats naturels, contre 23 % pour les GR) [31].

A noter toutefois que toutes les évaluations des propriétés des GR sont discutables en raison de la grande variabilité de leurs origines et des procédés de fabrication.

1.2.3.6. Porosité

La porosité, propriété intrinsèque des GR, est dépendante de la nature et de la qualité de mortier attaché et donc de la taille des GR (Tableau 3) [24]. Après le concassage du béton, la porosité des GR augmente, par rapport aux granulats naturels. La porosité du béton parent influe également sur la porosité des GR. En effet, pour un béton parent qui a un E/C très élevé ou qui va contenir des granulats calcaires de forte porosité, la porosité engendrée pour les GR est plus élevée, que pour des GR dont le béton parent a un E/C plus faible ou contient des granulats siliceux qui sont moins poreux [19].

De plus, la porosité va être influencée par la carbonatation naturelle. En effet, lors du stockage des GR, la carbonatation naturelle qui opère à l'air libre, peut entraîner un comblement de la porosité par la formation des carbonates de calcium CaCO₃.

La porosité va à son tour influencer sur l'augmentation du coefficient d'absorption d'eau. Ce coefficient est plus important pour les GR et, comme pour la porosité, est en lien avec la teneur en mortier attaché. Cette augmentation de porosité va aussi entraîner une pénétration

plus aisée d'agents agressifs comme les ions chlorures, lorsque les bétons de GR sont soumis à des environnements marins [22], [29], [34].

Tableau 3 : Valeurs de porosité en fonction des granulats

Type de granulats	Fraction des granulats	Porosité (%)	Sources
GN	5 – 12 mm	2,8	Gómez-Soberón <i>et al.</i> [23]
	12 – 20 mm	2,7	
GR	5 – 10 mm	14,9	
	10 – 20 mm	13,4	
GN		2,4	Abbas <i>et al.</i> [35]
GR		8,1 et 12,3	

1.2.3.7. Absorption d'eau

L'absorption d'eau, qui va jouer sur l'ouvrabilité lors de la mise en œuvre du nouveau béton de GR, est en lien avec l'augmentation de la porosité et donc avec la teneur en mortier attaché [24]. De Juan *et al.* définissent une relation linéaire entre l'absorption d'eau et la teneur en mortier attaché (Figure 14) : lorsque la teneur en mortier attaché augmente, le coefficient d'absorption augmente dans le même sens. Bai *et al.* décrivent également une relation linéaire entre la teneur en mortier attaché et le coefficient d'absorption d'eau [21].

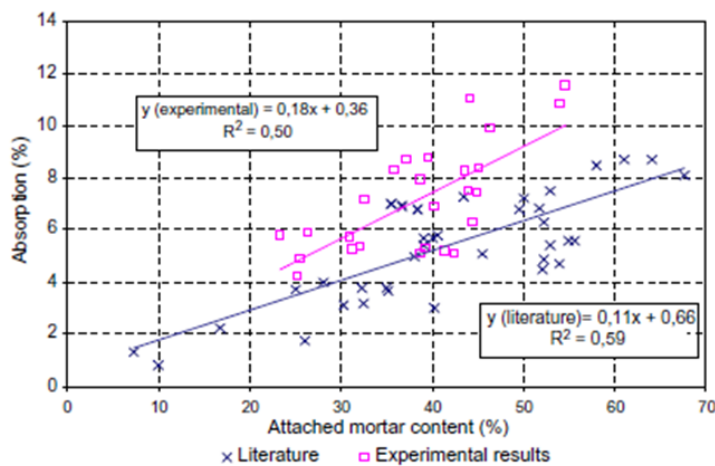


Figure 14 : Corrélation entre l'absorption d'eau et la teneur en mortier attaché [22]

L'absorption d'eau est donc significativement plus importante pour des GR que pour des granulats naturels. L'évolution de cette absorption d'eau va dans le sens décroissant de l'augmentation de la taille des GR (Tableau 4) [24]. Par ailleurs, la Figure 15 montre que l'effet de la taille des GR sur le coefficient d'absorption d'eau est plus marqué pour des fractions inférieures à 1 mm que pour des fractions supérieures à 1 mm. Cette forte variation dépend de la méthode utilisée pour calculer ce coefficient [36].

Tableau 4 : Valeurs d'absorptions d'eau en fonction des granulats

Type de granulat	Fraction des granulats	Absorption d'eau (%)	Sources
Sable naturel		0,5 - 2	Projet National RecyBéton [24]
Sable recyclé		6,3 – 8,6	
GR	4 – 10 mm	6,2	Projet National RecyBéton [24]
	10 – 20 mm	5,8	
GN	4,75 – 10 mm	1,1	Pradhan <i>et al.</i> [31]
	10 – 12,5 mm	1,7	
	12,5 – 20 mm	1,6	
GR	4,75 – 6,3 mm	5,1	Gómez-Soberón <i>et al.</i> [23]
	6,3 – 10 mm	4,2	
	10 – 12,5 mm	3,4	
	12,5 – 20 mm	3,6	
GN	0 – 5 mm	1,5	Gómez-Soberón <i>et al.</i> [23]
	5 – 12 mm	1,1	
	12-20 mm	0,9	
GR	0-5 mm	8,2	Gómez-Soberón <i>et al.</i> [23]
	5 – 10 mm	6,8	
	10 – 20 mm	5,8	
GN	10 mm	0,9	Shi <i>et al.</i> [9]
	20 mm	0,7	
GR	10 mm	7,8	Shi <i>et al.</i> [9]
	20 mm	6,2	
GN		0,9	Abbas <i>et al.</i> [35]
GR		3,3 et 5,4	Abbas <i>et al.</i> [35]
GN	5 – 10 mm	4,3	Mefteh <i>et al.</i> [28]
	10 – 20 mm	2,4	
GR	5 – 10 mm	9,8	Mefteh <i>et al.</i> [28]
	10 – 20 mm	5,3	
GN		0,8	Evangelista <i>et al.</i> [27]
GR		13,1	
GN	5 mm	0,2	Bostanci <i>et al.</i> [37]
	20 mm	1,7	
GR	5 mm	0,7	Bostanci <i>et al.</i> [37]
	20 mm	2,6	

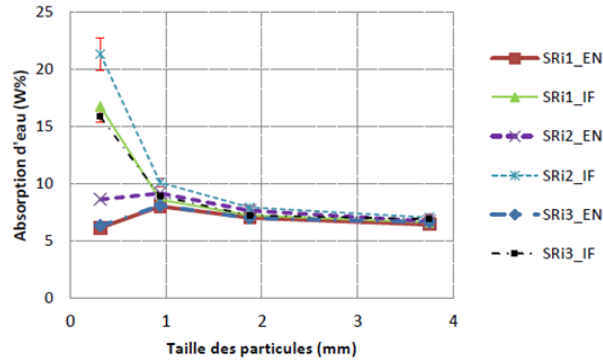


Figure 15 : Absorption d'eau en fonction de la taille des granulats recyclés [36]

I.2.4. Propriétés des bétons de granulats recyclés

Après concassage du béton, on note une forte porosité des GR, qui s'accompagne d'une nette augmentation du coefficient d'absorption d'eau ainsi qu'une diminution de la densité [9], [22], [23], [27]–[31]. La baisse des propriétés des GR influe sur les propriétés des BGR et limite leur réutilisation.

L'utilisation des GR va impacter à l'état frais et à l'état durci le comportement des BGR, à cause des propriétés plus faibles que les granulats naturels.

I.2.4.1. Propriétés des bétons de granulats recyclés à l'état frais

A l'état frais, la forme et la texture des GR influent sur la valeur d'affaissement et sur l'ouvrabilité [38]–[40]. Ainsi par leur forme anguleuse, leur texture rugueuse et leur fort coefficient d'absorption, leur incorporation dans les bétons entraîne une demande en eau de mélange importante lors de la formulation (entre 5 et 15 % si les GR sont secs) [38]. Et donc, le taux de substitution influe sur l'affaissement des BGR, par la quantité totale de mortier attaché [28], [40], [41]. Pour compenser l'absorption trop importante lors de la formulation, il est nécessaire de jouer sur la teneur en eau totale des GR, sur l'utilisation de superplastifiants [39] ou sur l'augmentation de la teneur en ciment.

Mefteh *et al.* montrent l'effet du taux de substitution des GR sur l'affaissement [28]. L'affaissement est mesuré à différents temps, sur des BGR ($E/C = 0,54$ et teneur en ciment de 350 kg/m^3) dont les GR sont secs (Figure 16). Dans un premier temps, l'affaissement diminue pour tous les types de bétons, avec des pentes plus ou moins raides, et il est minimal pour un béton avec un taux de substitution égal à 100 %. Pour le béton avec un taux de substitution de 100 %, à partir de 15 min, l'affaissement se stabilise car l'eau finit par revenir dans le mortier et par la suite est évaporée ou sert à l'hydratation du béton. Pour le béton qui ne contient pas de GR, la perte d'affaissement est liée à l'hydratation. Pour finir, l'affaissement dépend de l'état de saturation des GR lors de leur incorporation du béton. En effet Mefteh *et al.* montrent que pour des GR pré-humidifiés, l'affaissement initial pour le béton avec un taux de substitution de 100 % a un taux plus important qu'un béton avec un taux de substitution de 20 % et est même supérieur à celui avec des granulats naturels (Figure 17). En effet, par l'effet du mouillage, la demande en eau des GR est inférieure à celle des GR secs. Pour des GR qui sont saturés et secs en surface, la tendance est la même, cependant les courbes ne sont

pas en accord avec les taux de substitution des GR. Cela est expliqué par la teneur en mortier attaché des GR aléatoire et la rugosité des GR, qui a amélioré l'adhérence des GR avec le mortier (Figure 18). Les résultats du Projet National RecyBéton confirment que l'état sec des GR influence de manière significative la perte d'affaissement, contrairement aux GR pré-humidifiés ou à l'état SSS (saturé et surface sèche) [24].

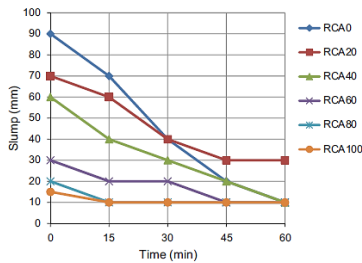


Figure 16 : Affaissement selon le taux de substitution des granulats recyclés (état sec) [28]

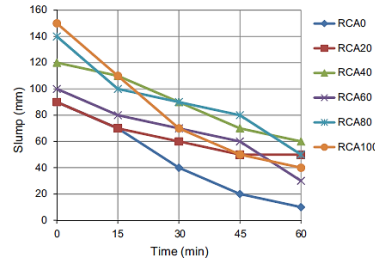


Figure 17 : Affaissement selon le taux de substitution des granulats recyclés (pré-humidification) [28]

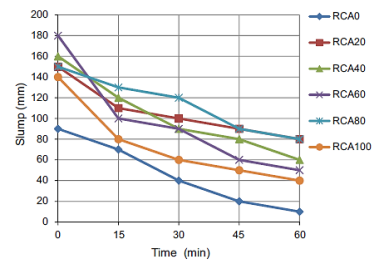


Figure 18 : Affaissement selon le taux de substitution des granulats recyclés (état saturé et surface sèche) [28]

1.2.4.2. Propriétés mécaniques des bétons de granulats recyclés à l'état durci

A l'état durci, de nombreuses propriétés des BGR sont affectées, telles que la résistance à la compression, à la flexion, à la traction, le module de Young, le retrait de dessiccation ou encore les propriétés de durabilité.

La résistance à la compression R_c des BGR est influencée par de nombreux paramètres, notamment le taux de substitution des GR et le rapport E/C. La Figure 19 du Projet National RecyBéton présente la résistance à la compression en fonction du taux de substitution.

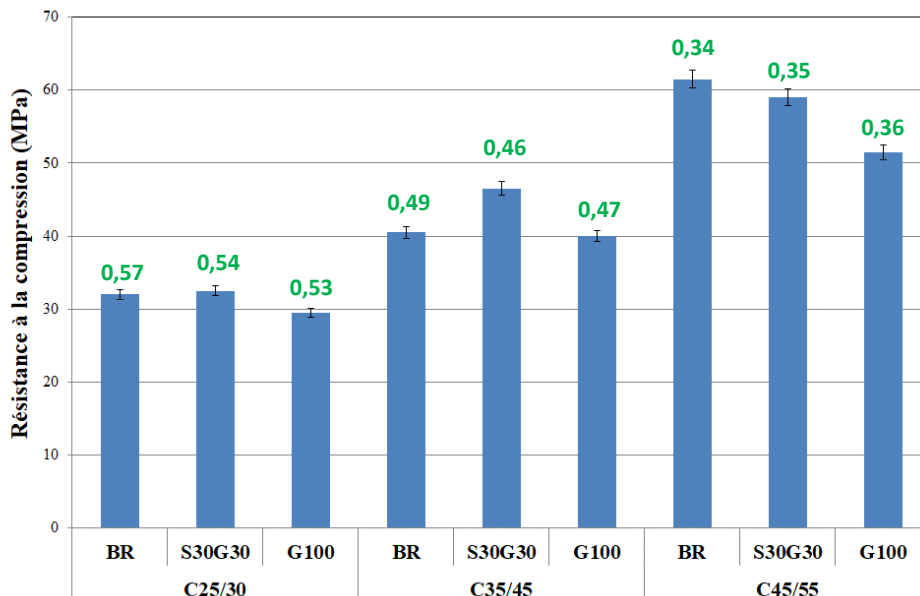


Figure 19 : Résistance à la compression des bétons en fonction du taux de substitution des granulats recyclés (BR : béton de référence, S30G30 : béton avec 30 % de sable, 30 % de gravillons substitués, G100 : béton avec 100 % de gravillons substitués) [34] (donnée en vert : E/L)

Le taux de substitution influe sur R_c en diminuant sa valeur avec l'augmentation du taux de remplacement [21], [24], [28], [34], [41]–[45]. Pour la classe C25/30, la substitution dans le béton S30G30 a peu d'effet sur la R_c , car le rapport E/L diminue. Cependant avec une substitution totale de 100 % dans le béton G100, R_c diminue. Pour chaque classe de résistance mécanique, la substitution à 100 % entraîne des baisses maximales de R_c . Pour la classe C35/45, pour le béton S30G30, la résistance à la compression est plus élevée, par un rapport E/L supérieur et une utilisation de superplastifiant dans la formulation. Pour finir, la baisse maximale de R_c est obtenue pour la classe de résistance mécanique C45/55 avec le béton G100, car le rapport E/L augmente. La baisse de R_c est liée à une porosité du BGR plus élevée et une absorption d'eau plus importante des GR, ainsi qu'un coefficient de Los Angeles élevé. L'eau présente dans les GR au fort coefficient d'absorption d'eau peut être libérée dans le béton lors de sa vibration, entraînant une augmentation du rapport E/L du béton et une augmentation de la porosité [28], [41], [43], [44], [46]. Le rapport E/L peut donc influencer sur la résistance à la compression [42], [43]. En effet, Thomas *et al.* expliquent que l'effet du rapport E/C sur la différence de R_c est notable pour des taux de substitution maximales (100 % de substitution), indépendamment du temps (Figure 20) [42]. L'allure des courbes répond à la loi de Féret [47].

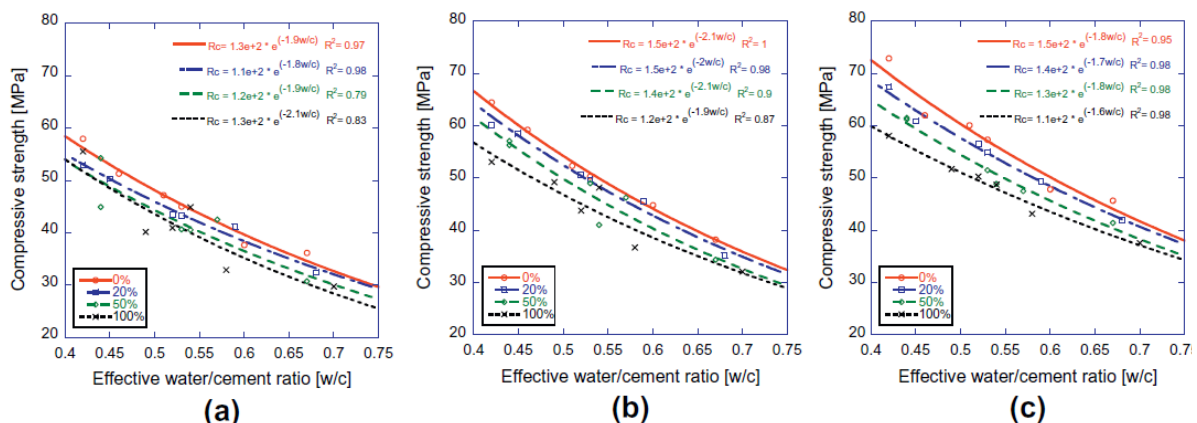


Figure 20 : Effet du rapport E/C sur la résistance à la compression (a : 28 jours, b : 180 jours, c : 365 jours) [42]

Il est possible d'améliorer la compacité des BGR en diminuant le rapport E/C lors de la formulation, pour permettre la diminution de la porosité et augmenter la résistance à la compression [42], [43]. Ce résultat a été confirmé dans la thèse de A. Adessina [48].

La résistance à la flexion est une autre propriété des BGR, qui est également influencée par l'incorporation des GR. Le taux de substitution des GR dans les bétons entraîne une baisse de la résistance à la flexion, due à la fragilité de la liaison entre la matrice cimentaire et les GR [21], [24], [49]. Comme pour les deux autres résistances, la résistance en traction est influencée par le taux de substitution des GR [21], [24], [38], [42], [43], [50]–[52].

Le module de Young ou module d'élasticité E diminue également avec l'augmentation du taux de substitution des GR pour les GBR [23], [38], [42], [43], [50], [53]–[56] et du rapport E/C [42], [51], [55]. Le Projet National RecyBéton rapporte que ces propriétés mécaniques instantanées

(résistance à la compression, résistance à la traction, module d'élasticité, déformations) subissent différents effets selon l'incorporation des GR [24]. Les BGR subissent des déformations dites maximales plus grandes qu'avec des granulats naturels, et ces déformations augmentent avec le taux de substitution.

Le retrait de dessiccation augmente avec le temps [21], [24], [51], [54]. Il est dû à l'évaporation de l'eau de la porosité du béton, qui entraîne une réduction du volume du béton. Comme les autres propriétés, le retrait de dessiccation est influencé par le taux de substitution des GR [25], [38], [46], [51], [52], [54]–[56]. En effet, le mortier attaché aux GR entraîne une augmentation du volume de pâte des BGR (ancienne et nouvelle pâte) [38], [45], [46]. De plus, le mortier attaché fortement poreux entraîne une haute déformabilité qui augmente le retrait au séchage, la quantité d'eau pour la fabrication des BGR est nettement plus importante que pour des bétons avec des granulats naturels [21], [52], [55]. Le fluage du béton caractérise la déformation sur le long terme à la suite d'une charge soutenue [21]. Cette déformation a principalement lieu dans la matrice cimentaire. Comme pour le retrait au séchage, il est influencé par l'incorporation des GR [24], [25], [38], [45], [46], [56]. Le fluage est proportionnel au volume de pâte des GR et donc au volume de pâte des BGR [38], [46]. Cette propriété ne dépend pas seulement de la microstructure de la matrice cimentaire, mais également de la nature du béton, des GR et de l'ITZ entre les GR et la nouvelle pâte [45].

En conclusion, pour limiter l'effet de l'incorporation des GR dans les BGR sur l'ensemble des propriétés mécaniques, il est nécessaire majoritairement de diminuer le rapport E/C en augmentant la quantité de ciment ou bien d'utiliser des GR de haute qualité (moins d'absorption d'eau ou qualité du béton parent).

1.2.4.3. Propriétés de durabilité des bétons de granulats recyclés

La porosité des BGR est plus grande que celle des bétons de granulats naturels, du fait de la présence des GR qui affecte la compacité de la pâte de ciment. L'incorporation des GR entraîne une augmentation de la porosité des BGR [34]. La Figure 21 du Projet National RecyBéton montre les résultats de la porosité accessible à l'eau pour des trois classes de bétons à des taux différents de substitution.

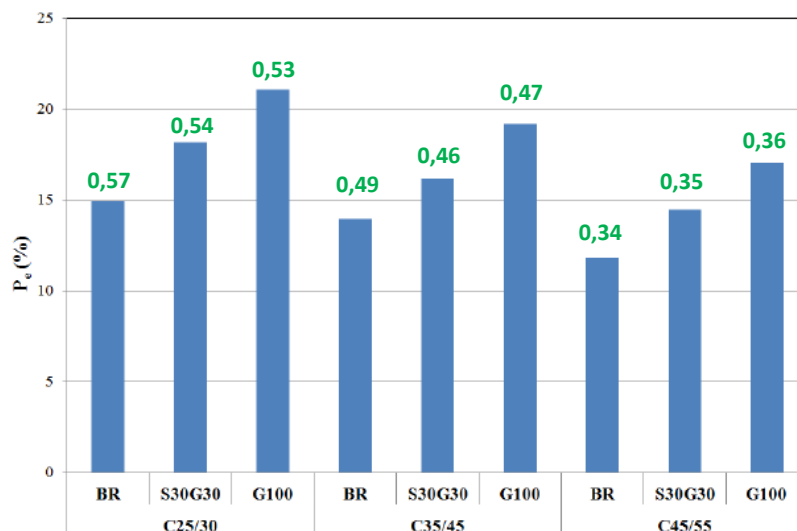


Figure 21 : Porosité accessible à l'eau pour des bétons à différents taux de substitution après 90 jours de cure dans l'eau (BR : béton de référence, S30G30 : 30 % de substitution, G100 : 100 % de substitution) [34] (donnée en vert : E/L)

La Figure 21 montre une augmentation de la porosité des BGR pour l'ensemble des classes, les BGR possédant le taux maximal de substitution G100, ont des valeurs de porosité maximales. Le taux de substitution de 30 % de GR augmente la porosité entre 16 et 22 % lors de la substitution totale par 100 % de GR, l'augmentation de la porosité est comprise entre 38 et 44 %. La substitution maximale par des gravillons de plus grande fraction granulaire entraîne donc une augmentation significative de la porosité.

La porosité des BGR est affectée par la porosité des GR, qui elle-même est influencée par la teneur en mortier attaché (section 1.2.3.6). De plus, lors de leur fabrication et de leur concassage, les GR peuvent subir des fissures, endommageant leur surface. La forte porosité des GR et l'apparition de microfissurations favorisent la pénétration de l'eau entre les granulats et la pâte de ciment.

On constate sur la Figure 21 que la porosité accessible à l'eau du béton S30G30 de la classe C45/55 est égale à celle de la porosité des BR des classes C25/30 et C35/45. Il est donc possible de limiter l'augmentation de la porosité en diminuant le rapport E/L [34].

L'augmentation de la porosité augmente le taux d'absorption d'eau des bétons, mais favorise également la pénétration des agents agressifs comme les ions chlorures et le CO₂ dans la solution interstitielle des matériaux cimentaires. La résistance aux ions chlorures et à la carbonatation des BGR sont décrites à la fin de cette section.

La perméabilité, qui détermine la connectivité des pores, augmente avec le taux d'incorporation des GR [34], [44], [49], par la répartition du flux de gaz dans les BGR (Figure 22).

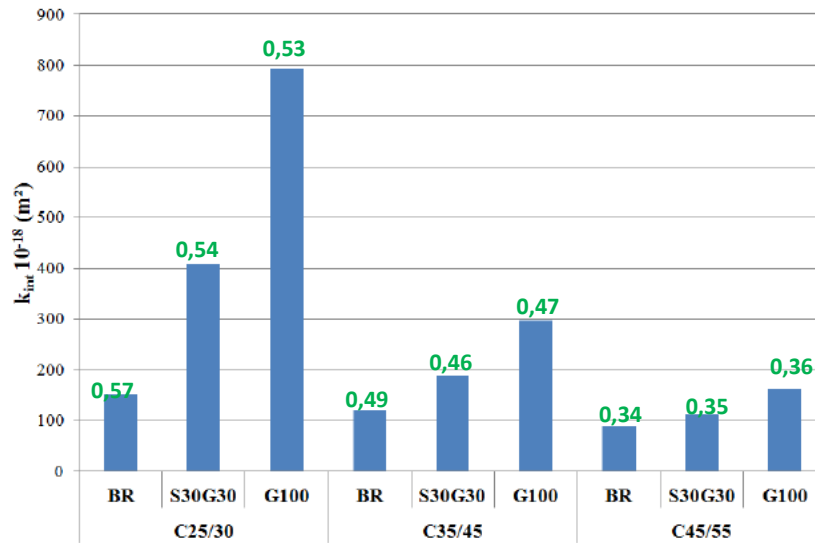


Figure 22 : Perméabilité en fonction du taux de substitution des granulats recyclés (BR : béton de référence, S30G30 : 30 % de substitution, G100 : 100 % de substitution) [34] (donnée en vert : E/L)

D'après la Figure 22, la perméabilité est maximale pour le taux de substitution maximal (béton G100). L'augmentation de la perméabilité par l'influence du taux de substitution est maximale sur la classe de résistance mécanique C25/30. En effet, le Projet National RecyBéton explique que le BGR a une microstructure très poreuse, lors de l'incorporation des GR, cela entraîne une porosité supplémentaire qui affecte la perméabilité aux gaz.

La perméabilité est également influencée par le rapport E/L, en effet elle subit peu l'influence de l'incorporation des GR pour des rapports E/L faibles (C35/45 et C45/55) (Figure 22) car pour ces classes de résistance mécanique, par le E/L faible, la microstructure des BGR est moins poreuse [42]. Pour cela, la perméabilité peut être améliorée en diminuant le rapport E/L [24], [38].

La densité des BGR est également affectée par l'augmentation de la porosité, en effet celle-ci décroît presque linéairement avec le rapport E/C et elle est minimale pour un taux de substitution élevé (Figure 23). La densité est affectée par la quantité de mortier attaché des GR et est directement liée au type de GR utilisés [42].

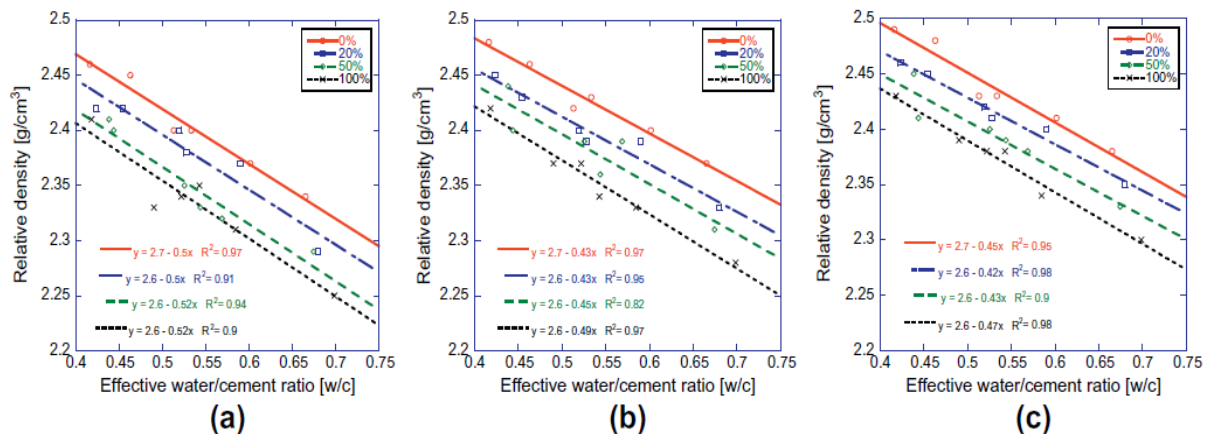


Figure 23 : Effet du rapport E/C et du taux de substitution sur la densité relative (a = 28 jours, b = 180 jours, c = 365 jours) [42]

La Figure 23 montre une diminution linéaire de la densité avec l'incorporation des GR, et entre un rapport E/C faible et un rapport E/C fort, la différence entre le BGR avec un taux de substitution de 100 % et le béton de granulats naturels est quasiment similaire.

Pour finir, la porosité des BGR influe sur le coefficient d'absorption d'eau des BGR. Ce coefficient augmente avec le taux de substitution des GR, ainsi qu'avec le rapport E/C [42], [44], [46], [52], [55], [57], [58]. En effet, l'incorporation des GR entraîne une augmentation du coefficient d'absorption d'eau par l'effet du mortier attaché poreux des GR de par l'origine et le procédé de concassage [46], [54], [55]. L'augmentation de la perméabilité et de l'interconnexion des pores favorise l'absorption d'eau des BGR [49].

La porosité importante et la perméabilité des BGR entraîne une augmentation de la profondeur de carbonatation [42], [46], [54]–[59] et une pénétration plus aisée des ions chlorures [38], [46], [55]–[58], pouvant affecter la corrosion des bétons armés.

Concernant la pénétration aux ions chlorures, le coefficient de diffusion apparent des chlorures D_a augmente avec le taux de substitution des GR (Figure 24) [34]. En effet, l'augmentation de la porosité et la possible présence de microfissures dans la pâte de ciment du béton parent des GR ont des influences négatives sur la résistance des BGR aux ions chlorures et sur la perméabilité de la matrice cimentaire.

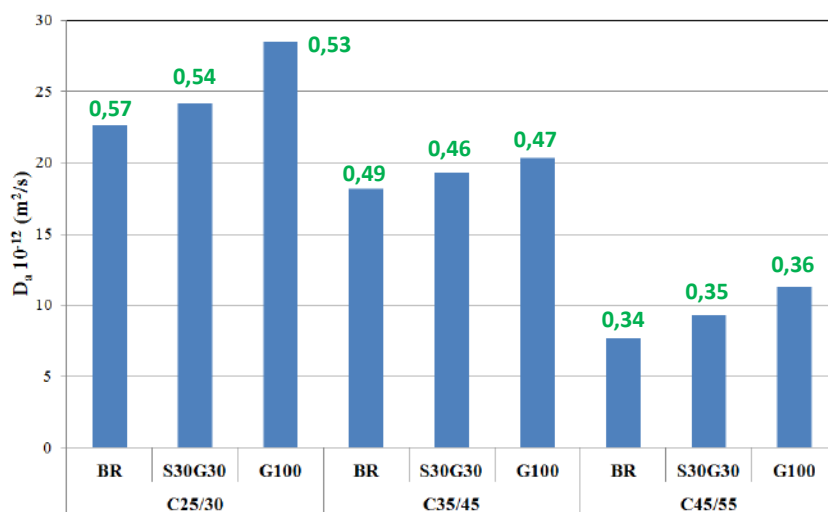


Figure 24 : Coefficient de diffusion apparent des ions chlorures en fonction du taux de substitution (BR : béton de référence, S30G30 : 30 % de substitution, G100 : 100 % de substitution) [34] (donnée en vert : E/L)

D'après Figure 24, le coefficient de diffusion est plus grand pour le béton avec un taux de substitution de 100 % (béton G100) sur l'ensemble des classes de résistance mécanique. Cependant, par la diminution du rapport E/L (classe C35/45 ou C45/55), l'augmentation du D_a est moins significative, ce qui démontre l'influence du rapport E/C et de la microstructure moins poreuse sur le coefficient de diffusion apparent des ions chlorures.

La Figure 25 montre l'effet du taux de substitution des GR sur la profondeur de carbonatation [60]. Les résultats montrent l'importance du rapport E/L. En effet, avec l'augmentation du rapport E/L (classe C25/30), la profondeur de carbonatation est plus élevée, même pour les bétons de référence BR. Un rapport E/L élevé indique une forte porosité et donc une diffusion de CO₂ plus grande. La porosité semble cependant avoir une plus faible influence que le rapport E/L sur la profondeur de carbonatation. A une même porosité, les bétons de classe C25/30 BR et les bétons de classe C45/55 S30G30 n'ont pas la même profondeur de carbonatation. C'est le rapport E/L qui tranche sur la profondeur de carbonatation, le deuxième ayant une résistance plus importante à la pénétration du CO₂.

Pour l'ensemble des bétons S30G30, malgré une substitution de 30 % par des GR, les bétons ont moins de profondeur de carbonatation. Avant incorporation et fabrication des bétons, les GR sont pré-saturés et possédant une porosité élevée, ils deviennent des « réservoirs d'eau », limitant ainsi l'eau présente dans les bétons, qui favoriserait la dissolution du CO₂ lors de la carbonatation.

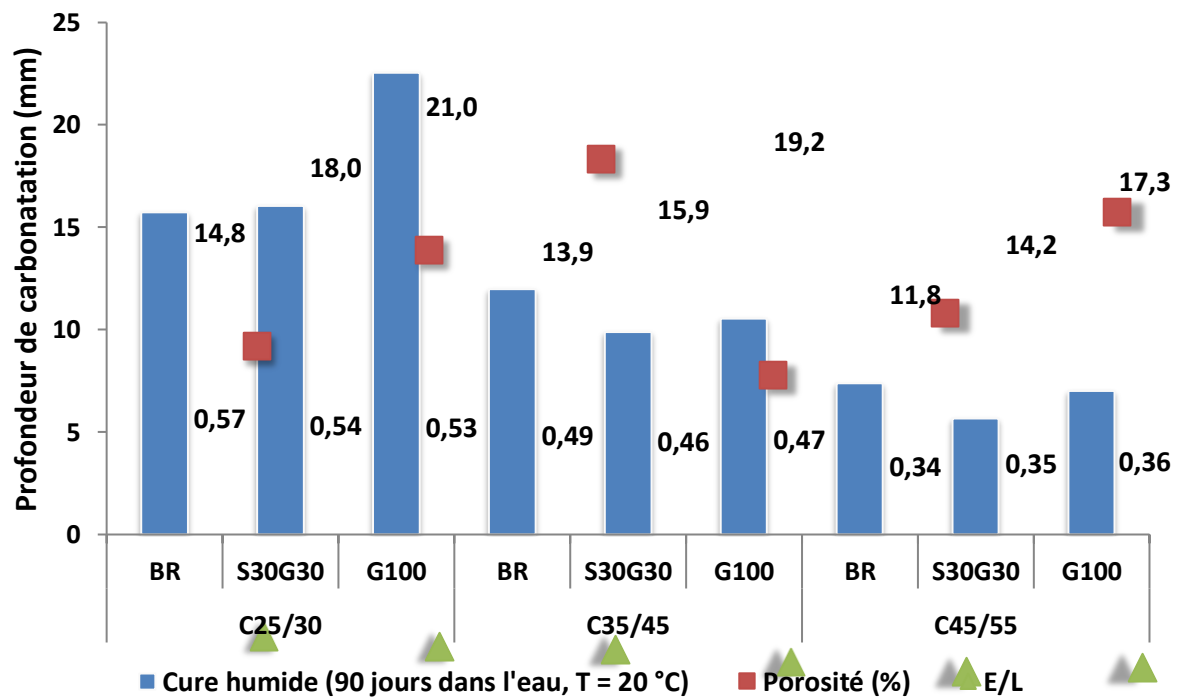


Figure 25 : Effet du taux de substitution des granulats recyclés sur la profondeur de carbonatation (BR : béton de référence, S30G30 : 30 % de substitution, G100 : 100 % de substitution) [60]

Les propriétés de durabilité des bétons de GR sont influencées par la variabilité des caractéristiques des GR, mais également par leur taux de substitution ou la compacité de la matrice cimentaire du nouveau béton, notamment le rapport E/L [24].

1.2.4.4. Microstructure des bétons de granulats recyclés

Pour finir avec les propriétés des BGR, l'incorporation de GR entraîne une modification de la microstructure, par la génération d'une porosité supérieure (Figure 26 et Figure 27) [24], [25], [41], [42], [49]. L'ITZ est une zone connue pour avoir des impacts sur la durabilité et les propriétés à l'état durci des matériaux. En effet, il est possible de constater que sans

l'incorporation de GR, la matrice est compacte avec quelques vides autour de la zone de transition. Cependant avec une incorporation de 100 % de GR, la matrice apparait avec des vides discontinus et avec des microfissures. La microstructure est poreuse et moins dense, avec des particules de ciment non hydratés, qui aura des effets sur les résistances à la compression, à la traction ou à la flexion [24], [41].

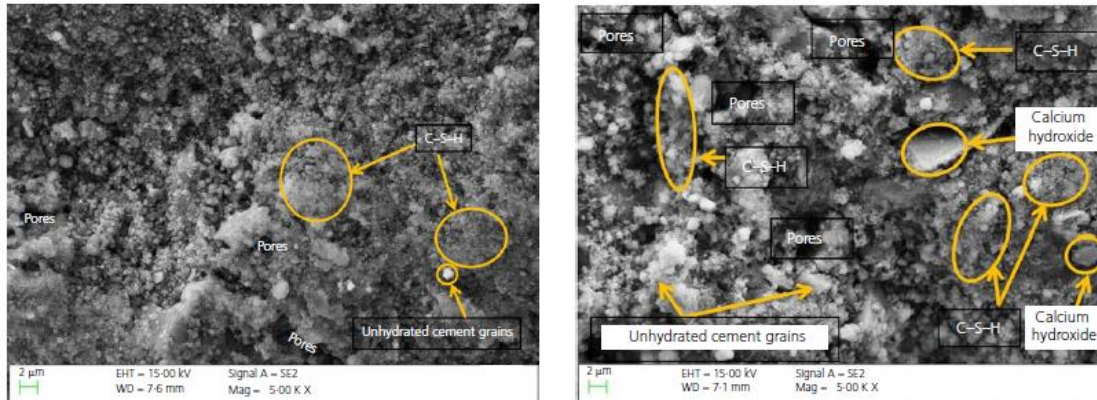


Figure 26 : Images d'un béton de granulats naturels et d'un béton de granulats recyclés avec un taux de substitution de 100 % (microscope électronique à balayage) [41]

D'après les deux images de la Figure 26 : Images d'un béton de granulats naturels et d'un béton de granulats recyclés avec un taux de substitution de 100 % (microscope électronique à balayage) [41], la quantité de pores pour le BGR est bien plus importante que pour le béton de référence, et que la quantité de grains non hydratés est également plus importante.

Pour finir, la Figure 27-b présente de nombreux vides discontinus le long de l'ITZ et des microfissures dans la Figure 27-c, dû à l'incorporation des GR dans le béton.

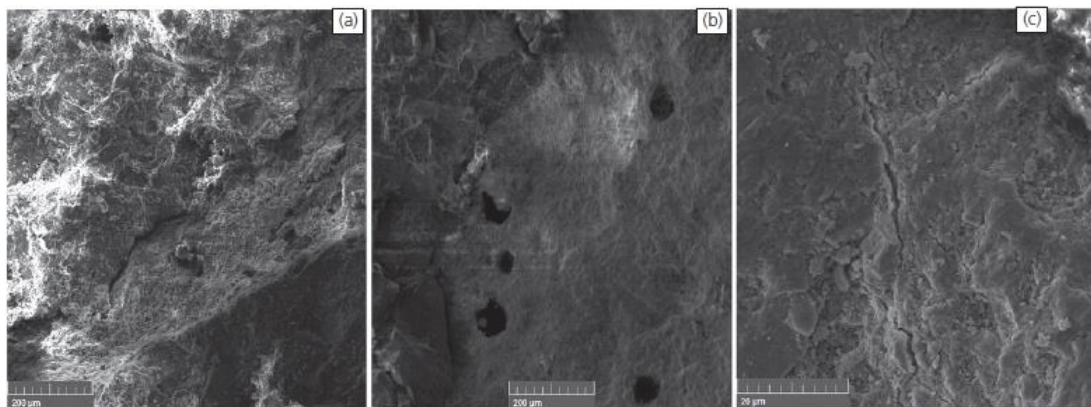


Figure 27 : Images de l'ITZ sur un béton de référence (a), sur un béton avec un taux de substitution de 100 % (b) et sur le même béton à plus grand grossissement (c) [41]

A. Djerbi montre une comparaison de la porosité de la nouvelle ITZ pour les BGR avec celle des bétons de référence (Figure 28) [61]. L'incorporation de GR dans les bétons influe sur la porosité de l'ITZ, qui augmente, même en variant de classe de résistance mécanique et en augmentant le rapport E/C (C45). Les porosités de l'ITZ des BGR sont plus élevées que celles des bétons de référence. Lors de la fabrication, les GR sont saturés, ils peuvent alors libérer

de l'eau, qui augmente cette porosité. Cette constatation est montrée pour les BGR avec 100 % de substitution, bien que le rapport E/C est de 0,46, ils ont la même porosité faible de l'ITZ que le béton de référence de classe C25. Seul le béton de classe C45 avec 30 % de substitution a une baisse de la porosité de l'ITZ (rapport E/C = 0,41), car à ce rapport E/C l'eau libérée permet une meilleure hydratation du béton favorisant une réduction de la porosité.

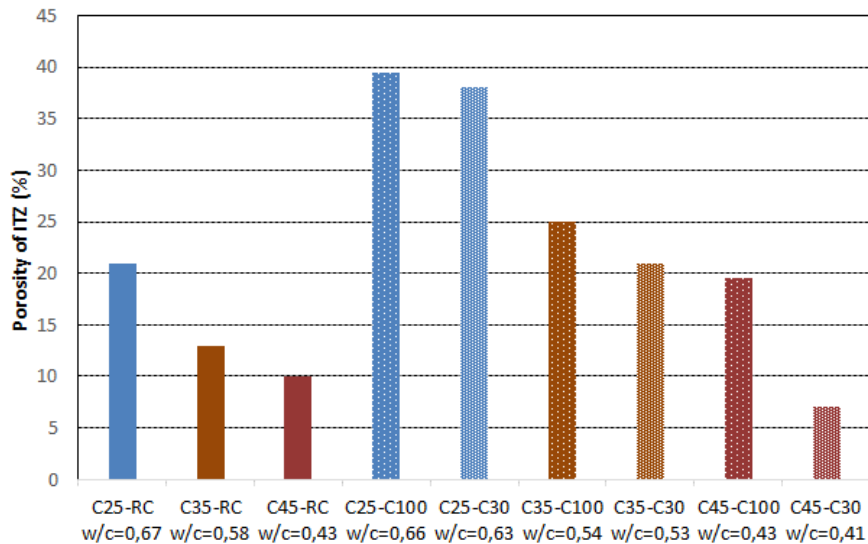


Figure 28 : Comparaison entre la porosité de la nouvelle ITZ des bétons de granulats recyclés et la porosité de l'ITZ des bétons de référence (bétons de référence : C25-RC, C35-RC et C45-RC, C30 : substitution de 30 %, C100 : substitution de 100 %) [61]

La première piste d'amélioration étudiée dans la littérature pour permettre d'augmenter le taux de substitution des GR, est la maîtrise de la formulation du béton (Projet National RecyBéton), par l'amélioration de la qualité du liant [24].

La deuxième piste d'amélioration est de venir carbonater par des cures de CO₂ des blocs de bétons de GR, après fabrication, pour améliorer les propriétés de porosité et de perméabilité.

Pour finir, la dernière piste d'amélioration est de traiter non pas les BGR, mais les GR avant leur incorporation dans les bétons. Diverses pistes de traitements ont donc été étudiées dans le but d'amélioration des propriétés de ce type de granulats.

1.2.4.5. Aspect normatif des granulats recyclés dans les bétons

Les granulats étant une majeure partie de la composition des bétons, il est nécessaire pour réduire l'utilisation des ressources naturelles d'utiliser les GR. Cependant, la section 1.2.4. montre que leurs propriétés faibles entraînent des propriétés faibles aux bétons qui les incorporent.

Dans le but d'augmenter le taux de substitution des GR dans les bétons et de pallier aux effets de leurs propriétés dans les bétons, la norme NF EN 206/CN de 2014 prend les dispositions nécessaires et définit des taux de substitution des GR selon les classes d'exposition [5]. Pour les gravillons recyclés par exemple, le taux peut atteindre 60 % pour la classe d'exposition XC0 (béton non armé).

La norme intègre les dispositions à prendre pour les gravillons, graviers recyclés et le sable, lors de leur incorporation dans les bétons de structure. Le Tableau 5 reprend les principales dispositions à prendre lors de l'utilisation des GR dans les bétons, notamment sur leur taux de substitution en fonction des classes d'exposition.

Type de granulat recyclé	Classe d'exposition			
	X0	XC1, XC2	XC3, XC4, XF1, XD1, XS1	Autres classes d'exposition
Gravillon de Type 1	60	30	20	0 ^a
Gravillon de Type 2	40	15 ^a	0 ^a	0 ^a
Gravillon de Type 3	30	5	0	0
Sable	30	0	0	0

Pour les bétons de chaussées, un taux de substitution de 20 % est autorisé pour les gravillons provenant de la déconstruction des couches de base et de roulement des chaussées routières ou aéroportuaires et dont la traçabilité est assurée.
Ces taux sont vérifiés en arrondissant le taux de substitution au % le plus proche.

Tableau 5 : Taux de substitution des granulats recyclés dans les bétons selon les classes d'exposition (tableau NA.5 de la norme NF EN 206/CN (2014)) [5]

Hors X0, les taux de substitution des GR varient donc entre 0 %, notamment pour le sable à 30 %, dans le meilleur des cas pour des GR de Type 1.

Ces recommandations normatives en termes de type de GR, de taux de substitution, de classes d'exposition ou encore de résistances des bétons limitent drastiquement la réutilisation des GR dans les bétons et entraînent soit leur réutilisation en tant que sous-couches routières ou leur stockage définitif. Diverses recommandations ont donc été apportées à la suite du Projet National RecyBéton [1], [24].

Les recommandations du PN RecyBéton de 2018 sont de modifier le Tableau 5 issu de la norme NF EN 206/CN (Tableau 6 et Tableau 7) [1].

	X0	XC1, XC2		XC3, XC4, XF1		XD1, XS1		XF2, XD2, XD3		XS2, XS3		XF3, XF4*		XA
Gravillon recyclé type 1	60	40	60	30	50	30	50	20	40	10	30	10	30	5***
Sable recyclé**	30	10	20	10	20	10	20	10	15	10	15	5***	15	5***
Règles de formulation complémentaires		/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	

* granulats non gélifs

** sable recyclé présentant une absorption d'eau inférieure à 10%

***uniquement pour les granulats recyclés issus de bétons de retour(cf. NF EN 206/CN : 2014)

Tableau 6 : Recommandations du taux de substitution des granulats recyclés (type 1 et sable recyclé) par le PN RecyBéton [1]

	X0	XC1, XC2		XC3, XC4, XF1		XD1, XS1		XF2, XD2, XD3		XS2, XS3		XF3, XF4*		XA
Gravillon recyclé type 2	40	20	30	15	25	15	25	10	20	5	15	5	15	0
Sable recyclé**	15	5	10	5	10	5	10	5	5	5***	5	5***	5	5***
Règles de formulation complémentaires		/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	/	E _{eff} /Leq max abaissé de 0,05	

* granulats non gélifs

** sable recyclé présentant une absorption d'eau inférieure à 10%

***uniquement pour les granulats recyclés issus de bétons de retour (cf. NF EN 206/CN : 2014)

Tableau 7 : Recommandations du taux de substitution des granulats recyclés (type 2 et sable recyclé) par le PN RecyBéton [1]

Tout d'abord, le nombre de classes d'exposition où les GR pourraient être réutilisés est supérieur à celui de la norme NF EN 206/CN. De plus, pour toutes les classes d'exposition, le sable recyclé est à présent réutilisé (entre 5 et 30 % dans le tableau 6 et 5 et 15 % dans le Tableau 7). La gamme de substitution des GR de type 1 est également agrandie de 5 à 60 %, avec une moyenne aux alentours de 30 % et celle des GR de type 2 entre 0 et 40 % avec une moyenne de 20 %. Pour les GR de type 3, la norme peut continuer à s'appliquer. En plus des nouvelles classes d'exposition, les recommandations tiennent compte du rapport E_{eff}/Leq . Ces nouvelles valeurs ont été proposées à la suite des essais de durabilité réalisés lors du PN RecyBéton, notamment sur :

- La variabilité des caractéristiques initiales des GR
- Leur effet sur les phénomènes de transfert dans le béton
- Leur résistance vis-à-vis de phénomènes comme la résistance au gel, la réaction alcali-silice ou la réaction sulfatique

Le rapport des recommandations inclut notamment pour la durabilité des BGR une prise en compte de :

- « Un nouveau taux de sulfates plafond » [1]
- « Du bilan des alcalins ou de l'essai à long terme pour évaluer le risque de développement de l'alcali-réaction » [1]
- « L'augmentation des taux de substitution des GR pour les GR de type 1 et 2 et les sables recyclés présentant une absorption d'eau limitée ». Cette nouvelle prescription est valable pour toute valeur de résistance à la compression du béton. [1]

D'autres recommandations sont présentées dans le rapport du PN RecyBéton, concernant :

- La production des GR (caractérisation et contrôle) : essai de gélivité, prévention de l'alcali-réaction, détermination des chlorures solubles dans l'eau
- Le dimensionnement des ouvrages

- La formulation des bétons : marge sur R_c , rapport E_{eff}/L_{equi} , prise en compte des propriétés secondaires, prise en compte de l'absorption d'eau des GR dans l'eau totale du mélange
- La production du béton avec des GR : modification du procédé de fabrication
- Le contrôle du béton de GR
- Le bilan environnemental : ACV
- L'assurabilité

1.2.5. Traitements pour l'amélioration des propriétés des granulats recyclés

Les propriétés peu optimales des GR et leur effet lors de leur incorporation sur les propriétés des bétons à l'état frais et durci sont un frein à leur réutilisation. La norme NF EN 206/CN, comme présentée dans la section 1.2.4.5. limite leur réutilisation à des taux variables de substitution selon les classes d'exposition des bétons [5]. Pour augmenter le taux de substitution des GR dans les bétons, deux approches sont proposées :

- L'amélioration de la qualité du liant
- L'amélioration du squelette granulaire

L'amélioration de la qualité du liant des bétons contenant des GR passe par la maîtrise de la formulation du béton. Le rapport E/C peut alors être diminué ou il est possible d'avoir recours à l'utilisation d'additions minérales, pour améliorer la porosité, mais également la perméabilité des BGR. Cette piste a été explorée dans le Projet National RecyBéton [24]. Cependant, cela consiste à augmenter le dosage en ciment, ce qui augmente les émissions de CO_2 .

La teneur en mortier attaché a été montrée dans les sections précédentes comme étant responsable des nombreuses propriétés plus faibles des GR. Pour cela, l'amélioration du squelette granulaire est nécessaire pour connaître l'influence du mortier attaché sur ces propriétés, dans le but de les améliorer. De plus, les traitements qui permettent l'amélioration de la qualité de mortier attaché, permettent à leur tour d'augmenter la réutilisation des GR dans les bétons. Afin d'augmenter la réutilisation des GR dans les bétons, divers prétraitements ont été investigués, dans le but soit de retirer l'ancienne pâte de mortier attaché ou bien de renforcer cette pâte. Parmi les différents traitements, on note des traitements dits mécaniques, thermiques, chimiques ainsi que les traitements couplés comme des traitements mécaniques-thermiques [21], [24].

Le Tableau 8 résume les différents traitements possibles trouvés dans la littérature.

Tableau 8 : Liste des traitements pour le retrait ou le renforcement du mortier attaché des granulats recyclés

Intérêt du traitement	Type de traitements	Traitements
Retrait du mortier attaché	Traitements mécaniques [9], [14], [17], [18], [62]–[64]	Abrasion (Micro-Deval) Fragmentation (Los Angeles) Sablage Jet-hydraulique sous pression Concassage sélectif
	Traitements thermiques [9], [14], [17], [18], [39], [62]–[64]	A chaud A froid
	Traitements chimiques [9], [14], [17], [18], [62]–[66]	Acide chlorhydrique Acide salicylique Acide sulfurique
	Traitements physiques	Micro-ondes [17], [62] Ultra-sons Impulsions électriques
Renforcement du mortier attaché	Traitements par polymérisation	Emulsions de PVA [67]
	Traitements biologiques/microbiologiques	Bio-déposition de carbonates de calcium [59], [63] Ajouts de boues cimentaires
	Traitements chimiques	Solution de silicate de sodium [67]

Les traitements mécaniques ont des taux de rendements de retrait de mortier attaché plus élevés, bien que le retrait du mortier ne soit pas total [9], [18], [63], [64], [69]. Cependant, ce sont des traitements qui demandent beaucoup de logistique, qui consomment de l'énergie, qui émettent également du CO₂ et entraînent une formation notamment de fissures dans les GR [62]. La Figure 29 présente un traitement mécanique par l'utilisation d'un rotor et d'un broyage à boulets (Yoda, 2003) [62].

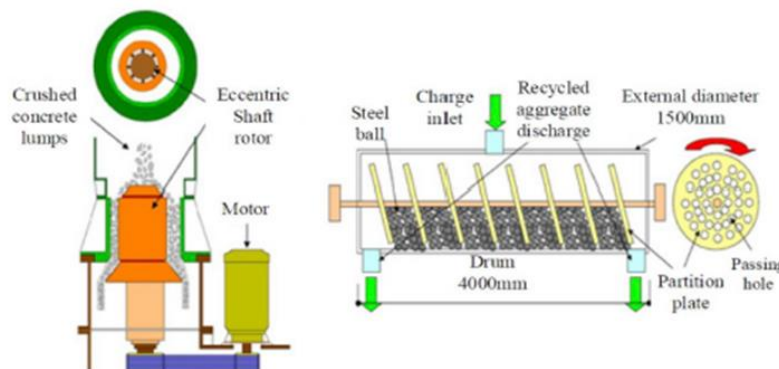


Figure 29 : Traitement mécanique des granulats recyclés [62]

Les traitements thermiques consistent à chauffer les GR à plusieurs températures dans des fours dans un temps court (environ 2 heures). Les GR subissent alors une expansion thermique avec une contrainte interne qui permet de retirer facilement le mortier attaché. Les GR sont parfois plongés directement après l'élévation en température dans de l'eau froide, qui va favoriser le retrait à la surface du mortier par la grande différence de température entre la surface et le cœur. Pour les traitements thermiques, c'est la consommation forte d'énergie qui réduit leur utilisation [9], [17], [18], [22], [39], [62]–[64], [69]. De plus, les traitements thermiques entraînent la formation de microfissuration dans les GR. Ce sont des méthodes utilisées pour les gravillons recyclés [22].

Les traitements chimiques possèdent l'inconvénient de l'utilisation d'acides, qui peuvent entraîner l'introduction d'ions négatifs, ce qui peut altérer les propriétés des GR [9], [17], [18], [22], [49], [62]–[65], [69], [70].

Pour plus d'efficacité, les différents traitements peuvent être combinés (traitements thermochimiques ou thermomécaniques) [17], [18]. Par ailleurs, l'utilisation de ces traitements couplés entraîne une forte consommation en énergie.

Pour les traitements consistant à la séparation de la pâte de ciment attachée, le principal problème reste le devenir des déchets provenant de ces traitements, notamment la pâte ou encore les fines, qui ne sont pas revalorisées en tant que GR dans le béton, par leur fort coefficient d'absorption d'eau.

Les traitements qui permettent le renforcement de la pâte sont en général coûteux et dépendants du temps. L'imprégnation dans des solutions de silicate de potassium augmente la résistance à la compression des GR [9], [17], [18], [62], tandis que l'imprégnation dans des émulsions de PVA (polymère organique) réduisent le coefficient d'absorption d'eau des GR [9], [17], [18], [62], [63]. La bio-déposition de carbonates de calcium entraîne également une réduction du coefficient d'absorption d'eau [9], [17], [18], [62], [63], [68]. L'ajout de boues cimentaires dont des lisiers de pouzzolanes permet de colmater les fissures et les pores des GR [9], [17], [18], [62], [63]. Un dernier traitement par polymère a été investigué pour diminuer l'absorption d'eau, dans le but de mieux résister à la fragmentation, mais il s'agit d'un traitement onéreux [67].

Le traitement par carbonatation accélérée est également une piste de recherche, dans le but d'agir directement sur les GR avant leur incorporation dans les bétons [9], [17], [18], [62], [68]. Le Projet National FastCarb par ses pistes de recherche, propose de carbonater de manière accélérée des GR pour améliorer leurs propriétés. Les études sur le potentiel de cette méthode de traitement sont détaillées dans la section I.4.

I.3. La carbonatation des matériaux cimentaires

Durant toute la durée de vie d'un ouvrage, le béton est soumis aux milieux naturels dans lequel il se trouve et aux phénomènes naturels qui en résultent. Parmi ces phénomènes, la diffusion du CO₂ dans sa matrice cimentaire qui entraîne ensuite la réaction de carbonatation. Dans un béton armé, la carbonatation influe sur le pH du béton, en l'abaissant de 13 à 9, ce qui entraîne la dépassement puis possiblement la corrosion des armatures.

I.3.1. Présentation de la carbonatation des matériaux cimentaires

La carbonatation est une réaction naturelle entre le CO₂ atmosphérique, qui après dissolution dans l'eau, réagit avec les hydrates du ciment, la portlandite Ca(OH)₂ et les silicates de calcium hydratés C-S-H, pour former des carbonates de calcium CaCO₃ en libérant une certaine quantité d'eau. Ces cristaux de CaCO₃ vont combler en partie la porosité de la matrice cimentaire.

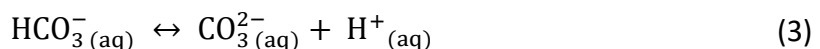
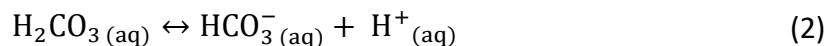
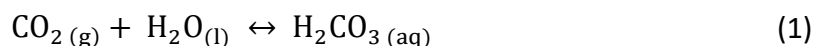
La carbonatation est dite naturelle quand elle agit depuis la surface extérieure d'un bâtiment avec l'action du CO₂ atmosphérique (0,04 % en volume). Son évolution est caractérisée par une limite dite « front de carbonatation » qui dépend du temps et des conditions d'exposition (température, humidité relative, cycles d'humidification-séchage, etc...). Ce front peut être déterminé en utilisant plusieurs méthodes telles que la pulvérisation à la phénolphtaléine, l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage, etc... [71].

En laboratoire, il est possible d'agir sur la carbonatation en accélérant le phénomène par l'utilisation de gaz industriel CO₂ à des concentrations plus élevées (de 3 % jusqu'à 100 %) dans un volume fermé. La carbonatation est donc investiguée par l'utilisation d'enceintes dites de carbonatation accélérée, afin de simuler le mécanisme de carbonatation naturelle.

I.3.2. Réaction de carbonatation des matériaux cimentaires

La dissolution du CO₂ dans les matériaux cimentaires se traduit par de nombreux équilibres chimiques, comme décrit ci-dessous.

Tout d'abord, le CO₂ pénètre dans le matériau cimentaire puis diffuse dans sa porosité. Lors de la dissolution du CO_{2 (g)} dans la solution interstitielle, la réaction forme de l'acide carbonique H₂CO_{3(aq)}, qui à son tour réagit dans l'eau pour se dissoudre en ion hydrogénocarbonate (ou ion bicarbonate) HCO_{3⁻(aq)}, puis en ion carbonate (CO_{3²⁻(aq)}) (équations 1, 2 et 3).



A l'équilibre, les carbonates se retrouvent sous différentes formes chimiques, comme l'indique le diagramme de prédominance des espèces carbonatées selon le pH (Figure 30). Avant carbonatation, le pH du béton sain est égal à 13. Après carbonatation et avec la baisse du pH aux alentours de 9, l'espèce majoritaire dissoute d'après la Figure 30 est l'ion carbonate CO_{3²⁻(aq)}.

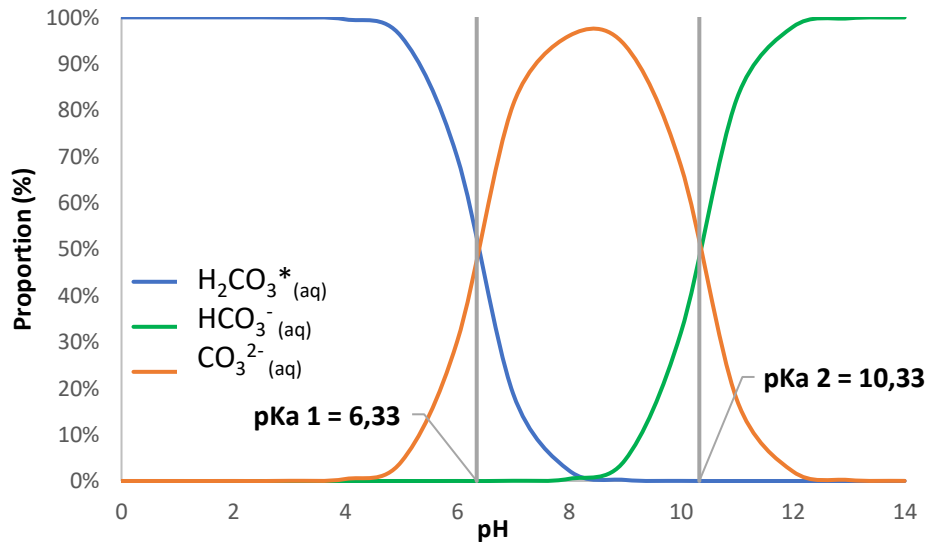
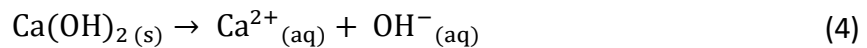


Figure 30 : Diagramme de prédominance des espèces carbonatées selon le pH à l'équilibre

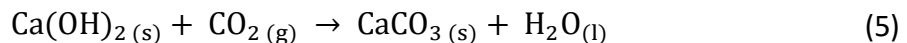
Par la dissolution du CO_2 dans l'eau, la formation de l'acide carbonique qui est un diacide faible, entraîne par la suite la libération d'ions hydrogène $H^+_{(aq)}$ qui vont diminuer le pH de la solution interstitielle, qui abaisse généralement le pH du béton de 13 à un pH environ égal à 9.

Afin de palier à cette diminution de pH, la portlandite de formule $Ca(OH)_2(s)$ va jouer un rôle tampon, en libérant des ions hydroxyde $OH^-_{(aq)}$ lors de sa dissolution dans l'eau (équation 4). Elle permet également la libération d'ions calcium $Ca^{2+}_{(aq)}$. Le pH finira par s'abaisser à nouveau, car la quantité de portlandite finit par s'épuiser avec le temps.

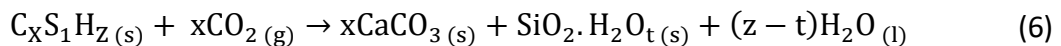


La libération des ions $Ca^{2+}_{(aq)}$ va conduire à leur réaction avec les ions $CO_3^{2-}_{(aq)}$ issus de la dissolution du CO_2 pour former des carbonates de calcium $CaCO_3(s)$.

La réaction de la carbonatation de la portlandite se résume par l'équation 5 :



Les silicates de calcium hydratés C-S-H_(s) peuvent réagir avec l'acide carbonique, pour former un gel de silice amorphe et des carbonates de calcium (équation 6) [72].



Les réactions de carbonatation des deux espèces forment également des molécules d'eau, entraînant une variation du taux de saturation en eau liquide, mais qui est un paramètre non constant, selon l'humidification du milieu ou bien le séchage des matériaux cimentaires. A. Morandea propose dans sa thèse d'étudier la part de la carbonatation sur l'évolution du taux de saturation en eau liquide S_w (en %) (équation 7) [73].

$$S_w = \frac{n_w}{\varphi} \frac{M_w}{\rho_w} \quad (7)$$

Avec M_w la masse molaire de l'eau (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et ρ_w sa masse volumique (en g/L). La porosité ϕ (en %) par la formation de carbonates de calcium, diminue au cours du temps, augmentant à la suite le taux de saturation en eau liquide. Le deuxième phénomène est l'augmentation de la quantité d'eau n_w (concentration volumique en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de volume poreux) par la carbonatation des hydrates. Cette quantité d'eau est donc dépendante des réactions 5 et 6. D'après la littérature, la carbonatation de la portlandite forme une mole d'eau pour une mole de portlandite carbonatée (équation 5).

Cependant pour les C-S-H, cette quantité est variable par le facteur (z-t). La carbonatation des C-S-H est supposée entrainer leur déshydratation totale [73]. La quantité d'eau produite par la carbonatation des C-S-H dépend d'après la littérature, du rapport C/S principalement. Dans notre étude, la production d'eau par la carbonatation des C-S-H sera négligée.

La Figure 31 présente les différentes étapes de la carbonatation dans la matrice cimentaire [74].

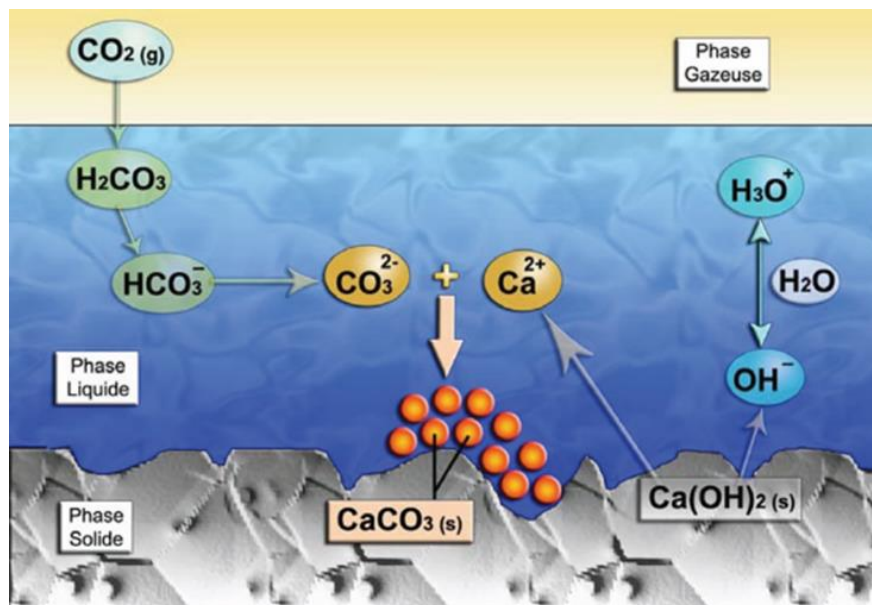
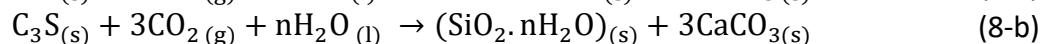
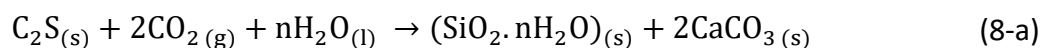
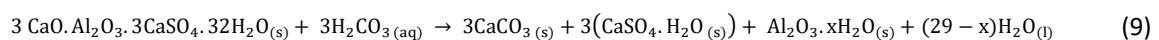


Figure 31 : Mécanismes réactionnels de la carbonatation dans la matrice cimentaire [74]

Les espèces résiduelles telles que C₃S (s) et C₂S (s) peuvent également réagir avec le CO₂ dissous (équations 8-a et 8-b). Cependant ces réactions seront négligées dans le reste de cette étude, car ces phases anhydres sont supposées moins accessibles pour leur carbonatation en raison des gels de C-S-H qui les entourent [75].



Pour finir, la carbonatation peut agir sur les phases aluminates, qui sera également négligée dans cette étude, en les dégradant. Pour les sulfoaluminates, la décomposition de la phase AFt (ettringite) par carbonatation forment des carbonates de calcium, du gypse, un gel d'alumine et libèrent de l'eau (équation 9) [73], [76], [77], tandis que les phases AFm se décomposent en gypse.



Dans le cas de bétons armés, la diminution du pH entraîne la dépassivation des armatures et à terme la corrosion de celles-ci. Ceci est dû à l'avancée du front de carbonatation jusqu'aux armatures ce qui conduira à la dépassivation généralisée de celles-ci. A terme, le béton subira une fissuration et un effritement dus aux volumes des produits de corrosion formés pendant la carbonatation. En effet, le volume molaire des réactifs est environ deux fois plus faible par rapport aux produits de la réaction. De plus, les conséquences subies par le béton pourraient être attribuées à un type de contraction ou de retrait dit « retrait de carbonatation ». Auroy *et al.* développent que l'augmentation de la perméabilité de pâtes de ciment à la suite de la carbonatation, peut être due à une microfissuration liée à ce retrait de carbonatation [78]. La microfissuration, pendant la carbonatation est concomitante avec le colmatage de la porosité. Cette microfissuration entraîne une augmentation de la perméabilité notamment selon la teneur initiale en C-S-H, qui serait la cause principale du retrait entraînant les fissures.

I.3.3. Détermination de la carbonatation

Plusieurs méthodes existent afin de déterminer la carbonatation (naturelle et accélérée). Il est possible de classer ces méthodes selon qu'elles soient qualitatives ou quantitatives. Le Tableau 9 est une synthèse des principales méthodes qui permettent de déterminer la carbonatation.

Tableau 9 : Méthodes de détermination de la carbonatation

Méthodes qualitatives	Méthodes quantitatives
Pulvérisation à la phénolphtaléine	ATG (analyse thermogravimétrique)
Spectroscopie IR/Raman	Diffraction aux rayons X
Microscopie optique	Gamma-densimétrie
Microscopie électronique à balayage ou à transmission	RMN

Parmi les méthodes qualitatives, on retrouve notamment la pulvérisation à la phénolphtaléine [79]–[87]. La phénolphtaléine possède une zone de virage entre 8,2 et 10. Comme signalé précédemment lors de la carbonatation, le pH à la base égal à 13 sur des matériaux cimentaires s'abaisse à 9. Lors de ce changement de pH, l'indicateur coloré passe du rose qui indique un béton non carbonaté, à incolore qui indique la carbonatation. Par la diffusion unidirectionnelle du CO₂, un front de carbonatation se crée (ou profondeur de carbonatation X_c de la Figure 32). Cependant, Nguyen *et al.* décrivent dans leur article que la pulvérisation à la phénolphtaléine ne donne pas avec exactitude le front de dissolution de la portlandite, il existe donc un écart sur le virage de l'indicateur coloré [88]. La Figure 32 indique que la zone non colorée correspond à un pH inférieur à 9 et la zone colorée à un pH supérieur à 9, d'après Nguyen *et al.*, ces valeurs sont moins tranchées et le front de carbonatation n'est pas aussi lisse. Dans la partie non colorée, persistent des zones de basicité. L'application de la pulvérisation à la phénolphtaléine est une méthode rapide et non coûteuse qui permet de déterminer et de déduire instantanément de l'état de carbonatation du béton. Cela reste une des méthodes les plus appliquées dans le cas des expertises effectuées sur des ouvrages en béton armé (norme associée NF EN 14630 de 2007 [89]). La phénolphtaléine est à présent classée comme produit chimique CMR (substances cancérigènes, mutagènes et toxiques) et nécessite une alternative pour identifier qualitativement le front de carbonatation.

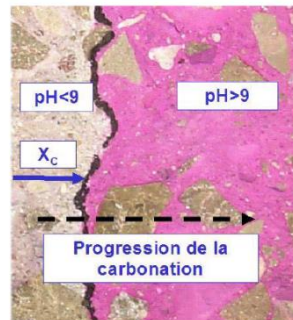


Figure 32 : Pulvérisation à la phénolphthaléine sur matériaux cimentaires [74]

La méthode quantitative la plus courante est la méthode de l'analyse thermogravimétrique (ATG), qui soumet un échantillon à un échauffement jusqu'à une température élevée (généralement, aux alentours de 1250°C) [74], [86], [87], [90], [91]. A travers cette analyse, la balance du dispositif permet de suivre en continu les pertes de masse liées notamment à l'émission de l'eau libre et liée et du CO₂ à l'état gazeux. Ces pertes de masse sont directement liées à la déshydroxylation (déshydratation) de la portlandite (entre 400 et 550°C) et la décomposition (décarbonatation) des carbonates de calcium CaCO₃ (température supérieure à 600°C). Les C-S-H possèdent également une plage de température pour leur déshydratation (aux alentours de 25 à 550°C). Cependant leur pic est couplé avec le pic de l'ettringite [81]. Cette technique permet principalement de suivre l'évolution des différentes phases après carbonatation (Figure 33) [79]. La baisse autour de 450°C correspond à la portlandite, cette baisse disparaît totalement dès la carbonatation accélérée à 3 % de CO₂. La baisse après 750°C correspond à la formation des carbonates de calcium, qui augmente au fur et à mesure de la carbonatation et est maximale pour la carbonatation à 100 % de CO₂.

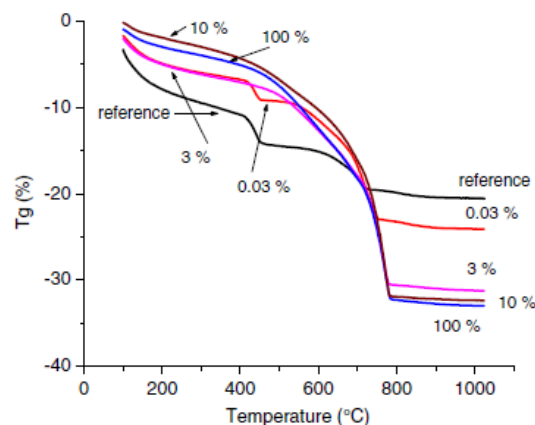


Figure 33 : Courbes ATG de pâtes de ciment non carbonatées, carbonatées naturellement et carbonatées à 3, 10 et 100 % [79]

La deuxième difficulté d'interprétation pour les analyses ATG concerne les carbonates de calcium. En effet, après carbonatation, il est impossible de découpler les carbonates de calcium formés par carbonatation et ceux issus des granulats naturels. Bien qu'il soit possible de connaître les carbonates de calcium sur les GR avant carbonatation accélérée, pour les GR issus de bétons de démolition, ils peuvent avoir subi une carbonatation naturelle dans la vie de l'ouvrage ou lors de leur concassage et de leur stockage qui va jouer sur le taux de carbonates de calcium des GR dits non carbonatés.

La diffraction aux rayons X permet l'identification des phases cristallines de l'échantillon (Figure 34), notamment pour identifier les espèces de CaCO_3 formées (calcite, aragonite ou vaterite) et les phases carbonatées comme la portlandite [74], [92]. D'après la Figure 34, les pics qui correspondent aux carbonates de calcium sont plus présents et plus grands pour les matériaux carbonatés au fur et à mesure que la carbonatation augmente avec une concentration de 100 % de CO_2 , tandis que les pics qui correspondent à la portlandite (zoom présent sur l'image) diminuent, jusqu'à disparaître pour la concentration de 100 % de CO_2 .

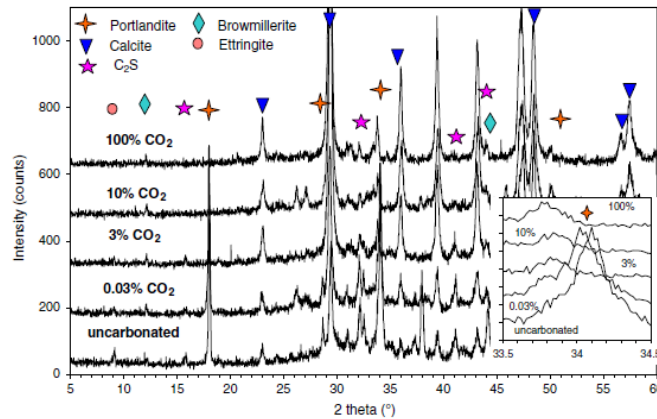


Figure 34 : Diffractogrammes DRX de pâtes de ciment non carbonatées, carbonatées naturellement et carbonatées à 3, 10 et 100 % [79]

La résonance magnétique nucléaire ou RMN permet d'observer le changement de la structure des C-S-H et leur dégradation ou dépolymérisation potentielle liée à la carbonatation (RMN du silicium ^{29}Si) (Figure 35) [90], [92], [93].

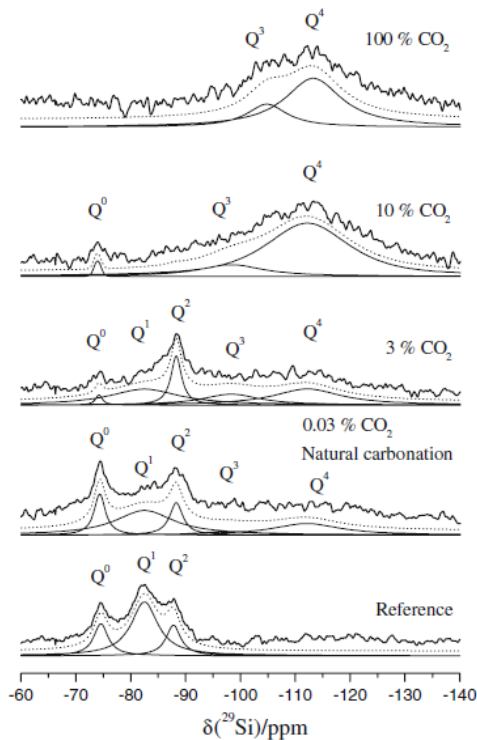


Figure 35 : Spectre RMN du silicium ^{29}Si pour des pâtes de ciment non carbonatées, carbonatées naturellement et carbonatées à 3, 10 et 100 % de CO_2 [79]

La Figure 35 présente plusieurs pics : Q₀ correspond aux phases anhydres. Les pics Q₁ et Q₂ représentent les chaînes des C-S-H qui se sont formées avec l'hydratation. Les pics Q₃ et Q₄ montrent l'avancée de la carbonatation. La référence comporte les pics Q₀, Q₁ et Q₂ qui représentent la pâte de ciment non carbonatée. Pour la carbonatation naturelle, les pics Q₃ et Q₄ apparaissent qui indiquent un début de carbonatation et une polymérisation des chaînes de C-S-H. Au fur et à mesure de la carbonatation, à partir de la référence, les différents pics se déplacent vers la droite où le maximum de carbonatation est observé à 100 % de CO₂, avec deux pics uniquement présents Q₃ et Q₄ [79].

Pour finir avec les méthodes quantitatives, la gamma-densimétrie est une méthode non destructive, elle est basée sur l'absorption de rayons gamma émis par la source de césium ¹³⁷Cs, selon la loi de Lambert. Par cette méthode, il est possible d'en déduire les profils de densité des matériaux cimentaires, notamment lors de l'augmentation de densité locale due à la carbonatation. Cette méthode comprend toutes les molécules de CO₂ qui ont pénétré le réseau poreux, contrairement à l'ATG qui n'observe que le CO₂ lié aux carbonates de calcium [81], [86], [94].

Pour les méthodes qualitatives, on retrouve en plus de la pulvérisation à la phénolphtaléine, la spectroscopie infrarouge [80], qui va déterminer un profil de carbonatation, notamment avec le pic de C-O caractéristique des CaCO₃, ou la spectroscopie Raman [95], pour déterminer les changements de phases microscopiques (formation des CaCO₃, polymérisation des C-S-H, ...). Les deux microscopies, optique [87], [96], [97] ou électronique à balayage ou à transmission [87], [97], [98], permettent la visualisation des phases présentes dans la microstructure du matériau. La Figure 36, la Figure 37 et la Figure 38 présentent des images réalisées au microscope électronique à balayage, sur des mortiers modifiés par polymère et carbonatés au bord exposé directement au CO₂, à 3 mm de profondeur et à 9 mm [71]. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface, les carbonates de calcium (2) disparaissent au profit de la portlandite (3), tandis qu'au bord de l'échantillon, dans les zones carbonatées on trouve une concentration des cristaux de CaCO₃.

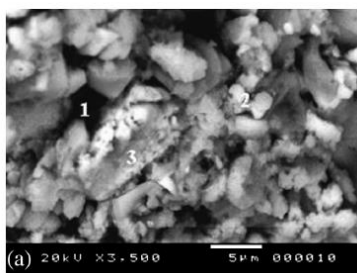


Figure 36 : Image au microscope électronique au bord de l'échantillon [71]

(1) : porosité, (2) : cristaux de CaCO₃, (3) : portlandite, (4) : ettringite

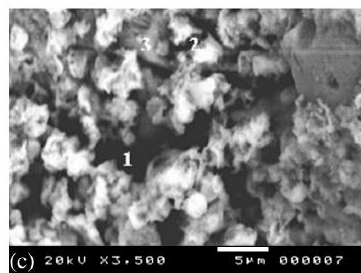


Figure 37 : Image au microscope électronique à 3 mm de profondeur [71]

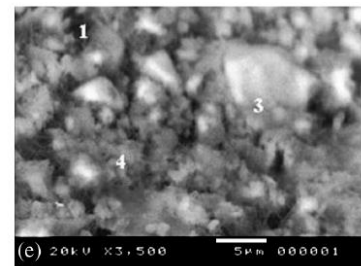


Figure 38 : Image au microscope électronique à 9 mm de profondeur [71]

Afin de permettre une caractérisation précise du front de carbonatation des matériaux cimentaires, un couplage de méthodes qualitatives et quantitatives semble nécessaire. En effet, un couplage pulvérisation à la phénolphtaléine et ATG permet d'appréhender dans un premier temps le front de carbonatation et dans un second temps d'évaluer quantitativement le taux de phases carbonatées et de phases formées après carbonatation accélérée [71].

I.3.4. Facteurs influençant les cinétiques de carbonatation des bétons et des granulats recyclés

Divers paramètres contrôlent la carbonatation (naturelle et accélérée). Mais les différents paramètres n'ont pas le même effet sur la carbonatation. Afin que la carbonatation soit efficace, des paramètres intrinsèques aux matériaux et les paramètres d'exposition agissent sur la carbonatation. La Figure 39 montre l'influence des différents paramètres sur la carbonatation des matériaux cimentaires.

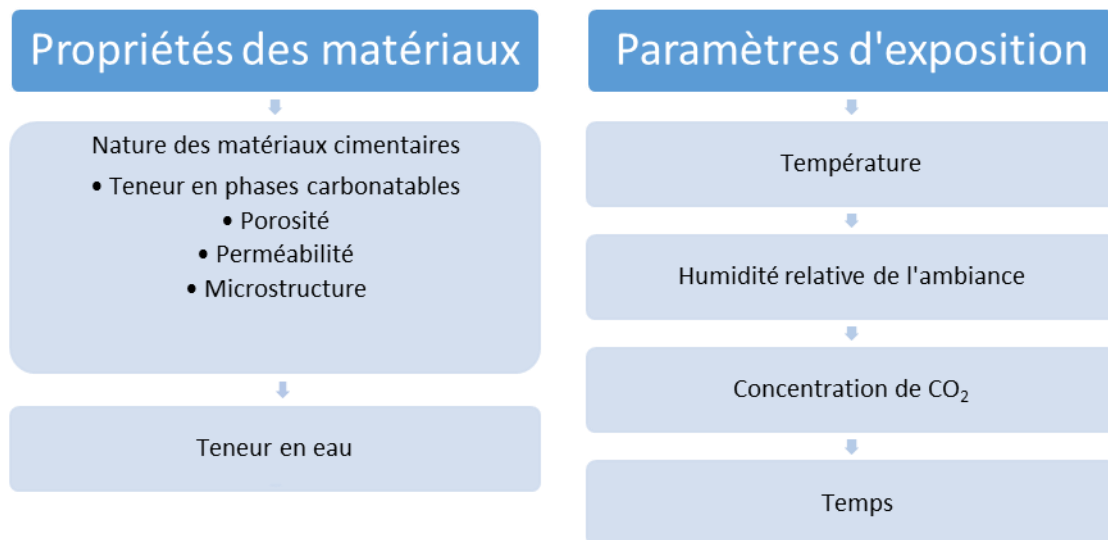


Figure 39 : Paramètres influençant la carbonatation des matériaux cimentaires

I.3.4.1. Nature des matériaux cimentaires

Dans la bibliographie, il est décrit que la nature des matériaux cimentaires influe sur la carbonatation [6], [18], [99]. La formation des CaCO_3 est influencée par la présence des phases carbonatables, telles que la portlandite. La teneur en calcium est donc primordiale afin d'avoir un taux de carbonatation plus important.

La diffusion du CO_2 est influencée par les caractéristiques physiques du matériau qui impactent les cinétiques de la carbonatation, telles que la taille [6], [99], la surface spécifique [6], [18], [99] ou encore la porosité et la tortuosité [6], [97], [99], [100]. Les GR de fraction sable ont tendance à se carbonater plus facilement, notamment en lien avec leur surface spécifique, qui permet une surface d'échange plus grande avec le CO_2 et une profondeur de pénétration plus petite pour avoir accès aux phases carbonatables. La Figure 40 présente l'effet de la porosité sur la diffusion du CO_2 . La pénétration du gaz est symbolisée par la profondeur de carbonatation déterminée par la pulvérisation à la phénolphaléine. L'augmentation de la porosité entraîne l'augmentation de la profondeur de carbonatation sur les deux types de bétons CEM I et CEM III (Figure 40). La porosité est directement liée au rapport Eau/Liant, qui influe sur la connexion du réseau poreux dans les bétons et la possibilité d'augmenter la dissolution du CO_2 dans la solution interstitielle de la porosité. Cependant, l'effet de la porosité est d'autant plus marqué sur le béton CEM III (qui contient des ciments avec des laitiers de haut-fourneau), avec une profondeur de carbonatation égale à 4 mm pour une porosité égale à 18 % environ [100]. Cette différence s'explique par la nature chimique des

bétons de ciment CEM III. En effet contrairement à un ciment CEM I (ciment Portland), le ciment CEM III contient moins de portlandite, ce qui nécessite moins de CO₂ pour la carbonatation. Ainsi la profondeur de carbonatation est plus importante sur le CEM III.

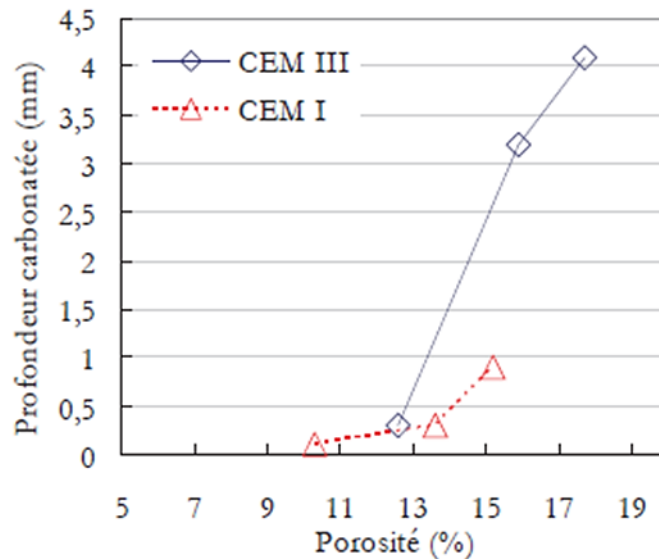


Figure 40 : Effet de la porosité sur la pénétration du CO₂ [100]

I.3.4.2. Teneur en eau et humidité relative

La teneur en eau, qui est reliée à l'humidité relative par les isothermes de sorption-désorption, est un paramètre essentiel qui régit le phénomène de carbonatation. L'humidité relative, et donc la teneur en eau, sont imposées par la mise en équilibre jusqu'à masse constante des matériaux cimentaires à l'humidité relative voulue [6], [18], [77], [97], [99]–[103].

En effet, la dissolution du CO₂ est fonction de la quantité d'eau présente dans les pores. A faible humidité relative, la faible quantité d'eau de la solution interstitielle limite la dissolution du CO₂, tandis qu'à forte humidité relative, la diffusion est ralentie par la quantité trop importante d'eau. En effet, le coefficient de diffusion du CO₂ dans l'air est 10⁴ fois plus grand que dans l'eau. La Figure 41 décrit l'effet de l'humidité relative sur le degré de carbonatation. Le degré de carbonatation augmente à partir des faibles humidités relatives jusqu'à un maximum (valeurs comprises entre 0,65 et 1), puis diminue jusqu'à des fortes humidités relatives. Par conséquent, la carbonatation est maximale pour une humidité relative comprise entre 40 et 80 % (Figure 41). Au laboratoire, cette humidité relative est contrôlée par une imposition de sels tels que du nitrate d'ammonium pour une humidité relative proche de 65 %.

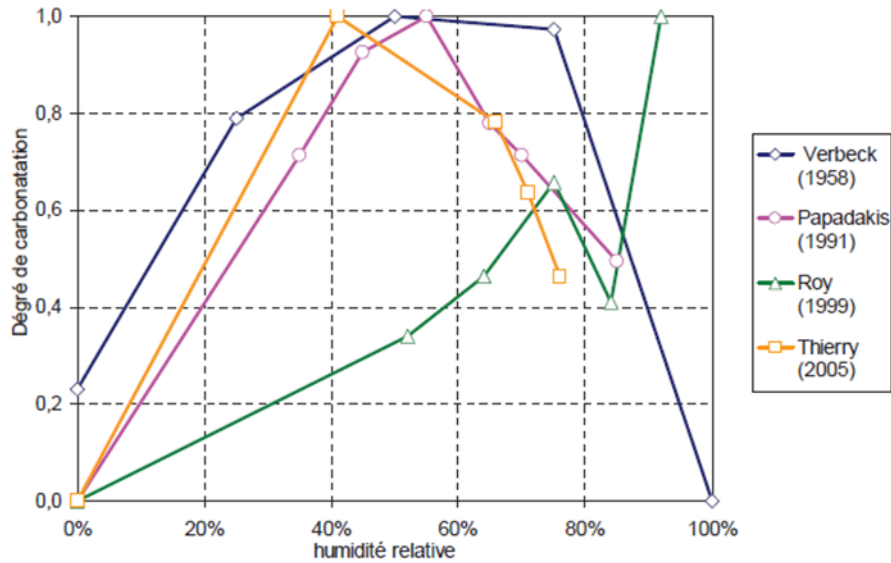


Figure 41 : Effet de l'humidité relative sur le degré de carbonatation [100]

Il est nécessaire de connaître les courbes de sorption-désorption des matériaux à carbonater, pour optimiser l'état hydrique du matériau avant carbonatation. La Figure 42 présente des isothermes d'adsorption de pâtes de ciment CEM I de rapports E/C différents (0,3, 0,4, 0,5 et 0,8) [104]. Le phénomène de carbonatation fait évoluer ces courbes. Pour les pâtes carbonatées, les isothermes d'adsorption montrent que la teneur en eau est moins élevée que pour les pâtes non carbonatées, du fait de la carbonatation qui affecte la microstructure dont la diminution de la porosité. Pour une humidité relative donnée, la carbonatation va donc abaisser la teneur en eau du matériau cimentaire.

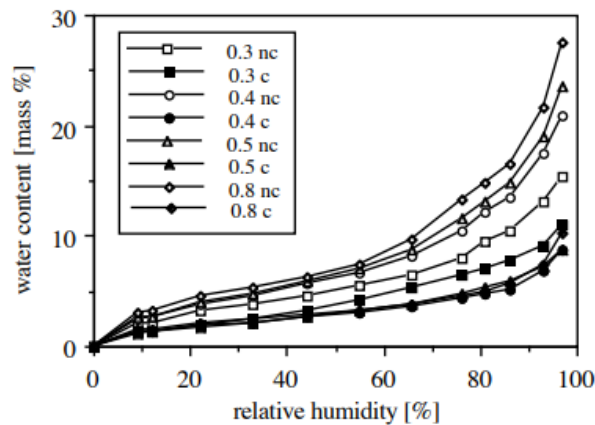


Figure 42 : Isothermes d'adsorption de pâtes de ciment CEM I non carbonatés et carbonatés [104]

I.3.4.3. Concentration de CO₂

L'augmentation de la concentration de CO₂ a été montré comme agissant sur le taux de carbonatation (Figure 43) [6], [18], [77], [99], [100], [102], [103], [105]. En effet, lors de la carbonatation naturelle, le CO₂ atmosphérique a une concentration de 0,04 % en volume. Lors de la carbonatation accélérée, la concentration de CO₂ peut être augmentée de 3 % (selon les recommandations des articles sur la carbonatation accélérée des matériaux cimentaires et selon la norme FD CEN/TR 17310 [106]) jusqu'à 100 %. L'augmentation de la carbonatation

permet de diminuer le temps de la carbonatation naturelle, qui prend normalement plusieurs années. Auroy *et al.* décrivent que l'utilisation de la concentration de CO₂ de 3 % permet d'obtenir un état de carbonatation représentatif de la carbonatation à long terme en conditions naturelles, bien que cette carbonatation accélérée à 3 % de CO₂ tende vers une formation de formes métastables des carbonates de calcium (aragonite et vaterite) comparée à la formation de calcite en conditions naturelles [107].

L'augmentation de la concentration de CO₂ affecte la vitesse de pénétration du gaz. Cependant, il y a des contradictions dans la littérature, sur l'effet de la concentration de CO₂ sur le degré de carbonatation, au niveau des bétons [100]. En effet, lors de la carbonatation à des fortes concentrations de CO₂ (aux alentours de 50 %), Thiery explique une persistance de la portlandite dite résiduelle [74], mais ces résultats ne sont pas représentatifs de la carbonatation naturelle. Cette phase résiduelle est due à la formation de la couche de carbonates de calcium qui réduit la porosité des matériaux cimentaires et donc l'accessibilité aux phases carbonatables telle que la portlandite. Certains auteurs montrent même que la concentration de CO₂ n'aurait aucune influence sur le degré de carbonatation, après des essais ATG, tantôt sur la disparition totale de la portlandite et la formation de la même quantité à différents teneurs en CO₂, ou uniquement sur la disparition totale de la portlandite [100]. L'effet de la concentration de CO₂ sur la carbonatation est donc un point essentiel à confirmer.

La norme FD CEN/TR 17310 limite l'utilisation de la concentration de CO₂ de 3% pour permettre la formation de carbonates de calcium de même nature et texture que lors de la carbonatation naturelle [106]. Cependant, dans le cadre de l'étude expérimentale de cette thèse, cette limite de concentration n'est pas un frein à la carbonatation accélérée et à l'étude du stockage de CO₂.

La Figure 43 présente l'effet de la concentration de CO₂ sur la profondeur de carbonatation sur un béton de rapport E/C = 0,55 [105]. La profondeur de carbonatation augmente avec l'augmentation de la concentration de CO₂ jusqu'à 20 %. A partir de cette concentration, l'augmentation de la concentration de CO₂ influe peu sur l'augmentation de profondeur de carbonatation qui ralentit. A partir de 50 %, la quatrième phase décrit un palier de profondeur de carbonatation de 30 mm. Il est possible de conclure qu'à partir de 50 % de CO₂, l'augmentation de la concentration de CO₂ n'influe plus sur la profondeur de carbonatation. De plus, l'âge du béton influe sur l'effet de la concentration de CO₂ sur la pénétration du gaz. En effet, l'état d'hydratation du matériau évolue avec le temps, ce qui influe sur la microstructure du matériau, mais également sur la quantité de phases carbonatables présentes.

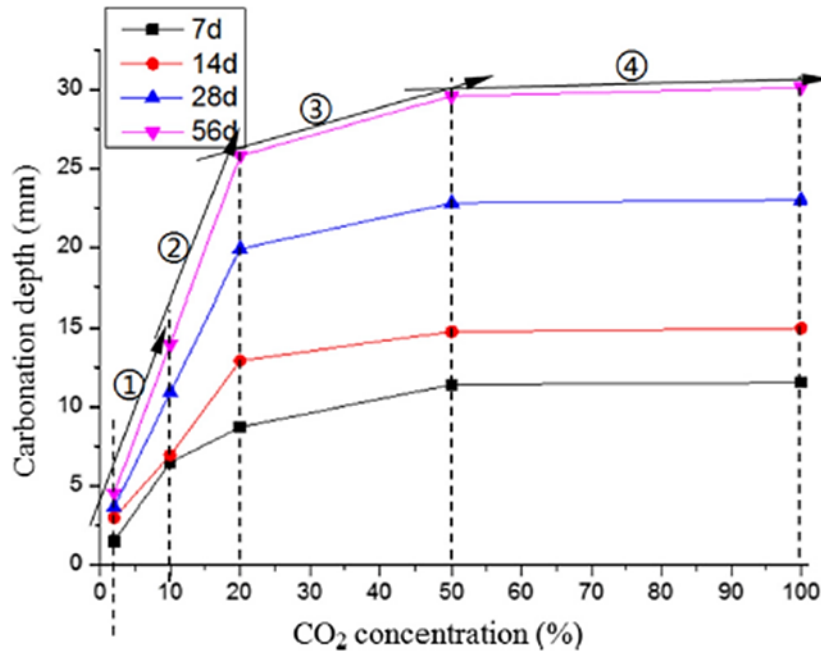


Figure 43 : Effet de la concentration de CO₂ sur la pénétration du CO₂ sur un béton de rapport E/C = 0,55 [105]

Enfin, Fernandez-Bertos *et al.* affirme que l'augmentation de la concentration en CO₂ augmente la résistance mécanique du matériau, mais pas proportionnellement [99].

1.3.4.4. Température

La température joue un rôle non négligeable sur la carbonatation. En effet, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la carbonatation, due à un effet de thermo-activation des réactions chimiques [6], [97], [99]–[103].

Cependant, la température a un effet négatif sur la teneur en eau des matériaux ou sur l'humidité relative de l'ambiance, en réduisant la solubilité des espèces et du CO₂ [99]. Il est donc nécessaire de combiner l'effet de l'humidité relative et de la température pour permettre d'obtenir une carbonatation optimale. Drouet constate dans ses travaux de thèse, que la température et l'humidité relative, par leur effet, sont deux paramètres antagonistes, car la température modifie les isothermes de sorption-désorption, et déplace alors l'optimum de l'humidité relative pour la carbonatation. Il est donc nécessaire de déterminer le couplage idéal pour augmenter le phénomène de carbonatation (Figure 44) [100].

De plus, la carbonatation est liée au séchage, ainsi la température peut avoir un effet positif sur la diffusion du CO₂. Par le séchage lié à la température, l'humidité relative trop importante (ou la teneur en eau saturante) peut être réduite et donc faciliter la pénétration du gaz.

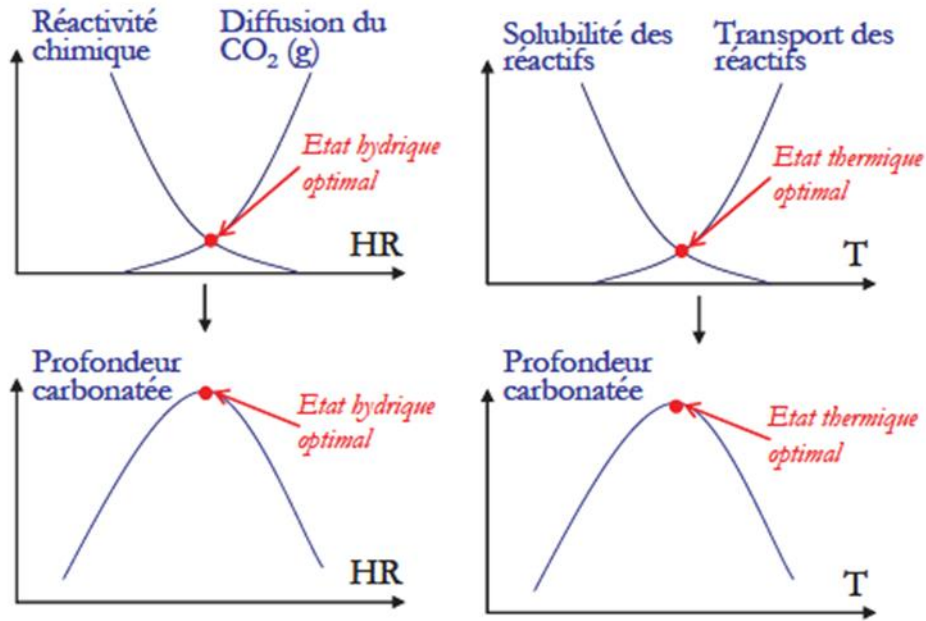


Figure 44 : Effet de l'humidité relative et de la température sur le phénomène de carbonatation [100]

Drouet *et al.* proposent également une comparaison sur pâte de l'effet de l'humidité relative combinée à la température. Ce paramètre semble avoir un impact significatif sur la profondeur de carbonatation à 80°C pour une humidité relative moyenne de 50 % (Figure 45) [108]. Mais selon la composition minéralogique des pâtes, l'évolution de l'effet de la température sur la profondeur de carbonatation diffère, en raison du taux de portlandite et du rapport C/S.

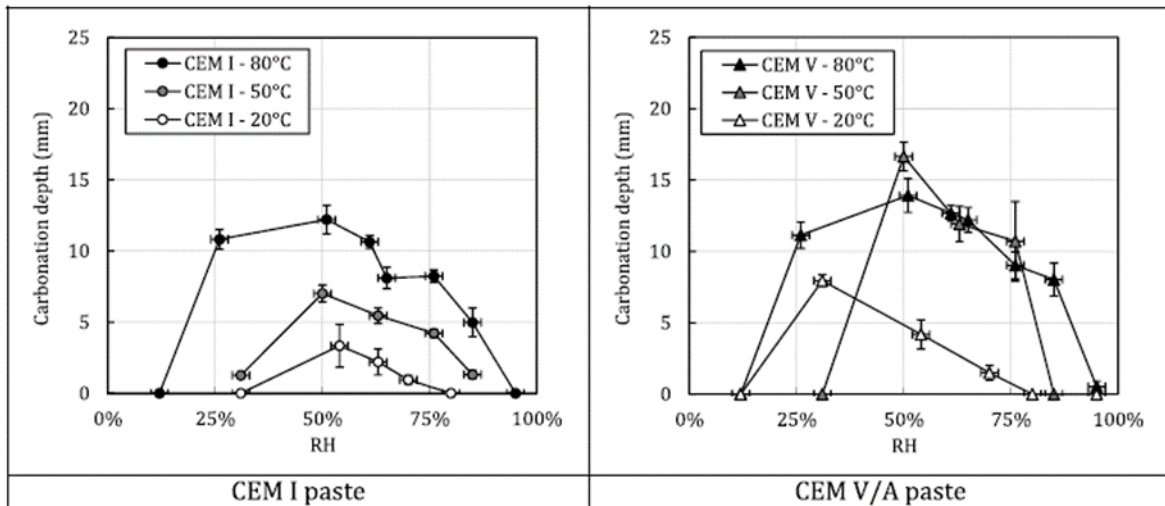


Figure 45 : Effet de l'humidité relative et de la température sur la profondeur de carbonatation de deux pâtes de ciment CEM I et CEM V/A [108]

Wang *et al.* montrent également que pour des pâtes de ciment de rapport E/C = 0,7, le maximum de CO₂ stocké de 16,4 % est obtenu pour une température de 100°C pour des blocs de pâtes à l'état saturé-surface sèche (Figure 46) [109]. Cette température est donc considérée comme optimale à cet état de saturation des matériaux. Le paramètre est interdépendant de l'état de saturation des pâtes. En effet, pour les pâtes totalement sèches, la température a peu d'effet sur la carbonatation.

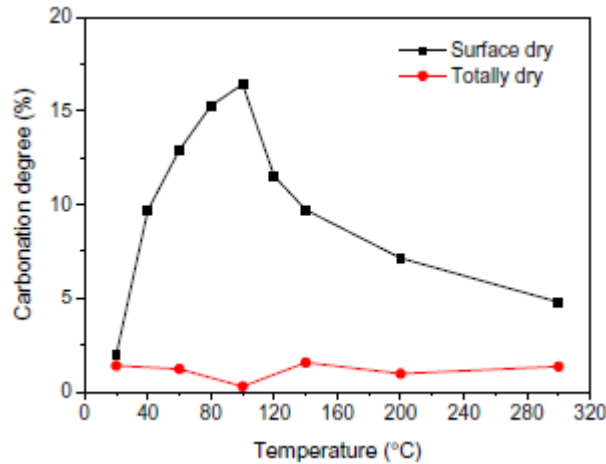


Figure 46 : Effet de la température sur le degré de carbonatation [109]

I.4. Traitement par carbonatation accélérée des granulats recyclés

Les bétons durant la vie de l'ouvrage subissent de la carbonatation naturelle. Après déconstruction, les bétons sont concassés en GR. Le traitement par carbonatation accélérée des GR s'opère par une étude approfondie des paramètres qui régissent ce phénomène. Ce processus permet de déterminer et d'estimer le taux de CO₂ stocké par ce type de granulats. Ce traitement agit également par le comblement de la porosité. En effet, lors de la réaction de carbonatation, la formation des carbonates de calcium CaCO₃ entraîne un comblement des pores des GR et donc améliore leurs propriétés en vue de leur réutilisation.

I.4.1. Présentation du traitement

Le traitement par carbonatation accélérée des GR consiste à les disposer dans un milieu fermé et hermétique (type enceinte de carbonatation) pour permettre une diffusion homogène dans le milieu, du CO₂ lors de la carbonatation. Le traitement par carbonatation accélérée des GR a été montré efficace dans la littérature [9], [62], [110]–[120]. Des GR sont soumis à une carbonatation accélérée avec un transfert de CO₂ par un échange à travers la surface des granulats (Figure 47). Les essais durent entre 1h à 7 jours pour une exposition à 100 % de CO₂, pour obtenir une carbonatation dite totale. Majoritairement, les essais sont réalisés sur des GR fabriqués en laboratoire.

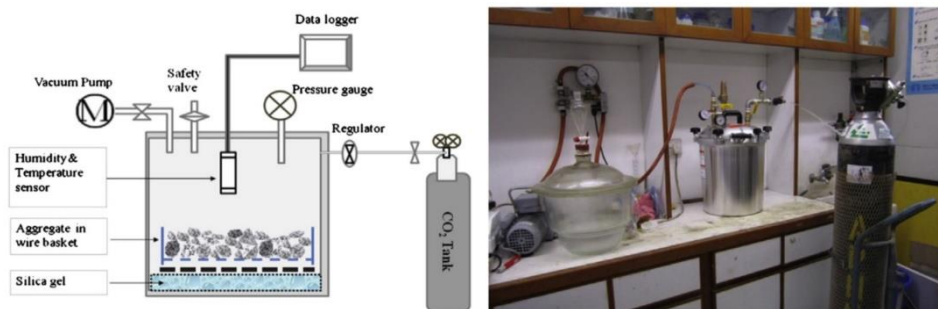


Figure 47 : Dispositif de carbonatation accélérée en laboratoire – Traitement des granulats recyclés par carbonatation accélérée [110]

I.4.2. Etude paramétrique du traitement

Le traitement par carbonatation accélérée des GR dépend des différents paramètres en lien avec les GR, comme la nature, la fraction granulaire ou la teneur en eau et également des conditions d'exposition, telles que l'humidité relative, la température, la concentration en CO₂ et le temps.

I.4.2.1. Effet de la nature et de la fraction granulaire sur le stockage du CO₂

La nature des GR influe sur la réaction de carbonatation par la teneur en ciment disponible pour permettre la carbonatation. En effet, la teneur et le type de ciment définit la quantité de phases carbonatables (phases capables de se carbonater, telles que la portlandite Ca(OH)₂ ou les silicates de calcium hydraté C-S-H) [18], [62].

La fraction granulaire est décrite comme un facteur important de la diffusion du CO₂. En effet, la fraction influe sur l'effet de taille vis-à-vis de la carbonatation accélérée. Sur la fraction sable (inférieure à 4 mm), la surface spécifique est plus grande [62], [110], [112], [117]. Ainsi la surface de contact avec le gaz est plus importante et la diffusion du CO₂ est plus rapide sur la fraction sable que sur des fractions grossières (supérieures à 4 mm). Zhan *et al.* montrent à travers leurs résultats que pour la fraction grossière, la capacité de stockage de CO₂ diminue en augmentant la taille des GR, car la fraction fine possède un pourcentage plus élevé de pâte attachée. En effet, pour des GR de fraction 5-10 mm fabriqués en laboratoire, le taux de stockage de CO₂ est de 56 % environ, soit 12 % de plus que pour des GR de fraction 10-14 mm ou 20 % de plus pour des GR de fraction 14-20 mm (Figure 48) [110].

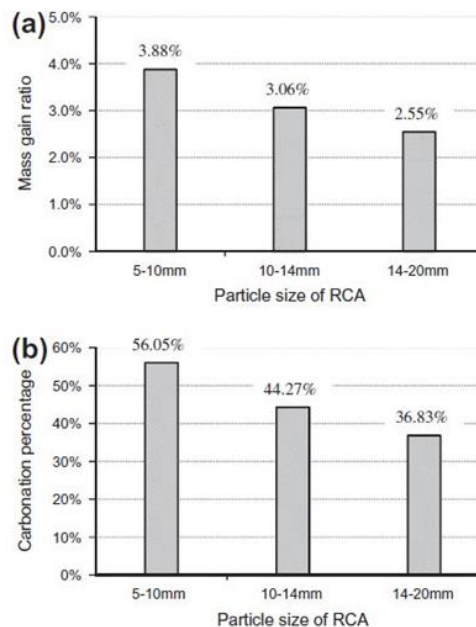


Figure 48 : Effet de la taille des particules sur le stockage du CO₂ [110]

Ces différences peuvent être également multipliées par deux, pour des GR de fraction 1,18 mm, leur capacité maximale de stockage est de 54 g/kg contre 27 g/kg pour des GR de 15 mm (Figure 49) [62], [119]. Ce constat est valable également pour des GR issus de bétons de

démolition. En effet, les GR de fraction inférieure à 5 mm stockent 2,15 % de CO₂ contre 0,81 % pour les GR de fraction 5-10 mm [62], [113], [117].

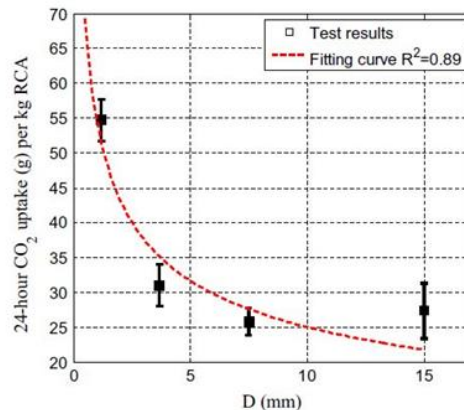


Figure 49 : Effet de la taille des granulats recyclés sur le stockage du CO₂ [119]

Lors de la déconstruction de bâtiments, il est montré que les GR concassés peuvent avoir subi de la carbonatation naturelle lors de la vie des bâtiments. Cette carbonatation naturelle et le stockage de CO₂ est également influencé par l'effet de fraction granulaire. Les fractions fine et sable subissent plus facilement la carbonatation naturelle, qui va consommer les phases carbonatables (portlandite ou C-S-H), en formant des carbonates de calcium à la surface des GR, entraînant par la suite un ralentissement de la diffusion du CO₂. Ainsi si les GR étudiés pendant la carbonatation accélérée, ont subi une carbonatation naturelle, l'effet de la fraction granulaire sur le stockage de CO₂ pourrait être différent.

I.4.2.2. Effet de la teneur en eau sur le stockage du CO₂

Comme lors de la carbonatation accélérée des bétons, la teneur en eau est un paramètre intrinsèque qui peut influencer sur la capacité de stockage du CO₂ [62], [110], [117]. Ce paramètre joue notamment un rôle important sur la cinétique de carbonatation et agit sur la dissolution puis la diffusion du CO₂ au sein de la solution interstitielle des pores des GR. Dans la bibliographie, les études montrent pour des GR de fraction 10-14 mm, fabriqués en laboratoire, il existe une teneur en eau optimale, imposée par un processus d'immersion. Cette teneur en eau est égale à 3,4 % pour Zhan *et al.* (Figure 50) [110].

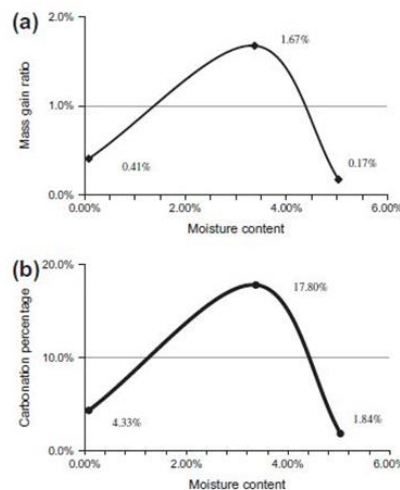


Figure 50 : Effet de la teneur en eau sur le stockage du CO₂ [110]

Ces résultats montrent qu'il existe une teneur en eau optimale pour un optimum de stockage de CO₂ et que l'imposition de la teneur en eau aux GR lors de la carbonatation accélérée est importante. Cette teneur en eau est reliée directement à l'humidité relative qui dépend des caractéristiques des GR et peut être déterminée par les isothermes de sorption-désorption. L'humidité relative des matériaux cimentaires est montrée dans la littérature comme étant optimale pour la carbonatation accélérée à des valeurs entre 40 et 80 % (Figure 51) [62], [110], [117].

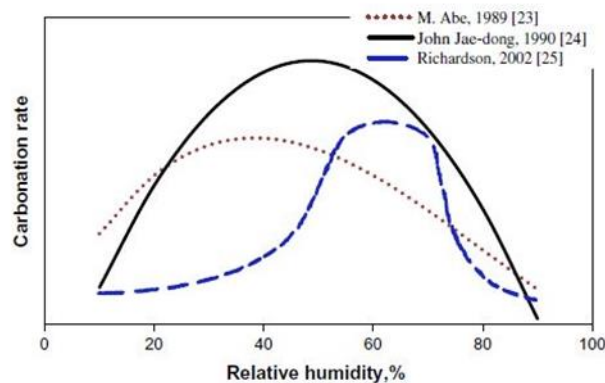


Figure 51 : Effet de l'humidité relative sur le stockage du CO₂ (données bibliographiques) [110]

Par la modélisation, Fang *et al.* montrent le rôle de l'humidité relative dans le stockage du CO₂, malgré une courbe exploitée uniquement par 3 points (Figure 52) [119].

Dans la majorité des études sur la carbonatation accélérée des matériaux cimentaires dont font partis les GR, l'humidité relative est imposée en prétraitement jusqu'à équilibre, puis, par la suite, par l'imposition de sels qui confèrent à l'enceinte de carbonatation l'humidité relative désirée.

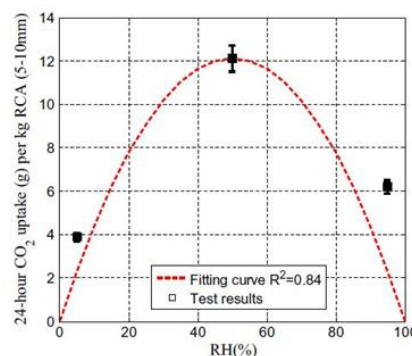


Figure 52 : Effet de l'humidité relative sur le stockage du CO₂ [119]

I.4.2.3. Effet du temps de traitement sur le stockage du CO₂

Afin de permettre une carbonatation complète, il est important de contrôler le temps des essais [62], [109], [110], [117]. Dans les études précédentes, pour les GR 10-14 mm fabriqués en laboratoire, le taux de CO₂ stocké atteint la valeur de 29 % après environ 4h d'essais de carbonatation accélérée (Figure 53) [110]. Entre 1h et 4h de carbonatation, l'augmentation du pourcentage de carbonatation n'est que d'environ 9 % contre 20 % pour la première heure de carbonatation. La courbe du pourcentage de carbonatation en fonction du temps possède à terme un amortissement de la capacité de stockage (Figure 53 et Figure 54).

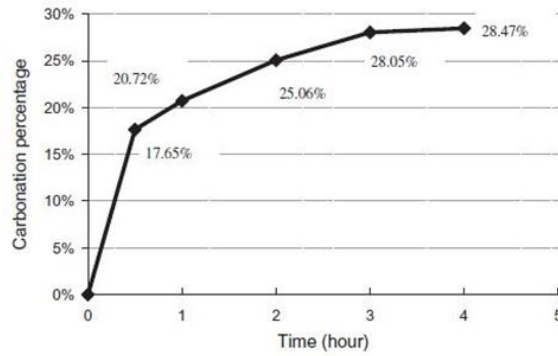


Figure 53 : Effet du temps sur le stockage du CO₂ [110]

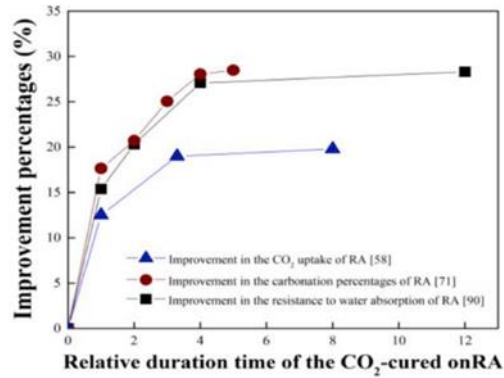


Figure 54 : Effet de la durée sur le stockage du CO₂ [62]

Le modèle développé par Fang *et al.* confirme que cet amortissement de courbe est davantage présent au-delà de 5 h de carbonatation accélérée. Pour ces GR fabriqués en laboratoire de fraction 5-10 mm, le taux de stockage est maximal avec une valeur de 20 g/kg après 5 h d'essai, ce taux évolue peu à 24h (Figure 55) [119].

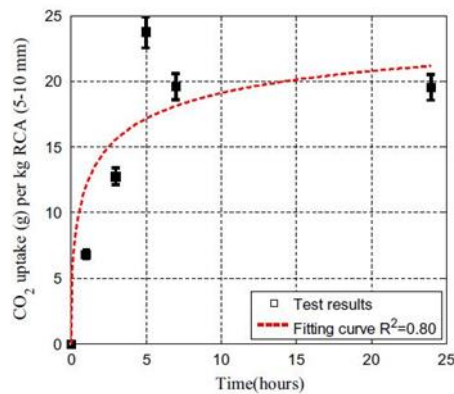


Figure 55 : Effet du temps d'essai sur le stockage du CO₂ [119]

Le temps est décrit comme un paramètre affectant la carbonatation. La Figure 56 montre que la carbonatation accélérée de GR partiellement carbonatés naturellement, permet d'accélérer le phénomène et d'augmenter le taux de carbonatation.

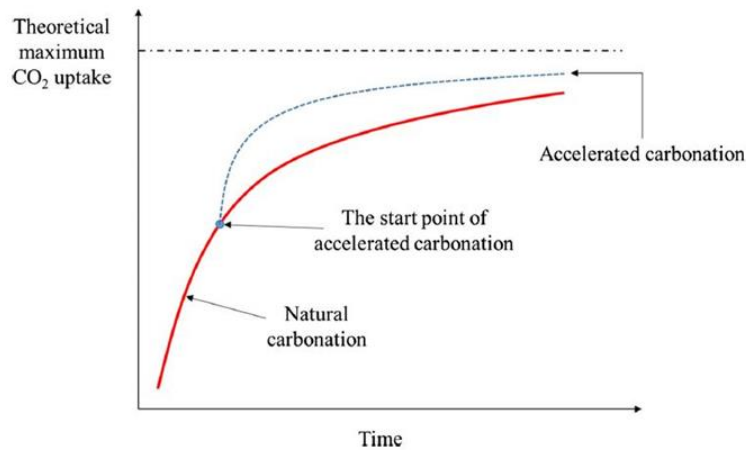


Figure 56 : Effet du temps sur la capacité théorique de stockage du CO₂ [119]

1.4.2.4. Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage du CO₂

La concentration de CO₂ influe également sur la carbonatation accélérée [62], [117], [119], [120]. Concernant des essais sur béton, la concentration de CO₂ recommandée par la norme FD CEN/TR 17310 est de 3 % de CO₂ [106]. Cependant, dans l'étude expérimentale, pour accélérer les essais, des concentrations supérieures à 3 % seront utilisées (15 et 100 % de CO₂). L'imposition d'une grande concentration de CO₂ pendant la carbonatation accélérée des GR permet d'augmenter le stockage de CO₂.

L'effet de la concentration de CO₂ est moins sensible au-delà de 20 % (Figure 57) [119]. Cependant, l'augmentation à des fortes concentrations de CO₂ entraîne une diminution sur le taux de stockage de CO₂ (Figure 58) [62]. Cette diminution est liée principalement à la densification de la microstructure des GR, qui affecte la diffusion du CO₂ et également la disponibilité en phases carbonatables. Pour finir, Liang *et al.* expliquent que le pourcentage de carbonatation est reliée à la vitesse de dissolution des hydrates, et qu'une augmentation de la concentration en CO₂ au-delà de 15 à 20 % n'induit pas une augmentation notable du stockage de CO₂ car la diffusion du gaz est freinée par la formation de carbonates de calcium à la surface des GR qui augmente avec l'accroissement de la concentration [62].

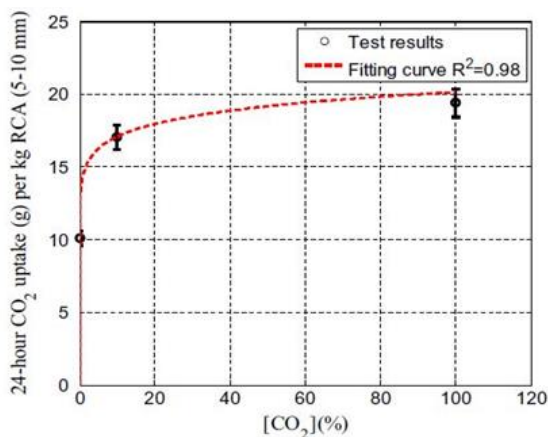


Figure 57 : Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage du CO₂ [119]

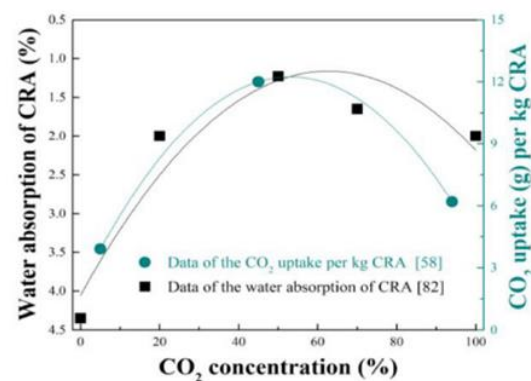


Figure 58 : Evolution du stockage du CO₂ selon la concentration de CO₂ [62]

1.4.2.5. Effet du débit et de la pression sur le stockage du CO₂

Deux autres protocoles de carbonatation accélérée des GR dans la littérature permettent également l'étude de deux nouveaux paramètres : l'effet de la pression (Figure 59) et l'effet du débit (Figure 60) [62], [119]. L'effet de la pression est déterminé par l'imposition d'une surpression au sein de l'enceinte de carbonatation, tandis que le débit est imposé au sein même du protocole (par un mélange de concentration de CO₂ et d'air).

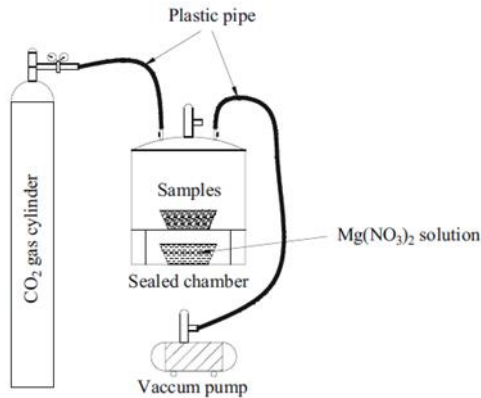


Figure 59 : Carbonatation accélérée par effet de la pression [119]

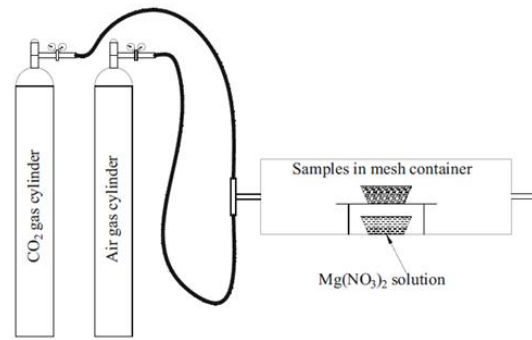


Figure 60 : Carbonatation accélérée par effet du débit [119]

Sur la Figure 61, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation du stockage de CO₂ par l'augmentation de la diffusion du gaz et par advection. Cependant, la différence est peu significative, et comme pour les autres effets, la courbe a un taux qui diminue avec l'augmentation de la pression.

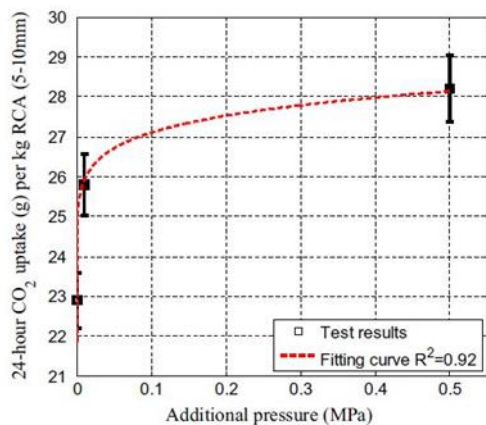


Figure 61 : Effet de la pression sur le stockage du CO₂ [119]

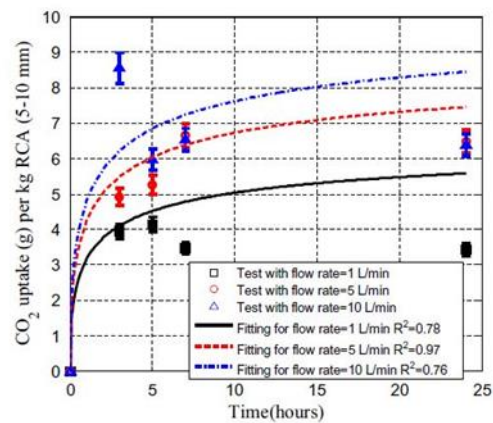


Figure 62 : Effet du débit sur le stockage du CO₂ [119]

Concernant le débit, il a également un effet sur le stockage du CO₂ (Figure 62). L'augmentation du taux de stockage de CO₂ entre le débit de 1 L/min et le débit de 5 L/min est plus important qu'entre le débit de 5 L/min à 10 L/min. Un débit minimum de CO₂ est nécessaire pour que la carbonatation accélérée opère et qu'un flux de gaz traverse la porosité des GR. D'après les résultats, un débit peu élevé peut être suffisant pour obtenir un taux de stockage de CO₂ satisfaisant, il est donc nécessaire d'étudier l'optimum de débit pour permettre d'obtenir un taux de stockage de CO₂ suffisant.

I.4.3. Stockage du CO₂ et détermination du taux de CO₂ stocké

La norme FD CEN/TR 17310 définit plusieurs calculs d'absorption du CO₂ à l'échelle du béton [106]. Ces calculs se définissent en premier lieu par des capacités d'absorption, c'est-à-dire un potentiel de carbonatation, en estimant que tout le CaO pourrait se carbonater (absorption théorique). Dans un second temps, la norme définit l'absorption de CO₂ dans le béton, sur l'échelle de la vie d'une structure : production du béton, utilisation, fin de vie, fin de vie comprenant démolition, concassage et traitement des déchets, mise en décharge ou encore à l'étape « au-delà des frontières du système » [106].

Concernant les GR, le stockage du CO₂ se détermine de plusieurs façons dans la bibliographie. A l'échelle théorique, par la connaissance de la composition des GR, il est possible d'utiliser deux équations théoriques connues, telles que celle de Steinour (équation 10) et celle d'Huntzinger (équation 11). Ce potentiel de carbonatation P_{CO_2} correspond à la capacité maximale de stockage du gaz ($P_{CO_2(S)}$ pour la formule de Steinour et $P_{CO_2(H)}$ pour la formule d'Huntzinger).

$$P_{CO_2(S)}(\%) = 0,785 (CaO - 0,7 SO_3) + 1,09 Na_2O + 0,93 K_2O \quad (10)$$

$$P_{CO_2(H)}(\%) = 0,785 (CaO - 0,56 Ca(CO_3) - 0,7 SO_3) + 1,091 MgO + 0,71 Na_2O + 0,468 K_2O \quad (11)$$

Ces équations tiennent compte de la quantité d'oxydes présents dans la matrice cimentaire (exprimés en %). Par ces deux formules qui estime le potentiel maximal de carbonatation des GR, il est supposé que tous les oxydes du ciment CaO, MgO, Na₂O et K₂O ont réagi avec le CO₂ lors de la carbonatation pour former des carbonates de calcium [6]. La difficulté de l'utilisation de ces équations à l'échelle expérimentale est l'absence de connaissance de la composition du béton parent et, par conséquent, des GR issus de bétons de plateformes de recyclage.

Sur le plan expérimental, la méthode de détermination du CO₂ stocké passe majoritairement par la détermination du gain de masse, dû au stockage du CO₂ et notamment à la formation des CaCO₃ lors de la carbonatation. Cependant, certains auteurs considèrent les teneurs en CaO comme étant tout le calcium disponible afin de permettre la réaction avec le CO₂. D'autres font appel à l'analyse thermogravimétrique et notamment la décomposition des carbonates de calcium pour estimer le CO₂ stocké.

Le Tableau 10 et le Tableau 11 reprennent les différentes équations de détermination du CO₂ stocké, d'une part par potentiel de carbonatation (Tableau 10) et d'autre part par estimation du CO₂ stocké (Tableau 11).

Tableau 10 : Equations de détermination du CO₂ stocké par potentiel de carbonatation dans la littérature

Equations	Sources
$a_{CO_2}(t) = \alpha_h(t) \times M_{ct}(t) \times M_{CO_2}$ <p>$a_{CO_2}(t)$ est le taux de CO₂ absorbable en g/cm³, $\alpha_h(t)$ est le degré d'hydratation de la pâte de ciment à l'instant t, $M_{ct}(t)$ sont les concentrations molaires des constituants carbonatés par unité de béton à un temps t (en mol/cm³) et M_{CO_2} est la masse molaire du CO₂</p>	Yang [121]
$CO_{2\text{ stocké}} = 0,75 \times C \times CaO \times \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}}$ <p>$CO_{2\text{ stocké}}$ en kg de CO₂/m³ de béton, C correspond à la masse de ciment par m³ de béton, CaO est la fraction molaire de CaO dans le clinker (environ 65 %) et M_{CO_2} et M_{CaO} sont les masses molaires du CO₂ et du CaO en kg/m³</p>	Pade [122], Ashraf [123]

Tableau 11 : Equations de détermination du CO₂ stocké par estimation dans la littérature

Equations	Sources
$\% W_{CO_2(\text{échantillon})} = \frac{\Delta M_{CO_2}}{M_{105^\circ C}} \times 100 \%$ <p>$\% W_{CO_2(\text{échantillon})}$ est le pourcentage de CO₂ en %, ΔM_{CO_2} correspond à la perte de masse de l'échantillon entre 550°C et 850°C (en g), $M_{105^\circ C}$ correspond à la masse sèche à 105°C (en g)</p>	Xuan [124], Moon [125]
$CO_2 \text{ stocké} = \frac{m_2 + m_{\text{eau}} - m_1}{m_{\text{ciment}}}$ <p>$CO_2 \text{ stocké}$ en %, m_2 correspond à la masse après carbonatation (en g), m_{eau} correspond à la masse d'eau perdue et récupérée par papier absorbant (en g), m_1 est la masse avant carbonatation (en g) et m_{ciment} correspond à la masse sèche du ciment (en g)</p>	Zhang [126], Monkman [127]

En dehors du calcul du stockage de CO₂, le CO₂ stocké peut être déterminé par la décomposition des carbonates ou bien par la déshydroxylation de la portlandite via l'analyse thermogravimétrique (ATG), comme l'interprètent Xuan *et al.* (Tableau 11 : Equations de détermination du CO₂ stocké par estimation dans la littérature) ou encore Zhan *et al.* dans leur article (équations 12 et 13) [118] où CH correspond à la portlandite, CC aux carbonates de calcium et les différentes masses (M_{450} , M_{550} et M_{900}) aux masses des échantillons aux températures de 450°C, 550°C et 900°C lors des essais ATG (en g). Les calculs doivent être effectués par différence avant et après traitement.

$$CH = \left(\frac{74}{18}\right) \times \frac{M_{450} - M_{550}}{M_{900}} \quad (12)$$

$$CC = \left(\frac{100}{44}\right) \times \frac{M_{550} - M_{900}}{M_{900}} \quad (13)$$

Dans le cas où les GR sont composés de granulats naturels calcaires, il est impossible de découpler lors de l'estimation du CO₂ stocké, la part de formation de carbonates de calcium et les carbonates de calcium déjà présents par la composition des GR. De plus, les GR peuvent subir une carbonatation naturelle influençant au départ la teneur en carbonates de calcium.

I.4.4. Amélioration des propriétés des granulats recyclés par le traitement par carbonatation accélérée

Le deuxième objectif du traitement par carbonatation accélérée est l'apport du comblement des pores dû à la formation des carbonates de calcium CaCO₃, qui permet ainsi la densification du réseau poreux des GR et l'amélioration de leurs propriétés [62]. Le traitement par carbonatation accélérée a été montré comme un traitement efficace pour l'amélioration des propriétés des GR, telles que l'absorption d'eau, la densité apparente et également la valeur d'écrasement et les propriétés de l'ancienne ITZ [62]. En effet, par le comblement des pores lors de la formation des carbonates de calcium CaCO₃, la porosité diminue (Tableau 15). Zhan *et al.* montrent une diminution entre 19 et 21 % de la porosité selon les classes de résistances des bétons parents [110].

Le Tableau 12, le Tableau 13, le Tableau 14 et le Tableau 15 montrent l'effet de la carbonatation sur les propriétés des GR, telles que le coefficient d'absorption d'eau, la densité mais aussi la résistance au concassage [110], [114], [128], [129]. Selon le type de GR utilisé et selon leur fraction, la carbonatation affecte ces propriétés de manière variable. Les quatre tableaux permettent d'observer que la carbonatation accélérée a diminué le coefficient d'absorption d'eau et que cette diminution est comprise entre 16 et 30 % selon le type et la nature des GR et également le protocole de carbonatation accélérée pour des GR issus de bétons fabriqués en laboratoire. Pour des GR issus de bétons de plateformes de recyclage, cette diminution est inférieure à 10 % (Tableau 14).

Table 3. Physical Properties of Aggregates

Physical properties	Uncarbonated aggregate			Carbonated aggregate	
	NA	G-RCA	C-RCA	G-Cl	R-Cl
Water absorption (%)	2.35	8.06	8.70	5.78	6.73
Apparent density (kg/m ³)	2.70	2.53	2.49	2.65	2.63
Crushing value (%)	Not measured	18.6	17.1	16.9	15.8

Tableau 12 : Propriétés des granulats recyclés (fabriqués en laboratoire) après carbonatation [129]

Items	Size (mm)	Density (kg/m ³)		Water absorption (%)	Mortar content (%)	10% fine value (kN)	Crushing value (%)
		Apparent	Particle				
Sand	River sand	<5	2676	2597	1.1	—	—
NAs	Granites	5–10	2625	2528	1.5	—	—
		10–20	2630	2574	0.8	—	152.0
NRCAs	Non-carb.	5–10	2624	2205	7.2	15.4	—
		10–20	2605	2249	6.1	10.6	125.88
	Carb. under 0.1 bar	5–10	2633	2255	6.4	—	—
		10–20	2610	2300	5.1	—	129.7
Carb. under 5 bar	5–10	2663	2262	6.0	—	—	
	10–20	2609	2301	5.0	—	130.9	
ORCAs	Non-carb.	5–10	2557	2189	6.4	24.5	—
		10–20	2561	2554	5.5	20.5	117.7
	Carb. under 5 bar	5–10	2585	2249	5.8	—	—
		10–20	2571	2263	5.2	—	120.0

Tableau 14 : Propriétés des granulats recyclés (NRCA : fabriqués en laboratoire, ORCA : bétons de déconstruction) après carbonatation [114]

Physical property	Un-carbonated aggregates			Carbonated aggregates	
	NS	G-RCAs	C-RCAs	G-Cl	C-Cl
Water absorption (%)	2.35	8.06	8.70	5.78	6.73
Apparent density (kg/m ³)	2.70	2.53	2.49	2.65	2.63
Crushing value (%)	—	18.6	17.1	16.9	15.8

Note. NS = natural sand; G-RCA = recycled gravel aggregate; C-RCA = recycled crushed stone aggregate; G-Cl = carbonated recycled gravel aggregate; C-Cl = carbonated recycled crushed stone aggregate.

Tableau 13 : Propriétés des granulats recyclés (fabriqués en laboratoire) après carbonatation [128]

Physical properties of RCA before CO₂ curing.

	Apparent density, kg/m ³		Water absorption, %		Porosity, %	
	Mean	Std Dev	Mean	Std Dev	Mean	Std Dev
RCA30	2639	3.7	6.58	0.6	15.66	1.3
RCA45	2623	7.1	5.98	0.2	14.30	0.5
RCA60	2620	4.8	5.95	0.2	14.23	0.4
RCA80	2602	13.7	5.81	0.3	13.84	0.8

Physical properties of RCA after CO₂ curing.

	Apparent density, kg/m ³		Water absorption		Porosity, %	
	Mean	Std Dev	Mean, %	Std Dev	Mean	Std Dev
RCA30	2619	3.45	5.25	0.42	12.68	0.9
RCA45	2606	7.71	4.71	0.19	11.65	0.7
RCA60	2670	3.77	4.61	0.33	11.18	0.4
RCA80	2661	5.66	4.41	0.11	10.94	0.3

Tableau 15 : Propriétés des granulats recyclés après carbonatation (fabriqués en laboratoire) [110]

Concernant la densité apparente, les augmentations sont peu significatives au vu des résultats, inférieures à 5 %. Les valeurs de concassage des granulats désignent la capacité de résistance à l'usure des GR. Ces valeurs après carbonatation diminuent jusqu'à environ 20 % et sont de bons indices pour l'utilisation des GR après carbonatation pour les routes et chaussées qui doivent supporter de lourdes charges.

L'amélioration des propriétés des GR est corrélée dans le Tableau 16 et le Tableau 17 au stockage du CO₂ et la faisabilité de la carbonatation accélérée pour améliorer les propriétés des GR. Les taux de stockage de CO₂ varient entre 0,49 et 2,15 % selon le type et la nature des GR. De plus, ce type de granulats fabriqués en laboratoire ont une capacité de stockage plus importante que ceux issus de bétons de déconstruction (valeurs comprises entre 0,65 et 2,15 % pour les GR issus de bétons fabriqués en laboratoire et valeurs comprises entre 0,49 et 0,54 % pour ceux issus de bétons de déconstruction, qui peuvent être déjà en partie carbonatés naturellement). Comme montré précédemment, les taux de stockage de CO₂ sont supérieurs pour les GR de fraction sable (2,15 % pour la fraction inférieure à 5 mm, contre 0,81 % pour la fraction 5 – 10 mm) (Tableau 16).

Items	Size (mm)	Density (kg/m ³)		Water absorption (%)	Mortar content (%)	10% fine value (kN)	Crushing value (%)	CO ₂ uptake (%)
		Apparent	Particle					
Sand	River sand	<5	2676	2597	1.1	–	–	–
NAs	Granites	5–10	2625	2528	1.5	–	–	–
		10–20	2630	2574	0.8	–	152.0	18.0
NRCAs	Non-carb.	5–10	2624	2205	7.2	15.4	–	–
		10–20	2605	2249	6.1	10.6	125.88	27.8
	Carb. under 0.1 bar	5–10	2633	2255	6.4	–	–	0.74
		10–20	2610	2300	5.1	–	129.7	21.9
	Carb. under 5 bar	5–10	2663	2262	6.0	–	–	0.81
		10–20	2609	2301	5.0	–	130.9	20.6
ORCAs	Non-carb.	5–10	2557	2189	6.4	24.5	–	0.66
		10–20	2561	2554	5.5	20.5	117.7	26.6
	Carb. under 5 bar	5–10	2585	2249	5.8	–	–	0.54
		10–20	2571	2263	5.2	–	120.0	24.5

Tableau 16 : Taux de stockage de CO₂ dans des granulats recyclés [114]

Properties		Coarse (5–10 mm)		Fine (<5 mm)	
		Granite	CRCA	Sand	FRCA
		Non-carbonated	Water absorption (%)	1.5	7.2
	Density (kg/m ³) - Apparent	2625	2624	2676	2658
	- Particle	2528	2205	2597	2044
Carbonated	Water absorption (%)	–	6.1	–	9.0
	Density (kg/m ³) - Apparent	–	2660	–	2685
	- Particle	–	2251	–	2098
	CO ₂ uptake (%)	–	0.81	–	2.15

Tableau 17 : Taux de stockage de CO₂ dans des granulats recyclés (fabriqués en laboratoire) [113]

I.5. Conclusions

Les bétons subissent une carbonatation naturelle lors de la vie d'un ouvrage. Ce phénomène a un effet négatif sur le béton armé, par la corrosion des aciers d'armature. La carbonatation accélérée permet de simuler en laboratoire le phénomène de carbonatation naturelle, en accélérant le temps de processus.

La carbonatation accélérée des matériaux cimentaires est régie par de nombreux paramètres liés directement à la nature du matériau, mais également aux paramètres d'exposition de la carbonatation, tels que l'humidité relative, la température, la concentration de CO₂ et le temps.

Dans la littérature, le traitement par carbonatation accélérée a été transposé à l'échelle des GR et apparaît comme un traitement efficace des GR pour le stockage du CO₂. Les études de la carbonatation du béton ont permis de servir de base de données pour optimiser le stockage de CO₂ par les GR. Les propriétés des GR, telles que la porosité ou le coefficient d'absorption d'eau, sont largement inférieures à celles des granulats naturels, du fait de la nature et la teneur en mortier attaché qui affecte ces mêmes propriétés. Pour cela, le traitement par carbonatation accélérée permet de stocker le CO₂ mais également de colmater la porosité des GR et donc d'améliorer leurs propriétés. La carbonatation accélérée a donc un effet bénéfique sur les GR. Cependant, l'évaluation de la carbonatation naturelle initiale des GR est nécessaire. En effet, lors du stockage des GR avant carbonatation accélérée, la carbonatation naturelle subie d'une part par le béton concassé, puis par les GR eux-mêmes entraîne un premier comblement des pores, qui peut limiter la diffusion du CO₂.

Après cette étude bibliographique, de nombreux paramètres sont nécessaires pour optimiser l'efficacité du traitement et également pour augmenter le taux de stockage de CO₂. Les différents paramètres peuvent être maîtrisés par une étude en laboratoire. Cependant, la plupart des études ont été réalisées sur des GR fabriqués en laboratoire. L'avantage de l'utilisation de GR issus de bétons de déconstruction permet non seulement d'agir directement au cœur du problème de l'économie circulaire, mais également permet de compléter une base de données trop pauvre dans la littérature. De plus, dans la littérature, peu de paramètres de la carbonatation accélérée sont couplés et étudiés. La mise en place au laboratoire de nouveaux procédés de carbonatation accélérée des GR va permettre d'implémenter la base bibliographique et d'engager la carbonatation accélérée à l'échelle industrielle. Le groupe de travail GT2.3 va quant à lui travailler au sein du Projet FastCarb sur l'aspect environnemental et économique du procédé.

L'amélioration des propriétés des GR est également peu développée dans la littérature, notamment sur les propriétés des GR issus de bétons de déconstruction dont la composition est variable due au béton parent. L'étude de l'influence de la carbonatation accélérée des GR sur la microstructure pourrait être une des données supplémentaires sur les propriétés physico-chimiques des GR traités.

Les protocoles et méthodes expérimentales du chapitre II présenteront la mise en place des protocoles de carbonatation accélérée au sein du laboratoire et également l'étude

paramétrique de la carbonatation accélérée dans le cadre de la détermination du stockage du CO₂. L'étude du mécanisme de carbonatation accélérée va être exposée, notamment pour comprendre le couplage des deux phénomènes lors de la carbonatation : la prise de masse et le séchage. Le chapitre II détaillera les différentes méthodes expérimentales pour l'étude des propriétés des GR.

I.6. Démarches adoptées

D'après cette étude bibliographique, il a été décidé d'étudier le traitement par carbonatation accélérée des GR dans le but de stocker le CO₂ selon deux protocoles distincts :

- Un protocole statique, qui reprend la majorité des paramètres favorisant la carbonatation accélérée : teneur en eau, état de carbonatation naturelle initiale, type de GR, fraction granulaire, concentration de CO₂, température
- Un protocole dynamique, qui complète cette étude avec trois nouveaux paramètres : le débit de gaz régulé, la durée du traitement, la pression moyenne

Dans le protocole statique, deux concentrations seront étudiées : 100 % de CO₂ pour obtenir le potentiel de carbonatation maximal des GR et 15 % de CO₂, afin de modéliser la concentration de gaz récupéré en sortie de four de cimenterie. Les deux protocoles seront testés sur trois types de GR différents, faisant ainsi varier leurs origines qui affectent leurs propriétés physico-chimiques, ce qui est peu montré dans la littérature. Les GR sont issus de bétons de démolition, mais également issus de bétons fabriqués en laboratoire ou de retours de béton.

Le protocole statique permet d'identifier la teneur en eau optimale des GR pour un stockage maximal. Ce paramètre sera utilisé par la suite comme paramètre d'entrée dans le protocole dynamique. L'ensemble des paramètres optimisés dans le cas du traitement par carbonatation accélérée des GR et du stockage de CO₂ vont également permettre d'évaluer l'amélioration des propriétés des GR dans un second temps.

L'organigramme du Tableau 18 interprète les lignes directrices de ce travail de thèse.

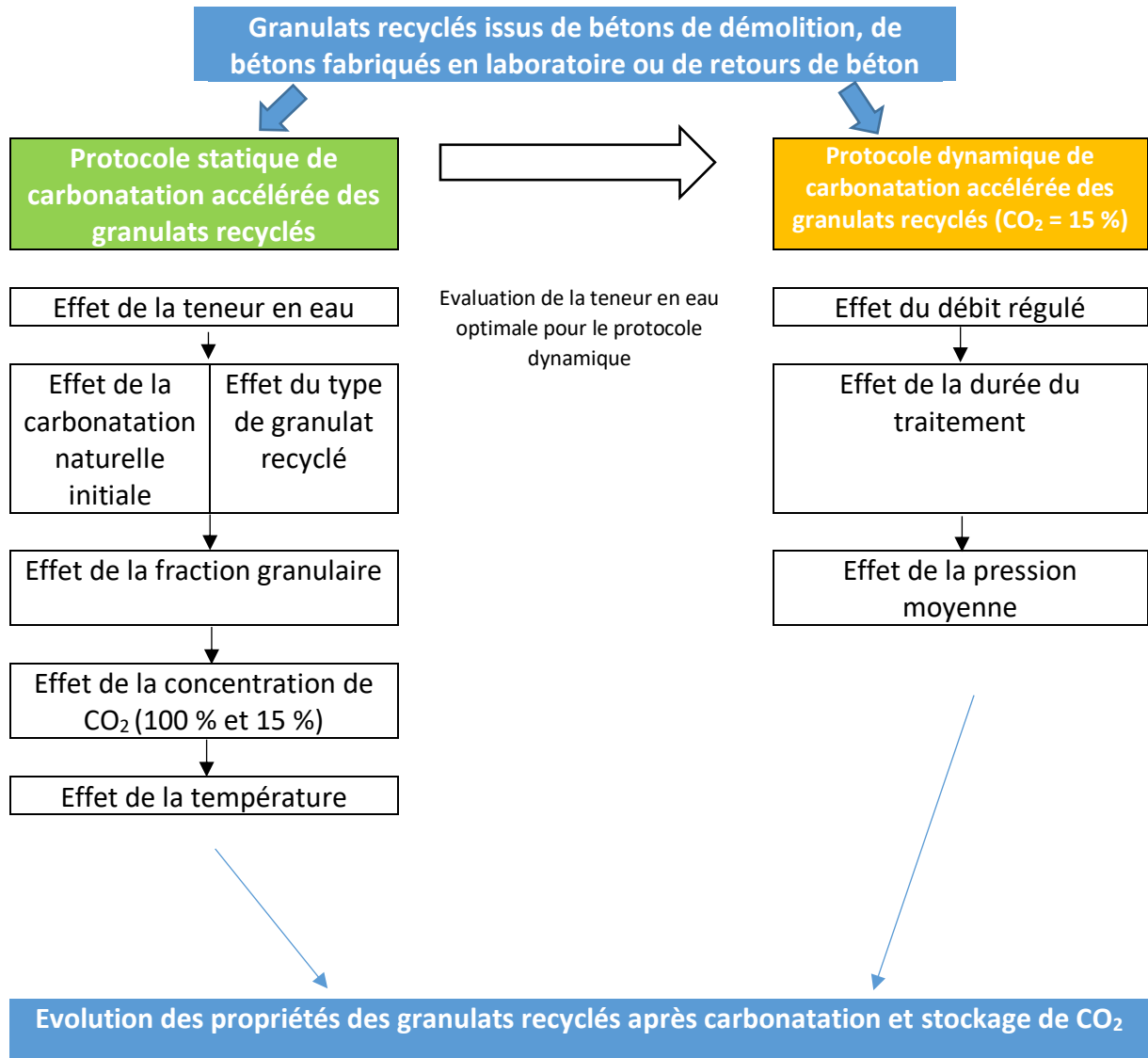


Tableau 18 : Organigramme des objectifs à étudier

Chapitre II : Matériaux et programme expérimental

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, sont présentés les matériaux utilisés lors de cette thèse et sont détaillés les différents programmes expérimentaux dans le but d'évaluer la capacité maximale de stockage du CO₂ des GR et de mettre en exergue l'amélioration des propriétés des GR après carbonatation accélérée.

Il comporte six grandes sections. La première section présente les matériaux utilisés dans cette étude expérimentale, ainsi que leur caractérisation initiale, pour permettre l'étude de l'effet de la carbonatation accélérée sur leurs propriétés après carbonatation.

La deuxième section présente l'organigramme du programme de recherche.

Dans la troisième et dans la quatrième section, sont décrits les trois protocoles expérimentaux de carbonatation accélérée des GR. Le protocole statique permet une étude approfondie des paramètres initiaux de la carbonatation, tels que la nature et le type des GR, leur fraction granulaire, la teneur en eau ou la concentration de CO₂, pour obtenir un premier aperçu du stockage de CO₂. Le protocole statique et les paramètres étudiés sont utilisés pour compléter par l'effet de la température dans un incubateur, dans le but d'augmenter le taux de fixation du CO₂. Tous les paramètres de sortie sont les paramètres d'entrée du protocole dynamique, auxquels l'étude des paramètres du débit, de la pression moyenne et du temps s'ajoutent. Le protocole dynamique est le procédé qui permet d'obtenir le maximum de stockage de CO₂ par l'optimisation des divers paramètres, mais aussi par la disposition des GR qui sera semblable lors d'une application semi-industrielle. L'évaluation du stockage de CO₂ par le suivi de la carbonatation accélérée est décrite dans ces sections par des méthodes de pulvérisation à la phénolphtaléine, de suivi massique et d'analyse thermogravimétrique (ATG).

L'amélioration des propriétés, telles que l'absorption d'eau, la porosité ou la fraction de pâte des GR, par carbonatation accélérée est détaillée dans la cinquième section. L'évolution de la microstructure des GR ainsi que la distribution de la famille des pores sont également décrites dans cette section.

Enfin, dans la sixième et dernière section, on développe l'effet de la carbonatation accélérée des GR sur leur durabilité vis-à-vis des chlorures, dans le but de prédire le comportement des bétons de GR carbonatés.

II.2. Matériaux utilisés

On distingue parmi les types de GR utilisés :

- Ceux issus de bétons de démolition, provenant de plateformes de recyclage,
- Ceux issus de bétons fabriqués en laboratoire,
- Ceux issus de retours de bétons prêt à l'emploi

Chaque type de GR sera détaillé dans les sections II.2.1, II.2.2 et II.2.3, ainsi que les caractéristiques qui y correspondent (en section II.2.4).

II.2.1. Granulats recyclés issus de bétons de déconstruction

II.2.1.1. Granulats recyclés du Projet National RecyBéton

Comme rappelé à la section I.2.3., les GR issus de bétons de déconstruction, par leurs bétons parents, ont des compositions variables et qui sont très souvent inconnues.

Pour les GR issus de bétons de déconstruction, les premiers GR qui ont été utilisés sont des granulats utilisés dans le cadre du Projet National RecyBéton et de l'ANR Ecoreb [24], [50]. L'étude expérimentale a été réalisée avec deux types de fractions : 1-4 mm et 10-20 mm. Le choix de la fraction 1-4 mm se justifie lors du protocole de carbonatation, notamment lors de l'immersion totale pour l'imposition de la teneur en eau. En effet lors de l'immersion totale de la fraction 0-4 mm, il y a possibilité de perte de fines. Les GR seront nommés dans la suite du programme expérimental, ainsi que dans la suite du manuscrit tels que :

- Les GR issus du projet RecyBéton de fraction 1-4 mm : GR RB 1-4
- Les GR issus du projet RecyBéton de fraction 10-20 mm : GR RB 10-20

Il est à signaler qu'aucune composition chimique de ces GR n'est malheureusement disponible, le Projet National RecyBéton s'étant placé dans les conditions réelles où cette information n'est pas disponible.

Les caractéristiques des GR déterminées dans cette thèse telles que l'absorption d'eau, la teneur en portlandite et en CaCO₃, ainsi que la teneur en pâte par acide salicylique, sont décrites dans la section II.2.4.

Avant les essais de carbonatation accélérée, l'état de carbonatation naturelle initiale a été déterminée par pulvérisation à la phénolphtaléine. Pour les GR RB 1-4, après pulvérisation à la phénolphtaléine, ils apparaissent comme étant totalement carbonatés naturellement (Figure 63). En effet, après concassage, ils ont été stockés pendant 6 ans et ils ont subi de la carbonatation naturelle (pas de coloration rose, synonyme de zones non carbonatées).



Figure 63 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés RB 1-4

Pour les GR RB 10-20, d'après la Figure 64, après pulvérisation à la phénolphtaléine, le cœur des GR est rose ce qui indique que la carbonatation naturelle initiale est uniquement à la surface des GR. Comme montré dans la section I.4.2.1., les GR de fraction supérieure à 1 cm ont un taux de carbonatation inférieure comparé aux GR de fraction sable. La carbonatation

naturelle est un phénomène long, qui peut prendre de nombreuses années. Ainsi les GR RB 10-20 ont peu subi de carbonatation naturelle initiale.



Figure 64 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés RB 10-20

Le choix de la fraction 1-4 mm est envisagée dans le but d'améliorer les propriétés de cette fraction après carbonatation, pour permettre une réutilisation plus aisée de la fraction, qui à ce jour n'est pas substituée dans les BGR. La fraction 10-20 mm est utilisée afin d'étudier l'effet de la fraction granulaire sur le stockage du CO₂.

Afin d'étudier l'effet de la carbonatation naturelle initiale sur le stockage du CO₂, la fraction granulaire 10-20 mm a été concassé en 1-4 mm (nommé par la suite GR RB 1-4 C). Après pulvérisation à la phénolphtaléine, les GR RB 1-4 C ont une carbonatation naturelle initiale partielle localisée principalement en surface (Figure 65).



Figure 65 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés RB 1-4 C

II.2.1.2. Granulats recyclés Longrines

Les GR Longrines proviennent d'une plateforme de recyclage de la région parisienne (Clamens – Villeparisis 77) (Figure 66). Le terme « Longrines » désigne des bétons qui servent de « poutres porteuses en béton armé ». Ils sont utilisés dans le cadre d'une « construction sur sol instable » et ils doivent supporter « la charge des murs porteurs » [130].



Figure 66 : Longrines (plateforme de recyclage Clamens – Villeparisis)

Ils ont été concassés sur site et seule la fraction 1-4 mm a été utilisée dans l'étude expérimentale (nommée GR Longrines 1-4 par la suite).

Du point de vue de la carbonatation, ils ont subi peu de carbonatation naturelle, car ils sont âgés seulement de 2 ans. Par la pulvérisation à la phénolphthaléine, la couleur rose indique qu'il n'y a pratiquement pas de carbonatation naturelle initiale (Figure 67).



Figure 67 : Pulvérisation à la phénolphthaléine sur les granulats recyclés Longrines 1-4

II.2.1.3. Granulats recyclés de l'Ecole Centrale de Châtenay-Malabry

D'autres GR issus de la déconstruction de l'Ecole Centrale de Châtenay-Malabry (92) et fournis par Eiffage dans le cadre du projet E3S ont été utilisés dans le programme expérimental. Seule la fraction 1-4 mm a été utilisée et sera nommée GR RCM 1-4.

Les GR RCM sont décrits comme GR à base de ciment de haut-fourneau. Ces ciments contiennent un certain pourcentage de laitier de haut-fourneau, qui est substitué à du clinker. Dans le cas des GR RCM, ils sont désignés comme des granulats recyclés à base de ciment CHF, c'est-à-dire qu'ils contiennent entre 40 et 80% de laitier [131].

L'annexe 1 présente des informations sur les GR RCM, notamment sur leur abrasivité, leur broyabilité, la teneur en alcalins, leur réactivité vis-à-vis de l'alcali-réaction, les teneurs en chlorures, les analyses granulométriques et d'autres caractéristiques et propriétés physico-chimiques disponibles sur ces granulats.

L'état de carbonatation naturelle initiale démontre que les GR RCM sont peu carbonatés naturellement car la pulvérisation à la phénolphthaléine met en valeur une coloration rose synonyme de granulats recyclés non carbonatés (Figure 68).



Figure 68 : Pulvérisation à la phénolphtaléine sur les granulats recyclés RCM 1-4

II.2.2. Granulats recyclés issus de bétons fabriqués en laboratoire

II.2.2.1. Granulats recyclés BO et M75

Pour comparer l'effet du type de GR sur le stockage du CO_2 , différents GR issus de bétons fabriqués en laboratoire sont utilisés. L'utilisation de GR issus de ce type de bétons permet la connaissance de la composition physico-chimique du béton parent, notamment sur la teneur en phases carbonatables, mais permet également de contrôler l'éventuelle carbonatation naturelle initiale après concassage. Lors de la fabrication en laboratoire, après concassage en GR, les conditions de stockage sont améliorées comparés au concassage in-situ en plateformes de recyclage, après concassage ils sont souvent soumis à l'environnement extérieur qui est variable et non maîtrisable (pluies, vents...). La carbonatation naturelle influe donc peu sur ce type de GR.

Deux des GR issus de bétons fabriqués en laboratoire ont déjà été utilisés dans des études et notamment dans le Projet National BHP 2000 [67], [132]–[134]. Ils sont nommés GR BO pour désigner un béton ordinaire de rapport E/C 0,49. L'autre type de GR issu d'un BHP sous la référence M75 de rapport E/C 0,32.

Les bétons fabriqués en laboratoire dont sont issus les GR ont leurs compositions décrites dans le Tableau 19. D'après ce même tableau, ces bétons comprennent des granulats calcaires qui apparaîtront dans le bilan des carbonates.

Tableau 19 : Composition des bétons utilisés pour la fabrication des granulats recyclés BO et GR M75

Constituants (kg/m³)	BO	M75
Graviers calcaires, 12,5 – 20 mm (2,68 g/cm ³)	777	550
Gravillons calcaires, 4 – 12,5 mm (2,68 g/cm ³)	415	475
Sable (Boulonnais), 0 – 5 mm (2,54 g/cm ³)	372	407
Sable de Seine, 0 – 4 mm (2,45 g/cm ³)	372	401
Ciment	353	461
Superplastifiant	-	12,4
Retardateur	-	3,3
Eau d'ajout	172	146
Rapport E/C	0,49	0,32
Résistance à la compression à 28 jours (MPa)	44,5	75
Porosité à l'eau (%)	10,9	8,5
Perméabilité aux gaz (m ²)	2,25.10 ⁻¹⁷	1,04.10 ⁻¹⁷

Pour les deux GR, deux types de ciment ont été utilisés. Dans le cas des GR BO, le ciment utilisé est un ciment CPA-CEM I 52,5 du Teil commercialisé par Lafarge. Pour les GR M75, le ciment CEM I 52,5 PM ES CP2 de l'usine de Saint-Vigor (Lafarge) a été utilisé. Le Tableau 20 reporte la composition de ces mêmes ciments.

Tableau 20 : Composition des ciments utilisés dans la fabrication des bétons

Compositions	GR BO (Ciment CPA-CEM I 52,5 (%))	GR M75 (Ciment CEM I 52,5 PM ES C P2 (%))
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	0,30	0,18
K ₂ O	0,22	0,29
MnO	-	0,07
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 ce type de GR, deux fractions ont été étudiées : la fraction 1-4 et 12-20 mm, afin d'étudier l'effet de la taille des GR sur la capacité de stockage du CO₂.

Les deux bétons BO et M75 ont été fabriqués en 2011, puis concassés et stockés dans des sacs hermétiques. Leur état de carbonatation naturelle décrit donc des GR BO non carbonatés, ou, pour les GR M75, peu carbonatés. Après leur concassage et leur stockage dans des sacs hermétiques, la carbonatation naturelle a été évitée (Figure 69 et Figure 70).



Figure 69 : Pulvérisation à la phénolphthaléine sur les granulats recyclés BO 1-4



Figure 70 : Pulvérisation à la phénolphthaléine sur les granulats recyclés M75 1-4

II.2.3. Granulats recyclés issus de bétons prêt à l'emploi

D'autres GR ont été utilisés dans cette étude. Ils sont fournis par le site de Saint-Laurent de la société Aggnéo à Saint-Fons (69). Ces GR proviennent de retour de bétons prêt à l'emploi. Ils seront nommés dans la suite des études, GR BPE. Deux fractions ont été étudiées : 1-4 mm et 4-16 mm. La Figure 71 et la Figure 72 présentent la pulvérisation à la phénolphthaléine sur les deux fractions. La fraction 1-4 a subi un peu de carbonatation naturelle, tandis que les GR BPE 4-16 sont non carbonatés. Ces résultats sont confirmés par le taux de portlandite du Tableau 22, les GR BPE 4-16 ayant un taux plus important de portlandite que les GR BPE 1-4 car ils sont non carbonatés.



Figure 71 : Pulvérisation à la phénolphthaléine sur les granulats recyclés BPE 1-4



Figure 72 : Pulvérisation à la phénolphthaléine sur les granulats recyclés BPE 4-16

Le Tableau 21 reprend les nomenclatures des différents GR utilisés lors des essais expérimentaux.

GR issus de bétons de démolition			GR issus de bétons fabriqués en laboratoire		GR issus de bétons prêt à l'emploi
GR RB (1-4, 10-20 et 1-4 C)	GR Longrines 1-4	GR RCM 1-4	GR BO (1-4 et 12-20)	GR M75 (1-4 et 12-20)	GR BPE (1-4 et 4-16)

Tableau 21 : Matériaux utilisés dans l'étude expérimentale

II.2.4. Caractérisation initiale des granulats recyclés utilisés dans le programme expérimental

Cette section définit les données des GR sur leur caractérisation physico-chimique initiale notamment leur coefficient d'absorption d'eau, leur porosité, le taux de portlandite Ca(OH)₂ et de carbonates de calcium CaCO₃, ainsi que la fraction soluble à l'acide salicylique, qui permet d'estimer la teneur en pâte des GR. Chaque propriété est étudiée avant la carbonatation accélérée lors de l'étude expérimentale, les GR sont décrits ainsi comme « non carbonatés ». A noter que dans la caractérisation initiale des carbonates, ceux-ci comprennent les carbonates venant de la carbonatation naturelle et ceux venant des granulats naturels.

L'obtention de ces résultats par les méthodes expérimentales sont décrits dans la section II.5.3., II.6.1, II.6.2 et II.6.3. Le Tableau 22 est une synthèse des résultats obtenus pour les GR décrits comme non carbonatés (avant la carbonatation accélérée).

Tableau 22 : Caractérisation initiale des granulats recyclés du programme expérimental

Granulats recyclés	Absorption d'eau (%)	Porosité (%)	Taux de Ca(OH) ₂ (%)	Taux de CaCO ₃ (%)	Fraction soluble à l'acide salicylique (%)
GR RB 1-4	4,6 ± 0,5	11,5 ± 0,5	Traces	40,8 ± 0,2	21,3 ± 8,4
GR RB 10-20	7,1 ± 0,1	15,5 ± 0,2	1,0 ± 0,1	36,1 ± 0,5	19,3 ± 7,7
GR RB 1-4 C	5,1 ± 0,3	11,4 ± 0,5	0,4 ± 0,04	35,3 ± 0,3	26,0 ± 6,0
GR Longrines 1-4	6,3 ± 0,6	13,8 ± 1,1	3,4 ± 0,1	46,3 ± 0,5	34,0 ± 1,4
GR RCM 1-4	4,1 ± 0,3	10,0 ± 0,1	0,9 ± 0,04	36,5 ± 0,2	29,0 ± 1,6
GR BO 1-4	4,8 ± 0,1	11,7 ± 0,1	4,0 ± 0,2	61,9 ± 0,4	44,9 ± 3,9
GR BO 12-20	4,0 ± 0,2	9,20 ± 0,2	2,3 ± 0,2	66,8 ± 2,1	32,1 ± 5,4
GR M75 1-4	4,0 ± 0,4	10,4 ± 0,1	2,3 ± 0,2	62,0 ± 0,3	34,8 ± 5,6
GR M75 12-20	3,6 ± 0,3	8,60 ± 0,2	2,1 ± 0,1	62,1 ± 3,6	33,9 ± 1,2
GR BPE 1-4	7,2 ± 0,9	15,9 ± 1,5	0,8 ± 0,2	32,9 ± 0,3	34,1 ± 5,5
GR BPE 4-16	6,6 ± 0,6	15,0 ± 1,2	2,3 ± 0,1	32,6 ± 0,3	38,2 ± 6,7

D'après le Tableau 22, on remarque tout d'abord que les GR selon leur type ont des coefficients d'absorption d'eau différents, qui sont dépendants du béton parent, de leur formulation, du concassage et de la qualité du mortier attaché.

Concernant la teneur en portlandite, il est possible de constater que les GR qui n'ont pas subi de carbonatation naturelle comme les GR Longrines 1-4, les GR BO ou les GR M75 ont un taux de portlandite déterminés par ATG plus élevés (entre 2,3 et 4 %), contrairement aux GR RB 1-4, RB 10-20, RB 1-4 C et RCM 1-4 qui ont subi une carbonatation naturelle au cours du temps.

Comme indiqué auparavant, les taux de carbonates de calcium ne sont pas forcément proportionnels à l'état de carbonatation naturelle initiale des GR. En effet ces taux ne distinguent pas l'origine des carbonates de calcium (granulats calcaires ou provenant de la carbonatation naturelle).

Pour finir, les valeurs de fractions de pâte soluble à l'acide salicylique peuvent être corrélées à l'état de carbonatation naturelle initiale des GR. Les GR RB 1-4 C et RCM 1-4 qui ont subi de la carbonatation naturelle ont des fractions faibles de 26 et 27,8 %. Le taux le plus élevé est de 44,9 % pour les GR BO 1-4, qui ont par ailleurs le taux le plus élevé de portlandite de 4 %.

II.3. Organigramme du programme expérimental

Le programme expérimental comporte trois parties majeures (Figure 73). La première partie est la caractérisation initiale des propriétés physico-chimiques des GR avant la carbonatation accélérée, qui a été présentée précédemment.

A la suite de la caractérisation initiale des GR, la carbonatation accélérée par les trois protocoles de carbonatation (protocole statique, protocole dynamique et effet de la température par protocole statique) présentés ultérieurement est appliquée aux GR. Le traitement par carbonatation accélérée permet à la fois l'étude du stockage du CO₂ et est également lié à la partie 3 du programme expérimental sur l'étude de l'amélioration des propriétés des GR par l'effet de la carbonatation. L'étude des protocoles de carbonatation accélérée s'accompagne d'une étude paramétrique complète sur les différentes propriétés physico-chimiques des GR et également les paramètres des conditions des expérimentations. Pour cela, différents paramètres sont testés dans le cadre des différents protocoles.

Les protocoles de carbonatation statique étudient l'effet de la fraction granulaire, de la nature des GR, de l'état de carbonatation naturelle initiale et également de la teneur en eau, de la concentration du gaz et de la température. L'étude paramétrique des paramètres de sortie du protocole statique permet d'implémenter des données non négligeables comme l'effet de la teneur en eau notamment lors du passage au protocole dynamique, qui a pour but principal d'augmenter le taux de stockage de CO₂ et de fournir un protocole proche de celui développé à l'échelle semi-industrielle. Le protocole dynamique de carbonatation permet d'étudier et de compléter l'étude paramétrique par l'effet du débit, de la pression moyenne et du temps.

Pour finir, la dernière et troisième section étudie la caractérisation finale des propriétés physico-chimiques des GR sous l'effet de la carbonatation accélérée, qui ont été étudiés à l'état initial dans la section II.2.4.

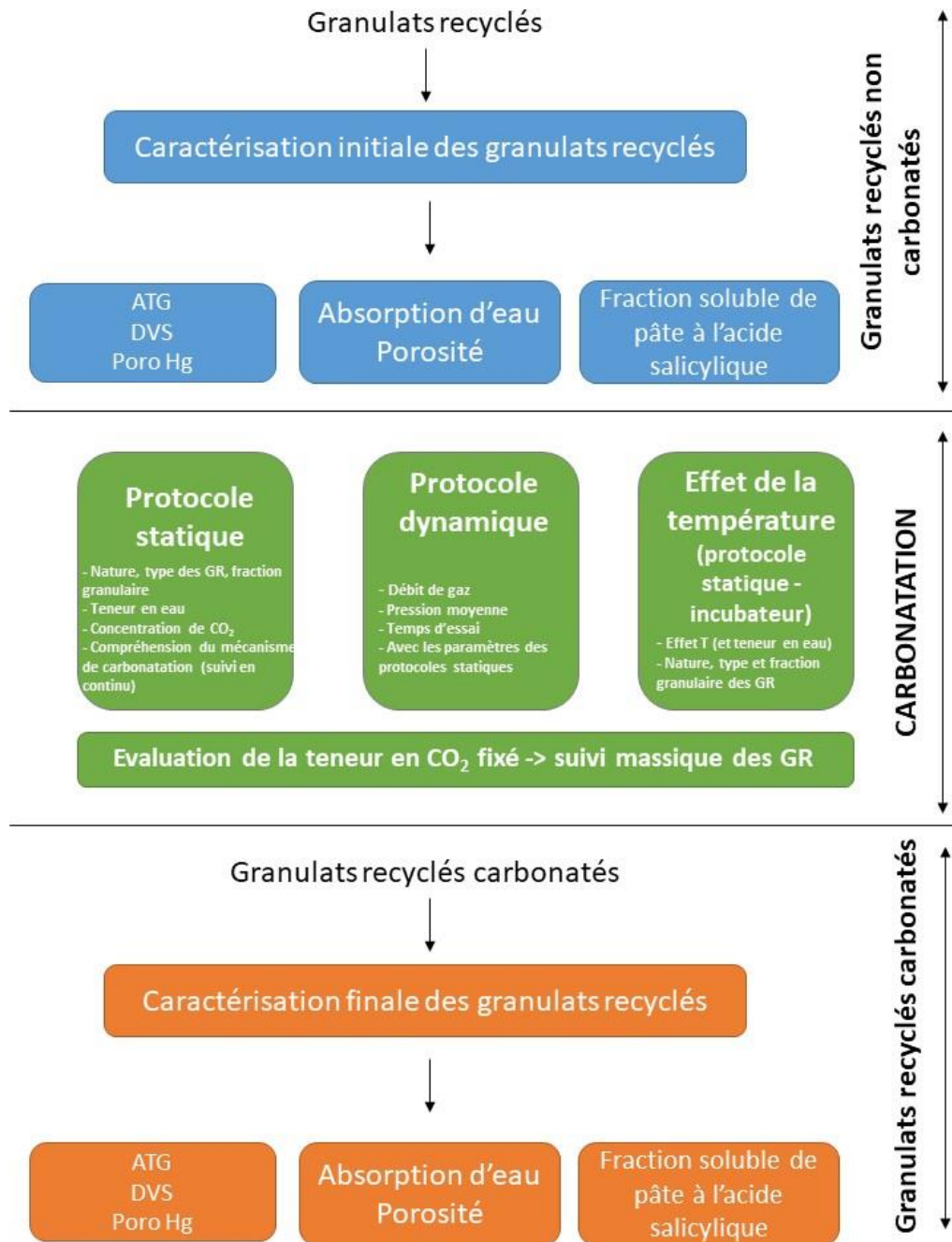


Figure 73 : Organigramme du programme expérimental

II.4. Protocoles de carbonatation

Les trois protocoles de carbonatation étudiés dans l'étude expérimentale sont complémentaires. Les paramètres étudiés dans les deux premiers procédés statiques de carbonatation vont implémenter la base de données pour le procédé dynamique.

La Figure 74 présente l'organigramme des trois protocoles de carbonatation. Le processus est proposé sous forme d'un mécanisme pour expliquer l'interdépendance des protocoles. En effet, les paramètres de sortie du protocole statique correspondent aux paramètres d'entrée du protocole dynamique. Le premier protocole est le protocole statique qui permet

notamment d'évaluer la teneur en eau optimale des GR pour un stockage maximal de CO₂. Ce taux de fixation en CO₂ peut être augmenté par l'application de la température dans le protocole statique à l'incubateur. Enfin après l'optimisation de ces paramètres, ils sont intégrés dans le protocole dynamique qui permet à nouveau l'augmentation du taux de stockage de CO₂ des GR. Dans le protocole dynamique, le flux de CO₂ pénètre directement au cœur des GR, ce dernier procédé peut donc être facilement industrialisé, contrairement au protocole statique qui nécessite une mise en place des GR en un lit de granulats.

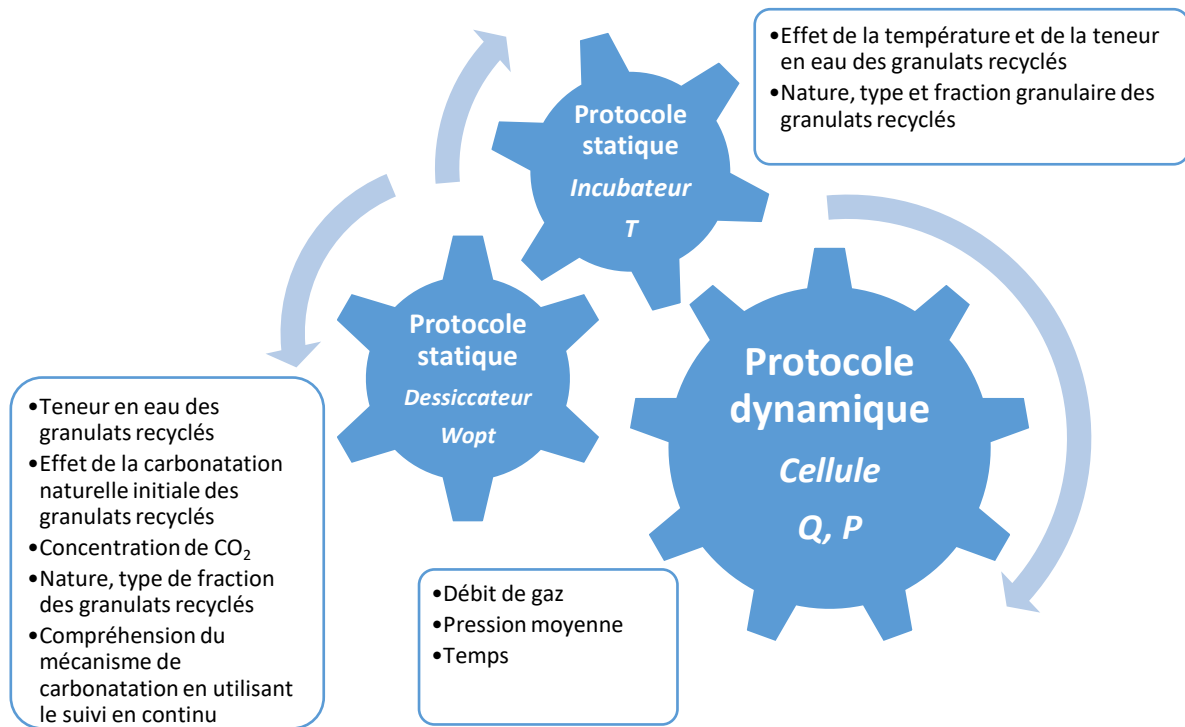


Figure 74 : Organigramme des protocoles de carbonatation

II.4.1. Protocole statique de carbonatation accélérée des granulats recyclés

Le procédé statique de carbonatation accélérée des GR est un procédé de carbonatation mis en place au laboratoire. L'essai comprend la carbonatation accélérée des GR et l'étude de l'influence de différents paramètres, tels que la teneur en eau ou l'état de carbonatation naturelle initiale. Par la réaction de carbonatation accélérée, les GR stockent le CO₂ lors de sa réaction avec les hydrates contenus dans l'ancienne pâte du ciment [62].

Le procédé statique de carbonatation accélérée comporte deux parties lors du protocole. Dans un premier temps, le paramètre de teneur en eau est imposé aux GR. En effet, il est démontré dans la bibliographie que lorsque la teneur en eau est trop faible, la quantité d'eau présente dans les pores ne permet pas une dissolution suffisante du CO₂. Cependant, à trop forte teneur en eau, l'eau présente dans les pores ralentit la diffusion du CO₂, car la diffusion du gaz est plus rapide dans l'air que dans l'eau. Ce paramètre de teneur en eau est donc déterminant pour favoriser la carbonatation accélérée et donc le stockage du CO₂, un optimum de teneur en eau doit être déterminé pour chaque type de GR [62]. De plus, ce paramètre est facile à mesurer sur une installation industrielle et peut être corrigé s'il est trop bas assez facilement.

La teneur en eau est imposée par immersion d'une masse de 100 gr de GR secs (séchage à 80°C en étuve) dans l'eau, pendant 24h. Ces granulats sont ensuite séchés en lit de GR de manière contrôlée pour obtenir la teneur en eau désirée (Figure 75).

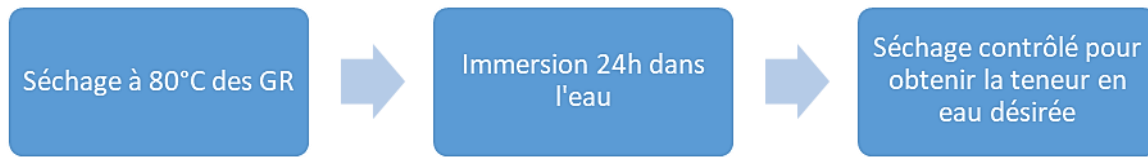


Figure 75 : Imposition de la teneur en eau des granulats recyclés

On détermine la teneur en eau W des GR (en %), sachant que $m_{\text{humide}}(t)$ est la masse de l'échantillon humide en grammes, et $m_{\text{sèche}}(\text{ini})$ représente la masse sèche des GR en grammes (équation 14).

$$W (\%) = \frac{m_{\text{humide}}(t) - m_{\text{sèche}}(\text{ini})}{m_{\text{sèche}}(\text{ini})} \times 100 \quad (14)$$

Cette teneur en eau représente la teneur en eau globale imposée aux GR en début d'essai, elle peut varier au cours du temps avec la libération de l'eau de la carbonatation. La teneur en eau globale peut être supérieure à l'absorption des GR, car elle comprend l'eau absorbée par les GR et l'eau intergranulaire.

A la suite de l'imposition de la teneur en eau, les GR sont introduits dans un dessiccateur, qui sert de cellule de carbonatation. Un vide est effectué à hauteur de 100 mbar pendant 4 heures pour favoriser le départ de l'air et la pénétration du CO₂, une correction est alors faite à l'aide d'essais préliminaires sur la teneur en eau pour que la teneur en eau désirée soit celle à l'issue des 4 heures de vide. Une concentration de CO₂ de 100% de CO₂ est injectée pendant 24h d'essai à pression atmosphérique (la seule pression imposée est celle d'injection du gaz à la bouteille < 0,5 bar – constante au cours du temps, le débit n'est pas mesuré dans cet essai). Cette concentration de CO₂ a été choisie pour déterminer le potentiel maximal de stockage de CO₂ des GR. A la fin de l'essai, les GR sont récupérés et séchés à 80°C dans une étuve, pour retirer l'eau libre (eau initiale et eau produite par la carbonatation) des GR. Le protocole statique de carbonatation accélérée est présenté dans la Figure 76 et la Figure 77 (Figure 76 : schéma et Figure 77 : photographie). L'organigramme de la Figure 77 reprend les étapes du procédé de carbonatation accélérée.

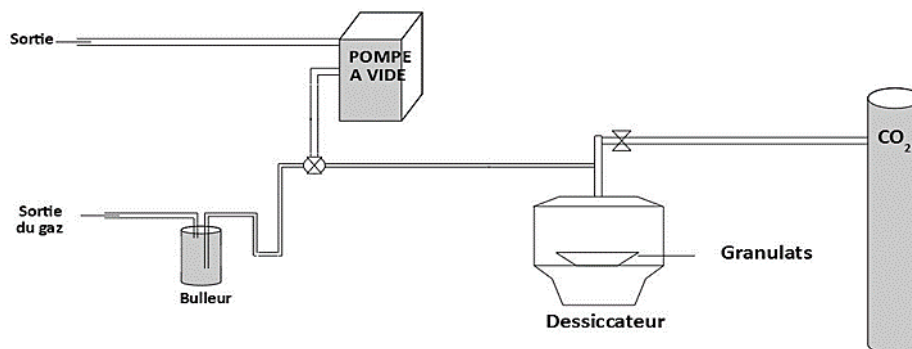


Figure 76 : Schéma du protocole statique de carbonatation accélérée

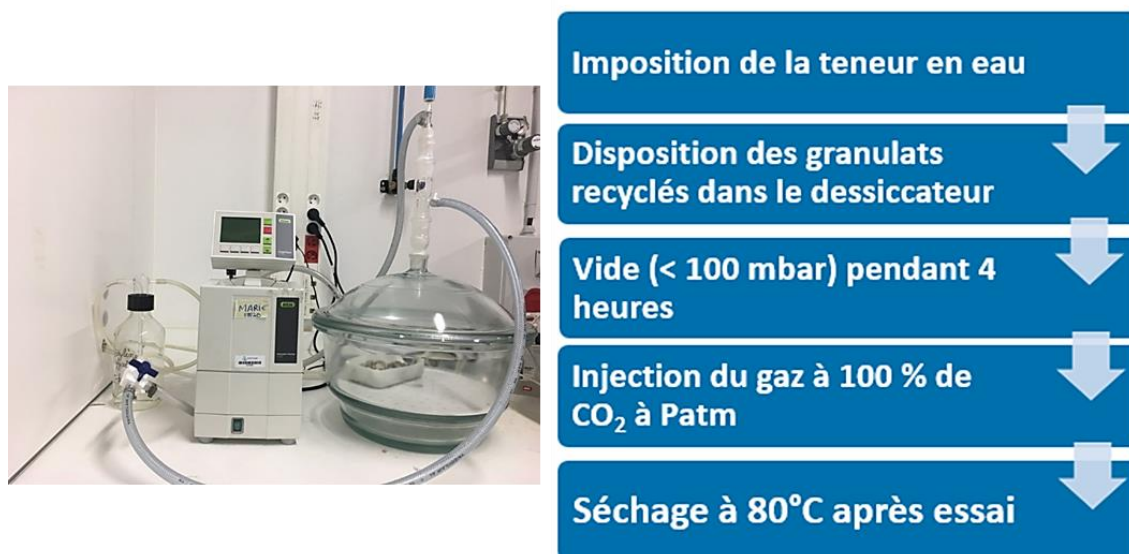


Figure 77 : Protocole statique de carbonatation accélérée

Parmi les paramètres étudiés dans le protocole statique de carbonatation accélérée, l'état de carbonatation naturelle initiale sur le stockage du CO₂ a été étudiée par la carbonatation de GR 1-4 mm concassés (GR RB 1-4 C) issus des GR 10-20 mm (GR RB 10-20) qui avaient peu subi de carbonatation naturelle après concassage. Ces résultats ont été comparés à la carbonatation des GR 1-4 mm qui étaient carbonatés naturellement à la suite de 6 ans de stockage (GR RB 1-4). Ce paramètre d'état de carbonatation naturelle initiale a également été testé sur des GR issus de bétons de démolition et qui n'avaient pas subi de carbonatation naturelle (GR Longrines 1-4).

L'imposition de la teneur en eau des GR doit permettre l'étude du paramètre de teneur en eau sur le stockage du CO₂, et d'établir une relation entre un optimum de teneur en eau et un maximum de CO₂ stocké.

Protocole d'échantillonnage pour le protocole statique de carbonatation accélérée des GR

Concernant les lots testés, pour les GR issus de bétons de démolition (RB, Longrines et RCM), les GR choisis ont été prélevés sur les fonds des big bags pour éviter au maximum la carbonatation naturelle initiale. Pour les GR issus de bétons fabriqués en laboratoire, il y a eu peu de choix sur le prélèvement des GR car ils étaient dans des sachets hermétiques qui les ont protégés de la carbonatation naturelle initiale. Les GR issus de retours de béton ont été livrés dans des récipients hermétiques.

Pour les fractions sable, les GR de 0-4 mm ont dû être tamisés avec des tamis normalisés en 1-4 mm, de façon à éliminer la fraction la plus fine.

Pour chaque essai de carbonatation accélérée par le protocole statique, une masse représentative de 100 g de GR est carbonatée. Cette masse est choisie parmi une masse plus grande (entre 1 et 2 kg de GR secs selon les GR étudiés qui sont entreposés dans un sachet hermétique après séchage) sans tri pour permettre de reproduire au plus fidèlement le protocole d'échantillonnage qui aura lieu à l'échelle semi-industrielle où une masse conséquente de GR sera directement disposé dans les démonstrateurs.

Pour chaque GR et selon le paramètre étudié, la teneur en eau est le paramètre principal et entre 4 et 7 teneurs en eau différentes ont été testées. Pour chaque teneur en eau, un seul essai de carbonatation accélérée a été réalisé compte tenu du volume du programme expérimental.

II.4.1.1. Protocole statique de carbonatation accélérée des granulats recyclés avec acquisition en continu de la carbonatation

A la suite des premiers essais par le protocole statique de carbonatation accélérée, le procédé a été modifié pour permettre un suivi en continu de la carbonatation, afin de comprendre la cinétique de carbonatation des GR. L'acquisition en continu de la carbonatation s'effectue par une balance METTLER XPR303SN (310 g avec une précision de ± 1 mg). Un suivi de la température et de l'humidité relative de l'ambiance est assuré par un hygromètre ROTRONIC Hygrolog HL-20D (précision de 0,8% HR et 0,3°C avec un enregistrement en temps réel) à l'intérieur du dessiccateur (Figure 78 et Figure 79).

Le protocole statique de carbonatation accélérée avec acquisition en continu a également subi des modifications sur les étapes du procédé. En effet, des essais de faisabilité ont montré que l'effet du vide avait peu d'influence sur le stockage du CO₂. La pompe à vide a donc été retirée du montage du procédé. De plus, dans le cadre du Projet National FastCarb, les études au laboratoire servent de base de données à l'échelle préindustrielle pour le stockage du CO₂. Ainsi, la concentration de 15 % de CO₂ a été choisie comme nouvelle concentration de gaz car les gaz en sortie de four de cimenterie et qui serviront à carbonater les GR sur les sites industriels, sont récupérés à une concentration voisine de 15 % de CO₂.

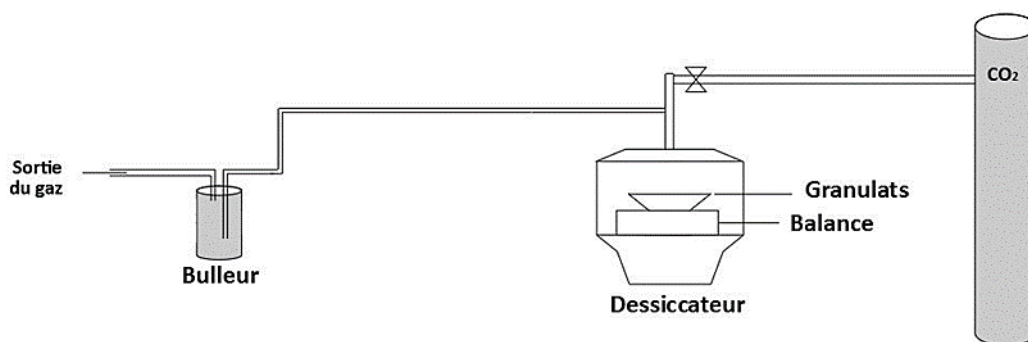


Figure 78 : Schéma du procédé de carbonatation accélérée avec acquisition en continu de la carbonatation

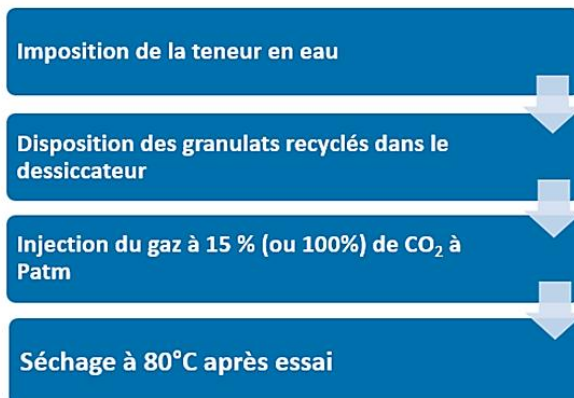
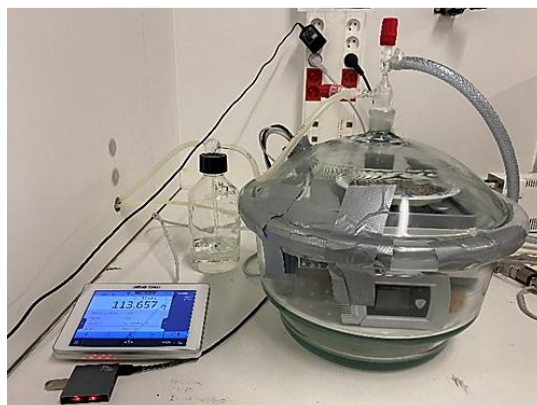


Figure 79 : Protocole statique de carbonatation accélérée avec acquisition en continu de la carbonatation

Par l'acquisition en continu de la carbonatation accélérée, divers paramètres sont étudiés. Parmi les paramètres qui influent sur la carbonatation accélérée et sur le stockage du CO₂, la nature des GR et la fraction granulaire permettent d'étudier l'effet des propriétés des GR sur le stockage du CO₂. Concernant les paramètres liés au protocole de carbonatation, la teneur en eau est également imposée par immersion des GR et l'effet sur le stockage du CO₂ est étudié par imposition de différents teneurs en eau. Le protocole d'immersion pour la teneur en eau a été modifié pour permettre une immersion rapide et éliminer les 24h d'immersion dans l'eau. Celle-ci est remplacée par une immersion instantanée (inférieure à 5 min) des GR secs dans l'eau, et est toujours suivie par le séchage contrôlé pour obtenir la teneur en eau désirée. L'effet de la concentration de CO₂ avec la modification de la concentration à 15 % de CO₂ est également approfondi.

L'intérêt du protocole statique de carbonatation accélérée avec acquisition en continu porte sur l'étude de la cinétique de carbonatation. Par l'enregistrement en temps réel, il est possible comme montré sur la Figure 80 d'observer la prise de masse et également le séchage des GR au cours de l'essai. Ce type de courbe permet d'étudier le couplage carbonatation-séchage durant l'essai de carbonatation accélérée.

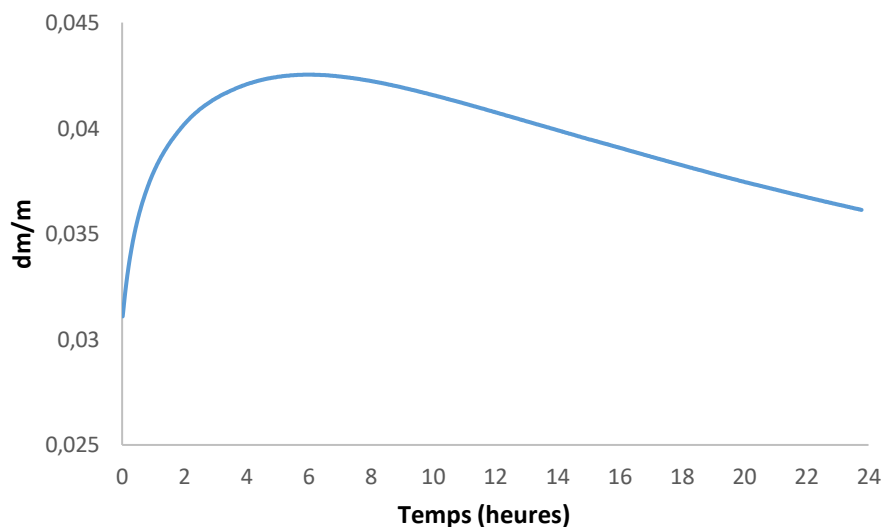


Figure 80 : Exemple de suivi de la masse des granulats recyclés au cours de la carbonatation

Pour la méthode d'échantillonnage, elle est similaire à celle du protocole statique sans le suivi en continu de la carbonatation.

II.4.2. Protocole statique - Effet de la température

La température est un paramètre influant sur la carbonatation accélérée. L'augmentation de la température entraîne une accélération de la diffusion de CO₂ dans la matrice cimentaire des GR, ce qui entraîne par la suite une augmentation de la carbonatation accélérée et donc du stockage de CO₂. Cependant, il existe un optimum de la température (inférieur à 100°C) pour obtenir un maximum de stockage de CO₂ [108], [135].

Dans cette étude expérimentale, afin de mettre en évidence l'effet de la température, ce paramètre est imposé grâce un incubateur de CO₂ Panasonic MCO-5AC-PE (Figure 81).

L'incubateur est un dispositif fermé, relié à une bouteille de CO₂, par lequel il est possible de contrôler la température imposée et également la concentration de CO₂. Comme pour l'essai statique avec le dessiccateur, la pression imposée est celle d'injection du gaz à la bouteille (< 0,5 bar), elle est constante au cours du temps, le débit n'est pas mesuré dans cet essai.

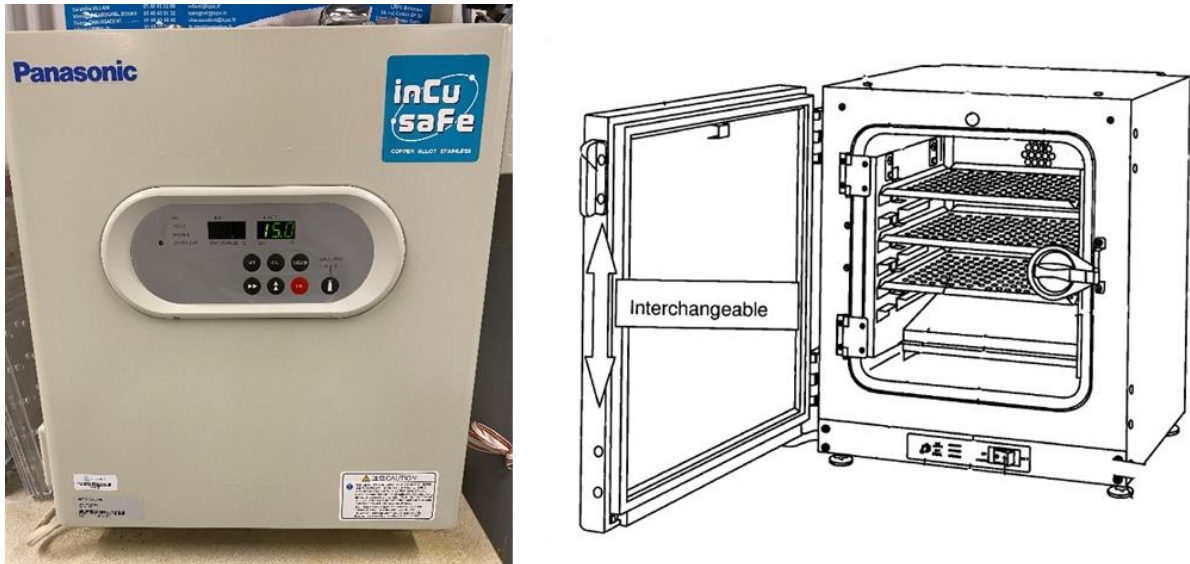


Figure 81 : Incubateur pour étudier l'effet de la température sur le stockage du CO₂

Lors des essais de carbonatation accélérée à l'incubateur, le protocole statique est retenu. Les GR sont donc de la même manière immergés dans l'eau, puis séchés pour obtenir la teneur en eau désirée (teneurs en eau pour les différents GR déjà déterminées dans le protocole statique). Ils sont par la suite disposés dans l'incubateur, sous forme d'un lit de granulats (masse de prise d'essai = 100 gr). Deux plages de température sont étudiées : 20 et 40°C, la température maximale générée par l'incubateur est de 50°C (pour des raisons de précision, la température de 40°C a été choisie). Un suivi de l'humidité relative de l'ambiance et de la température se fait au moyen de l'hygromètre ROTRONIC Hygrolog HL-20D (enregistrement en temps réel) ou bien d'une sonde ROTRONIC LOG-HC2-RC (précision de 0,8 % HR et 0,1 K).

Comme pour le protocole statique au dessiccateur, le choix des GR, leur quantité et le nombre de tests selon les différentes teneurs en eau sont similaires pour être comparable entre les deux méthodes.

II.4.3. Protocole dynamique de carbonatation accélérée des granulats recyclés

Le procédé dynamique de carbonatation accélérée des GR diffère des deux autres protocoles par le dispositif et également par l'étude des autres paramètres influençant le stockage du CO₂ par des GR.

En effet, ce protocole est dit « dynamique » grâce à un flux de gaz qui traverse directement les GR. L'intérêt du procédé est l'augmentation de la mise en contact entre le gaz et les GR. Pour cela, une cellule Cembureau qui est normalement utilisée pour les essais de perméabilité au gaz, est utilisée en remplacement du dessiccateur. Une cellule de 5 cm de diamètre intérieur est utilisée pour les GR de fraction 1-4 mm (masse de prise d'essai = 100 gr) et une cellule de 15 cm de diamètre intérieur est utilisée pour les GR de fraction 10-20 mm (masse

de prise d'essai = 400 gr). Un régulateur de débit (gamme EL-FLOW Prestige de la société Bronkhorst®) permet le contrôle du débit à l'amont de la cellule, avec une gamme allant de 0 à 0,9 nL/min (à 0°C, 1 atm). Le contrôle du débit permet de ralentir le passage du gaz au sein de la cellule qui contient les GR et ainsi de favoriser le contact entre le gaz et la matrice cimentaire, pour avoir un balayage optimal des GR par le flux de CO₂ permettant une augmentation du taux de carbonatation. En aval de la cellule, un régulateur de pression (gamme EL-PRESS de la société Bronkhorst®) permet un contrôle de la pression ambiante dans la cellule (avec une gamme allant de 0 à 2 bars). L'ensemble de l'action du régulateur de débit et du régulateur de pression permet un contrôle total du gaz entrant et en contact avec les GR, pour favoriser l'interaction et augmenter le temps d'action de la carbonatation, pour un stockage de CO₂ plus important. Toute l'instrumentation avec le régulateur de débit et le régulateur de pression est gérée par un logiciel d'acquisition des données.

La Figure 82 reprend le schéma du protocole dynamique, la Figure 83 et la Figure 84 présentent des photographies du montage global et de la disposition des GR de fraction 1-4 mm dans la cellule.

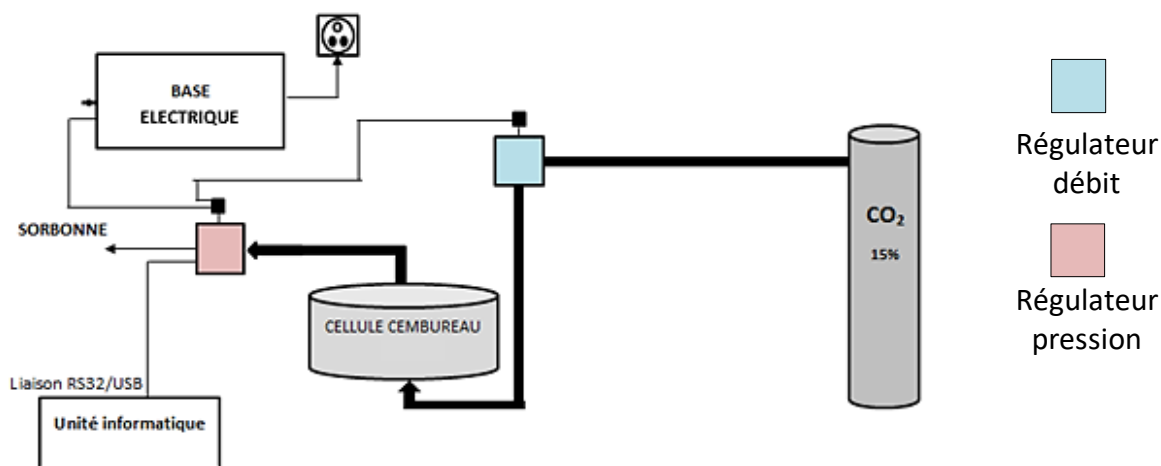


Figure 82 : Schéma du protocole dynamique de carbonatation accélérée



Figure 83 : Protocole dynamique de carbonatation accélérée



Figure 84 : Disposition des granulats recyclés dans la cellule

Pour le protocole dynamique de carbonatation accélérée, les paramètres du protocole statique, par leur interdépendance, ont servi de base de données. En effet, l'effet de la teneur en eau sur le stockage du CO₂ et donc sur l'optimum de teneur en eau sur le maximum de CO₂ stocké selon le type de GR et la fraction granulaire sont utilisés comme paramètres connus pour le protocole dynamique. Les paramètres comme le débit ou la pression régulée sont les nouveaux paramètres qui influent sur la carbonatation accélérée et qui sont testés dans ce protocole. L'effet du temps est également étudié.

L'objectif de ce protocole dynamique, au travers des nouveaux paramètres étudiés, est d'apporter des données supplémentaires par rapport au protocole statique. De plus, l'intérêt par le passage du flux au travers des GR est de se rapprocher d'un dispositif semi-industriel, comparé au protocole statique où la disposition des GR est sous forme d'un lit de granulats, ce qui est plus difficile en industrie par rapport à la surface de l'installation que cela nécessiterait.

Protocole d'échantillonnage pour le protocole dynamique de carbonatation accélérée des GR

Pour chaque essai de carbonatation accélérée par le protocole dynamique, la masse carbonatée dépend de la fraction granulaire. Pour la fraction 1-4 mm tamisée, les GR ont une masse de 100 g, tandis que les GR de fraction 4-16 mm et 12-20 mm ont une masse de 400 g. Il n'y a pas de tri parmi les GR pour reproduire le protocole d'échantillonnage à l'échelle semi-industrielle.

La teneur en eau optimale est celle déterminée grâce au protocole statique. Ainsi le nombre d'essais réalisés dépend des paramètres étudiés : selon le débit, la pression ou la durée du traitement. Pour chaque paramètre, un seul essai a également été réalisé.

L'ensemble des paramètres de la carbonatation accélérée qui sont étudiés dans les protocoles de carbonatation accélérée permettent d'implémenter une base de données solide pour obtenir un maximum de stockage de CO₂ et servir d'indicateurs pour la mise en place à l'échelle préindustrielle de la carbonatation accélérée des GR, dans le but de stocker un

maximum de CO₂, comme le promet le Projet National FastCarb. Les protocoles de carbonatation accélérée ainsi que l'étude paramétrique sont de nouvelles avancées dans le domaine de la carbonatation accélérée des GR.

II.5. Suivi de la carbonatation accélérée

La détermination du CO₂ stocké peut se faire de manière qualitative ou bien quantitative, comme démontré dans la section I.3.3. Lors des essais au laboratoire, la méthode qualitative de pulvérisation à la phénolphtaléine a été la première méthode, pour apprécier l'état de carbonatation initiale des GR.

II.5.1. Pulvérisation à la phénolphtaléine

Par la méthode de pulvérisation à la phénolphtaléine, il est possible de conclure sur l'état de carbonatation avant et après des GR, comme vu en section II.2. Pour confirmer l'état qualitatif de carbonatation des GR, 3 essais sont réalisés sur un échantillon représentatif de GR (environ 50 g).

II.5.2. Suivi massique

Lors de la carbonatation accélérée, les GR sont séchés avant et après la carbonatation. Dans la littérature, la carbonatation peut être déterminée par la prise de masse, due à la formation des carbonates de calcium CaCO₃ (section I.4.3).

Ainsi, lors des essais de carbonatation accélérée, le CO₂ stocké se détermine par la différence de masse des GR avant et après carbonatation. Cependant, le stockage du CO₂ et donc la carbonatation accélérée ne correspond pas uniquement à la prise de masse liée à la formation de CaCO₃, mais également à l'eau libérée lors de la carbonatation de certaines phases carbonatables. Ainsi, lors de la carbonatation de la portlandite et des C-S-H, de l'eau est libérée. Quand les GR sont séchés à l'issue de la carbonatation accélérée, l'eau libre qui correspond à l'eau de la teneur en eau et à une partie de l'eau produite par la carbonatation, s'évapore. Cependant, une partie de l'eau liée (eau produite pendant la carbonatation) est toujours présente et nécessite d'être ajoutée à la différence de masse entre les deux masses sèches, pour obtenir un taux exact de CO₂ stocké.

Dans la section I.4.3., la détermination du stockage de CO₂ par estimation (Tableau 11) tenait compte pour Zhang et Monkman de cette eau libérée par la carbonatation [126], [127]. Cette eau était estimée après récupération sur du papier absorbant, cette valeur est peu précise.

Dans cette étude, nous supposons que seule la carbonatation de la portlandite produit de l'eau. Cette hypothèse est proposée à la suite de l'étude de Morandea *et al.* [81] et décrite dans la section I.3.2. De plus, il n'est pas possible de déterminer la quantité d'eau liée aux C-S-H par ATG, car la décomposition des C-S-H coïncide avec celle de l'AFt (ettringite) dans le même domaine de température. Ainsi cette masse d'eau générée est déterminée par analyse thermogravimétrique de la décomposition de la portlandite (entre 400 et 600°C) avant carbonatation.

L'équation de la réaction de carbonatation de la portlandite montre qu'une mole de portlandite produit une mole d'eau, ainsi la masse d'eau générée M_{eg} par la réaction de carbonatation de la portlandite initiale est ajoutée au taux de CO₂ stocké.

Ainsi le taux de CO₂ stocké devient par l'équation 15 :

$$CO_2 \text{ stocké} = \frac{(m_{\text{sèche après carbo (f)}} - m_{\text{sèche (ini)}}) + M_{eg}}{m_{\text{sèche (ini)}}} \quad (15)$$

Où M_{eg} est égal d'après l'équation 16, à :

$$M_{eg} = m_{Ca(OH)_2-ATG (ini)} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{Ca(OH)_2}} \quad (16)$$

Le CO₂ stocké est exprimé en g de CO₂ par kg de granulats secs (g/kg) où $m_{\text{sèche après carbo (f)}}$ correspond à la masse sèche après le séchage à l'issue de la carbonatation accélérée (en g) et $m_{\text{sèche (ini)}}$ est la masse sèche avant l'imposition de la teneur en eau de la carbonatation (en g) (équation 14).

Pour le facteur M_{eg} (en g), $m_{Ca(OH)_2-ATG}$ correspond à la teneur en portlandite initiale déterminée par ATG (exprimée en g) et M_{H_2O} et $M_{Ca(OH)_2}$ les masses molaires respectives de l'eau et de la portlandite en g.mol⁻¹. Ce facteur M_{eg} a pour ordre de grandeur entre 0,1 et 1 % par rapport à la masse sèche de granulats. Pour les GR de fraction 1-4 mm, le facteur M_{eg} représente environ 0,1 et 1 %, tandis que pour les GR de fraction 4-16 mm, 10-20 mm et 12-20 mm, ce facteur se situe aux alentours de 0,5 %. Le facteur M_{eg} est supposé estimé tel que toute la portlandite initiale se soit carbonatée.

II.5.3. Analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la méthode quantitative la plus utilisée à la suite d'essais de carbonatation afin de quantifier les phases carbonatables comme la portlandite ou les phases formées lors de la carbonatation comme les carbonates de calcium. Par un procédé de traitement thermique de l'échantillon, celui-ci est soumis à des températures pouvant aller jusqu'à 1250°C, à travers un four. L'échantillon broyé à l'état initial est soumis à une loi de chauffe avec des programmes de température contrôlés par l'unité informatique, et les variations de masse sont enregistrées en continu à l'aide d'une thermobalance. Le programme de température se déroule dans une ambiance gazeuse où un gaz comme l'argon balaye l'échantillon.

L'ATG permet de quantifier avant et après carbonatation, les variations de masse, notamment concernant l'évaporation de l'eau libre, la déshydroxylation des hydrates du ciment (C-S-H et portlandite), et aussi la décarbonatation des carbonates de calcium CaCO₃. Ces variations de masse représentent des pertes de masses, liés aux produits gazeux de ces réactions. Les différents hydrates et les carbonates de calcium ont des plages de température de décomposition spécifiques (Tableau 23). De plus, on observe une perte d'eau libre dans les températures basses (< 150°C).

Tableau 23 : Plages de température selon les phases par ATG

Phases	Plages de température
C-S-H	25°C-550°C [136], < 300°C [75]
Ettringite	50°C-130°C [137]
Portlandite	400°C-600°C [74], [86]
Carbonates de calcium	> 600°C [74], [86]

L'ATD ou analyse thermique différentielle est un suivi de l'évolution de la différence de température de l'échantillon par rapport à celle d'un matériau de référence qui ne réagit pas (inerte chimiquement).

L'ATG est souvent associée à un spectromètre de masse (MS), qui permet de mettre en évidence les gaz dégagés lors de l'élévation de la température, notamment H₂O et CO₂. Le dégagement de CO₂ permet de faire un lien avec la formation des carbonates de calcium, quantifiés par l'ATG. Cette dernière peut être également reliée à une spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), qui va mettre en évidence les produits de décomposition par l'effet du CO₂ et identifier le CO₂ adsorbé.

Au laboratoire, l'analyseur thermique utilisé est un analyseur thermique de la marque NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Les essais sont réalisés avec une méthode programmée pour une montée de température jusqu'à 1250°C, à une vitesse de 10°C/min, avec un balayage à l'azote à 80 mL/min. La Figure 85 présente un plan de coupe du dispositif, notamment la vue à l'intérieur du four et la Figure 86 le dispositif ATG au laboratoire. Les échantillons étudiés sont broyés à 315 µm et sont disposés dans des creusets en platine (ou en alumine).

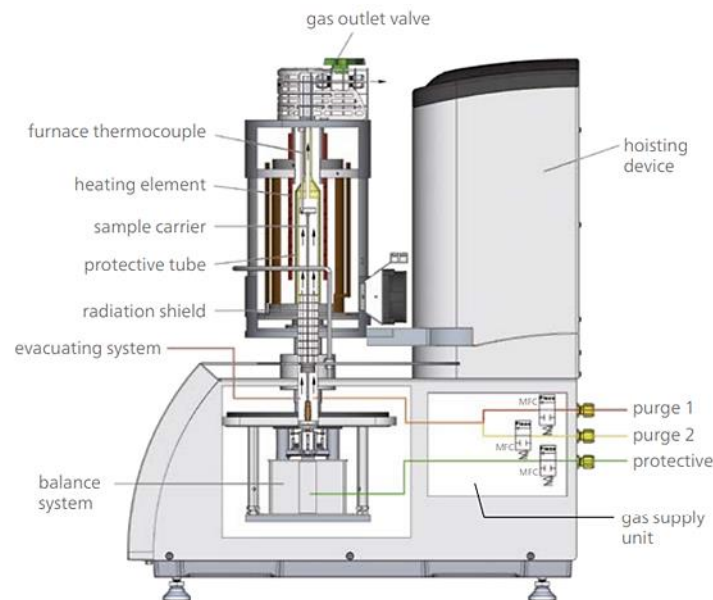


Figure 85 : Vue de l'analyseur thermique (brochure NETZSCH)

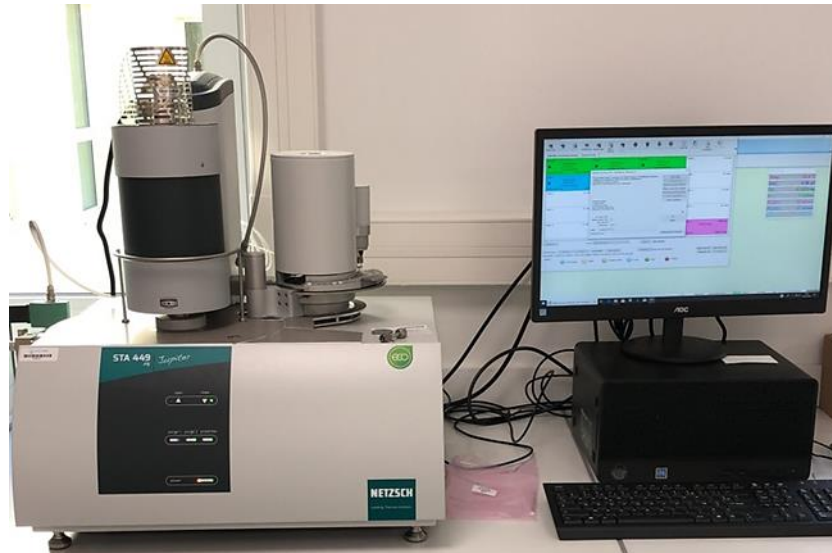


Figure 86 : Dispositif de l'analyseur thermique au laboratoire

La Figure 87 présente les courbes obtenues lors d'un essai thermique préliminaire d'ATG/ATD. La courbe rouge présente la courbe obtenue par l'analyse thermogravimétrique, et la courbe verte est sa dérivée (DTG), qui permet d'observer plus facilement les pertes de masses et donc de déduire quantitativement sur la courbe ATG la décomposition des phases. La courbe bleue correspond au signal ATD, qui définit si la réaction est exothermique ou endothermique, ainsi que les températures de changement de phases (sur l'autre analyseur thermique présent dans un autre laboratoire de l'Université, l'analyseur thermique présenté ci-dessous comporte un signal DSC à défaut). Pour finir, les aires bleu clair et noire correspondent aux données du spectromètre de masse concernant la composition des gaz dégagés par décomposition des phases, H₂O (déshydratation des C-S-H, de l'ettringite, de la portlandite et de l'eau libre) et CO₂ (décomposition de la calcite).

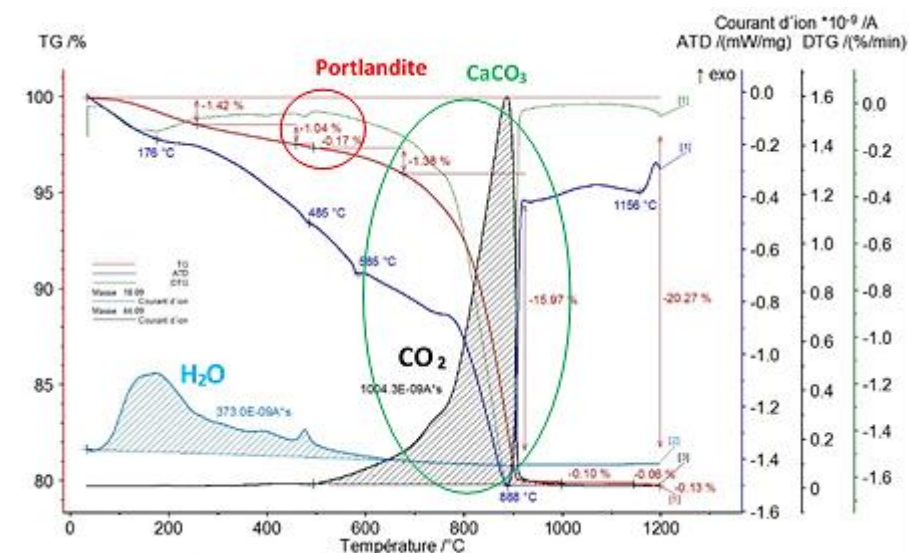


Figure 87 : Exemple de courbe ATG-ATD-MS

Afin de déterminer quantitativement les différentes phases comme la portlandite et les carbonates de calcium, des calculs simples liés aux réactions de décomposition permettent de quantifier les phases désirées.

En effet, la décomposition de la portlandite Ca(OH)_2 s'effectue par la libération d'oxydes de calcium CaO et d'eau par la réaction de l'équation 17.

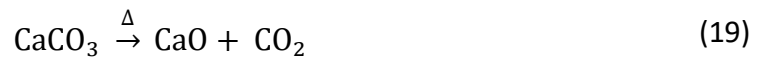


Ainsi la teneur en portlandite % $\text{Ca(OH)}_{2(t)}$ (%) de l'échantillon s'exprime par l'équation 18.

$$\% \text{Ca(OH)}_{2(t)} = \Delta\text{Ca(OH)}_{2\text{-ATG}(t)} \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (18)$$

Où $\Delta\text{Ca(OH)}_{2\text{-ATG}(t)}$ correspond à la variation de masse due à la déshydroxylation de la portlandite (identifiée par la courbe DTG) en pourcentage, $M_{\text{Ca(OH)}_2}$ et $M_{\text{H}_2\text{O}}$ les masses molaires respectives de la portlandite et de l'eau en g.mol^{-1} .

Pour la décomposition des carbonates de calcium CaCO_3 , l'équation 19 décrit la réaction :



Le taux de carbonates de calcium % $\text{CaCO}_3(t)$ (%) se calcule donc par l'équation 20 :

$$\% \text{CaCO}_3(t) = \Delta\text{CaCO}_{3\text{-ATG}(t)} \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (20)$$

Où $\Delta\text{CaCO}_{3\text{-ATG}(t)}$ correspond à la variation de masse due à la décomposition des carbonates de calcium (identifiée par la courbe DTG) en pourcentage, M_{CaCO_3} et M_{CO_2} les masses molaires respectives des carbonates de calcium et du CO_2 en g.mol^{-1} .

Cependant, Villagrán-Zaccari *et al.* déterminent dans leur article que les méthodes de quantification peuvent être compliquées par l'interférence de disparition des espèces entre elles, ils déploient une méthode d'étalonnage qui permet de fiabiliser les teneurs en portlandite et en carbonates déterminées et ils recommandent cette calibration ($\pm 10\%$ pour la portlandite, $\pm 5\%$ pour les carbonates). La méthode la plus fiable est de coupler avec l'analyse DTG, comme présenté dans la Figure 87 [138].

Protocole d'échantillonnage pour les analyses ATG

Avant les essais ATG, une masse de 50 g (sur les 100 g d'échantillons non carbonatés et carbonatés) est broyée à l'aide d'un broyeur planétaire à 315 μm . Seule une masse de 100 mg est introduite dans les creusets pour les analyses. Elle est choisie en mélangeant efficacement la masse broyée des GR. Pour permettre une répétabilité, 3 essais sont réalisés sur chaque GR (avant et après carbonatation).

La masse faible analysée par l'ATG entraîne une difficulté de représentativité des phases carbonatées et carbonatées pour pouvoir les relier au stockage de CO_2 , car cette masse peut comprendre une part variable de granulats naturels.

II.6. Caractérisation initiale et finale des granulats recyclés

Afin de constater l'effet de la carbonatation des GR sur l'amélioration de leurs propriétés, l'absorption d'eau, la porosité ou la teneur en pâte de ces GR sont étudiées, avant et après carbonatation.

II.6.1. Détermination du coefficient d'absorption d'eau des granulats recyclés

La détermination de ce coefficient d'absorption d'eau des GR comporte 3 étapes principales (Figure 88).



Figure 88 : Etapes de détermination du coefficient d'absorption des granulats recyclés

La saturation des GR s'effectue avec une mise sous vide, qui permet le retrait de l'air présent dans la porosité des GR afin de favoriser la pénétration de l'eau lors de la saturation. La saturation se compose donc d'une mise sous vide pendant 4 heures, suivi d'une mise sous eau pendant 20 heures, la saturation totale se déroule donc sous 24 heures. L'effet de vide sur la saturation des GR est validé dans l'étude de Yacoub *et al.* [139].

Pour des GR de fraction 10-20 mm, à l'issue des 24 heures de saturation, l'échantillon est récupéré et préséché à l'aide d'un chiffon pour établir l'état SSD (décrit dans la Figure 90) « Saturated Surface Dry », qui correspond à l'état où le granulat est sec en surface, mais saturé au cœur par l'eau absorbée [140]. 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 (Figure 89), car le protocole d'évaluation de l'état SSD en utilisant le sèche-cheveux et le mini cône comme le spécifie la norme NF EN 1097-6 n'est pas reproductible. La courbe obtenue à la fin de l'essai permet de déterminer l'état SSD des granulats 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 90) [139], [141].

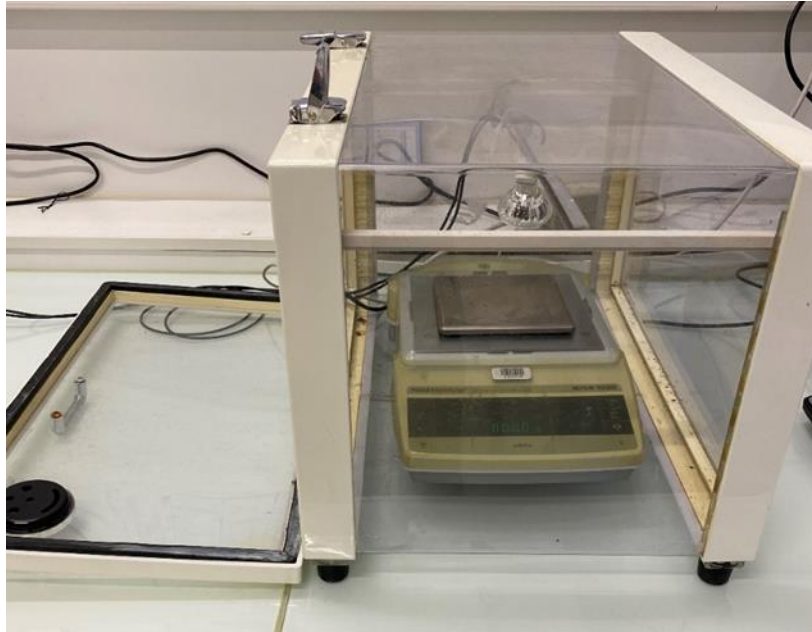


Figure 89 : Dispositif pour la mesure de l'état SSD (acquisition en continu du séchage des granulats recyclés)

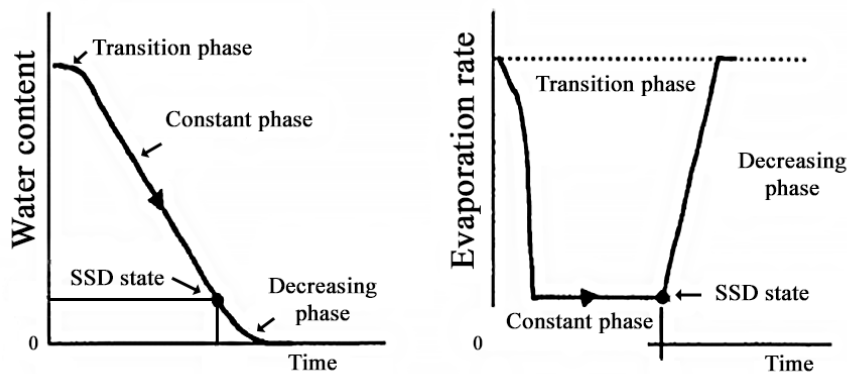


Figure 90 : Etat SSD dans le cas de l'essai d'évaporimétrie [139], [141]

Le choix de la température de séchage à 80°C est déterminé par l'article de Yacoub *et al.*, qui démontre qu'à une température supérieure à 80°C, le séchage entraîne un endommagement de la microstructure de l'échantillon [142].

Le coefficient d'absorption d'eau WAC en % se détermine alors par l'équation 21 :

$$WAC (\%) = \frac{m_{SSD (t)} - m_{sec 80^{\circ}C (f)}}{m_{sec 80^{\circ}C (f)}} \quad (21)$$

Où $m_{SSD (t)}$, la masse des GR à l'état SSD en g et $m_{SEC 80^{\circ}C (f)}$, la masse finale des GR après le séchage à 80°C en étuve en g.

Protocole d'échantillonnage pour la détermination du coefficient d'absorption d'eau des GR

Pour la détermination du coefficient d'absorption d'eau, avant carbonatation, 3 essais sont réalisés sur les GR secs pour permettre d'avoir une bonne représentativité. Il n'y a pas de tri pour ce choix de GR.

Après carbonatation, le coefficient d'absorption d'eau des GR est étudié sur les GR carbonatés avec le taux de CO₂ stocké maximal. Seul un essai est réalisé pour le coefficient d'absorption d'eau des GR après carbonatation, car un seul essai de carbonatation (selon le protocole statique ou dynamique) est disponible par teneur en eau optimale.

II.6.2. Détermination de la porosité des granulats recyclés

Il n'existe aucune norme qui définit la méthode pour l'évaluation de la porosité des GR. Actuellement, la norme granulats NF EN 1097-6 prévoit l'utilisation d'un pycnomètre [140].

Cependant, Omary *et al.* utilisent la norme pour bétons NF P 18-459, qui définit la porosité des granulats par une pesée hydrostatique [50]. Les étapes de la détermination de la porosité des GR sont semblables aux étapes de la détermination du coefficient d'absorption, mais avec une étape supplémentaire de pesée hydrostatique (immersion sous eau) des GR (Figure 91).



Figure 91 : Détermination de la porosité des granulats recyclés

La porosité P des GR (en %) se calcule donc par l'équation 22 :

$$P = \frac{m_{SSD(t)} - m_{sec\ 80^{\circ}C(f)}}{m_{SSD(t)} - m_{eau(t)}} \quad (22)$$

Où $m_{SSD(t)}$ correspond à la masse des GR à l'état SSD, $m_{sec\ 80^{\circ}C(f)}$, la masse finale des GR après le séchage à 80°C et $m_{eau(t)}$, la masse des GR sous eau (lors de la pesée hydrostatique).

Le protocole d'échantillonnage pour la détermination de la porosité est similaire à celui pour déterminer le coefficient d'absorption d'eau car les essais ont été réalisés au même moment, et les protocoles d'essais sont similaires, avec en plus de l'ajout de l'étape de pesée hydrostatique pour la porosité.

II.6.3. Détermination de la fraction de pâte par acide salicylique

La teneur en pâte de ciment est un facteur important pour les GR. Comme démontré dans les sections I.2.3.6 et I.2.3.7., la pâte de mortier attaché résiduelle affecte les propriétés des GR, notamment en augmentant la porosité et le coefficient d'absorption d'eau des GR.

Dans la littérature, il est démontré que les traitements chimiques par attaque acide permettent de retirer la pâte de mortier attaché. Sur le sable recyclé, ce sont les seuls traitements qui permettent un retrait efficace de la pâte.

Cependant, le choix du type d'acide utilisé pour la dissolution de la pâte, est important. En effet, l'utilisation de l'acide chlorhydrique n'est pas possible sur des GR qui contiennent des granulats naturels calcaires car l'acide va venir dissoudre ces granulats naturels. Deux

traitements courants sont utilisés et démontrés dans la littérature, le premier dit traitement avec NAM (acide nitrique/méthanol) et le deuxième dit traitement avec SAM (acide salicylique/méthanol). L'étude réalisée par Le dans sa thèse démontre que le traitement avec NAM entraîne une dissolution également des granulats calcaires, ce qui entraîne un taux de dissolution de pâte plus importante, mais non représentative de la quantité réelle de pâte [143].

Zhao *et al.* utilisent le traitement SAM (avec acide salicylique/méthanol) et démontrent dans leur article que le traitement ne dissout pas les phases des granulats naturels ou de la calcite (Figure 92) [30], [144].

Insoluble phases	Soluble phases
C ₃ A, C ₄ AF	C ₂ S, C ₃ S
Quartz, Dolomite	CaO, Ca(OH) ₂
Calcite (limestone)	C-S-H
C ₃ AH ₆ , calcium monosulfoaluminate hydrate	Ettringite

Figure 92 : Description des phases solubles et insolubles après le traitement SAM [30], [144]

Pour le traitement SAM, un échantillon représentatif est séché puis broyé à 200 µm. Une masse de 0.5 g ($M_{1 (ini)}$) de l'échantillon sec broyé est immergé dans une solution d'acide salicylique et méthanol (14 g d'acide salicylique dans 80 mL de méthanol) et agité pendant 1h. La solution est ensuite filtrée (pores du filtre : 10-16 µm) (Figure 93) et lavée 4 fois avec du méthanol. Le résidu solide est ensuite séché dans une étuve à 70°C jusqu'à masse constante ($M_{2 (f)}$) [30], [36], [144], [145]. La teneur en pâte de ciment FSAS (en %) se définit donc par l'équation 23 :

$$FSAS = \frac{M_{1 (ini)} - M_{2 (f)}}{M_{1 (ini)}} \times 100 \quad (23)$$

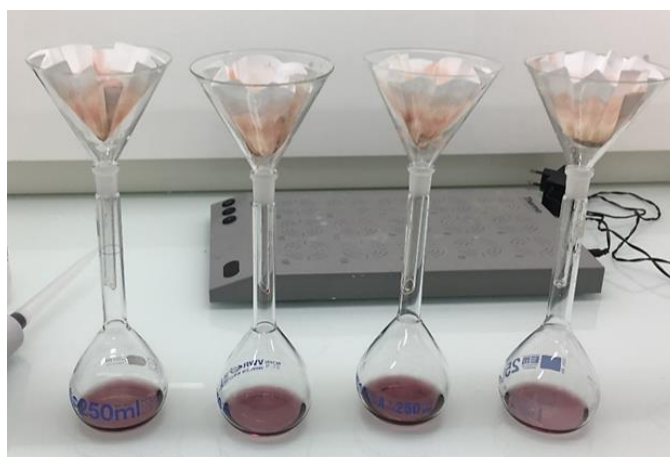


Figure 93 : Système de filtration au laboratoire pour la dissolution de la pâte cimentaire

Protocole d'échantillonnage pour la détermination de la teneur en pâte

La masse $M_{1 (ini)}$ broyée est prélevée de la masse des 50 g broyés pour les essais ATG. Un deuxième tamisage est opéré à 200 μm avant essai. Du fait de la grande quantité disponible des GR broyés, 3 essais sont réalisés avant et après carbonatation. De la même manière que pour les analyses ATG, la variabilité de pâte dans les GR entraîne une disparité sur les valeurs, qui se traduit par de grands écarts-type sur les valeurs de FSAS (paragraphe V.2.).

II.6.4. Détermination des isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés

Lors de la carbonatation, il a été démontré dans la bibliographie que la teneur en eau ou l'humidité relative sont des paramètres qui influent sur la carbonatation. Sur la carbonatation des bétons, l'humidité relative est majoritairement utilisée et a été démontrée comme efficace entre 40 et 80 % pour accélérer la carbonatation. Dans les protocoles de carbonatation que nous utilisons, la teneur en eau a été choisie comme le principal paramètre pour contrôler l'humidité des GR pour permettre une efficacité de la carbonatation. La teneur en eau imposée est dépendante de la nature des GR, c'est pour cela que l'effet de la teneur en eau et la détermination d'une teneur en eau optimale sur le stockage du CO₂ sont testés pour tous les GR du programme expérimental.

Le but de l'utilisation de la méthode DVS est de relier, pour les GR utilisés dans l'étude expérimentale, la teneur en eau optimale déterminée lors des protocoles statiques avec l'humidité relative déterminée par les isothermes de sorption, pour vérifier si ces valeurs sont dans l'intervalle des humidités relatives optimales entre 40 et 80% déterminé par la littérature. Le second objectif de l'utilisation de la méthode DVS est de constater l'effet de la carbonatation accélérée sur les isothermes de sorption-désorption des GR. En effet, l'interprétation des isothermes peut donner une évaluation de la distribution porale (méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda)) [146], [147]. Cette méthode consiste à obtenir à partir des isothermes de sorption (notamment celui de désorption par équilibre thermodynamique complet) une dérivation du volume cumulé dans les pores par rapport à la taille de ces pores. La méthode est basée sur l'équation Kelvin qui détermine le rayon de pores (pores supposés cylindriques dans la méthode BJH) où se produit la condensation capillaire à une pression relative donnée. Une humidité parfaite des pores correspond à un angle de contact égal à zéro tandis qu'avec la désorption, seul un film d'eau reste adsorbé en surface des pores [147].

La méthode DVS (Dynamic Vapour Sorption) permet de déterminer les isothermes de sorption à la vapeur d'eau des matériaux cimentaires. Elle relie par les isothermes de sorption la teneur en eau du matériau à l'équilibre avec l'humidité relative de l'ambiance. Le protocole DVS comporte une imposition d'humidité sur des broyats (masses inférieures à 1 g), cette humidité est imposée par un flux de mélange de diazote sec et de vapeur d'eau. Il est possible de générer une humidité entre 0 et 95 %. Pour déterminer les isothermes de sorption, une microbalance détermine les variations de masse de l'échantillon qui subit l'humidité imposée. En plus de l'humidité, il est possible de réguler la température. L'avantage des essais de détermination des isothermes de sorption par la méthode DVS est la durée des essais qui est rapide (inférieure à un mois) et l'utilisation du diazote permet de diminuer les effets de la

carbonatation sur les broyats non carbonatés. La Figure 94 et la Figure 95 présentent le principe de l'appareil DVS ainsi que le dispositif DVS utilisé au laboratoire (DVS ADVANTAGE de la société Surface Measurement Systems) [77].

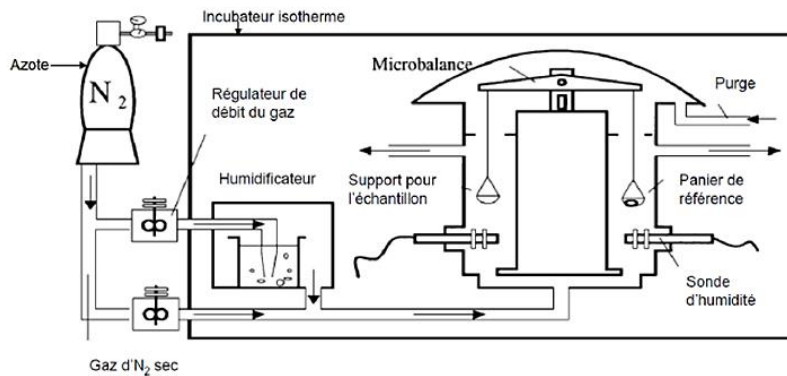


Figure 94 : Fonctionnement d'un appareil DVS [77]



Figure 95 : Dispositif DVS au laboratoire

Au laboratoire, les GR de fraction 1-4 mm (ou la fraction 10-20 mm concassée en 1-4 mm) sont conditionnés en eau pour être totalement saturés avant l'essai au DVS. Durant l'essai, une masse inférieure à 200 mg est introduite. Les essais sont réalisés à une température égale à $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Les conditions d'essai de la méthode ont été choisies d'après la thèse de Matthieu Bertin [148]. La méthode d'imposition d'humidité choisie est une descente entre 95 % et 3 % par palier de 10 %, puis une remontée jusqu'au palier de 95 % (tous les 10 %). La méthode permet d'avoir l'isotherme de sorption et de désorption des GR. Deux conditions sont nécessaires pour passer d'un palier suivant à un autre. Tout d'abord, il existe une condition sur la pente de perte de masse ou de condition d'équilibre (dm/dt), puis une condition sur le temps maximal d'attente pour un palier, même si la pente est supérieure à celle fixée par le dm/dt . Pour cela, la variation relative de masse est choisie pour $dm/dt = 0,0005 \text{ \%}/\text{min}$ et le temps

maximal pour un palier est de 2000 minutes, dans ce cas le palier suivant d'humidité relative est enclenché.

Par un programme de traitement de données, on obtient les courbes suivantes (Figure 96).

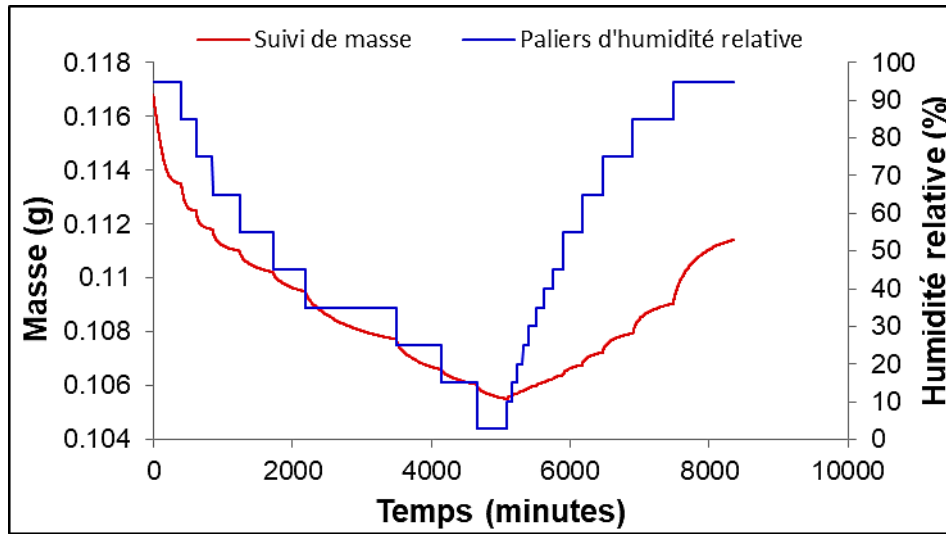


Figure 96 : Courbes de suivi de masse et d'humidité relative pour un essai DVS

Par les données récupérées lors des essais DVS, il est possible d'en calculer la teneur en eau évaporable $W(i)$ de l'échantillon et de le relier à l'humidité relative correspondante $HR(i)$.

La première étape consiste à calculer la masse d'eau évaporable de l'échantillon $m_{EAU,HR(i)}$ (en g) par l'effet de l'humidité relative correspondante $HR(i)$ (en %) par l'équation 24.

$$m_{EAU,HR(i)} = m_{ECH,HR(i)} - m_{ECH SEC(i)} \quad (24)$$

Où $m_{ECH,HR(i)}$ (en g) correspond à la masse de l'échantillon à l'humidité relative correspondante $HR(i)$ et $m_{ECH SEC(i)}$, la masse de l'échantillon sec (la masse de l'échantillon à 3 % d'humidité relative, correspondant à l'humidité relative qu'impose le silica gel) en g.

Ainsi la teneur en eau évaporable $W(i)$ (en %) à l'humidité relative correspondante $HR(i)$ (en %) se calcule par le rapport entre la masse d'eau évaporable $m_{EAU,HR(i)}$ à l'humidité relative $HR(i)$ sur la masse sèche de l'échantillon $m_{ECH SEC(i)}$ (équation 25).

$$W(i) = \frac{m_{EAU,HR(i)}}{m_{ECH SEC(i)}} \times 100 \quad (25)$$

Protocole d'échantillonnage pour les isothermes de sorption-désorption par la méthode DVS

Pour les essais DVS, des petites masses de GR (≈ 5 g) ont été prélevées sur des GR secs non carbonatés et sur les GR carbonatés (où le taux de stockage de CO₂ est maximal). Pour les GR carbonatés, le choix a été fait par une homogénéisation avant prélèvement.

Lors des essais DVS, à l'œil nu, les GR semblant comporter le plus de pâte ont été choisis, pour éviter la variabilité et l'effet des granulats naturels dans les GR.

Par la durée des essais, seul un essai a été réalisé par type de GR testé et par fraction granulaire.

II.6.5. Evaluation de la distribution de la taille des pores des granulats recyclés par porosimétrie à mercure

La porosimétrie à mercure permet d'étudier et de mettre en évidence la structure mésoporeuse et macroporeuse des matériaux cimentaires. Elle met en évidence la distribution de la taille des pores et également la porosité volumique totale, le rayon moyen des pores ou la surface spécifique. Cette méthode de porosité accessible au mercure a une limite, car elle ne permet pas d'étudier la porosité sur toute la gamme des pores, comparée à l'étude de la porosité accessible à l'eau. En effet, cette méthode ne permet pas d'accéder à la gamme de pores en-dessous d'un rayon de 3 nm (pour notre porosimètre à mercure qui a une pression d'injection de 400 MPa).

Cette caractérisation de la distribution de la taille des pores permet d'étudier l'effet de la carbonatation sur l'évolution de la distribution de la taille des pores avec la formation des carbonates de calcium. Pour cela, des GR de fraction 1-4 mm sont testés avant et après carbonatation.

Avant l'essai à la porosimétrie à mercure, les GR sont prétraités par lyophilisation pour permettre de retirer l'eau dans la porosité des GR par sublimation. Au laboratoire, le lyophilisateur Alpha 1-4 LD plus de la société Christ permet de maintenir l'échantillon à une température inférieure à -46°C et à une pression de 0,07 mbar durant 72 heures, par l'utilisation de l'azote liquide (Figure 97). Pour éviter la reprise d'humidité par les GR avant l'essai, ils sont conservés dans des dessiccateurs avec du silica gel.

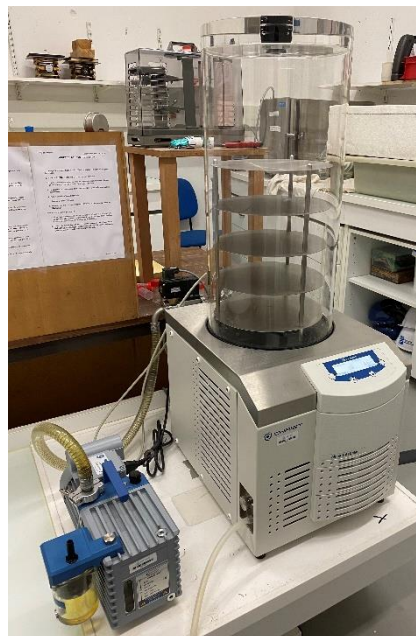


Figure 97 : Lyophilisateur pour la préparation de l'échantillon

La mesure de porosimétrie à mercure est effectuée à l'aide du porosimètre Micromeritics AutoPore IV 9500 Series (Figure 98), qui comporte deux ports basse pression et un port haute pression. Le principe de la mesure est la mise sous vide de l'échantillon disposé dans un pénétrromètre pour les solides (de volume 5 mL), puis l'injection d'une pression de mercure P_{Hg} qui augmente dans le sens de la basse pression, puis de la haute pression.



Figure 98 : Porosimètre à mercure

A l'issue de cet essai, on en déduit le rayon des pores r_p (calculé par l'équation de WASHBURN – équation 26) exprimé en nm, en fonction de la pression de mercure injectée. Cette équation suppose que les pores sont cylindriques.

$$r_p = - \frac{2 \sigma_{Hg} \cos \theta}{P_{Hg}} \quad (26)$$

Où θ est l'angle de contact entre la surface solide et le mercure ($141,3^\circ$) et σ_{Hg} la tension superficielle du mercure (485 mN/m). Ce qui indique que pour P_{Hg} max de 400 MPa, le rayon des pores atteints est de 2 nm.

La courbe d'intrusion du mercure qui définit le volume cumulé V_p introduit en fonction du diamètre des pores (Figure 99), permet ensuite par sa dérivée de définir la distribution de la taille des pores, pour déduire, par leur rayon, les gammes des pores des GR, mais également le diamètre médian des pores (Figure 100). Les différentes familles des pores sont :

- Diamètre des pores inférieurs à 10 nm : Microporosité (pores entre gels de C-S-H et petits pores capillaires)
- Diamètre des pores compris entre 10 et 50 nm : Pores capillaires médians
- Diamètre des pores compris entre 50 et 10000 nm (10 μ m) : Macroporosité (grands pores capillaires)
- Diamètre des pores supérieurs à 10 μ m : Grandes pores (bulles d'air).

Ces gammes de pores ne sont pas fixes et dépendront des GR étudiés (comme démontré dans la section V.5).

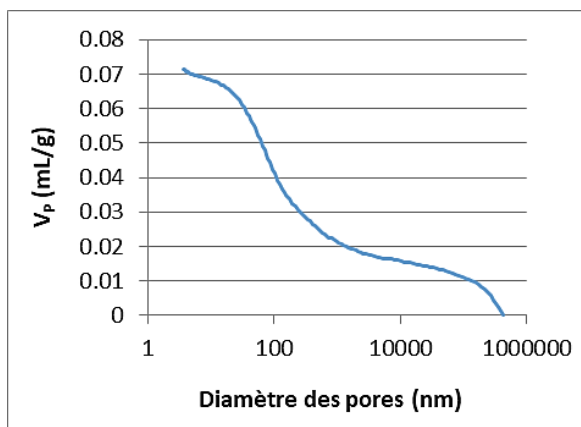


Figure 99 : Volume de mercure introduit cumulé en fonction du diamètre des pores

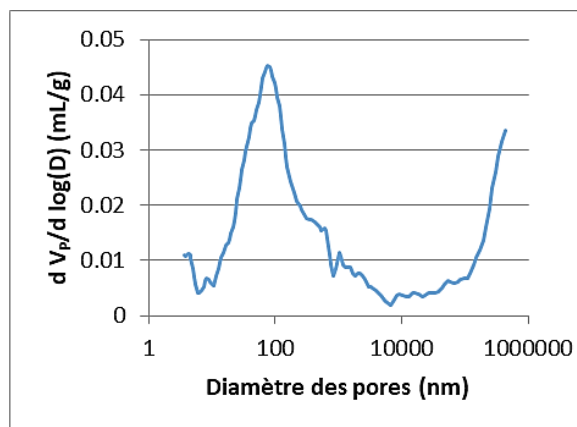


Figure 100 : Distribution de la taille des pores

Protocole d'échantillonnage pour les mesures de porosimétrie à mercure

Comme pour les essais DVS, de petites masses de GR (non carbonatés et carbonatés) ont été prélevées pour les mesures de porosité au mercure.

Pour le prélèvement pour les essais, les GR ont été choisis à l'œil nu par leur teneur en pâte maximale.

Deux essais préliminaires ont été réalisés sur un même type de GR (avec la même fraction granulaire) pour vérifier la répétabilité des essais de porosimétrie à mercure. La répétabilité a été démontré. Par la suite, seul un essai est réalisé pour les GR étudiés.

II.7. Effet de la carbonatation accélérée des granulats recyclés sur la durabilité du béton armé vis-à-vis des chlorures

La pérennité du béton armé n'est plus assurée quand des espèces comme les ions chlorures, vont entraîner par leur forte concentration dans le béton une corrosion des armatures et ainsi menacer sa durabilité.

Ces ions chlorures sont notamment présents dans les environnements marins ou les environnements soumis aux sels de déverglaçage (origine externe), mais peuvent provenir du matériau lui-même (origine interne) : ils peuvent provenir des granulats, des adjuvants chlorés ou de l'eau de gâchage. Leur concentration va jouer un rôle prépondérant sur la dépassivation des armatures des bétons armés. En effet, lors de leur pénétration dans la solution interstitielle du béton (par diffusion ou par absorption capillaire), ils vont provoquer la corrosion des aciers d'armature par une dépassivation des armatures. L'attaque des ions chlorures se traduit par des piqûres sur les aciers. Contrairement à la carbonatation qui conduit à une corrosion généralisée et qui a pour conséquence de provoquer des fissures apparentes, l'observation du phénomène de corrosion par les ions chlorures est moins aisée car les ions vont diffuser dans le béton par des gradients de concentration, et donc augmenter les concentrations à certains endroits. Parfois il sera possible d'observer l'écoulement des produits de corrosion à la surface. Un paramètre important de ce phénomène est le coefficient de diffusion des ions. En laboratoire, ce coefficient est estimé par des essais de diffusion en régime stationnaire, en régime non stationnaire et des essais de migration par champ

électrique. Pour qu'un béton soit résistant à la pénétration aux ions chlorures, il faut que le coefficient de diffusion soit le plus faible possible.

Parmi les ions chlorures, on distingue deux types d'ions : les ions chlorures libres C_f et les ions chlorures fixés C_b. Ce sont les ions chlorures libres qui sont responsables de la corrosion, car comme leur nom l'indique, ils sont libres dans la solution interstitielle. Contrairement aux ions chlorures libres, les ions chlorures fixés vont se fixer par adsorption sur les C-S-H ou bien par fixation chimique à la matrice cimentaire. Les ions chlorures libres et fixés définissent les ions chlorures totaux.

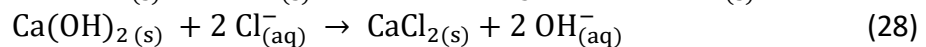
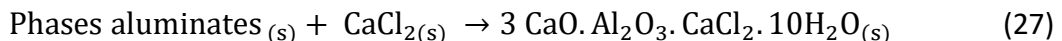
La fixation des ions chlorures dépend des propriétés physico-chimiques de la matrice cimentaire. La connaissance de la concentration en ions chlorures fixés permet d'implémenter les données sur le béton et sa résistance à la pénétration des ions chlorures, en plus du coefficient de diffusion. Cependant, afin de déterminer leur concentration, il est nécessaire de passer par les isothermes de fixation (isotherme linéaire, isotherme de Langmuir, isotherme de Freundlich ou isotherme BET). Les propriétés des GR ont été démontrées comme affectant la durabilité des bétons qui les incorporent. Il est donc nécessaire d'étudier la résistance des GR face aux ions chlorures, car nous savons leur porosité élevée qui favorise la diffusion des ions chlorures et donc peuvent entraîner par la suite une diffusion plus importante au sein des BGR [149].

Dans l'étude expérimentale, l'objectif est de prédire la durabilité des GR carbonatés au vue de leur incorporation par la suite dans des bétons, pour cela nous proposons d'étudier l'effet de la fixation des ions chlorures sur 2 états de carbonatation des GR :

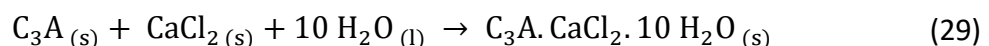
- Sur GR non carbonatés
- Sur GR soumis à la carbonatation accélérée (protocole statique)

La fixation des ions chlorures s'opère par :

- La fixation chimique par la formation des sels de Friedel avec les phases aluminates (équation 27) et la portlandite présente dans le ciment (équation 28) [150].



Les anhydres aluminates C3A peuvent également réagir avec les ions chlorures, s'ils n'ont pas réagi avec le gypse (équation 29) [151].



- La fixation physique par adsorption sur les C-S-H [76].

Le protocole en laboratoire consiste à déterminer la fixation des ions chlorures par la méthode des équilibres, décrite par GrandDuBé [152]. Cette méthode consiste à mettre en contact les GR avec des solutions salines, contenant du NaCl et d'observer par le gradient de concentration, la fixation. Les granulats recyclés GR BO et GR M75 qui ont été tamisés à une fraction inférieure à 2,5 mm, après carbonatation accélérée (protocole statique à l'optimum de teneur en eau), sont immergés dans les solutions salines (5 concentrations : 0, 0,25, 0,5, 1

et 1,5 mol.L⁻¹ de NaCl et 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH). Des échantillons des 5 solutions sont conservées comme références. L'attente de l'équilibre entre la solution interstitielle des GR et la solution saline s'effectue pendant 2 mois (conservation à température constante 20°C ± 2°C, à l'abri de la lumière). Au bout des 2 mois, la solution est titrée par un titrage potentiométrique à AgNO₃ 0,01 mol.L⁻¹ pour déterminer les ions chlorures libres. Les ions chlorures totaux sont déterminés par les solutions de référence également titrées (Figure 101).

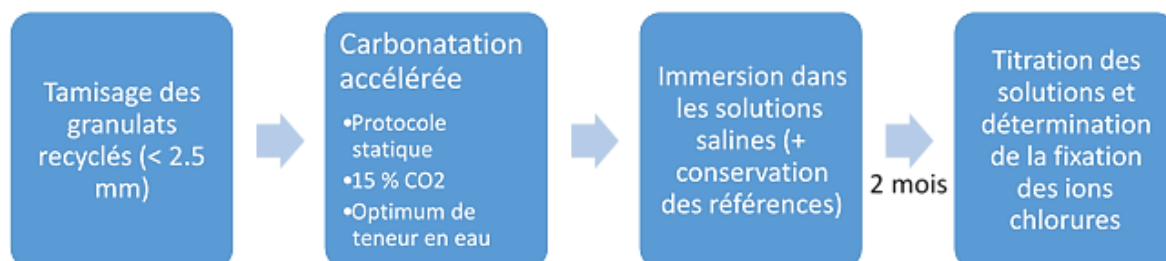


Figure 101 : Méthode des équilibres pour l'étude de la fixation des ions chlorures

On en déduit donc les ions chlorures fixés $C_b(i)$ par la relation selon les différentes solutions salines (i) (en g/kg de masse sèche de granulats) (équation 30) :

$$C_{b(i)} = \frac{35,453 \times V \times (C_{\text{totaux}(i)} - C_{f(i)})}{W_{(ini)}} \quad (30)$$

Où V correspond au volume des solutions (320 mL), C_{totaux} , aux ions chlorures totaux des solutions de référence en mol.L⁻¹, C_f aux ions chlorures libres (solutions salines titrés en contact avec les GR) en mol.L⁻¹, $W_{(ini)}$ la masse sèche des GR carbonatés (80 g).

Protocole d'échantillonnage pour les isothermes de fixation des ions Cl⁻

Pour les isothermes de fixation des ions Cl⁻, des masses ont directement été prélevées dans les GR non carbonatés. Pour les GR carbonatés, d'autres essais de carbonatation accélérée ont été réalisés par le protocole statique à teneur en eau optimale (déterminées précédemment) pour les GR BO 1-4 et les GR M75 1-4. Les résultats des taux de stockage de CO₂ ont été similaires lors des essais initiaux de carbonatation accélérée, ce qui a démontré la répétabilité de la carbonatation accélérée. Ces essais de carbonatation accélérée ont été directement réalisés avec une masse de 240 gr pour permettre par la suite 3 essais répétables pour la détermination des isothermes de fixation (80 g chacun).

II.8. Conclusions

Le choix des GR utilisés dans cette étude permet une large étude sur l'effet du type de GR et de leurs propriétés respectives sur le stockage du CO₂. La caractérisation initiale de ces GR permet une connaissance approfondie des matériaux utilisés dans l'étude expérimentale, pour mieux appréhender les résultats obtenus lors des protocoles de carbonatation et l'effet de la carbonatation sur les GR.

Le protocole statique de carbonatation accélérée pour déterminer un premier potentiel de carbonatation des GR permet de réaliser une étude paramétrique complète des paramètres qui influent sur le stockage du CO₂, comme la nature et le type des GR, leur fraction granulaire,

leur état de carbonatation naturelle initiale, l'effet de la teneur en eau et aussi de la concentration de CO₂. Ces paramètres sont une nouvelle fois étudiés dans le protocole statique utilisé dans un incubateur, pour compléter par l'effet de la température dans le but d'augmenter le taux de stockage de CO₂. Pour finir, le protocole dynamique, qui est le procédé qui sera applicable à une application semi-industrielle, est implémenté par les paramètres de sortie du protocole statique et intègre à son tour l'étude des paramètres du débit, de la pression moyenne ou du temps de traitement. Les deux protocoles de carbonatation sont donc interdépendants, pour arriver à un protocole proche des procédés industriels pour obtenir le maximum de stockage de CO₂. Leurs études définissent pour tous les types de GR testés le maximum de stockage de CO₂, afin de constituer une base de données sur le potentiel de carbonatation des GR, pour les applications à l'échelle préindustrielle du Projet National FastCarb.

L'étude de l'amélioration des propriétés des GR par l'effet de la carbonatation accélérée, par l'étude des propriétés comme l'absorption d'eau, la porosité, la teneur en pâte de ciment ou l'évolution de la microstructure ont été développées dans ce chapitre. Elles permettent une connaissance approfondie des techniques de détermination des propriétés des GR.

Pour finir, afin de préparer à l'éventuelle réutilisation des GR de fraction sable dans les bétons, l'étude de la durabilité des GR vis-à-vis des chlorures par la méthode des équilibres décrite dans ce chapitre permet la compréhension de l'effet de carbonatation sur la fixation des ions chlorures dans le cas des GR.

Chapitre III : Etude paramétrique de l'essai statique de carbonatation accélérée des granulats recyclés

III.1. Introduction

Comme démontré dans le chapitre I, la carbonatation est influencée par des paramètres, qui sont liés au matériau lui-même mais aussi des paramètres d'exposition de la carbonatation accélérée. Afin de mieux comprendre le phénomène et d'en déduire le stockage maximal de CO₂ des GR, il convient de procéder à une étude paramétrique, comprenant l'effet :

- De la teneur en eau
- De la nature chimique liée à la formulation et de l'origine des GR, de l'état de carbonatation naturelle initiale
- De la fraction granulaire
- De la concentration de CO₂
- De la température

La section III.2. comporte une description du mécanisme de carbonatation accélérée, déterminé à l'aide du suivi en continu de la carbonatation accélérée. Dans un second temps, est présentée l'étude paramétrique de la carbonatation accélérée. Pour finir, la section III.4. présente les simulations numériques réalisées dans le cadre du Projet National FastCarb et la corrélation qualitative avec les résultats expérimentaux.

III.2. Description du mécanisme de carbonatation accélérée

Dans nos essais se produit un couplage entre une phase de prise de masse liée à la formation des carbonates de calcium qui résulte de la réaction entre les hydrates du ciment et le CO₂ en solution, et une phase de séchage des GR liée principalement à un relargage de l'eau produite par la réaction de carbonatation et une évaporation de l'eau des GR lors du passage du gaz. L'essai statique de carbonatation accélérée détaillé dans la section II.4.1., a été modifié par la disposition d'une balance à l'intérieur du dessiccateur pour obtenir un suivi en continu de la carbonatation. L'objectif est d'observer par ce suivi en temps réel, le mécanisme de carbonatation. La Figure 102 présente un exemple de courbe obtenue lors du suivi en continu de la variation de masse sur les GR BPE 1-4.

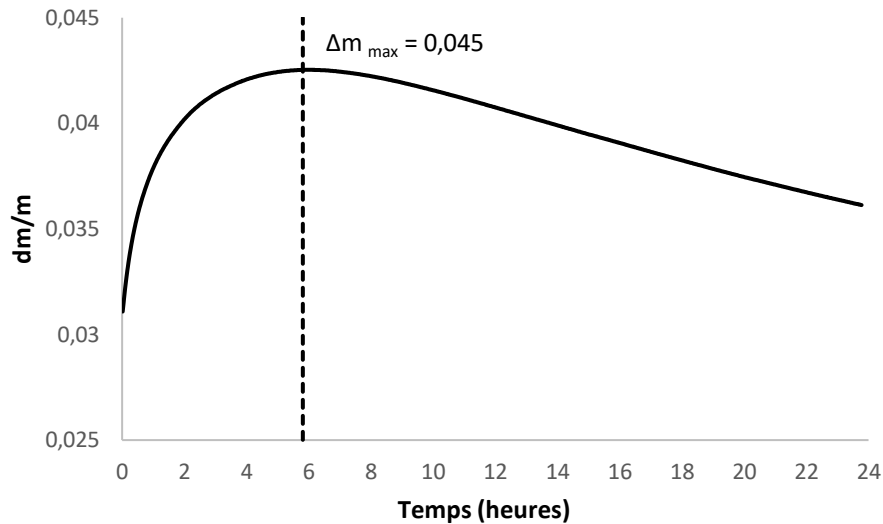


Figure 102 : Exemple de courbe obtenue par le suivi en continu de la variation de masse sur les granulats recyclés BPE 1-4 – Conditions de carbonatation : $W_{opt} = 3,1\%$, $[CO_2] = 15\%$, Temps = 24h

La Figure 102 présente la courbe de variation de masse en fonction du temps. Le rapport dm/m est calculée selon l'équation 31, où $m_{\text{échantillon}}(t)$ est la masse de l'échantillon à l'instant t mesurée par la balance en g et $m_{\text{sèche}}(\text{ini})$, la masse sèche à l'état initial des GR (en g).

$$\frac{dm}{m} = \frac{m_{\text{échantillon}}(t) - m_{\text{sèche}}(\text{ini})}{m_{\text{sèche}}(\text{ini})} \quad (31)$$

Ce rapport correspond donc à la variation de la teneur en eau tout au long de l'essai. Le point de départ de la courbe est la valeur de teneur en eau de départ (ici 3,1 %), dans la Figure 102, la valeur de dm/m à $t = 0$ est donc égale à 0,031.

La courbe présente une augmentation sur les premières heures jusqu'à Δm_{max} , qui correspond à la prise de masse maximale au pic maximal de carbonatation, puis une diminution jusqu'à la fin de l'essai de carbonatation accélérée. Comme expliqué précédemment, l'essai de carbonatation comporte deux phases qui sont concomitantes. Sur les premières heures, la phase de prise de masse par la formation des carbonates de calcium prédomine par rapport à la phase de séchage. Après le pic maximal de carbonatation, la phase de séchage linéaire devient prédominante et la courbe décroît jusqu'à la fin des 24 heures d'essai. Cette prédominance d'un mécanisme sur l'autre ne dépend pas de la classe granulaire testée, car la pâte est la même selon la fraction.

La phase de prise de masse est liée principalement à la formation des carbonates de calcium et la phase de séchage comporte une perte de masse liée à la production d'eau par la carbonatation et une perte de masse liée au séchage des GR. Pour cela, un gaz neutre non réactif avec la matrice cimentaire, de l'azote, a été introduit selon les mêmes conditions que les essais de carbonatation sous CO₂, sur des GR BO 1-4 (à une même teneur en eau de 4 %, qui est la teneur en eau optimale de ces GR, déterminée par l'essai statique) (Figure 103).

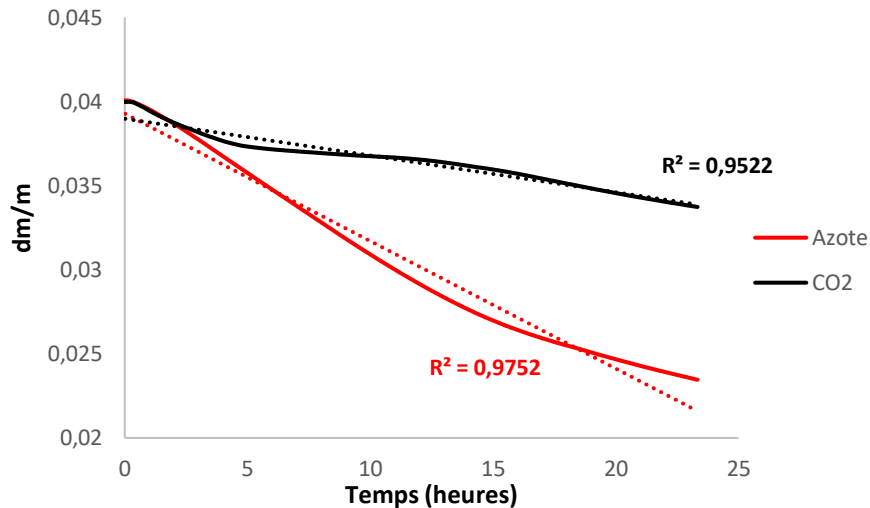


Figure 103 : Courbes de suivi en continu de la variation de masse sous azote pur et sous CO₂ (15%) – Conditions de carbonatation : W_{opt} = 4 %, [Azote]_{pur} = 100 % et [CO₂] = 15 %, Temps = 24h

D'après la Figure 103, sous 15% de CO₂, la prise de masse liée à la formation des CaCO₃ est très faible. Sous azote, il n'y a que du séchage et celui-ci est nettement plus marqué lors du passage d'azote pur, que lors du passage du CO₂. La régression linéaire liée à la courbe sous azote indique par le coefficient de régression linéaire de R² = 0,98, que sous azote, le séchage peut être assimilé à une perte de masse linéaire. En effet, il n'y a pas de prise de masse liée à une non-réactivité du matériau avec le gaz. De plus, le séchage est réparti entre celui de l'eau intergranulaire qui est supposé avoir une vitesse constante au cours du temps et celui de l'eau des GR, qui sèche plus lentement. Naël-Redolfi *et al.* expliquent que ce sont les effets capillaires qui assurent une répartition homogène de l'eau liquide dans l'échantillon, entraînant une vitesse de séchage constante [153].

La Figure 104 présente le suivi d'humidité relative pendant le passage des gaz. La première augmentation correspond à la mise à l'équilibre de l'humidité relative de l'ambiance avec la teneur en eau des GR.

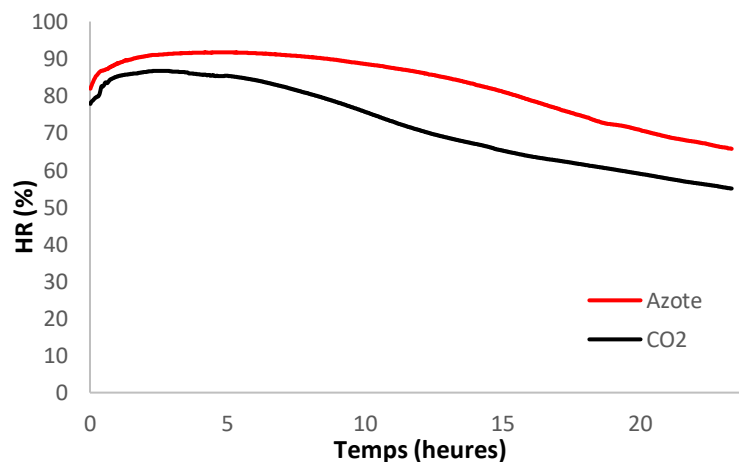


Figure 104 : Suivi d'humidité relative lors du suivi en continu de la carbonatation sous azote pur et sous CO₂ (15%) – Conditions de carbonatation : W_{opt} = 4 %, [Azote]_{pur} et [CO₂] = 15 %, Temps = 24h

La Figure 105 présente les isothermes de sorption-désorption obtenus par DVS des GR BO 1-4 et permet de confirmer la mise à l'équilibre hydrique initiale observée sur le suivi d'humidité

relative. Entre 80 et 90 % d’humidité relative de départ observée pour les essais sous CO₂ et sous azote, les valeurs de teneur en eau sont au-dessus de la teneur en eau de 4 % imposée aux GR.

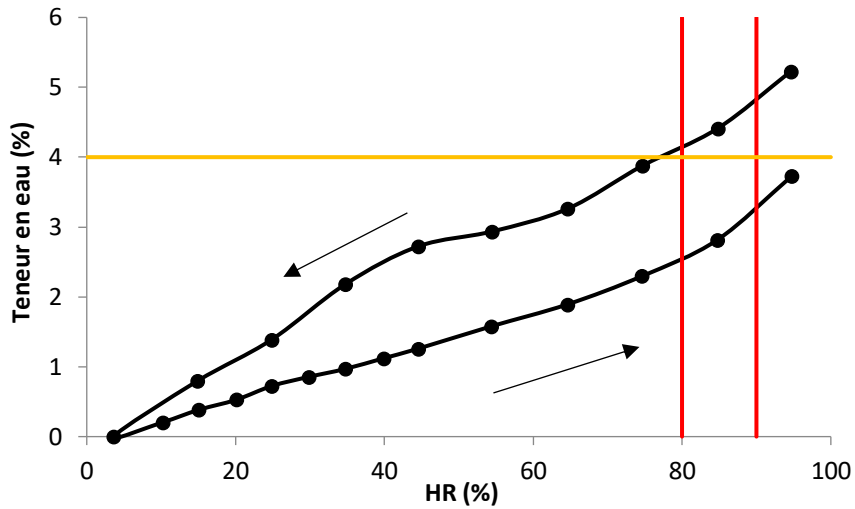


Figure 105 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés BO 1-4 non carbonatés obtenus par la méthode DVS

Il n’est pas possible d’utiliser la courbe de séchage à l’azote pour découpler la phase de séchage entre la perte liée à l’eau évaporée pendant la carbonatation et la perte liée au séchage de la teneur en eau car le CO₂ modifie aussi le séchage, ce qui rend impossible le découplage des deux phases.

La Figure 106 présente toutes les courbes de suivi en continu de la carbonatation accélérée des GR BPE 1-4, en fonction de la teneur en eau initiale. Chaque courbe possède une régression linéaire, leurs coefficients de régression sont indiqués dans le Tableau 24. Ce tableau présente également les valeurs de CO₂ stockés déterminées lors des essais du protocole statique et les prises de masse maximales Δm_{\max} (%) déterminées par les courbes de variation de masse.

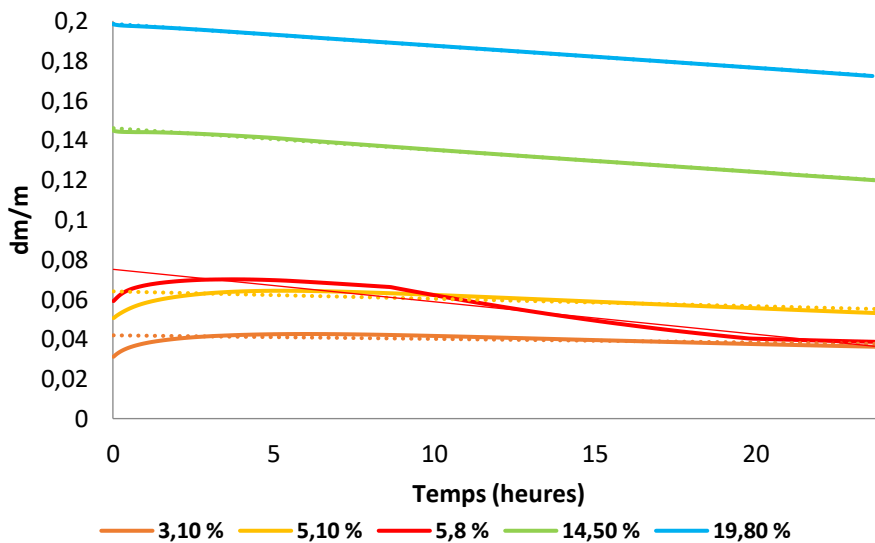


Figure 106 : Courbes de suivi en continu de la carbonatation des granulats recyclés BPE 1-4 en fonction de la teneur en eau – Conditions de carbonatation accélérée : [CO₂] = 15 %, T = 24h

Tableau 24 : Résultats du suivi en continu de la carbonatation des granulats recyclés BPE 1-4

Teneur en eau globale (%)	3,1 %	5,1 %	5,8 % (W_{opt})	14,5 %	19,8 %
Coefficient R ²	0,3	0,5	0,9	0,99	0,99
CO ₂ stocké (g/kg)	12,3	15,7	16,1	6,1	4,2
Δm _{max} (g)	1,2	1,4	0,7	0	0

Les coefficients de régression linéaire augmentent avec l'augmentation de la teneur en eau imposée. Aux fortes teneurs en eau, par la saturation des pores, la diffusion du CO₂ est limitée, ce qui indique aucune prise de masse de carbonatation et on s'approche donc d'un séchage naturel.

A la teneur en eau optimale, malgré un stockage important de CO₂, la prise de masse est faible (0,7 g) et est inférieure aux prises de masse maximales à des plus faibles teneurs en eau (< W_{opt}). Contrairement à l'effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂, il n'existe pas de relation entre le stockage de CO₂ et la prise de masse lors de la carbonatation accélérée.

L'augmentation de la teneur en eau induit une augmentation du coefficient de régression linéaire, car l'augmentation de la teneur en eau entraîne un ralentissement de la diffusion du CO₂ qui sera exploitée dans la section III.3.1 de ce chapitre. Les prises de masse maximales Δm_{max} dans les premières heures des essais liées à la carbonatation diminuent donc au profit du séchage des GR avec l'augmentation de la teneur en eau. La relation entre la prise de masse de carbonatation et le coefficient de régression linéaire est montrée. En effet, une absence d'une phase de prise de masse de carbonatation induit que l'on s'approche du séchage naturel.

La Figure 107 présente les résultats des suivis en continu de la carbonatation par la balance lors de l'essai statique pour les GR BO 1-4, issus de bétons fabriqués en laboratoire. Le Tableau 25 présente les résultats du suivi en continu de la carbonatation avec les coefficients de régression linéaire, avec les valeurs de CO₂ stockés (résultats obtenus lors du protocole statique) et les prises de masse maximales Δm_{max}.

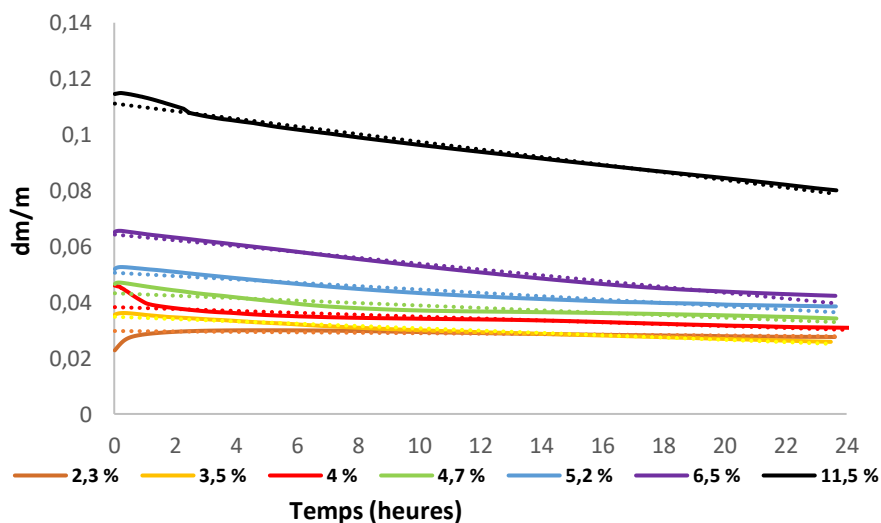


Figure 107 : Courbes de suivi en continu de la carbonatation des granulats recyclés BO 1-4 en fonction de la teneur en eau – Conditions de carbonatation accélérée : [CO₂] = 15 %, 24h

Tableau 25 : Résultats du suivi en continu de la carbonatation des granulats recyclés BO 1-4

Teneur en eau (%)	2,3 %	3,5 %	4 %	4,7 %	5,2 %	6,5 %	11,5 %
Coefficient R ²	0,3	0,96	0,8	0,8	0,9	0,98	0,98
CO ₂ stocké (g/kg)	18,8	21,5	21,8	21,3	19,8	15,5	14,5
Δm_{\max} (g)	0,7	0,06	0,01	0,05	0,08	0,04	0,03

Comme pour les GR BPE 1-4, lors de l'augmentation de la teneur en eau, on s'approche du séchage naturel, par l'effet de la teneur en eau sur le ralentissement de la diffusion du CO₂ qui entraîne une diminution de la prise de masse et une phase prédominante de séchage.

Comme pour les GR BPE 1-4, malgré des valeurs élevées de stockage de CO₂, dont le maximum de 21,8 g/kg est obtenu pour 4 % de teneur en eau, les valeurs de prise de masse de carbonatation sont très faibles (inférieures à 0,1 g) pour la majorité des essais. Le maximum de prise de masse est pour la teneur en eau de 2,3 %, avec un Δm_{\max} égal à 0,7 g. Il n'y a pas de corrélation entre le stockage de CO₂ et la prise de masse de carbonatation observée par les variations de masse.

Il a été mis en évidence dans cette section de la présence de deux phases concomitantes pendant la carbonatation, à l'aide des variations de masse obtenues par la balance lors du protocole statique. Les deux phases sont une prise de masse liée à la réactivité du matériau avec le CO₂ et une phase de séchage de la teneur en eau imposée aux GR. La phase de prise de masse est observée dans les premières heures de l'essai. D'après les courbes de variation de masse, avec l'augmentation de la teneur en eau et la diminution de la prise de masse liée au ralentissement de la diffusion du gaz par le comblement des pores par l'eau, les courbes tendent à un devenir linéaire indiquant une prépondérance du séchage naturel.

III.3. Etude paramétrique de la carbonatation accélérée des granulats recyclés

Dans cette section, l'effet de la teneur en eau qui est le paramètre intrinsèque pour permettre une carbonatation maximale des GR est étudié dans un premier temps sur tous les GR. Par la suite, les différents effets comme ceux des propriétés du matériau (nature, type de GR, fraction granulaire) ou ceux des paramètres d'exposition (concentration de CO₂, température) sont étudiés.

III.3.1. Effet de la teneur en eau

La teneur en eau a été démontrée dans la section I.3.4. comme étant un paramètre essentiel de la carbonatation des matériaux cimentaires [62], [110], [117]. L'objectif de cette partie est de démontrer l'effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ pour chaque GR utilisé dans le programme expérimental dans le protocole statique. Les résultats de cet effet sont présentés de la Figure 108 à la Figure 118. Ces résultats sont obtenus après des campagnes expérimentales de carbonatation accélérée de 24 heures sur chaque type de GR (à 15 et 100 % de CO₂), à différentes teneurs en eau pour obtenir les courbes présentées.

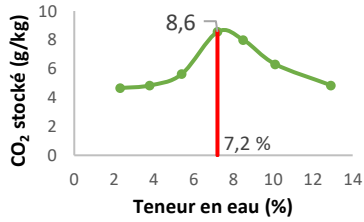


Figure 108 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés RB 1-4 (CA-S) (CA : carbonaté - S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 100 %

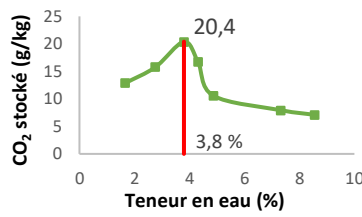


Figure 109 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés RB 10-20 (CA-S) (CA : carbonaté - S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 100 %

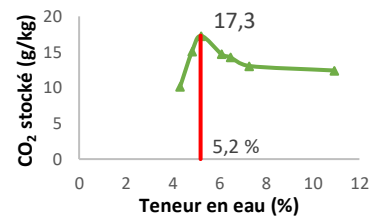


Figure 110 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés RB 1-4 C (CA-S) (CA : carbonaté - S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 100 %

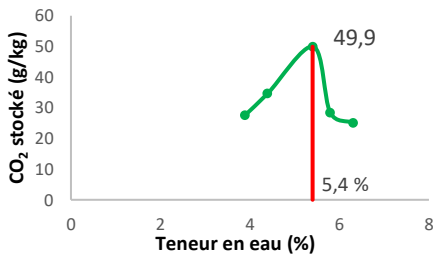


Figure 111 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés Longrines 1-4 (CA-S) (CA : carbonaté - S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 100 %

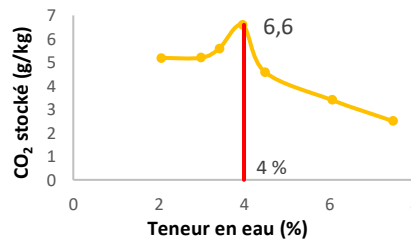


Figure 112 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés RCM 1-4 (CA) (CA : carbonatés - S : statique) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %

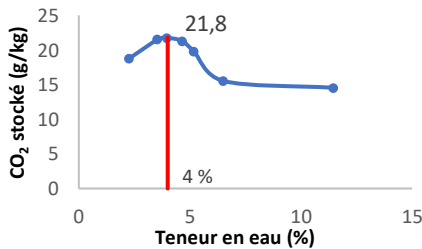


Figure 113 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 1-4 (CA-SB) (CA : carbonatés - SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %

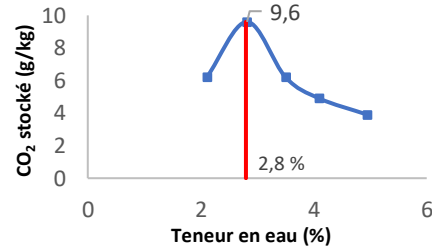


Figure 114 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 12-20 (CA-SB) (CA : carbonatés - SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %

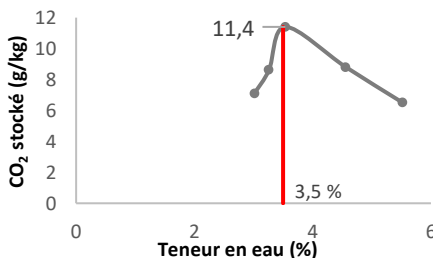


Figure 115 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés M75 1-4 (CA-SB) (CA : carbonatés - SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %

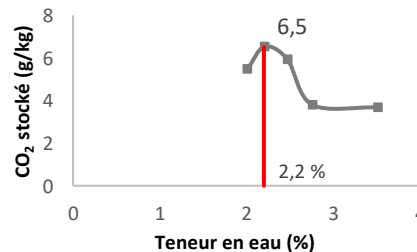


Figure 116 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés M75 12-20 (CA-SB) (CA : carbonatés - SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %

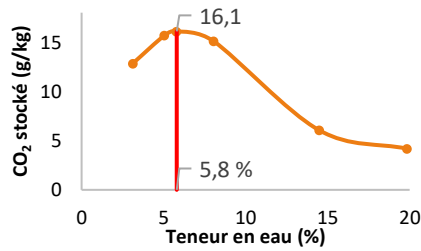


Figure 117 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BPE 1-4 (CA-SB) (CA : carbonatés – S : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %

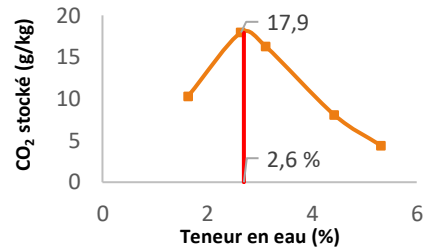


Figure 118 : Effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BPE 4-16 (CA-SB) (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %

Les courbes présentent des allures similaires qui décrivent l'effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂. En effet, pour tous les GR, les courbes ont un minimum de CO₂ stocké pour des teneurs en eau faibles (selon le type de GR), qui indiquent une faible dissolution du CO₂ compte tenu de la faible saturation des GR. Les courbes augmentent par la suite jusqu'à un maximum de CO₂ stocké, pour une teneur en eau optimale propre à chaque GR. Enfin, le CO₂ stocké décroît pour des valeurs maximales de teneur en eau, dus à la diffusion limitée par la saturation des pores en eau. L'allure caractéristique des courbes en « cloche » indique que le stockage de CO₂ dépend de la teneur en eau des GR. L'effet de la teneur en eau et l'existence d'une teneur en eau optimale sur le stockage de CO₂ est conforme aux études antérieures [110], [120]. La teneur en eau est également liée à l'humidité relative par les isothermes de sorption-désorption des GR. Dans le cas où la saturation des GR est imposée par l'humidité relative, des études sur béton démontrent également son effet sur le stockage de CO₂ avec un optimum d'humidité relative entre 40 et 80 % [119].

La Figure 119, la Figure 120, la Figure 121 et la Figure 122 présentent les isothermes de sorption-désorption obtenus par la méthode DVS sur les GR Longrines 1-4, RCM 1-4, BO 1-4 et M75 1-4. Les droites rouges présentent les teneurs en eau optimales des GR déterminées par les essais du protocole statique. Les droites noires présentent selon les teneurs en eau optimales l'intervalle d'humidité relative correspondant et déterminé par les isothermes de sorption-désorption des GR.

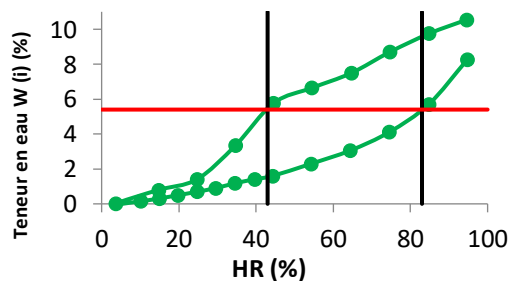


Figure 119 : Isotherme de sorption-désorption des granulats recyclés Longrines 1-4 (NC) (NC : non carbonatés)

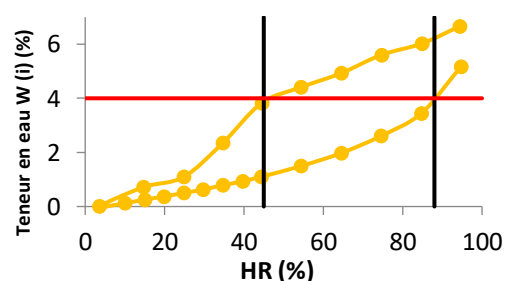


Figure 120 : Isotherme de sorption-désorption des granulats recyclés RCM 1-4 (NC) (NC : non carbonatés)

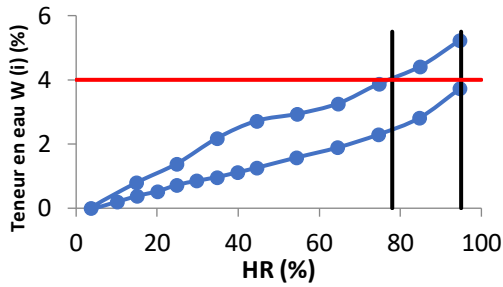


Figure 121 : Isotherme de sorption-désorption des granulats recyclés BO 1-4 (NC) (NC : non carbonatés)

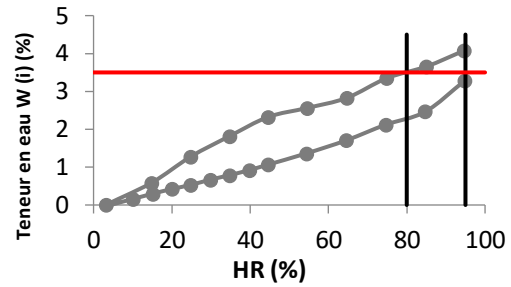


Figure 122 : Isotherme de sorption-désorption des granulats recyclés M75 1-4 (NC) (NC : non carbonatés)

Par étude des isothermes de sorption-désorption, les teneurs en eau optimales imposées par les GR sont situées dans l'intervalle d'humidité relative entre 45 et 95 % pour les GR. Cet intervalle montre que pour les GR, une forte saturation est nécessaire pour obtenir une teneur en eau optimale dans le but d'optimiser le stockage de CO₂. Pour les GR BO et M75, cet intervalle est resserré (entre 75 et 95 %) contrairement aux GR Longrines et RCM, car il y a moins de variabilité des propriétés physico-chimiques pour ces GR.

Au vu des valeurs de teneur en eau optimales, qui sont différentes à chaque GR, il convient d'étudier le lien entre les teneurs en eau optimales obtenues et leur caractéristique de saturation.

La Figure 123 présente la relation entre les teneurs en eau optimales déterminées par le protocole statique de carbonatation accélérée et l'absorption d'eau des GR étudiés (pour neuf sur onze des GR étudiés, les deux autres GR ne répondant pas aux critères à la suite d'un problème de représentativité au sein des GR).

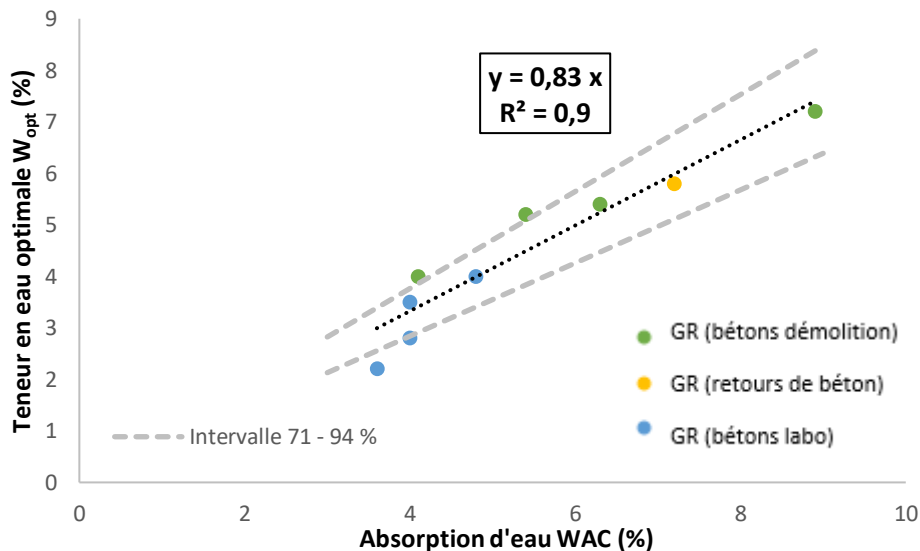


Figure 123 : Relation entre les teneurs en eau optimales et les absorptions d'eau des granulats recyclés

Le coefficient de régression linéaire de $R^2 = 0,9$ indique qu'une relation linéaire entre les teneurs en eau optimales et les absorptions d'eau est raisonnable.

Cette relation 32 définit l'intervalle de teneur en eau optimale W_{opt} (en %) pour les GR en fonction de leur coefficient d'absorption d'eau WAC (en %) :

$$\frac{WAC \times 71}{100} \leq W_{opt} \leq \frac{WAC \times 94}{100} \quad (32)$$

L'intérêt de cette relation est son utilisation dans le contexte industriel. Par souci d'efficacité et de temps, la teneur en eau optimale des GR ne peut être déterminée par différents tests de carbonatation accélérée. Cependant, par la connaissance de l'absorption d'eau des GR facilement déterminable à l'échelle industrielle, il est possible par la relation ci-dessus de s'approcher de la teneur en eau optimale à appliquer aux GR en milieu industriel pour obtenir un maximum de CO₂ stocké. Les courbes en « cloche » de l'effet de la teneur en eau présentent des fortes variations autour de la teneur en eau optimale. Il sera donc important de se rapprocher de cette teneur en eau optimale dans les procédés industriels, soit en humidifiant les GR s'ils sont trop secs soit en les séchant à l'air libre s'ils sont trop humides. L'intérêt est d'être autour du voisinage de la teneur en eau optimale.

III.3.2. Effet de la nature et du type de granulats recyclés

III.3.2.1. Effet de la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés issus de bétons de déconstruction

Lors de la déconstruction de structures plus ou moins anciennes, les déchets de démolition sont envoyés en plateformes de recyclage pour subir par la suite un concassage puis un tamisage dans l'objectif de leur réutilisation sous forme de GR. Cependant, par leur origine et par leur temps de stockage après concassage, les GR subissent une carbonatation naturelle initiale, qui a lieu par la réaction des hydrates du ciment avec le CO₂ atmosphérique (à 0,04 % en volume). De plus, lors de leur stockage, les effets de l'environnement tels que l'effet de l'humidification-séchage lors des précipitations entraînent une favorisation plus importante de la carbonatation.

Comme montré dans la section II.2.4. lors de la présentation des matériaux par la pulvérisation à la phénolphtaléine, certains GR comme les GR RB 1-4 ont subi de la carbonatation naturelle lors d'un stockage pendant 6 ans. La coloration rose de la phénolphtaléine indique un pH aux alentours de 12-13 et est synonyme de GR non carbonatés, la couleur disparaît à la zone de virage de la phénolphtaléine située entre 8,2 et 10 pour prendre une teinte incolore, indiquant la présence d'une carbonatation naturelle.

De plus, les taux de portlandite déterminés par ATG permettent de confirmer l'état de carbonatation naturelle initiale des GR. Le Tableau 26 présente le lien entre le taux de portlandite des GR et leur état de carbonatation naturelle initiale.

Tableau 26 : Taux de portlandite et état de carbonatation naturelle

GR	RB 1-4	RB 1-4 C	RB 10-20	RCM 1-4	Longrines 1-4	BPE 1-4	BPE 4-16
Taux de portlandite (%)	Traces	0,4 %	1 %	0,9 %	3,4 %	0,8 %	2,3 %
Carbonatation naturelle	++	+	+	+	-	+	-

*Traces < 0,01 %, carbonatation naturelle : ++ : totalement carbonatés, + : carbonatation naturelle partielle, - : non carbonatés

Le taux de portlandite évolue dans le même sens que l'état de carbonatation naturelle des GR. En effet, les GR RB 1-4 qui ont un taux nul de portlandite sont totalement carbonatés naturellement, tandis que les GR Longrines 1-4 qui ont le taux le plus élevé de portlandite sont ceux qui non carbonatés naturellement.

La carbonatation naturelle initiale affecte donc le potentiel de carbonatation des GR, par la diminution du taux de portlandite dans la pâte, mais également par la formation des carbonates de calcium lors de la carbonatation naturelle qui va affecter la diffusion du CO₂ lors de la carbonatation accélérée.

Le Tableau 27 et le Tableau 28 présentent les résultats de la carbonatation accélérée des GR sous l'effet de la carbonatation naturelle initiale des sept GR, sous deux concentrations de CO₂ (15 et 100% CO₂).

Tableau 27 : Effet de la carbonatation naturelle initiale sur le stockage de CO₂ (à 100% CO₂)

GR	RB 1-4	RB 1-4 C	RB 10-20	Longrines 1-4
Taux de portlandite (%)	Traces	0,4 %	1 %	3,4 %
Carbonatation naturelle	++	+	+	-
Concentration de CO ₂ (%)	100	100	100	100
Teneur en eau optimale (%)	7,2	5,2	3,8	5,4
CO ₂ stocké (g/kg GR)	8,6	17,3	20,4	49,9

*Traces < 0,01 %, carbonatation naturelle : ++ : totalement carbonatés, + : carbonatation naturelle partielle, - : non carbonatés

Tableau 28 : Effet de la carbonatation naturelle initiale sur le stockage de CO₂ (à 15% CO₂)

GR	RB 1-4 C	RB 10-20	RCM 1-4	BPE 1-4	BPE 4-16
Taux de portlandite (%)	0,4 %	1 %	0,9 %	0,8 %	2,3 %
Carbonatation naturelle	+	+	+	+	-
Concentration de CO ₂	15	15	15	15	15
Teneur en eau optimale (%)	5,2	3,8	4,0	5,8	2,6
CO ₂ stocké (g/kg GR)	12,6	14,9	6,6	16,1	17,9

*Carbonatation naturelle : ++ : totalement carbonatés, + : carbonatation naturelle partielle, - : non carbonatés

La Figure 124 et la Figure 125 présentent l'effet de la carbonatation naturelle initiale et de la teneur en eau sur le CO₂ stocké, aux deux concentrations de 15% et 100% de CO₂.

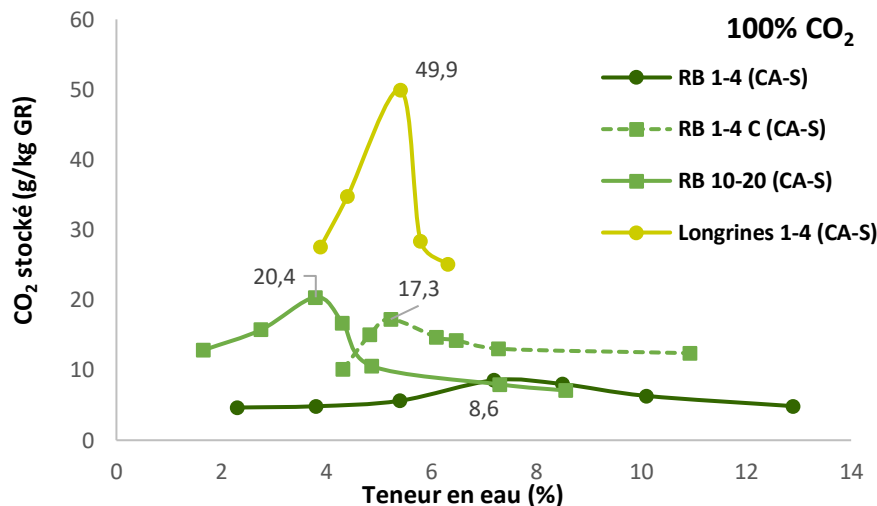


Figure 124 : Effet de la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés carbonatés (CA) sur le stockage de CO₂ en fonction de la teneur en eau – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 100 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – S : statique)

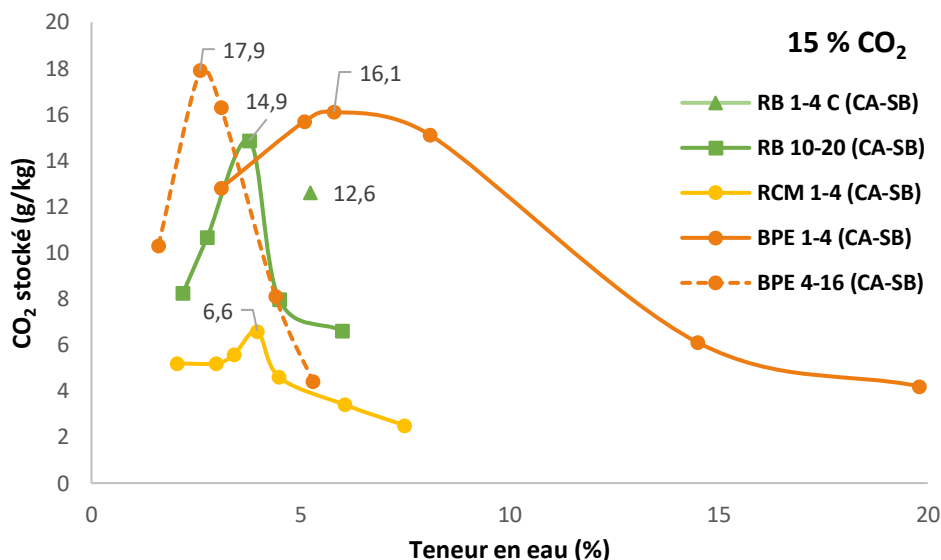


Figure 125 : Effet de la carbonatation naturelle initiale des granulats recyclés sur le stockage de CO₂ carbonatés (CA) en fonction de la teneur en eau - Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15% CO₂, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)

Sur les deux figures, pour chaque type de GR, l'effet de la teneur en eau est montré par l'allure similaire en cloche des courbes (section III.3.1.), quel que soit l'état de carbonatation naturelle initiale. Les courbes ont un minimum de CO₂ stocké pour des faibles teneurs en eau, puis augmentent jusqu'à des maximums de CO₂ stocké. Enfin les courbes décroissent jusqu'à des minimums de stockage de CO₂ pour des fortes teneurs en eau.

Sur la Figure 124, les GR Longrines 1-4 sont non carbonatés naturellement, le taux de fixation de CO₂ est donc le plus élevé avec 49,9 g/kg. Pour les GR RB 10-20, qui sont carbonatés uniquement à la surface, leur taux de stockage de CO₂ est de 20,4 g/kg. Pour les GR RB 1-4 C, qui sont partiellement carbonatés naturellement par leur origine des RB 10-20 concassés, le taux de fixation est de 17,3 g/kg. Enfin, les GR RB 1-4, par leur stockage de 6 ans et leur carbonatation naturelle, ont le taux de fixation le moins élevé de 8,6 g/kg.

Sur la Figure 125, ce sont les GR BPE 4-16 qui sont non carbonatés, qui ont le taux de stockage maximal de 17,9 g/kg. Les GR BPE 1-4 partiellement carbonatés naturellement avec un taux de portlandite de 0,8 % ont un taux de stockage de 16,1 g/kg. Par leur carbonatation naturelle de surface, les GR RB 10-20 ont un taux de stockage plus faible, de l'ordre de 14,9 g/kg. Par la suite, les GR RB 1-4 C, qui ont un taux de portlandite plus faible dû à la perte de pâte lors du concassage des GR RB 10-20 ont un taux de stockage de 12,6 g/kg. Malgré un taux de portlandite de 0,9 %, les GR RCM 1-4 ont un taux de stockage minimal de 6,6 g/kg, par comparaison avec les GR BPE 1-4 qui ont un taux de 0,8 % de portlandite et un taux de stockage de CO₂ de 16,1 g/kg. Les GR RCM 1-4, par leur composition, sont des GR issus de bétons CEM III, ils ont un taux de portlandite moins élevé que des GR issus de bétons CEM I. Concernant la différence de stockage de CO₂ entre les deux GR, l'hypothèse dans cette thèse est un stockage de CO₂ par une carbonatation principale de la portlandite. Pour les GR BPE 1-4, pour expliquer le taux important de CO₂ stocké, la carbonatation des C-S-H peut intervenir, cependant comme expliqué en section II.5.2., le pic des C-S-H ne peut être découplé du pic de l'ettringite.

L'effet de l'état de carbonatation naturelle initiale sur le stockage du 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 [114]. Cette carbonatation partielle dépend du temps de stockage.

Nos essais permettent aussi de conclure qualitativement sur le potentiel de carbonatation des GR, même à faible teneur en eau (4 % pour la Figure 126 et 3 % pour la Figure 127). Les deux figures représentent le taux de CO₂ stocké à une même teneur en eau pour chacun des GR présentés dans la Figure 124 et la Figure 125.

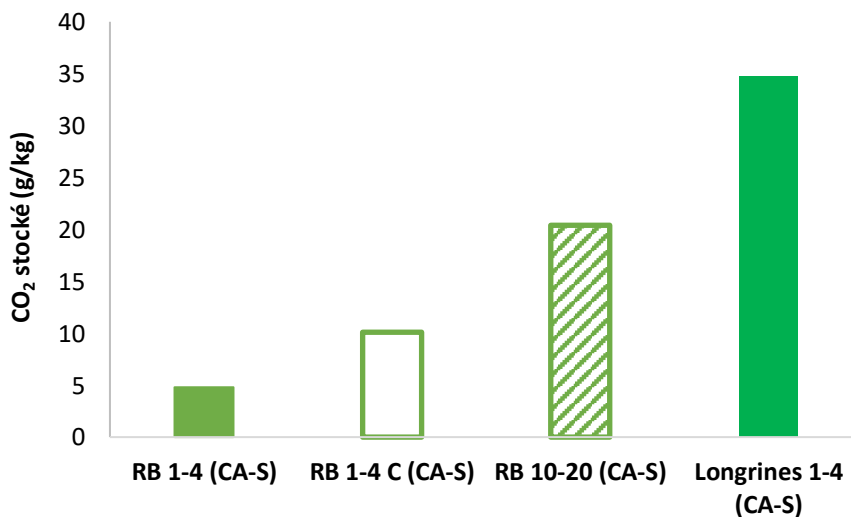


Figure 126 : Taux de CO₂ stocké des granulats recyclés carbonatés (CA) à même teneur en eau (4 %) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 100 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – S : statique)

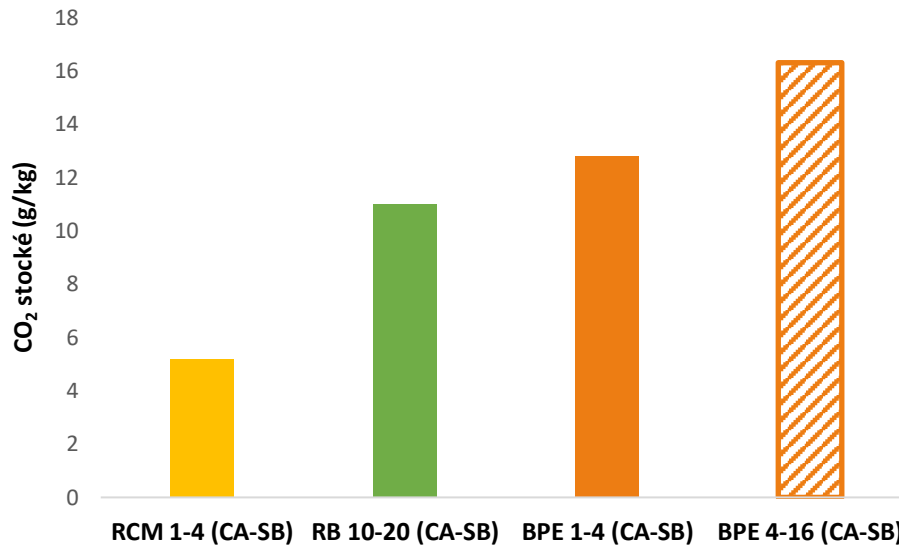


Figure 127 : Taux de CO₂ stocké des granulats recyclés à même teneur en eau (4 %) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 3 %, Temps = 24 heures

III.3.2.2. Effet du type de granulats recyclés

La Figure 128 présente l'effet du type de GR sur le stockage de CO₂. Deux GR issus de bétons fabriqués en laboratoire, BO 1-4 et M75 1-4, sont testés. Comparés aux GR issus de bétons de démolition, ces GR n'ont pas subi de carbonatation naturelle initiale, car ils ont été stockés de manière hermétique après concassage.

L'effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ est démontré dans la Figure 128, par les courbes qui possèdent un maximum de stockage pour une teneur en eau optimale. Les GR BO 1-4 ont un maximum de CO₂ stocké de 21,8 g/kg pour une teneur en eau de 4 %, tandis que les GR M75 1-4 ont un taux de CO₂ stocké de 10,4 g/kg pour une teneur en eau optimale de 3,5 %.

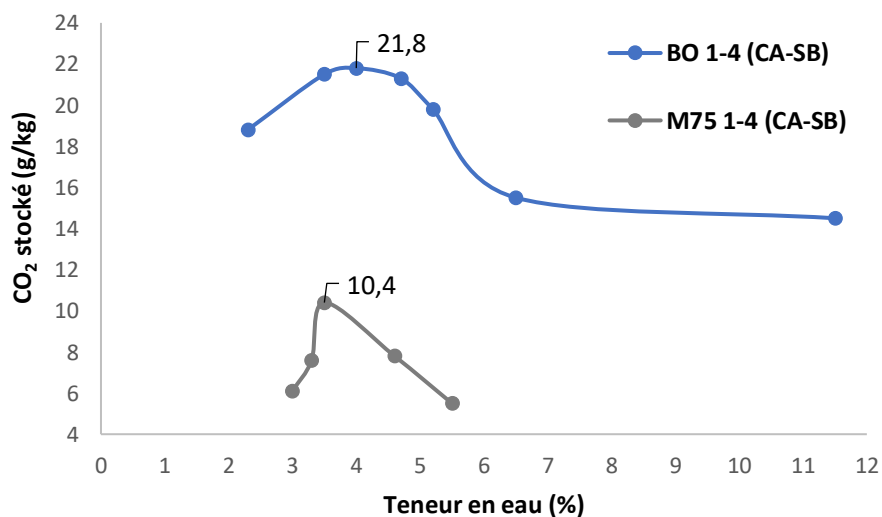


Figure 128 : Effet du type de granulats recyclés sur le stockage de CO₂ en fonction de la teneur en eau – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)

La différence sur le stockage de CO₂ des GR BO et M75 peut être expliquée par leur teneur en portlandite. En effet, les GR BO 1-4 ont une teneur en portlandite de 4 % par rapport à 2,3 % pour les GR M75 1-4, et donc une plus grande quantité de phases sujettes à la carbonatation. Cela explique leur stockage de CO₂ de 21,8 g/kg pour GR BO 1-4 et 10,4 g/kg pour GR M75 1-4. De plus, par leur origine, les GR BO 1-4 sont dérivés d'un béton avec un rapport eau/ciment de 0,49, par rapport aux GR M75 1-4 qui sont dérivés d'un béton avec une ration eau-ciment de 0,32. Liang *et al.* [62] ont aussi montré dans leur étude que les GR dont le béton d'origine ont une résistance mécanique élevée, comme les GR M75 1-4, ont une augmentation de la densité de la pâte qui réduit constamment la diffusion du CO₂ et l'efficacité de la carbonatation accélérée et donc le stockage de CO₂. La porosité à l'eau de 10,9 % du béton BO pour les GR BO 1-4 par rapport à celle de 8,5 % du béton M75 augmente également la diffusion du gaz dans la porosité des GR, comme décrit par Zhan *et al.* [110].

L'effet de l'origine des GR par la connaissance des compositions de béton peut également déterminer l'absorption théorique maximale P_{CO₂} de CO₂ en % (par le ciment Portland) par la formule modifiée de Steinour (équation 33) [110] (ou exprimée en kg de CO₂ par kg de résidu solide sec [154]).

$$P_{CO_2} (\%) = 0,785 (CaO - 0,7 SO_3) + 1,091 MgO + 1,420 Na_2O + 0,935 K_2O \quad (33)$$

Par ce calcul, le ciment de béton BO peut stocker théoriquement jusqu'à 52,1 % de CO₂ et le ciment de béton M75, 51,3 %. Par leur teneur en pâte de 45 % et 35 % respectivement, les GR BO 1-4 peuvent stocker au maximum 23 g/kg (51 g CO₂/kg de pâte) contre 18 g/kg pour les GR M75 1-4 (40 g CO₂/kg de pâte) par le calcul du P_{CO₂}. Ce résultat est en corrélation avec les valeurs de CO₂ stocké déterminées pour les GR BO 1-4 et M75 1-4 (Figure 128) et confirment que les GR BO stockent plus de CO₂. Il est également possible de calculer le pourcentage de carbonatation ε (en %) par l'équation 34, décrit par Zhan *et al.* [110], comme le ratio entre le CO₂ stocké déterminé expérimentalement (CO₂ stocké – équation 15) (en %) et le CO₂ stocké théorique P_{CO₂} (en %).

$$\varepsilon = \frac{CO_2 \text{ stocké expérimental}}{CO_2 \text{ stocké théorique}} \times 100 = \frac{CO_2 \text{ stocké}}{P_{CO_2}} \times 100 \quad (34)$$

Pour les GR BO 1-4, le pourcentage de carbonatation est égal à 94 % et pour les GR M75 1-4, ce pourcentage est égal à 63 %. Cette différence confirme la carbonatation quasi totale des GR BO 1-4, tandis que les GR M75 1-4 ont encore la capacité de se carbonater.

III.3.3. Effet de la fraction granulaire des granulats recyclés sur le stockage de CO₂

La Figure 129 et la Figure 130 présentent l'effet de la taille des GR sur le stockage de CO₂ (à 15% de CO₂). L'effet de la teneur en eau est également démontré par les tendances des courbes. Pour les GR BO 1-4 (Figure 129), l'optimum de la teneur en eau est de 4,0 % pour un stockage maximal de CO₂ de 21,8 g/kg. Pour les GR BO 12-20, le stockage maximal de CO₂ de 9,6 g/kg est atteint pour 2,8 % de teneur en eau optimale. Pour les GR M75 1-4 (Figure 130), l'optimum

de la teneur en eau est d'environ 3,5 % pour 11,4 g/kg de stockage de CO₂, comparé aux 6,5 g/kg de CO₂ stocké pour un optimum de la teneur en eau de 2,2 % pour les GR M75 12-20.

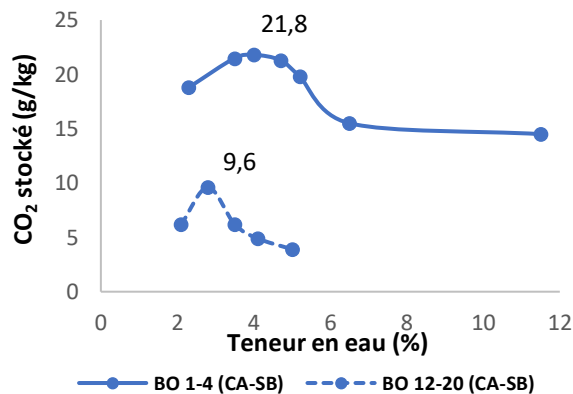


Figure 129 : Effet de la taille sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO carbonatés (CA) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)

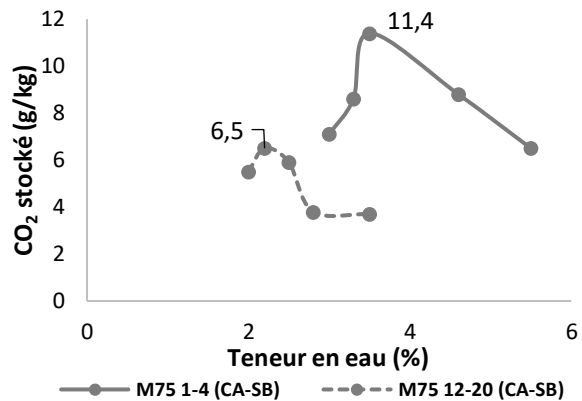


Figure 130 : Effet de la taille sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés M75 carbonatés (CA) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)

Les résultats montrent que les GR de fraction 1-4 mm ont une plus grande capacité de stockage de CO₂ que les GR 12-20 mm pour les deux types de GR. Tout d'abord, cette différence peut s'expliquer par l'effet physique de la diffusion du CO₂ dans les GR 1-4 mm, selon le diamètre des GR. Le temps de diffusion du CO₂ est réduit dans la fraction sable par rapport aux GR de grosses fractions. Ce temps de diffusion est dépendant du rapport x/d , où x est défini comme la profondeur de carbonatation, lié à la diffusion du CO₂ et d , le diamètre des GR. De plus, la répartition des phases carbonatables est différente entre les deux fractions. La formation de carbonates de calcium à la surface des GR de grosses fractions peut également bloquer la diffusion du CO₂ par rapport à la diffusion rapide dans la fraction sable, où le volume total est carbonaté en masse.

Par ailleurs, les taux de portlandite des GR sont différents selon la fraction granulaire (section II.2.4.). La différence de teneur en portlandite se mesure par la teneur en pâte de ciment. Pour les GR BO, les GR BO 1-4 ont la plus grande capacité de stockage de CO₂ car ils ont une teneur en pâte de ciment plus élevée de 45 % et un taux de portlandite plus élevé de 4 %, par rapport aux GR BO 12-20, qui ont une teneur en pâte de ciment égale à 32 % avec un taux de portlandite de 2,3 %. La teneur en pâte et par conséquent, la composition chimique des GR, montre l'effet chimique de la taille sur le stockage de CO₂. En conclusion, les deux effets, physique et chimique, s'ajoutent et les GR BO 1-4 ont donc un maximum de stockage de CO₂. Pour les GR M75, les deux fractions ont le même taux de portlandite (entre 2,1 et 2,3 %) et des teneurs en pâte de ciment similaires (34 et 35 %). La différence de stockage entre les GR M75 1-4 et les GR M75 12-20 pourrait être expliquée par l'hypothèse de la carbonatation des C-S-H. Cependant leur caractérisation n'est pas possible par ATG. Bien que l'effet chimique de la teneur en hydrates ait moins d'influence sur le stockage de CO₂, l'effet physique de la taille des GR M75 1-4 joue un rôle sur la diffusion du CO₂.

Dans la littérature, Kikuchi *et al.* [155] ont suggéré que les GR de fraction fine ont une capacité de stockage de CO₂ plus élevée que les GR de grosses fractions. Fang *et al.* [119] ont expliqué

que le stockage de CO₂ est plus important pour les GR de fraction sable, comparé aux GR de fraction 15 mm. Ils ont conclu que la différence est liée à la teneur en ciment des GR. Nos résultats sont conformes à cette conclusion.

Pour les GR dérivés de bétons fabriqués en laboratoire, Zhan *et al.* [110] ont observé un stockage de CO₂ plus élevé pour les GR 5-10 mm par rapport aux GR 14-20 mm. Pour Xuan *et al.* [113], le stockage de CO₂ est plus élevé pour les GR de diamètre inférieur à 5 mm par rapport aux GR de 5 à 10 mm, les deux GR étant dérivés de bétons de démolition.

La Figure 131 présente les résultats de l'effet de la fraction granulaire sur le stockage de CO₂ des GR BPE 1-4 et BPE 4-16.

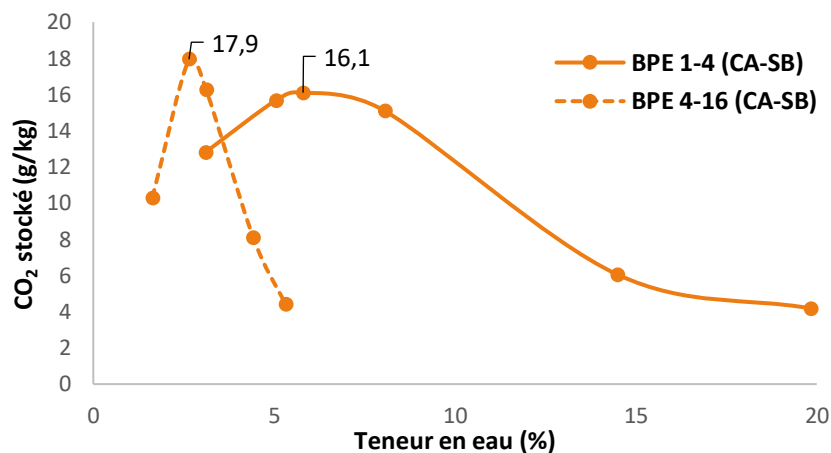


Figure 131 : Effet de la taille des granulats recyclés sur le stockage de CO₂ sur les granulats recyclés BPE carbonatés (CA) – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 %, Temps = 24 heures (CA : carbonatés – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation)

La fraction 4-16 mm stocke plus de CO₂ avec un taux de 17,9 g/kg, que la fraction 1-4 mm des GR BPE avec un stockage de CO₂ de 16,1 g/kg. La différence entre les deux fractions est de 10 %, elle est donc peu significative. Cependant, elle s'explique par la carbonatation naturelle qu'ont subi les GR BPE 1-4 (pulvérisation à la phénolphaléine en section II.2.3.) diminuant ainsi le taux de portlandite disponible pour la carbonatation (0,8 %). Pour les GR BPE 4-16 qui ont subi moins de carbonatation naturelle, leur taux de portlandite est de 2,3 % favorisant la réserve de phases carbonatables disponible pour la carbonatation.

III.3.4. Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂

La Figure 132 présente l'effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂ des GR RB 10-20, qui ont une carbonatation naturelle à la surface. Les tests sont effectués sous 15 % et 100 % CO₂.

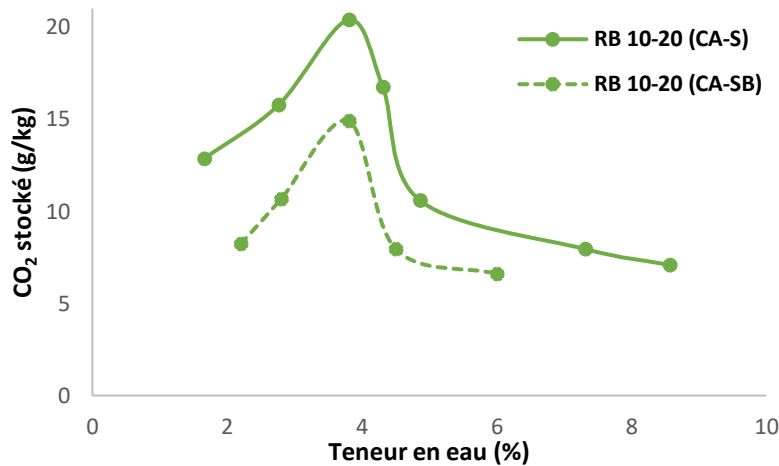


Figure 132 : Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂ – Conditions de carbonatation : [CO₂] = 15 et 100 %, Temps = 24 heures (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Quelle que soit la concentration de CO₂, un maximum de CO₂ stocké est atteint pour un optimum de 3,8 % de teneur en eau. La concentration de CO₂ n'a pas d'influence sur la valeur de teneur en eau optimale, en effet le stockage maximal de CO₂ à 100 % de CO₂ est de 20,4 g/kg et ce maximum est de 14,9 g/kg à 15 % de CO₂ à une même teneur en eau optimale de 3,8 %. Le stockage maximal de CO₂ augmente de 37 % avec l'augmentation de la concentration en CO₂.

L'augmentation du stockage de CO₂ pour une carbonatation accélérée à 15 % et 100 % de CO₂ peut s'expliquer par la décalcification ou la disparition totale du C-S-H à 100 % de CO₂. Cependant, l'augmentation entre les deux concentrations est peu significative. Dans la littérature, Fang *et al.* [119] ont montré que la concentration de CO₂ affecte le stockage de CO₂, plus la concentration de CO₂ est élevée, plus le stockage de CO₂ est important. Ils ont conclu que, lorsque la concentration est supérieure à 20 %, l'augmentation du stockage de CO₂ n'est pas affectée par l'augmentation de la concentration, en raison de la formation de carbonates de calcium qui limite la pénétration du CO₂ dans les GR. Liang *et al.* [62] ont également conclu sur des études récentes que l'augmentation de la concentration de CO₂ a un impact moindre sur le stockage de CO₂ si la concentration est supérieure à 20 %, en raison de l'inhibition de la diffusion du CO₂ par les carbonates de calcium produits. Il est possible aussi que la vitesse de dissolution et de précipitation des hydrates de ciment soit un facteur limitant.

Pour une même teneur en eau (environ 2,8 %), à 100 % de CO₂, les GR RB 10-20 ont un stockage de CO₂ de 15,8 g/kg et à 15 % de CO₂, le stockage est réduit à 10,7 g/kg. A ce seuil de teneur en eau, le potentiel de carbonatation des GR est estimé et confirme l'effet de la concentration en CO₂ sur l'absorption de CO₂. Il est possible de conclure sur le potentiel qualitatif de la carbonatation des GR, à faible teneur en eau, comme dans la section III.3.2.1.

L'effet de la concentration de CO₂ a également été montré sur les GR RB 1-4 C. La Figure 133 démontre cet effet pour les GR RB 10-20 et les GR RB 1-4 C.

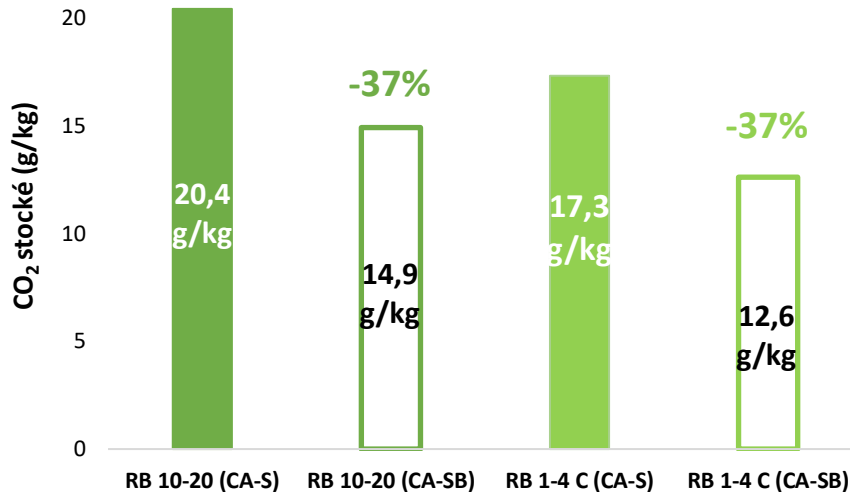


Figure 133 : Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés RB 10-20 ($W_{opt} = 3,8\%$) et des granulats recyclés RB 1-4 C ($W_{opt} = 5,2\%$) (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Les GR RB 1-4 C ont un stockage de CO₂ égal à 17,3 g/kg à 100 % CO₂, par rapport à une valeur de 12,6 g/kg à 15 % CO₂. Contrairement aux GR BO et M75, l'effet de la taille n'est pas montré ici. En effet, les GR RB 1-4 C sont concassés des GR RB 10-20, qui sont carbonatés naturellement à la surface. Par l'effet du concassage, la teneur en pâte diminue entraînant une réduction du taux de portlandite, pour les GR RB 1-4 C, la teneur en portlandite est de 0,4 % contrairement aux GR RB 10-20, avec un taux de portlandite de 1 %. La teneur en portlandite a donc un effet sur la fraction granulaire pour obtenir un maximum de stockage de CO₂.

III.3.5. Effet de la température sur le stockage de CO₂

La Figure 134, la Figure 135, la Figure 136 et la Figure 137 présentent l'effet de la température, déterminé lors de l'essai statique à l'incubateur, sur le stockage de CO₂ sur différents GR :

- GR issus de bétons de démolition : Longrines 1-4, RCM 1-4
- GR issus de bétons fabriqués en laboratoire : BO 1-4 et BO 12-20

Les essais pour déterminer l'effet de la température ont été réalisés aux teneurs en eau optimales déterminées lors de l'essai statique avec le dessiccateur. L'effet de la température est étudié à deux températures différentes de 20°C et de 40°C. Pour les GR BPE 1-4, seule la température à 40°C a été étudiée.

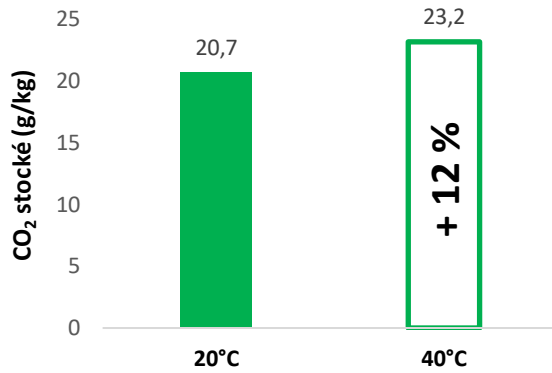


Figure 134 : Effet de la température sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés Longrines 1-4 – Conditions de carbonatation : W_{opt} = 5,4 %, [CO₂] = 15 %, Temps = 24 heures

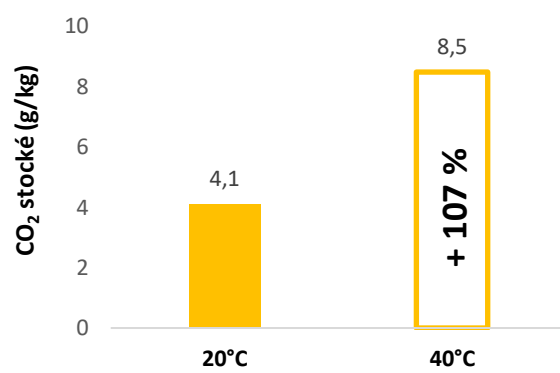


Figure 135 : Effet de la température sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés RCM 1-4 – Conditions de carbonatation : W_{opt} = 4 %, [CO₂] = 15 %, Temps = 24 heures

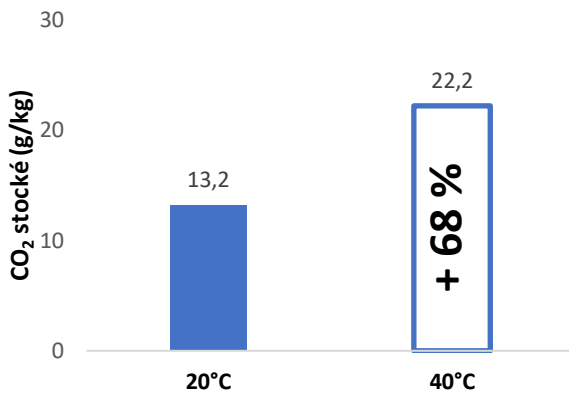


Figure 136 : Effet de la température sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 1-4 – Conditions de carbonatation : W_{opt} = 4 %, [CO₂] = 15 %, Temps = 24 heures

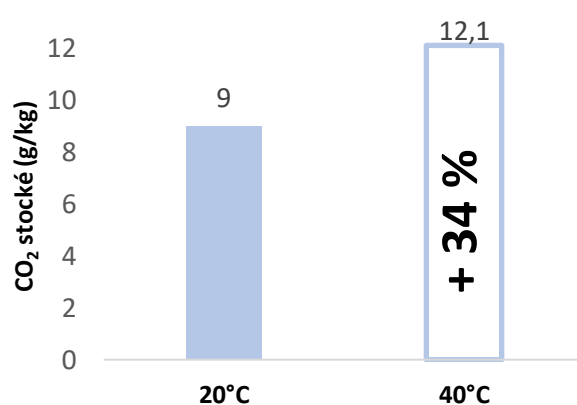


Figure 137 : Effet de la température sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 12-20 – Conditions de carbonatation : W_{opt} = 2,8 %, [CO₂] = 15 %, Temps = 24 heures

D'après les résultats, par augmentation de la température de 20°C à 40°C, les taux de stockage pour tous les GR sont plus élevés. Le pourcentage d'augmentation de stockage de CO₂ sous l'effet de la température varie entre 12 et 107 %, selon le type de GR. L'augmentation du taux de stockage de CO₂ est plus importante pour les GR BO 1-4 (68 %) que pour les GR BO 12-20 (34 %).

La température augmente la diffusion du CO₂ dans les pores des GR, par un effet de thermo-activation. La dissolution de la portlandite dépend également de la température, avec une diminution de la solubilité.

Selon Drouet *et al.* [108], l'effet de la température est difficile à prévoir, car ce paramètre diminue la solubilité du calcium et du CO₂ en solution. Cependant, la température joue un rôle prédominant sur les phénomènes de transport, en augmentant la diffusion gazeuse du CO₂ mais également la diffusion ionique. Drouet *et al.* ont déterminé dans leur étude l'effet de la température sur la profondeur de carbonatation sur une pâte de ciment CEM I. L'augmentation de température entre 20°C et 80°C entraîne une augmentation de la

profondeur de carbonatation. C'est donc l'effet de thermo-activation de la diffusion qui l'emporte et qui augmente la carbonatation.

Wang *et al.* [109] ont suggéré que pour une pâte de ciment avec un rapport eau/ciment de 0,7 dans un état SSD (état saturé-surface sèche) des GR, l'augmentation de la température jusqu'à 100°C entraîne une augmentation de stockage de CO₂, avec un optimum à 100°C. Ces résultats sont cohérents avec nos résultats.

III.3.5.1. Comparaison avec les résultats de l'essai statique

La Figure 138, la Figure 139, la Figure 140 et la Figure 141 présentent les résultats de l'effet de la température à l'incubateur comparés avec les résultats de l'essai statique avec le dessiccateur.

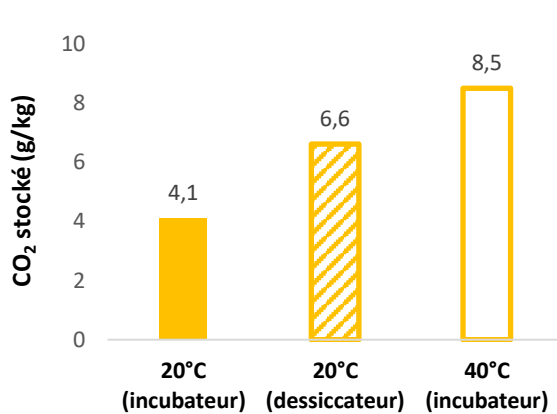


Figure 138 : Comparaison entre l'essai statique au dessiccateur et à l'incubateur – Granulats recyclés RCM 1-4

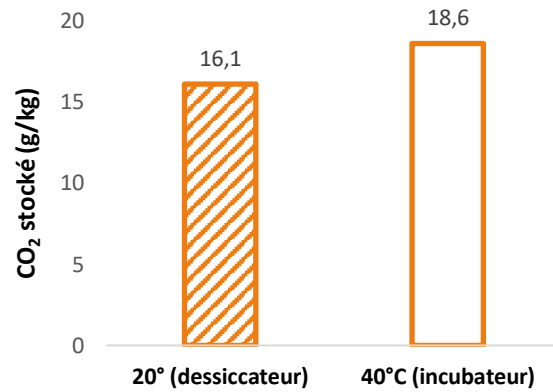


Figure 139 : Comparaison entre l'essai statique au dessiccateur et à l'incubateur – Granulats recyclés BPE 1-4

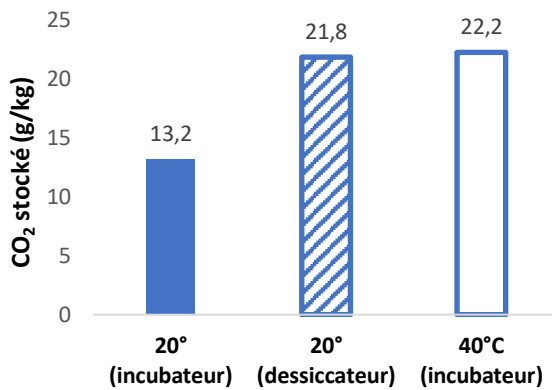


Figure 140 : Comparaison entre l'essai statique au dessiccateur et à l'incubateur – Granulats recyclés BO 1-4

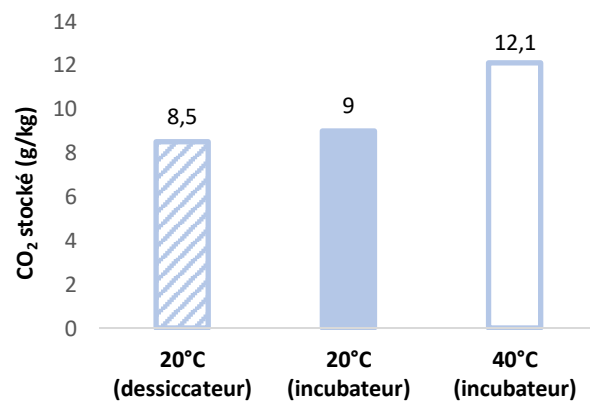


Figure 141 : Comparaison entre l'essai statique au dessiccateur et à l'incubateur – Granulats recyclés BO 12-20

La comparaison avec les résultats de l'essai statique au dessiccateur démontre une augmentation du stockage de CO₂ avec la température. De plus, entre les essais à 20°C avec le dessiccateur et les essais à 20°C avec l'incubateur, la répétabilité du taux de stockage de CO₂ est démontrée, sauf pour les GR BO 1-4.

III.3.5.2. Effet de la température sur la teneur en eau optimale

L'effet de la teneur en eau sur le stockage de CO₂ est étudié à 20°C et 40°C. La courbe de la Figure 142 montre une analyse comparative pour les GR BO 12-20 de l'effet de la teneur en eau sur le stockage entre le processus de carbonatation à 20°C dans le dessiccateur et le test à 40°C dans l'incubateur.

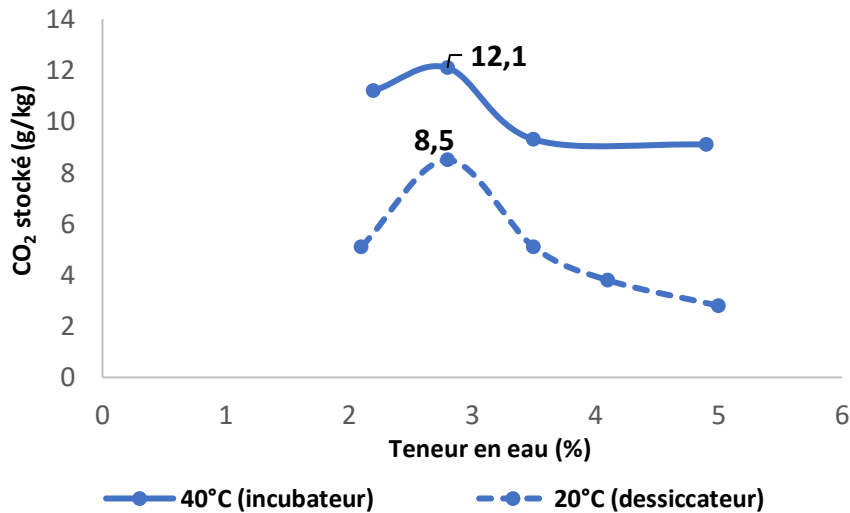


Figure 142 : Effet de la température sur la teneur en eau

Comme illustré sur la Figure 142, une teneur en eau de 2,8 % est le même optimum pour les deux températures et les maximums de stockage de CO₂ sont de 8,5 g/kg pour le dessiccateur et de 12,1 g/kg pour l'incubateur. La température est favorable à l'efficacité du traitement de carbonatation accélérée, mais cette température doit être appropriée pour éviter un séchage qui décale la teneur en eau par rapport à l'optimum. En effet, le principal paramètre de carbonatation est l'état de saturation des matériaux cimentaires pour obtenir un maximum d'absorption de CO₂. La température peut affecter la teneur en eau des GR. Ainsi, comme Wang *et al.* [109] l'ont conclu dans leur étude, une température inférieure à 100°C est pertinent pour limiter l'influence sur la saturation du GR.

Selon l'effet de la température sur l'humidité relative, Drouet *et al.* [108] ont observé, pour une pâte de ciment ordinaire, que l'augmentation de température n'a pas d'influence significative sur l'humidité relative à 50 % HR. La modification de l'humidité relative par la température a un effet moindre sur la carbonatation. Cette conclusion est cohérente avec nos résultats, avec un stockage de CO₂ pour les GR BO 12-20, dérivés d'un béton ordinaire, à son maximum à la même teneur en eau, quelle que soit la température testée (jusqu'à 40°C).

La courbe à 40°C de la Figure 142 présente des taux de stockage de CO₂ avec des variations plus faibles entre les valeurs les plus élevées et les plus faibles en fonction de la variation de la teneur en eau, que pour la courbe à 20°C. A titre d'exemple, l'augmentation entre 2,1 % et 2,8 % de la teneur en eau est d'environ 67 % à 20°C, alors que cette augmentation est d'environ 8 % à 40°C. À 5 % de la teneur en eau, la réduction du stockage de CO₂ atteint 67 % à 20°C, tandis que la réduction n'est que d'environ 25 % à 40°C.

III.4. Simulations numériques

Dans le Projet National FastCarb, le groupe de travail GT1.2 travaille sur la modélisation du phénomène de carbonatation, en étroite relation avec le groupe de travail sur l'étude expérimentale dans lequel s'inscrit cette thèse.

Plusieurs laboratoires et entreprises travaillent en coordination, avec l'utilisation de leurs modèles, sur l'étude paramétrique commune par modélisation de la carbonatation accélérée d'un granulat de béton recyclé de géométrie simplifiée (supposé sphérique). Les différents laboratoires et les entreprises partenaires sont :

- Le CERIB avec le modèle SDReaM-crete développé par J. Mai-Nhu dans sa thèse [156] (Lucie Schmitt, Jonathan Mai-Nhu)
- Le laboratoire GEM (Université de Nantes) (Ouali Amiri)
- L'ESTP Paris (IRC) avec l'utilisation du modèle basé sur celui de Papadakis [157], [158] (Jena Jeong, Johan Colin)
- Le laboratoire LaSIE (Université de la Rochelle) avec un mélange comprenant des études antérieures au laboratoire [97], [159], des modèles bibliographiques [74], [160] et des études expérimentales [161]–[163] (Philippe Turcry)

Dans un précédent benchmark [164], l'IFSTTAR (nouvellement Université Gustave Eiffel) a participé à l'étude préliminaire concernant les modèles français de carbonatation accélérée de pâte de ciment, à l'aide du modèle BIL développé par P. Dangla [165].

Les simulations numériques présentées en section III.4.2. (avec l'accord des différents membres du groupe de travail) illustrent les résultats expérimentaux obtenus durant cette thèse de manière qualitative. Les différences entre les modèles ne seront donc pas exploitées et expliquées par la suite compte tenu que ces modèles n'ont pas été développés dans le cadre de cette thèse.

III.4.1. Présentation des modèles utilisés dans le groupe de travail GT1.2 du Projet National FastCarb

Cette section présente une synthèse de deux des modèles utilisés dans le groupe de travail GT1.2 du Projet National FastCarb [164] et qui ont servi aux simulations numériques de la section III.4.2. Les deux autres modèles du GEM et de l'ESTP Paris seront placés en annexe 2.

L'ensemble des modèles tiennent compte des phénomènes physico-chimiques tels que le transport en milieu poreux (H_2O en phase gazeuse, H_2O en phase liquide, CO_2 en phase gazeuse, ions), le transfert d'eau de gaz à liquide et la chimie du système $H_2O-CO_2-CaO-SiO_2$. Tous les modèles sont des modèles numériques, hormis celui de l'ESTP qui peut être décrit comme semi analytique-numérique, car il tient compte d'une solution analytique sur les phénomènes physico-chimiques, mais est résolu numériquement.

III.4.1.1. Modèle du CERIB – Modèle SDReaM-crete

Ce modèle étudie la durabilité du couplage carbonatation-pénétration des ions chlorures, selon les cycles hydriques que peuvent subir les matériaux cimentaires. Le Tableau 29 décrit le modèle et présente les principales équations qui y sont liées.

Tableau 29 : Equations du modèle du CERIB (modèle SDReaM-crete)

	Equations
Chimie du système H₂O-CO₂-CaO-SiO₂	Formation CO ₃ ²⁻ et Formation CaCO ₃ (selon le front de carbonatation et selon la consommation du Ca des hydrates et des sels de Friedel) $\beta_{\text{CaCO}_3} = \frac{1}{\tau_2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot ([\text{Ca}_{(\text{CH})}] + [\text{Ca}_{(\text{AFt})}] + [\text{Ca}_{(\text{AFm})}] + [\text{Ca}_{(\text{FS})}]) + \frac{1}{\tau_2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^n \cdot [\text{Ca}_{(\text{C-S-H})}] \quad \text{(35)}$
	Evolution de la porosité φ après carbonatation selon les volumes molaires Vm des espèces et leur teneur $\varphi = \varphi_{\text{initial}} - (\text{Vm}_{\text{CaCO}_3} \cdot ([\text{CaCO}_3] - ([\text{C-S-H}]_{\text{ini}} - [\text{C-S-H}])) - \text{Vm}_{\text{CH}} \cdot ([\text{CH}]_{\text{ini}} - [\text{CH}]) + \Delta \text{Vm}_{\text{C-S-H}} \cdot ([\text{C-S-H}]_{\text{ini}} - [\text{C-S-H}])) \quad \text{(36)}$
Transferts hydriques liquide-gaz & pression capillaire	Isotherme de sorption/désorption de l'eau (Se*) = f°(HR)
H₂O en phase gazeuse	Diffusion (hors milieu poreux) (voir équation 37 – transport de l'eau en phase liquide)
H₂O en phase liquide	Phénomène d'advection/convection de l'eau dans le béton (équation de Richards [166]) $\left[\rho_l \cdot \varphi \cdot \frac{\partial S_r}{\partial h} + \frac{p_{\text{vsat}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \cdot \varphi \cdot \left(1 - S_r - h \frac{\partial S_r}{\partial h} \right) \right] \frac{\partial h}{\partial t} = \text{div} \left(\rho_l^2 \frac{k_l}{\eta_l} \cdot k_{r_l} \cdot \frac{RT}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} h + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \cdot p_{\text{vsat}} \cdot R_d \cdot D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} h \right) + \beta_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{(37)}$ <p> ρ_l : masse volumique de l'eau (kg/m³), φ : porosité, $M_{\text{H}_2\text{O}}$: masse molaire de l'eau (kg/mol), k_l : perméabilité à l'eau liquide (m²), η_l : viscosité dynamique de l'eau (Pa.s), k_{r_l} : perméabilité relative de l'eau liquide selon Mualem et Van Genuchten et D : coefficient de diffusion de vapeur d'eau hors milieu poreux (m²/s). Taux de saturation : $S_r = 0,4747 \cdot h^3 - 0,1857 \cdot h^2 + 0,6205 \cdot h + 0,1286 \quad \text{(38)}$ Eau libérée par la carbonatation de la portlandite (seul hydrate supposé libérer de l'eau pendant la carbonatation [73]) : $\beta_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{\partial [\text{CH}]}{\partial t} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{(39)}$ Résistance à la diffusion : $R_d = \varphi^{1,2} \cdot (1 - S_r)^{3,3} \quad \text{(40)}$ </p>
CO₂ en phase gazeuse	Diffusion (Fick) – équations de conservation de la masse (transport CO ₂ en phase gazeuse et mouvement convectif des ions carbonates) $\frac{\partial}{\partial t} \left(\varphi \cdot (1 - S_r) \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT} \right) = -\text{div} \overrightarrow{\Phi}_{\text{CO}_2} - \beta_{\text{CO}_3^{2-}} \quad \text{(41)}$ <p> $\overrightarrow{\Phi}_{\text{CO}_2} = -D_0 \cdot R_d \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT}$ (flux CO₂ diffusif) (42) et $\beta_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{\partial [\text{CO}_3^{2-}]}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1} \cdot ([\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} - [\text{CO}_3^{2-}])$ (quantité maximale de formation de CO₃²⁻) (43) </p>
Ions	Transport des carbonates CO ₃ ²⁻ (flux diffusif et convectif) $\varphi \cdot S_r \cdot \frac{\partial [\text{CO}_3^{2-}]}{\partial t} = -\text{div}(\overrightarrow{\Phi}_{\text{CO}_3^{2-}}) - \beta_{\text{CaCO}_3} + \beta_{\text{CO}_3^{2-}} \quad \text{(44)}$ avec $\overrightarrow{\Phi}_{\text{CO}_3^{2-}} = -D_{\text{CO}_3^{2-}(S_r=1)} \cdot S_r^6 \cdot \overrightarrow{\text{grad}} [\text{CO}_3^{2-}] + \overrightarrow{v_{\text{water}}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ (flux des ions) (45)

III.4.1.2. Modèle du LaSIE

Le modèle du LaSIE comprend un système de 6 équations, reprenant le couplage entre les transferts de réactivité du CO₂ et de l'eau (Tableau 30).

Tableau 30 : Equations du modèle du LaSIE

$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\varphi(1 - S + SK_H)[CO_2]) = \text{div}(D_{CO_2}\text{grad}[CO_2]) - r_{CH} - \frac{1}{n} r_{CSH} \\ \frac{\partial}{\partial t} (\varphi S) = \text{div}(D_S\text{grad}S) + r_{CH} \bar{v}_H \\ \varphi = \Delta \bar{v}_{CH} (n_{CH}^0 - n_{CH}) + \frac{\beta (n_{CSH}^0 - n_{CSH})^2}{n_0 n_{CSH}} + \varphi_0 \\ \frac{\partial n_{CH}}{\partial t} = r_{CH} \\ \frac{\partial n_{CSH}}{\partial t} = r_{CSH} \\ \frac{\partial n_{CaCO_3}}{\partial t} = r_{CH} + n \cdot r_{CSH} \end{array} \right.$	<p> φ : porosité S : degré de saturation en eau K_H : constante de Henry $[CO_2]$: concentration de CO₂ gazeux (mol/m³) D_{CO_2} : coefficient de diffusion du CO₂ gazeux (m²/s) r_{CH} et r_{CSH} : vitesse de consommation de la portlandite et des C-S-H (mol/m³/s) n : nombre de moles de Ca par mole de C-S-H D_s : coefficient de diffusion de l'humidité selon perméabilité à l'eau et isotherme de désorption de la vapeur d'eau (m²/s) \bar{v}_H : volume molaire de l'eau liquide (m³/mol) $\Delta \bar{v}_{CH}$: différence de volume molaire de la portlandite et du CaCO₃ (m³/mol) B : constante $n_{CH}, n_{CSH}, n_{CaCO_3}$: nombre de moles par volume de matériau de la portlandite, des C-S-H et des CaCO₃ (mol/m³) ⁰ : indique l'état avant carbonatation </p>	<p>(46)</p>
<p> Vitesse de consommation de la portlandite : $r_{CH} = -k_{CH}\varphi SK_H[CO_2]$ Vitesse de consommation des C-S-H : $r_{CSH} = -k_{CSH}\varphi SkC$ </p>	<p> k_{CH} : coefficient selon degré de carbonatation de la portlandite k_{CSH} : constante </p>	<p>(47)</p>

Ce système complet comporte :

- Deux premières équations principales de conservation sur le degré de saturation en eau et du CO₂ à l'état gazeux
- Trois équations de réactivité des hydrates
- Une équation sur l'évolution de la porosité au cours du temps de carbonatation par le comblement des pores par les CaCO₃ formés. La perméabilité et le coefficient de diffusion du CO₂ varie selon l'évolution de la porosité.

Il n'y a pas de prise en compte des espèces ioniques ni de leur diffusion en phase liquide.

Les différents modèles ont des paramètres d'entrée et de sortie qui sont décrits dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Paramètres d'entrée et de sortie des différents modèles

Modèle	Paramètres d'entrée	Paramètres de sortie
CERIB	Porosité du béton Quantité portlandite (mol/m ³) Quantité C-S-H (mol/m ³) Quantité Aft (mol/m ³) Quantité Afm (mol/m ³) Durée de vie souhaitée (temps) Enrobage ou diamètre du granulats (mm) Amplitude de variation de HR annuelle (%) Humidité moyenne annuelle (%) Coefficients des isothermes de désorption Perméabilité eau liquide (m ²) Concentration CO ₂ (Pa)	Porosité du béton Quantité portlandite (mol/m ³) Quantité C-S-H (mol/m ³) Quantité Aft (mol/m ³) Quantité Afm (mol/m ³) Taux de saturation du béton pH du béton Quantité de CO ₂ absorbée (kg CO ₂ /T béton)
LaSIE	Porosité du béton Quantité portlandite (mol/m ³) Quantité C-S-H (mol/m ³) Quantité Aft (mol/m ³) Quantité Afm (mol/m ³) Durée de vie souhaitée (temps) Enrobage ou diamètre du granulats (mm) Amplitude de variation de HR annuelle (%) Humidité moyenne annuelle (%) Coefficients des isothermes de désorption Perméabilité eau liquide (m ²) Concentration CO ₂ (Pa)	Porosité du béton Quantité portlandite (mol/m ³) Quantité C-S-H (mol/m ³) Quantité Aft (mol/m ³) Quantité Afm (mol/m ³) Taux de saturation du béton pH du béton Quantité de CO ₂ absorbée (kg CO ₂ /T béton)

III.4.2. Simulations numériques du groupe de travail GT1.2

Lors du benchmark, l'étude se portait sur la prédiction de la carbonatation naturelle (à la concentration atmosphérique de CO₂) d'une pâte de ciment sur une durée d'un an [164]. Cette étude préliminaire permettait de faire tourner les modèles et de caler les premiers résultats.

Une deuxième étude a permis de comparer les modèles à un cas test, sur la carbonatation accélérée d'un grain sphérique avec des paramètres donnés et non variables : porosité, teneur en portlandite, teneur en C-S-H, perméabilité à l'eau, isotherme de désorption de la vapeur d'eau et masse volumique. La simulation était donnée pour des essais à 15 % de CO₂ et a été réalisée pour deux tailles de grain : 1 mm et 10 mm. Les résultats ont montré des différences, notamment en termes de cinétique de fixation de CO₂ entraînant une comparaison des modèles plus approfondie.

Les prochains résultats (section III.4.3) concernent l'étude récente et paramétrique plus complète toujours dans le cas de la carbonatation accélérée d'un granulats supposé sphérique. Quatre paramètres sont étudiés :

- La porosité initiale (en %)
- La teneur en portlandite (en mol/m³)

- Le degré de saturation de l'eau
- Le diamètre du grain (en mm)

Les différentes valeurs testées de ces paramètres sont présentées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Paramètres des simulations numériques

Paramètres	Valeurs à tester
Porosité initiale (%)	15 %, 20 %, 25 %
Teneur en portlandite (mol/m^3) <i>(exprimée en % dans cette thèse)</i>	500 mol/m^3 , 1000 mol/m^3 , 1500 mol/m^3
Degré de saturation en eau (sans unité) <i>(exprimée en teneur en eau dans cette thèse)</i>	0,3, 0,6, 0,9
Diamètre du grain (mm)	1 mm, 4 mm, 10 mm, 40 mm

Concernant les autres paramètres affectant la carbonatation :

- La teneur en C-S-H a été fixée à partir de celle de la portlandite ($\text{CSH/CH} = 0,8$)
- L'humidité relative est fixée selon le degré de saturation par les isothermes choisis lors de l'étude précédente (il est supposé un équilibre hydrique à l'instant $t=0$)
- La perméabilité est fixée et constante pour chaque simulation

Cette étude étant toujours en cours et le livrable non délivré dans le projet, seuls les résultats des simulations du CERIB et du LaSIE seront présentés dans les sections suivantes.

Les résultats des simulations numériques liées à la variation des paramètres affectant la carbonatation, seront comparés avec les résultats de l'étude expérimentale de cette thèse.

III.4.3. Analyse des simulations numériques

De la Figure 143 à la Figure 148, sont présentés les résultats du CERIB et du LaSIE respectivement, concernant les simulations numériques sur l'effet de la fraction granulaire.

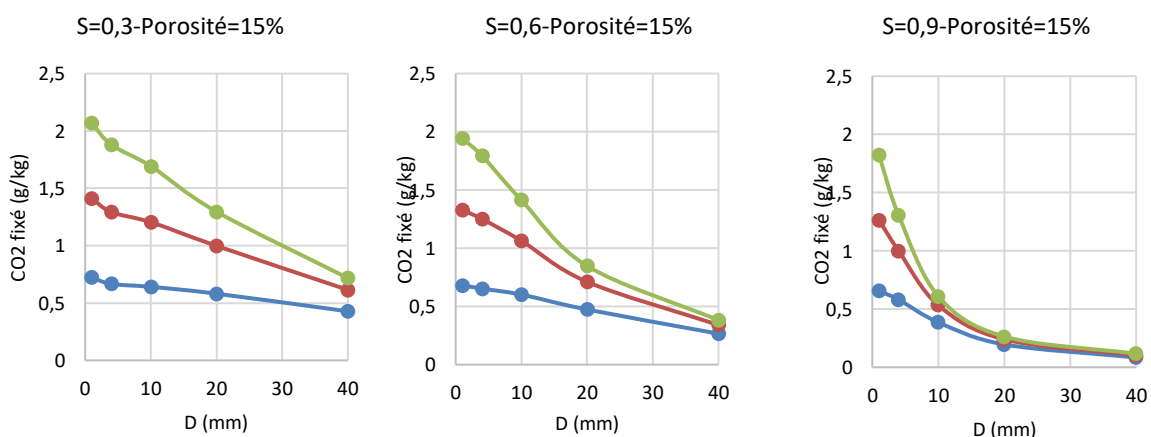


Figure 143 : Simulation numérique du CERIB sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (15 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m^3 (bleu), 1000 mol/m^3 (rouge), 1500 mol/m^3 (vert), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée

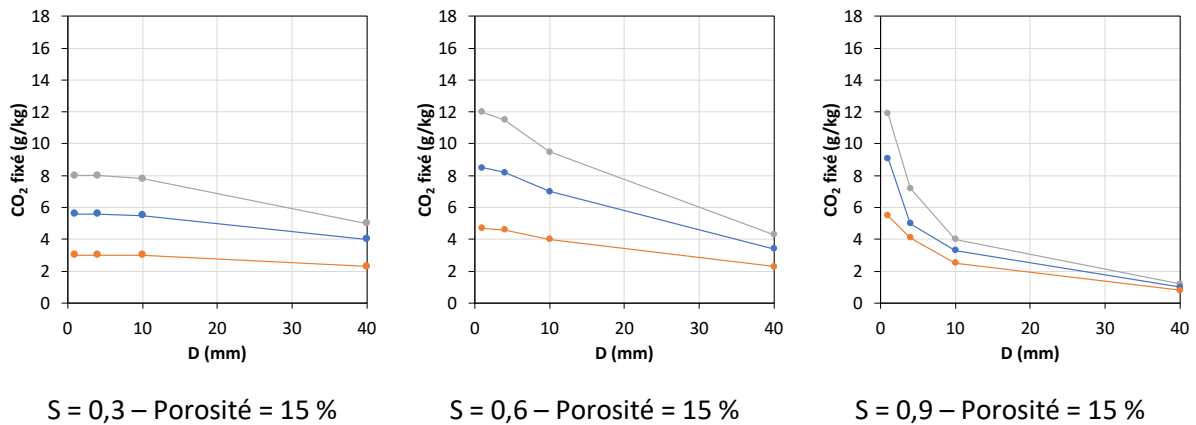


Figure 144 : Simulations numériques du LaSIE sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (15 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m³ (orange), 1000 mol/m³ (bleu), 1500 mol/m³ (gris), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée

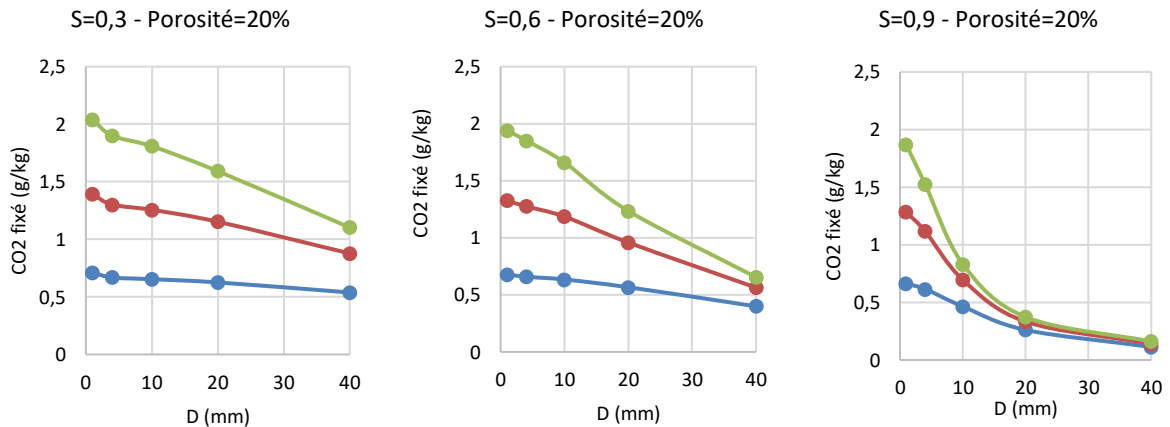


Figure 145 : Simulations numériques du CERIB sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (20 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m³ (bleu), 1000 mol/m³ (rouge), 1500 mol/m³ (vert), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée

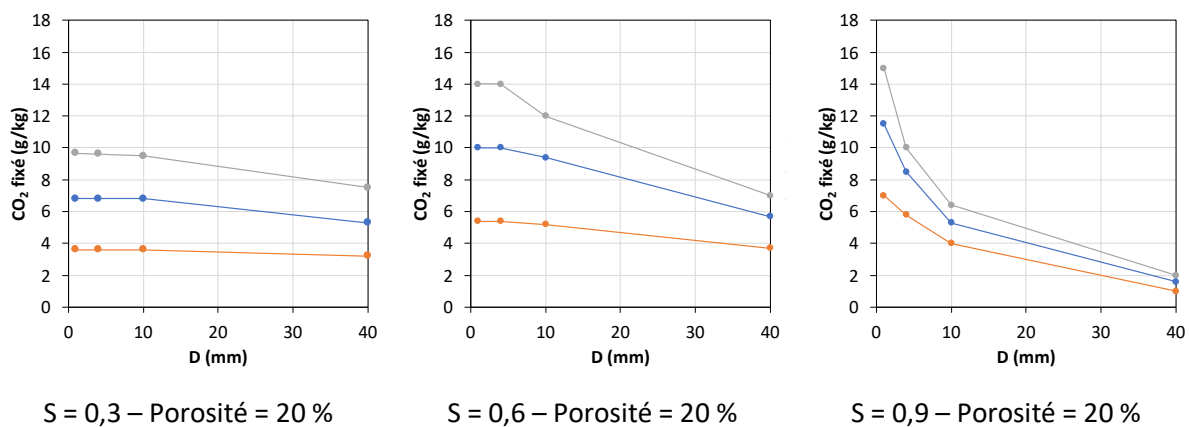


Figure 146 : Simulations numériques du LaSIE sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (20 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m³ (orange), 1000 mol/m³ (bleu), 1500 mol/m³ (gris), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée

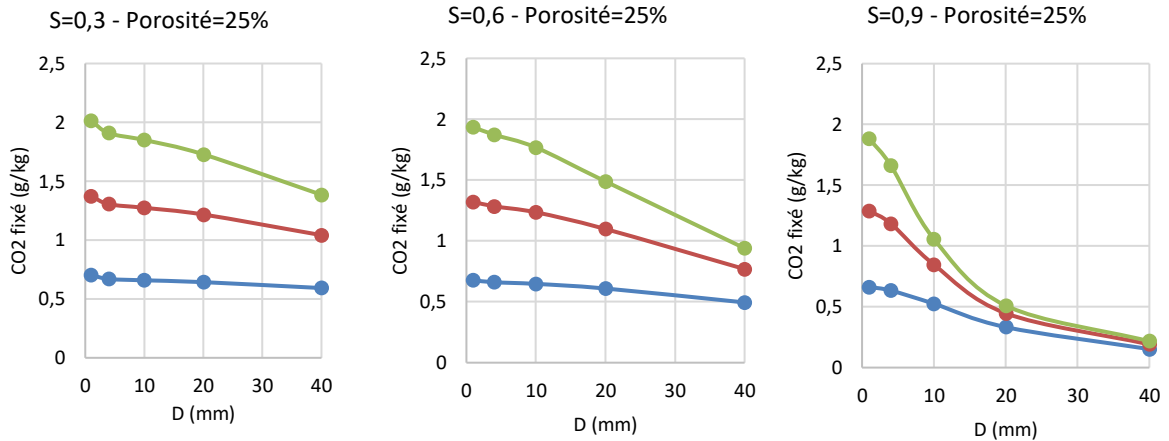


Figure 147 : Simulations numériques du CERIB sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (25 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m³ (bleu), 1000 mol/m³ (rouge), 1500 mol/m³ (vert), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée

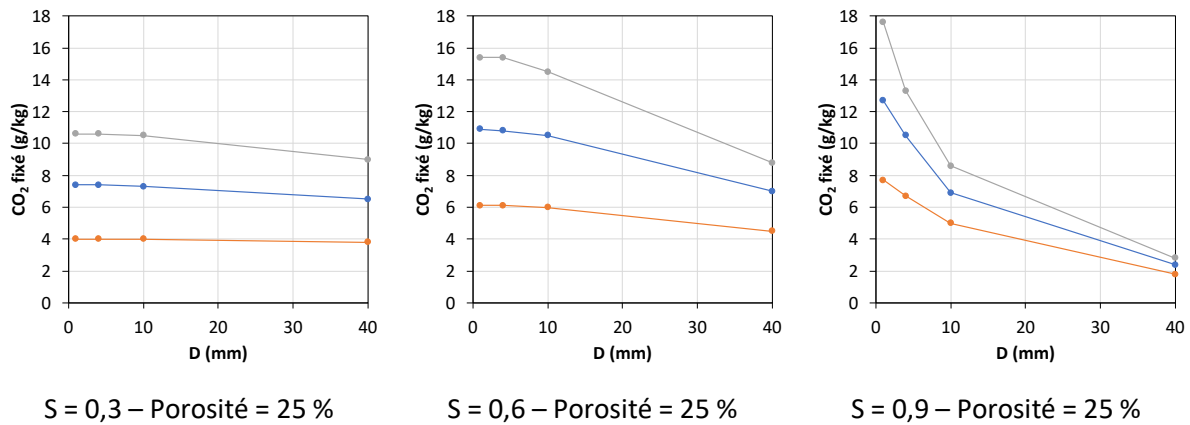


Figure 148 : Simulations numériques du LaSIE sur l'effet de la fraction granulaire à une même porosité (25 %) (Autres paramètres : Saturation = 0,3 – 0,6 – 0,9, trois teneurs en portlandite = 500 mol/m³ (orange), 1000 mol/m³ (bleu), 1500 mol/m³ (gris), Temps = 1 jour de carbonatation accélérée

Comme montré dans les différentes figures, la quantité de CO₂ fixé décroît avec l'augmentation du diamètre des granulats. Cependant, quel que soit le modèle utilisé, cette décroissance du taux de CO₂ fixé dépend fortement de l'état de saturation du matériau. Entre 0,3 et 0,6 de degré de saturation, le taux de CO₂ fixé des GR de fraction inférieure à 10 mm est peu affecté. Ce qui indique que les fractions sable ou plus grossières ont une capacité de carbonatation similaire à ces taux de saturation. Cependant, avec l'augmentation du degré de saturation, l'effet de la taille devient plus important. En effet les GR de fractions fine et sable ont des absorptions d'eau importantes, ils vont ainsi capter aisément l'eau de la saturation pour permettre une dissolution aisée du CO₂. Pour toutes les figures il est possible de constater que ce sont les GR avec le taux le plus important de portlandite (1500 mol/m³) qui stockent le plus de CO₂. Cette donnée montre l'importance de la réserve en phases carbonatables pour permettre le stockage du CO₂. Cependant, cette réserve forte de portlandite a peu d'effet sur les fractions à 40 mm. En effet, pour ce diamètre, la réserve en portlandite n'est pas le seul paramètre qui régit la dissolution du CO₂ mais également la porosité ou encore la saturation du milieu.

De plus, l'effet de la porosité est montré dans ces figures. Avec l'augmentation de la porosité, quel que soit le taux de saturation ou la teneur en portlandite, le taux de CO₂ fixé augmente. La porosité régit la diffusion du CO₂. Plus la porosité est importante, plus l'eau peut pénétrer dans la matrice cimentaire, favorisant également le passage du CO₂ et sa diffusion.

L'effet du diamètre sur le CO₂ fixé est le plus important lorsque le degré de saturation est égal à 0,9 pour les deux modèles, avec une porosité élevée pour les fractions sable ayant une teneur en portlandite maximale. Cette conclusion montre l'importance de la diffusion du gaz et de sa dissolution pour optimiser le taux de CO₂ fixé.

Les résultats de ces simulations numériques du CERIB et du LaSIE sont assez concordants avec les résultats expérimentaux obtenus pendant cette thèse. Il a été montré que l'effet de la teneur en eau était prépondérant sur les autres effets et que pour des taux de CO₂ stockés importants, les gammes de teneur en eau optimales devaient correspondre à environ 80 % de l'absorption d'eau des GR entraînant des forts degrés de saturation. De plus, l'effet du diamètre a également été prouvé, les fractions sable stockant plus de CO₂, d'une part par leur porosité importante, comme le montre les simulations numériques et d'autre part, par leur réserve importante en phases carbonatées telles que la portlandite.

III.4.4. Conclusions des simulations

Les simulations numériques ont montré des similitudes avec les résultats de l'étude expérimentale. Elles mettent en évidence l'effet :

- Du diamètre du grain : la fraction sable stocke plus de CO₂ que les grosses fractions,
- De la saturation en eau : la fixation de CO₂ est dépendante de la saturation en eau, pour permettre d'augmenter les vitesses des cinétiques chimiques et favoriser la dissolution du CO₂,
- De la teneur en phases carbonatées : elle permet d'avoir pour les GR une réserve suffisante de matériaux carbonatés. La fraction sable par sa teneur en pâte de ciment a des taux supérieurs de phases carbonatées, facilitant le stockage de CO₂.

III.5. Conclusions

L'étude paramétrique décrite dans ce chapitre a permis de démontrer la faisabilité du stockage de CO₂ par le phénomène de carbonatation accélérée des GR et de mettre en évidence les différents paramètres qui affectent ce stockage.

Le mécanisme de carbonatation a été observé par la variation de masse des GR au cours du temps. Il permet de comprendre que nos essais comportent deux phénomènes concomitants. Le premier phénomène (carbonatation) est lié à la prise de masse dû à la réactivité des hydrates avec le CO₂ et la formation des carbonates de calcium, cette étape étant présente dans les premières heures de l'essai de carbonatation accélérée. Le deuxième correspond au séchage des GR par le départ d'eau au cours du temps. Cette étape de séchage s'observe par une perte de masse constante. Entre les deux phénomènes, se trouve la valeur de prise de masse maximale dû à la carbonatation. Les deux phénomènes ont lieu en même temps, le séchage de la teneur en eau démarre dès les premiers instants de l'essai, et la carbonatation

des GR continue jusqu'à la fin, cependant la carbonatation est prédominante sur la première phase tandis que le séchage prédomine sur la carbonatation après la prise de masse maximale de carbonatation. Les courbes de variation de masse ont montré une dépendance de la carbonatation à la teneur en eau. Plus la teneur en eau est élevée, plus la diffusion du CO₂ est ralentie, les courbes de variation de masse s'approximent par des régressions linéaires.

Pour chaque GR, l'effet de la teneur en eau a montré qu'il s'agit du paramètre qui affecte le plus le stockage de CO₂ et qu'il existe un optimum de teneur en eau pour un maximum de CO₂ stocké. Cet optimum de teneur en eau est relié directement à l'absorption d'eau des granulats, par l'effet de la saturation de la porosité accessible pour la diffusion du gaz. L'optimum représente pour une majorité des GR, environ 80 % de leur coefficient d'absorption d'eau. Il est indépendant du type de GR, de leur taille, de la concentration en CO₂ ou encore de la température (< 40°C). Cette corrélation est importante dans le cadre d'une carbonatation accélérée à l'échelle industrielle, par la contrainte du choix de la teneur en eau à imposer avant essai.

Les autres paramètres liés au matériau mais également les paramètres d'exposition affectent le stockage de CO₂. Leur optimisation est nécessaire pour obtenir un stockage de CO₂ maximal. La carbonatation naturelle initiale par sa consommation des hydrates (portlandite et C-S-H) réduit la réserve disponible pour la carbonatation accélérée. Les GR Longrines 1-4 n'ayant subi aucune carbonatation naturelle ont le taux de stockage maximal de 49,9 g/kg, tandis que les GR RB 1-4 totalement carbonatés après 6 ans de stockage ont un taux faible de 8,6 g/kg. Par la connaissance de la carbonatation naturelle, par pulvérisation à la phénolphtaléine ou par détermination de la quantité d'hydrates par ATG, il est possible de prédire le potentiel qualitatif de stockage de CO₂ par les GR.

La teneur en hydrates affecte le stockage de CO₂, les fractions sable par leur teneur en pâte plus élevée, contiennent à fortiori plus d'hydrates que les fractions grossières, elles ont donc un potentiel de stockage de CO₂ plus important. De plus, la porosité des GR et la porosité du béton dont elles sont originaires affectent la diffusion du CO₂ dans la matrice cimentaire. Les GR de fraction sable ont une porosité plus forte que les GR de grosses fractions, facilitant la diffusion du gaz. Pour finir, la taille des GR joue un rôle sur le remplissage des pores par la formation des carbonates de calcium, la carbonatation accélérée sur les grosses fractions s'effectue à la surface, formant des carbonates de calcium qui vont alors limiter le passage du CO₂.

L'augmentation de la concentration entraîne une augmentation du taux de stockage, par l'augmentation des taux de dissolution des hydrates, notamment à 100 % de CO₂ avec la décalcification totale des C-S-H. Cependant, dans le cadre du Projet National FastCarb, la concentration de 15 % de CO₂ est retenue car elle se rapproche de celle dans les installations industrielles où le gaz est directement récupéré en sortie de four de cimenterie et injecté aux GR.

Pour finir, la température affecte le stockage de CO₂ par un effet sur le coefficient de diffusion du gaz et sur la solubilité des hydrates. L'augmentation de la température entraîne un stockage plus important. De plus à des températures n'excédant pas 100°C, la température a

peu d'influence sur la saturation des GR, n'entraînant pas un décalage de l'optimum de teneur en eau.

Chapitre IV : Etude paramétrique de l'essai dynamique de carbonatation accélérée des granulats recyclés

IV.1. Introduction

La faisabilité du stockage de CO₂ dans les GR par la réaction de carbonatation a été montrée dans le chapitre III, avec le protocole statique de carbonatation. Ce stockage est influencé par les différents paramètres qui régissent la carbonatation, son optimisation dépend à la fois des paramètres liés au matériau et également des paramètres d'exposition de la carbonatation.

Pour tous les types de GR, les paramètres contrôlant le taux maximal de stockage de CO₂ ont été identifiés dans le protocole statique. Il existe une teneur en eau optimale qui permet d'obtenir le taux maximal de CO₂ stocké. Cette teneur en eau est décrite comme fonction des propriétés physico-chimiques des GR, notamment leur taux d'absorption d'eau. Dans la section III.3.1, ces valeurs ont été déterminées pour chaque GR.

L'état de carbonatation naturelle initiale et le type de GR influe également sur le stockage de CO₂, si les GR ont subi une carbonatation naturelle avant les essais de carbonatation accélérée, la porosité accessible au CO₂ est comblée par la formation naturelle des carbonates de calcium, ce qui diminue la diffusion du CO₂ dans les essais accélérés.

La fraction 1-4 mm a été montrée comme stockant un maximum de ce gaz dans la matrice cimentaire des GR, par la présence importante de phases carbonatables liée à la teneur en pâte de ciment, qui est plus grande pour la fraction sable, mais également par une diffusion facilitée du gaz par un effet de taille des GR.

Malgré un effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂, il a été décidé de choisir la concentration de 15 % de CO₂, car il s'agit de la concentration récupérée en sortie de fours de cimenterie. Cette concentration est celle qui sera utilisée par les démonstrateurs dans l'approche industrielle.

Dans ce chapitre IV, l'étude porte dans la première section sur la description de la mise en place du nouveau protocole de carbonatation accélérée, protocole dit « dynamique ». Par la connaissance des paramètres affectant la carbonatation accélérée, les sections IV.3 et IV.4 seront utilisées comme base de données sur les GR BO et les GR BPE, pour étudier trois nouveaux paramètres de la carbonatation pour le protocole dynamique : le débit régulé, le temps de traitement et la pression. Pour finir, la dernière section permettra une comparaison entre les résultats du protocole statique et du protocole dynamique.

IV.2. Développement d'un nouveau protocole de carbonatation accélérée pour le stockage de CO₂

Les données obtenues au chapitre III ont permis d'optimiser dès le départ, dans le choix des paramètres, le stockage de CO₂ (Figure 149).

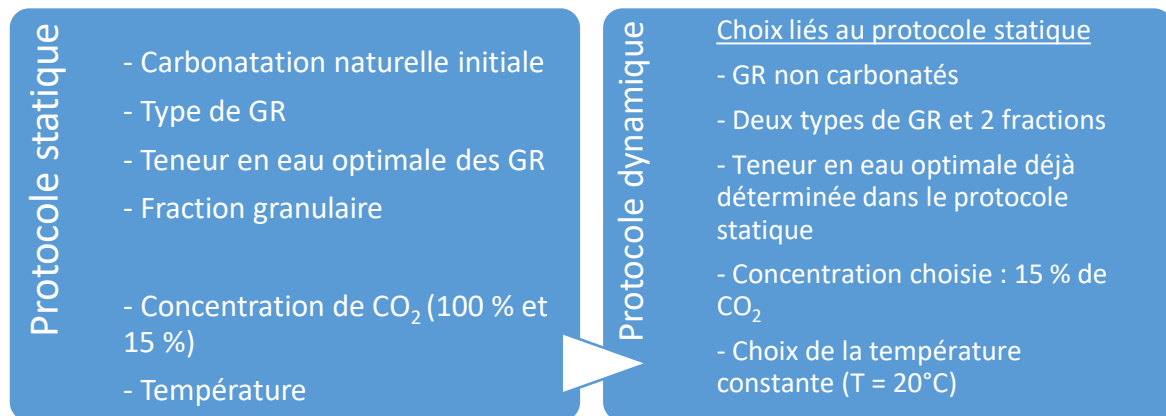


Figure 149 : Choix des paramètres issus du protocole statique

Le protocole de carbonatation accélérée dit « protocole dynamique » (II.4.3.) est un nouveau protocole mis en place au laboratoire. L'intérêt de ce protocole est d'étudier le stockage de CO₂ au travers d'un empilement granulaire, en faisant varier d'autres paramètres que ceux cités dans la Figure 149 afin d'augmenter le taux de stockage de CO₂, tel que le débit régulé, la pression interne mais également le temps de résidence du gaz. Pour cela, l'adaptation d'un nouveau montage de carbonatation a été réalisée (Figure 150). La Figure 150 présente le schéma du montage au laboratoire (section II.4.3.).

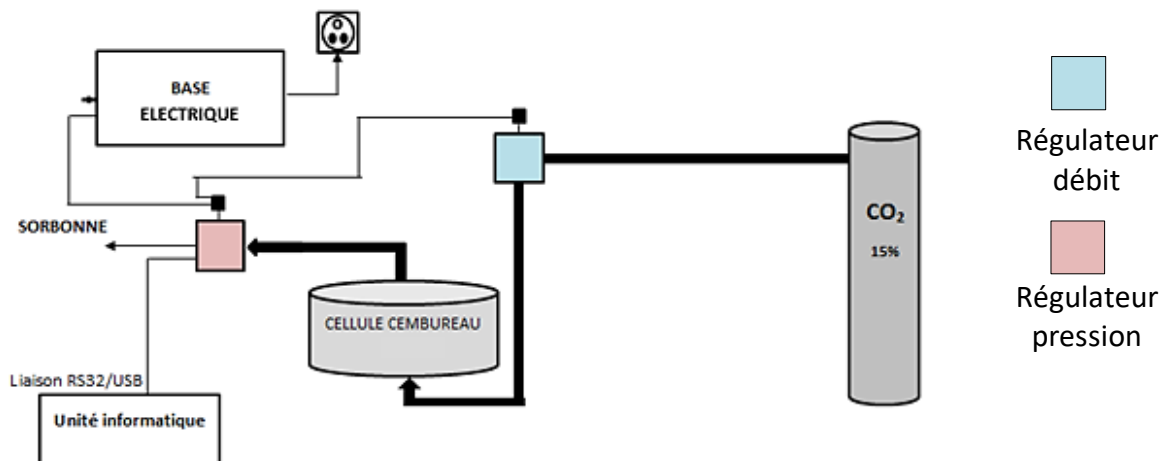


Figure 150 : Schéma du protocole dynamique de carbonatation accélérée

Afin de réguler le débit et la pression de CO₂ mis au contact des GR, le changement du dessiccateur de l'essai statique à une cellule Cembureau (cellule utilisée pour la mesure de la perméabilité aux gaz sur des échantillons de bétons) a été nécessaire. L'intérêt est de reproduire la disposition des GR qui est celle utilisée dans les démonstrateurs industriels du Projet National FastCarb mais également qui sera utilisée dans les futurs essais industriels. En effet, la disposition en lit de GR de l'essai statique ne correspond pas à la réalité des essais industriels. De plus, cette disposition en lit limite la quantité de matériaux pouvant être carbonatés, par la surface occupée mais également car le CO₂ a du mal à pénétrer à travers les GR.

Le flux de gaz d'après le schéma de la section II.4.3. et de la Figure 151, entre par le bas de la cellule et en ressort par le haut. Ainsi, le gaz est directement en contact avec les GR lors de

son entrée dans la cellule. Après un remplissage du volume de la cellule, dès les premiers instants, les GR vont subir la carbonatation. Cette disposition est également étudiée dans un protocole au laboratoire avec l'étude de la carbonatation dans un filtre à gravier à l'ESTP de Cachan, dans le cadre du Projet National FastCarb.

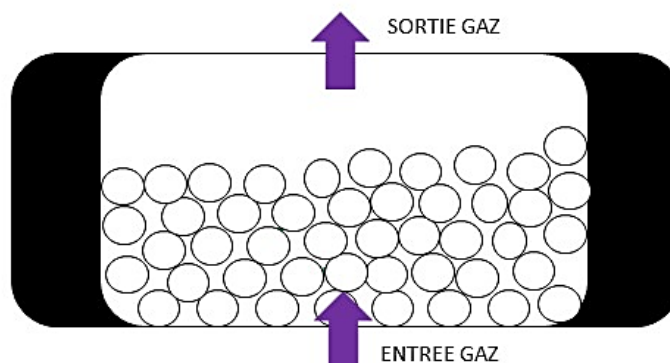


Figure 151 : Schéma du flux de gaz à travers un empilement granulaire dans la cellule

Pour la régulation du passage du gaz, la cellule Cembureau assure le maintien constant des paramètres par son étanchéité déjà prouvée dans les essais de perméabilité aux gaz. Dans l'intérêt de la représentativité des essais, 3 diamètres de cellule sont utilisés : 5 cm, 10 et 15 cm. Ce qui amène à des volumes internes de cellule de :

- 130 cm³ pour la cellule de 5 cm de diamètre (pour les GR de fraction 1-4 mm)
- 620 cm³ pour la cellule de 10 cm de diamètre (pour les GR de fraction 4-16 mm)
- 1150 cm³ pour la cellule de 15 cm de diamètre (pour les GR de fraction 12-20 mm)

Ce choix de cellule s'est porté sur un rapport minimum de 5 entre la fraction maximale de GR et le diamètre interne de la cellule.

La Figure 152 présente le schéma du flux de gaz dans la cellule de carbonatation. Le flux de gaz diffuse à travers les GR mais également à travers leur porosité intragranulaire par la présence de la teneur en eau optimale dans les GR déterminée lors des essais du protocole statique.

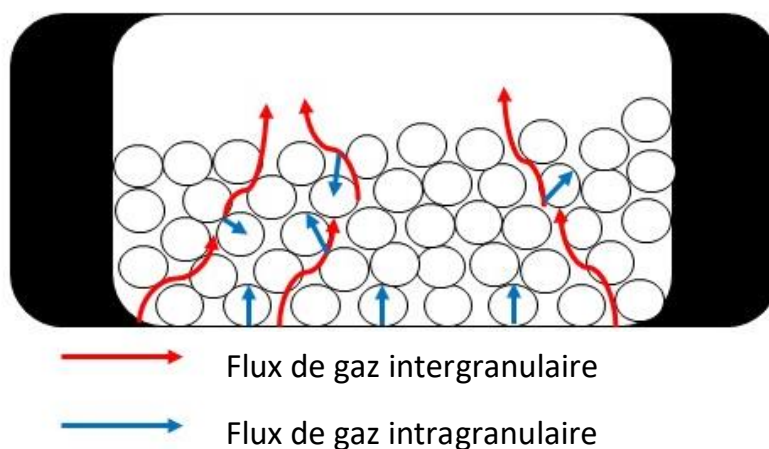


Figure 152 : Schéma du déplacement de flux de gaz (débit de gaz) dans la cellule du protocole dynamique

Dans le protocole dynamique, deux types de GR sont étudiés avec deux fractions différentes : les GR BO 1-4 et 12-20, ainsi que les GR BPE 1-4 et 4-16. Les propriétés avant carbonatation des GR sont développées dans la section II.2.4. Le choix de ces GR a été fait par rapport à leurs caractéristiques :

- Leur type : pour comparaison entre les GR issus de bétons fabriqués en laboratoire et les GR issus de retours de béton,
- Leur état de carbonatation naturelle initiale : ils sont non carbonatés ou peu carbonatés,
- Leur capacité de stockage de CO₂ : à travers le protocole statique, il a été démontré qu'ils avaient un taux important de stockage de CO₂, notamment par leur taux important de portlandite initiale.

L'étude sur deux types de GR et sur deux fractions différentes permet de comparer l'effet des paramètres du protocole dynamique sur le stockage de CO₂ de ces GR. De plus, une comparaison entre le protocole statique et le protocole dynamique permet d'analyser l'effet positif du protocole dynamique sur le stockage de CO₂.

L'étude des paramètres tels que le débit ou la pression additionnelle ont également été étudiés dans la littérature, avec des montages différents pour étudier ces paramètres. Pour Fang *et al.*, l'effet de la pression est étudié par une première mise sous vide, puis une injection de gaz et un contrôle à l'aide d'un régulateur de pression [119]. L'effet du flux est quant à lui étudié par un mélange de gaz entre du gaz de CO₂ pur et de l'air. Ces protocoles sont également développés dans la review de Liang *et al.* [62]. Dans leurs articles, Phung *et al.* ont développé une méthode de modélisation couplée à des études expérimentales qui permet de comprendre le phénomène de transport du CO₂ par diffusion et par advection sous pression contrôlée [167], [168].

La durée du traitement fait partie des paramètres d'exposition de la carbonatation accélérée et est également démontrée dans la bibliographie comme un paramètre influant sur le stockage. Lors du protocole statique, le choix du temps d'essai était de vingt-quatre heures. Cependant, les démonstrateurs du Projet National FastCarb ont un temps de résidence du gaz uniquement entre une et deux heures d'essai. L'effet de la durée du traitement est donc essentiel pour conclure sur le stockage de CO₂, en vue de l'application industrielle.

L'étude bibliographique montre que les paramètres étudiés ont une influence positive sur le stockage de CO₂, prouvant l'intérêt du protocole dynamique. Cette étude expérimentale doit permettre d'optimiser les paramètres du protocole statique en les couplant avec les nouveaux paramètres comme le débit, la durée du traitement ou la pression moyenne, pour augmenter les valeurs de stockage de CO₂ pour le transfert à l'échelle préindustrielle.

IV.3. Effet du débit régulé et de la durée du traitement sur le stockage de CO₂

IV.3.1. Effet du débit et de la durée du traitement sur les granulats recyclés BO 1-4

Le débit de CO₂ est contrôlé au sein du protocole dynamique à l'aide d'un régulateur de débit (où le débit régulé varie jusqu'à 0,9 nL/min). Ce débit régulé confère aux GR un approvisionnement constant en gaz dans la cellule, la carbonatation accélérée est donc un processus continu avec un flux dynamique de gaz qui, par la disposition des GR, passe au travers de toute la porosité des GR.

La Figure 153 présente l'effet du débit régulé sur le stockage de CO₂ pour les GR BO 1-4, à la teneur en eau optimale de 4 % évaluée dans l'essai statique. L'effet du débit est étudié sur trois temps différents : quatre heures, six heures et vingt-quatre heures. Les essais sont réalisés à une pression moyenne de 0,5 bar, qui correspond à la pression d'injection du gaz lue au manomètre de la bouteille.

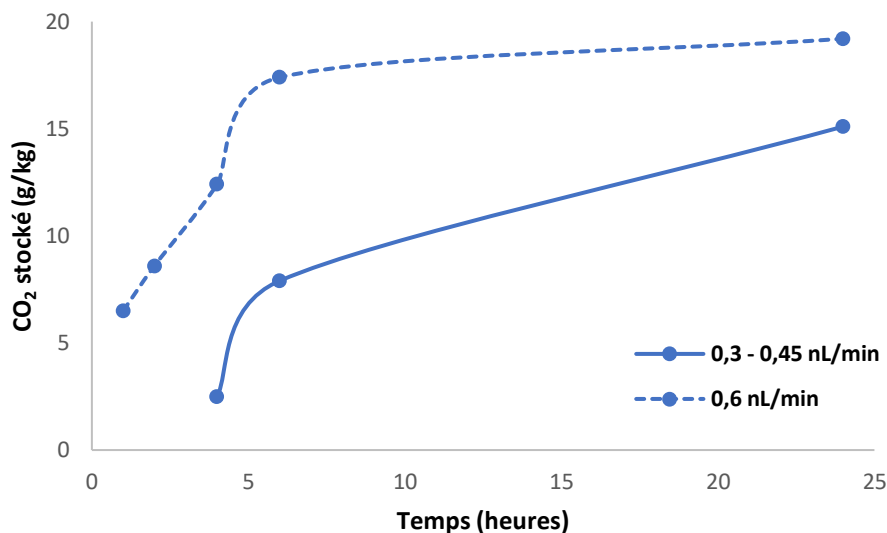


Figure 153 : Effet du débit et de la durée du traitement sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 1-4 – Conditions de carbonatation : W_{opt} = 4 %

Pour le débit de 0,6 nL/min, deux échéances de temps supplémentaires sont testées : une heure et deux heures. Le taux de stockage de CO₂ augmente rapidement (+ 30 %) entre les deux intervalles de temps, selon une tendance linéaire jusqu'à quatre heures d'essai.

Après 4 heures d'essai, à 0,45 nL/min, le stockage de CO₂ est égal à 2,5 g/kg. A 0,6 nL/min, le taux augmente jusqu'à 12,4 g/kg. Le stockage de CO₂ est donc 5 fois plus grand au bout de quatre heures d'essai qu'avec un débit plus faible. L'augmentation du débit entraîne tout d'abord un flux de CO₂ qui remplit rapidement le volume interne de la cellule (130 cm³), qui exploite tous les vides intergranulaires et qui favorise le contact entre les GR et le gaz. L'effet du débit sur le stockage de CO₂ est donc montré, l'augmentation du débit régulé entraîne une

augmentation du taux de stockage par l'augmentation de l'interaction du gaz avec la matrice cimentaire des GR.

Après six heures d'essai, le taux de stockage de CO₂ augmente pour les deux débits. Cependant, la différence entre les deux débits diminue. Avec un débit de 0,6 nL/min, l'augmentation du taux de stockage par rapport à un débit de 0,45 nL/min est seulement multipliée par deux, contre 5 fois plus à quatre heures d'essai. Lors de la carbonatation accélérée, les carbonates de calcium sont formés par consommation des phases carbonatables. Ils forment alors une couche à la surface des GR, ce qui réduit la diffusion du CO₂ dans la matrice cimentaire. Avec l'augmentation du temps, le taux de stockage de CO₂ est réduit donc par la formation des carbonates de calcium qui changent la porosité des GR et la diffusion du gaz. De plus, lors de la carbonatation, de l'eau est libérée lors de la formation des carbonates de calcium, cette eau supplémentaire va engendrer une saturation importante du milieu, qui va décaler la teneur en eau des GR de l'optimum, réduisant la diffusion du CO₂. Cet effet a été affirmé par Phung *et al.* dans leurs articles, qui décrit également que la diffusion peut être limitée par un effet de saturation du milieu [167], [168].

La différence de stockage entre 0,3 nL/min et 0,6 nL/min est de 27 % uniquement après vingt-quatre heures d'essai. La quantité de carbonates de calcium après vingt-quatre heures d'essais étant plus importante par le stockage de CO₂, la baisse de porosité est maximale à la surface des GR, empêchant la diffusion du CO₂.

D'après les résultats de la Figure 153, l'effet du temps sur l'évolution du taux de stockage comporte deux phases :

- La phase initiale de la carbonatation : la courbe est croissante jusqu'au maximum de carbonatation dans les premières heures de l'essai,
- La phase de stabilisation de la carbonatation : cette phase s'observe après six heures de carbonatation. Elle correspond à la phase où la carbonatation est initialisée, il y a déjà stockage de CO₂ et formation de carbonates de calcium par consommation des phases susceptibles de se carbonater, qui ralentissent la progression de la carbonatation.

Cette tendance a également été observée dans le protocole statique avec le suivi en continu de la carbonatation (Figure 102 de la section III.2).

Dans la littérature, Liang *et al.* ainsi que Kashef-Haghighi *et al.* concluent que le maximum de stockage de CO₂ se déroule dans les premières heures de la carbonatation [62], [169]. Phung *et al.* caractérisent également les deux phases distinctes de l'effet du temps sur la carbonatation [168]. Tous ces résultats sont en accord avec les résultats des essais expérimentaux.

Pour les GR BO 1-4, le maximum de stockage de CO₂ est obtenu pour le débit de 0,6 nL/min et après vingt-quatre heures d'essai le maximum est obtenu à 19,2 g/kg. L'effet du débit et de la durée du traitement sont donc confirmés pour ces GR, où le débit maximum de 0,6 nL/min à vingt-quatre heures d'essai permet d'obtenir le stockage maximal par l'effet de remplissage

du volume total de la cellule et d'approvisionnement en continu de gaz pour la carbonatation des GR.

IV.3.2. Effet du débit et de la durée du traitement sur les granulats recyclés BO 12-20

La Figure 154 présente l'effet du débit régulé sur les GR BO 12-20. Sur ce résultat, seuls ceux après vingt-quatre heures d'essai sont présentés. Trois débits ont été testés : 0,15, 0,3 et 0,6 nL/min.

Comme pour les GR BO 1-4, l'augmentation du débit entraîne une augmentation du stockage de CO₂ par un approvisionnement constant et important de gaz de CO₂. L'augmentation de CO₂ stocké entre 0,15 nL/min et 0,3 nL/min est de 10 %, tandis qu'à 0,6 nL/min cette valeur augmente d'environ 30 %. Cette augmentation maximale du taux de stockage de CO₂ par l'effet du débit pour les GR BO 12-20 dépend de la fraction granulaire des GR. En effet, les GR BO 12-20 ont une porosité plus faible que les GR BO 1-4, comme décrit dans la section II.2.4. Afin d'obtenir un maximum de stockage de CO₂, l'augmentation importante du débit est nécessaire, pour pénétrer dans la porosité des GR. Cela justifie l'augmentation de 30 % du taux de CO₂ stocké avec une augmentation du débit entre 0,15 et 0,6 nL/min.

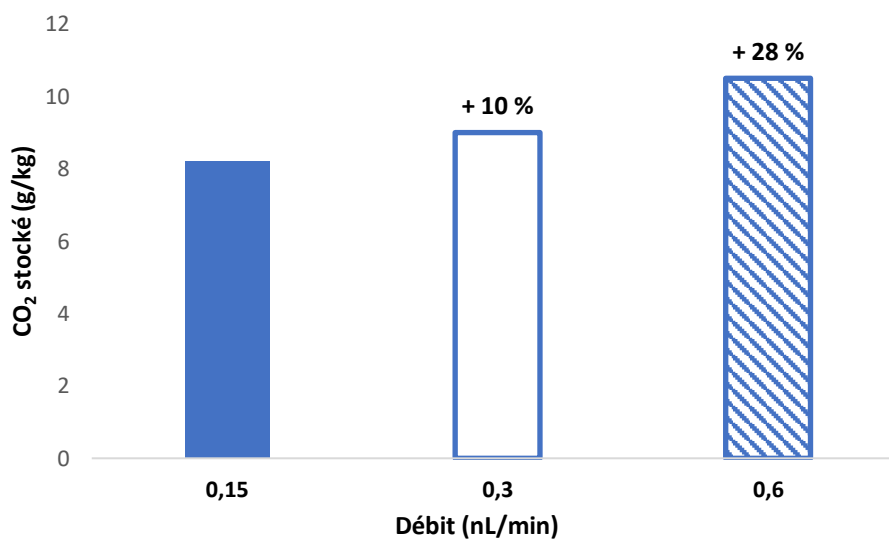


Figure 154 : Effet du débit régulé sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 12-20 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : T = 24 heures, P_{moy} = 0,5 bar, W_{opt} = 2,8 %)

L'effet de la durée du traitement a également été démontré pour les GR BO 12-20. Entre six heures et vingt-quatre d'essais, le taux de CO₂ stocké est doublé entre 5,2 g/kg à six heures et 10,5 g/kg à vingt-quatre heures d'essai. Contrairement aux GR BO 1-4 de fraction sable, les GR BO 12-20 par leur surface plus grande face à la diffusion du CO₂, la formation de carbonates de calcium à la surface est réduite, permettant ainsi une continuité de la diffusion du CO₂ dans la matrice cimentaire des GR. Cela explique une augmentation de stockage de CO₂ plus important après vingt-quatre heures d'essai pour les GR BO 12-20, comparé aux GR BO 1-4.

L'effet de la fraction granulaire sous diffusion du débit de gaz de 0,6 nL/min se voit à la Figure 155. En effet, par comparaison entre les GR BO 1-4 et les GR BO 12-20, à 0,6 nL/min après 24 heures d'essai, le taux de stockage de CO₂ est toujours supérieur pour la fraction 1-4 mm que pour la fraction 12-20 mm avec une augmentation de 80 %. Le protocole dynamique démontre donc également l'effet de la fraction sur le stockage du CO₂, comme le protocole statique (section III.3.3.).

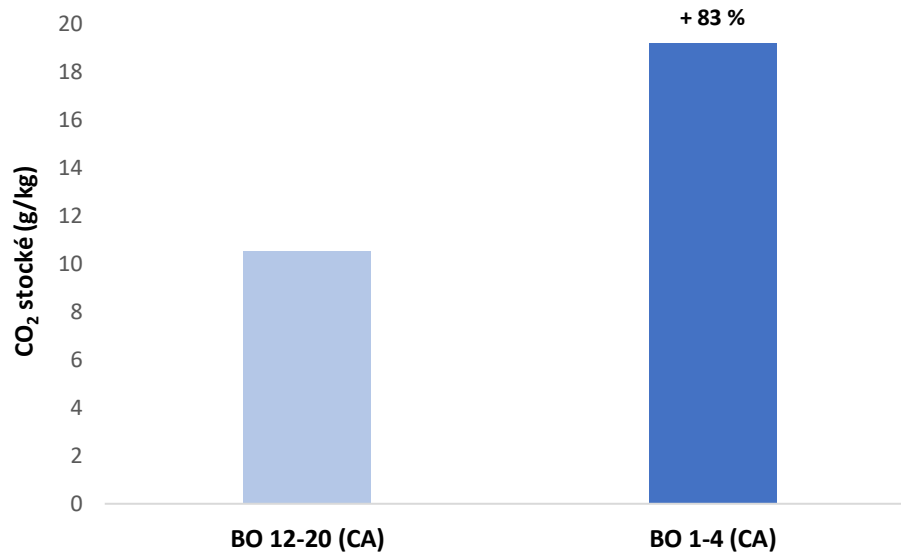


Figure 155 : Effet de la fraction granulaire sur le stockage de CO₂ lors du protocole dynamique (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : Débit = 0,6 nL/min, T = 24 heures, P_{moy} = 0,5 bar)

IV.3.3. Effet du débit et de la durée du traitement sur les granulats recyclés BPE

Pour les GR BPE, l'effet du débit a également été étudié sur les deux fractions 1-4 mm et 4-16 mm (Figure 156 et Figure 157). Lors de ces essais de carbonatation accélérée, la gamme de débit a été revue à la hausse, permettant ainsi des essais avec un flux de gaz de 0,9 nL/min au maximum. Ces GR sont testés en collaboration avec les démonstrateurs industriels du Projet National FastCarb. Lors de leurs essais, le temps de résidence du gaz est inférieur à vingt-quatre heures. Pour comparaison avec ces essais industriels, les essais sur les GR BPE ont été réalisés pendant six heures.

Pour les GR BPE 1-4 de la Figure 156, le taux maximal de stockage de CO₂ de 17,7 g/kg est obtenu pour un débit maximal de 0,9 nL/min. La différence entre les deux débits (0,3 et 0,9 nL/min) est de 17 % en termes de CO₂ stocké. Cette différence est du même ordre de grandeur que pour les GR BO 1-4 et BO 12-20. Comme pour les GR BO, l'effet du débit est mis en évidence pour les GR BPE. Pour les GR BPE 4-16 de la Figure 157, le taux maximal de 7 g/kg de CO₂ stocké est également obtenu pour un débit maximal de 0,9 nL/min, ce qui permet d'obtenir un pourcentage d'augmentation de CO₂ stocké de 23 %. L'augmentation du taux de stockage de CO₂ est donc reliée à l'augmentation du débit.

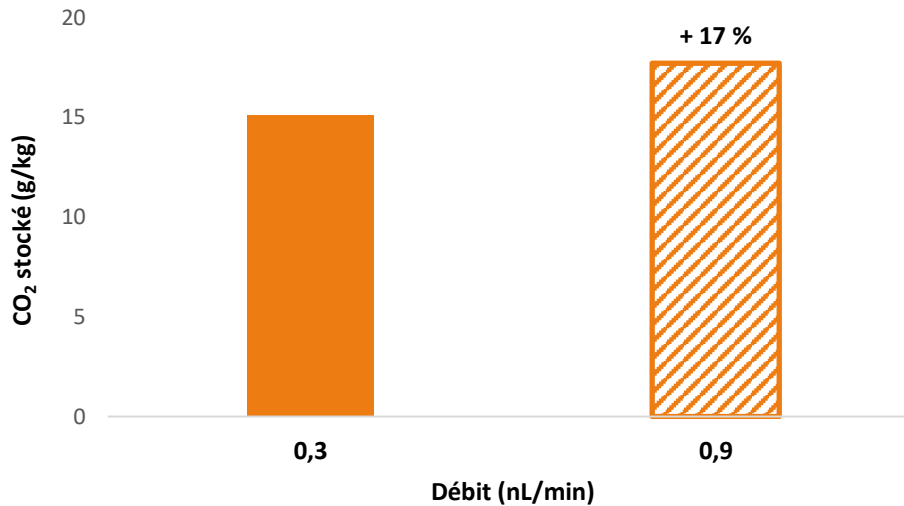


Figure 156 : Effet du débit réglé sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BPE 1-4 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : T = 6 heures, P_{moy} = 0,5 bar, W_{Opt} = 5,8 %)

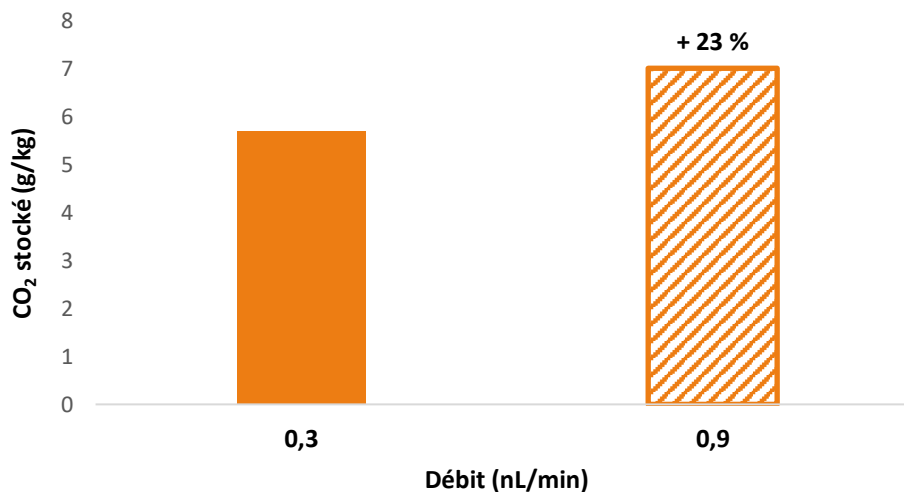


Figure 157 : Effet du débit réglé sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BPE 4-16 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : T = 6 heures, P_{moy} = 0,5 bar, W_{Opt} = 2,6 %)

Concernant l'effet de la fraction granulaire des GR, dans le protocole statique de la section III.3.3., il n'était pas montré pour les GR BPE. En effet, le stockage des GR BPE 4-16 de 17,9 g/kg est supérieur à celui des GR BPE 1-4 qui est égal à 16,1 g/kg. Cette différence est due à la teneur en phases susceptibles d'être carbonatés telle que la portlandite plus importante de 2,3 % pour les GR BPE 4-16 par rapport à celle de 0,8 % des GR BPE 1-4.

Pour le protocole dynamique, le taux de stockage maximal obtenu pour un débit constant de 0,9 nL/min est obtenu pour les GR BPE 1-4 avec un taux maximal de 17,7 g/kg (Figure 156) et est de l'ordre de 7 g/kg pour les GR BPE 4-16 (Figure 157). En effet, le flux de gaz passe majoritairement dans les vides intergranulaires, plus présents dans la carbonatation des grosses fractions que de la fraction sable (Figure 158). Ainsi, le flux de gaz s'écoule plus facilement à travers ces vides pour ressortir de la cellule, et il y a une perméabilité plus grande

sur les grosses fractions. Ce comportement n'a pu être démontré dans le protocole statique, car les GR étaient disposés sous forme d'un lit de granulats.

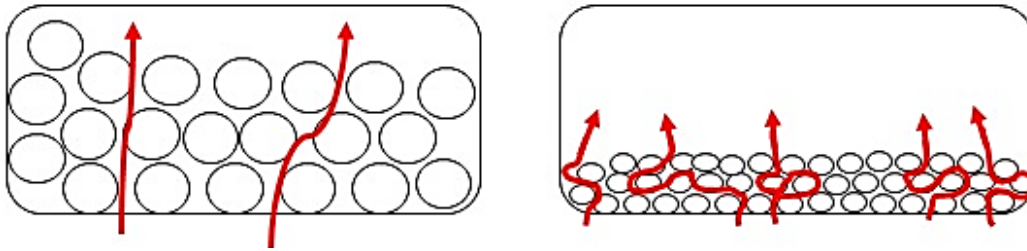


Figure 158 : Effet de la fraction des granulats recyclés sur le flux intergranulaire

L'effet du temps a également été montré sur les GR BPE 1-4 entre trois et six heures d'essai pour respecter les temps de résidence courts chez les démonstrateurs. Entre trois heures et six heures d'essai, l'augmentation de taux de stockage est de 31 %. Cette augmentation est du même ordre de grandeur que pour les GR BO 1-4.

Les résultats de la bibliographie sont en accord avec les résultats du programme expérimental. Liang *et al.*, Fang *et al.* et Kashef-Haghighi *et al.* ont tous décrits que l'augmentation du débit entraînait une augmentation du taux de stockage de CO₂, tendant vers un palier lié au ralentissement de la carbonatation, lors de la formation des carbonates de calcium et du colmatage de la porosité [62], [119], [169].

Pour conclure, l'augmentation du débit entraîne une augmentation du taux de stockage de CO₂ dans les GR, en lien avec l'augmentation de la durée de traitement. Cet effet est démontré pour deux types de GR mais également pour deux fractions granulaires. L'effet du débit sur le taux de stockage est favorisé par une stabilisation plus rapide de la concentration de CO₂ au sein de la cellule, qui favorise la mise en contact avec les GR. Pour la fraction granulaire, les GR de grosses fractions ne sont pas favorisés pour la mise en contact avec le gaz, qui a tendance à s'écouler plus facilement. A fort débit, il est également possible de conclure sur l'effet du temps sur le stockage de CO₂, qui permet de constater qu'après les premières heures de carbonatation, l'augmentation du taux de stockage est influencée par la baisse de porosité liée à la formation des carbonates de calcium et à la saturation du milieu, diminuant ainsi la diffusion du gaz. A faible débit cependant, l'approvisionnement du gaz ne sature pas totalement le milieu après les premières heures de carbonatation et le colmatage des pores est moins présent, améliorant ainsi la diffusion intragranulaire.

IV.4. Effet de la pression sur le stockage de CO₂

La pression est le troisième et dernier paramètre étudié dans le cadre du protocole dynamique. Dans le protocole statique, les essais se réalisent à pression atmosphérique.

Dans le cas des essais expérimentaux du protocole dynamique pour l'effet de la pression, les résultats sont exprimés en fonction de la pression moyenne P_{moy} (équation 48) (en bar).

$$P_{\text{moy}} = \frac{P_{\text{bouteille}} + P_{\text{régulateur}}}{2} \quad (48)$$

Où $P_{\text{bouteille}}$ correspond à la pression imposée à la bouteille en bars, pour permettre le passage du flux de gaz obligatoire (en bar) et $P_{\text{régulateur}}$, la pression demandée au régulateur de pression pendant la carbonatation en bars. La pression régulée varie jusqu'à 2 bars (0,2 MPa).

La pression régulée est liée au débit de gaz. Pour avoir un débit de gaz suffisant pour la carbonatation, la pression de gaz dans la bouteille caractérise la pression minimale dans la cellule. Dans ces essais, le débit de gaz est maintenu constant et est choisi en fonction des résultats démontrés dans la section IV.3, seule la pression est régulée entre la pression d'injection de la bouteille et la pression en aval de la cellule (par le régulateur de débit).

La Figure 159 présente les résultats de l'effet de la pression sur le taux de stockage des GR BO 1-4, au débit maximal de 0,6 nL/min. Comme pour le temps, la pression a un double effet sur le taux de stockage de CO₂. Le taux de stockage de CO₂ augmente de 43 % au maximum avec l'augmentation de la pression jusqu'à 1,5 bar. Après 1,5 bar, le taux de stockage diminue. L'optimum de la pression pour un stockage maximal de CO₂ se situe entre 1 et 1,5 bar.

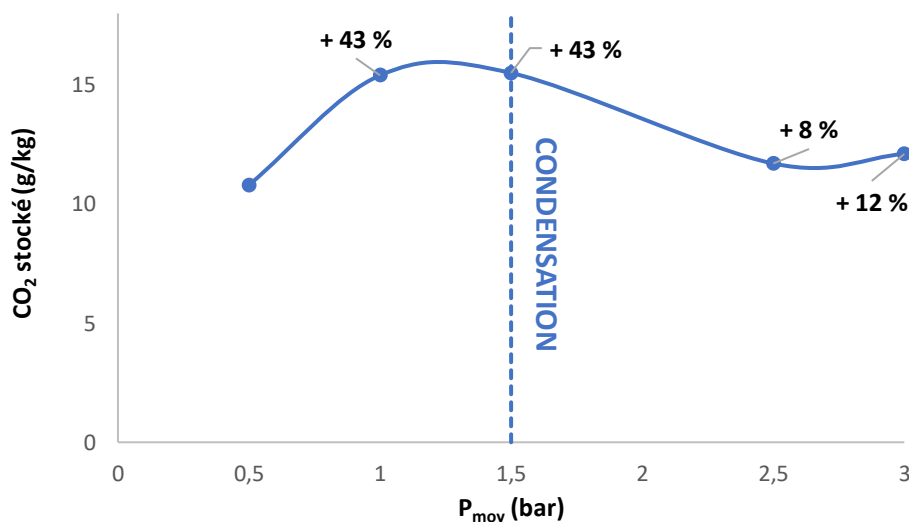


Figure 159 : Effet de la pression sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BO 1-4 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : Débit = 0,6 nL/min, Temps = 6 heures, W_{Opt} = 4 %)

La première phase de prise de CO₂ stocké par l'augmentation de la pression est due au gradient de pression plus élevé, qui entraîne plus rapidement le CO₂ dissous au contact de la matrice cimentaire favorisant ainsi le phénomène de carbonatation. Ce transport plus aisé est facilité par le phénomène d'advection du gaz.

Cependant, la deuxième phase où le stockage de CO₂ diminue avec l'augmentation de la pression correspond au phénomène de condensation. A la fin des essais sous forte pression de CO₂, de la condensation était observée au retrait des GR de la cellule. A faible pression, ce phénomène n'était pas observé. Lorsque la réaction de carbonatation se produit il se forme de l'eau qui peut s'évaporer et être emportée par le flux de gaz. A forte pression, l'eau libérée par le séchage et l'eau produite vont condensées dans la cellule. Ce phénomène peut être expliqué par le diagramme de phase de l'eau (Figure 160).

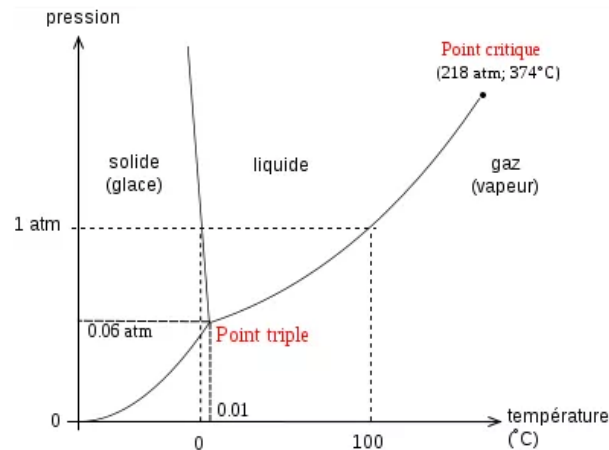


Figure 160 : Diagramme de phase de l'eau (© Techno-Science.net)

Par le diagramme de phase de l'eau, il est possible de constater qu'à des températures de 20°C (température de la salle lors des essais), par l'augmentation de la pression, la vapeur d'eau se transforme en liquide et est donc condensée dans la cellule. Cette condensation va accentuer la saturation du milieu, entraînant un décalage de la teneur en eau optimale au sein des GR et va obstruer les pores des GR et limiter la diffusion du CO₂. Cette observation a été faite par la différence entre les teneurs en eau avant et après carbonatation par comparaison sur les protocoles statiques et dynamiques. Lors du protocole statique, après carbonatation, la teneur en eau est moins élevée par l'effet de séchage des GR (section III.2.), tandis que celle-ci est plus élevée lors des essais du protocole dynamique. La perte d'eau après séchage à 80°C est d'ailleurs plus importante pour les essais du protocole dynamique que pour le protocole statique. Le phénomène de condensation par un traitement sous pression plus élevée n'est pas montré dans la littérature.

Pour les GR BPE 1-4 (Figure 161), de la même manière que pour les GR BO 1-4, deux phases sont distinguées lorsque la pression varie.

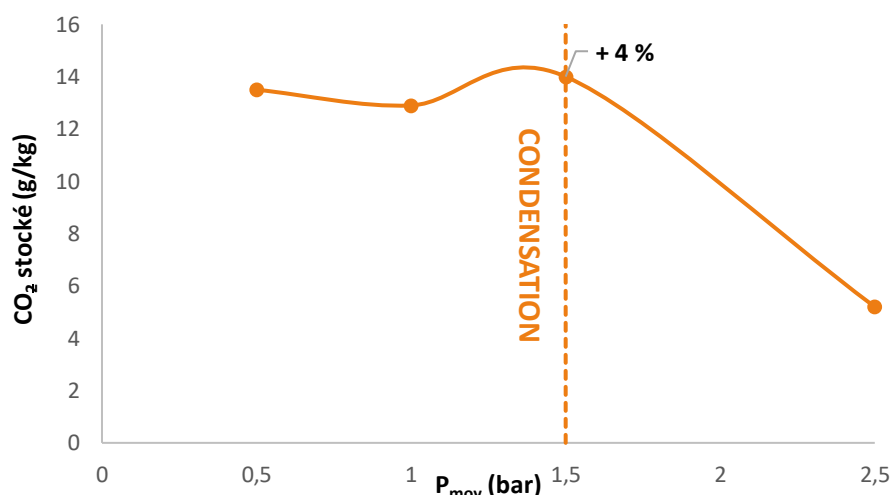


Figure 161 : Effet de la pression sur le stockage de CO₂ des granulats recyclés BPE 1-4 (CA) (CA : carbonaté) (Conditions de l'essai : Débit = 0,9 nL/min, Temps = 3 heures, W_{opt} = 5,8 %)

Contrairement aux GR BO 1-4, l'augmentation du taux de stockage jusqu'à 1,5 bar n'est pas significative (< 5 %). L'augmentation de la pression a donc peu d'effet entre 0,5 et 1,5 bar sur

les GR BPE 1-4. La deuxième phase liée à la perte de stockage de CO₂ par départ de l'eau lors de la convection est toujours présente, de la condensation est observée à la fin des essais (haut de la cellule humide). De plus, la perte de stockage est très significative sur des gradients de pression très hauts (jusqu'à 2,5 bars). Les essais d'effet de la pression n'ont pas été concluants sur les grosses fractions (BO 12-20 et BPE 4-16 mm), car les teneurs en eau optimales de ces GR étant petites, lors de l'augmentation de la pression, le gradient de pression entraînait le départ de l'eau, rendant insuffisant la saturation des GR pour une carbonatation efficace.

Dans la bibliographie, Fang *et al.* confirment l'effet positif de la pression sur le stockage de CO₂ [119]. Cependant, comme décrit par nos résultats, l'augmentation trop importante de la pression pourrait entraîner des microfissurations dans l'ancienne pâte cimentaire, entraînant une forte porosité (visuellement, nous ne constatons pas de microfissuration). Ils décrivent un optimum de pression entre 0 et 0,1 MPa, soit entre 0 et 1 bar, ce qui est corréléable avec nos résultats [62], [119]. Pour Phung *et al.*, un gradient de pression élevé distribue plus rapidement le CO₂ dissous dans l'échantillon, entraînant une réduction plus nette de la porosité et une baisse significative de la portlandite et des C-S-H. Le taux de stockage de CO₂ augmente donc avec la pression appliquée [168]. Cependant, contrairement aux essais de la Figure 159 et de la Figure 161, le phénomène de condensation n'a pas été observé.

En conclusion, la porosité permet d'augmenter le taux de stockage de CO₂ uniquement jusqu'à un gradient optimal de pression. D'après les essais, cet optimum se situe entre 1 et 1,5 bar. Dans nos essais, une pression trop élevée entraîne un effet négatif sur le stockage de CO₂ par saturation du milieu et décalage de la teneur en eau par rapport à l'optimum.

IV.5. Analyse comparative entre les résultats des essais des protocoles statiques et dynamiques

Le protocole statique dont les résultats sont présentés dans le chapitre III, sert de base de comparaison pour cette nouvelle étude. La section IV.5. décrit une analyse comparative des résultats des essais lors des protocoles statique et dynamique. Cette analyse est divisée selon le type de GR étudié : les GR issus de bétons fabriqués en laboratoire (BO 1-4 et BO 12-20) et les GR issus de retours de béton (BPE 1-4).

IV.5.1. Comparaison sur des granulats recyclés issus de bétons fabriqués en laboratoire

Les résultats de la Figure 162 présentent la comparaison entre le taux de stockage de CO₂ des GR BO 1-4 dans les protocoles statique et dynamique. Le taux de stockage des GR BO 1-4 lors du protocole statique est de 21,8 g/kg tandis qu'il est égal à 19,2 g/kg lors du protocole dynamique. Par comparaison, il serait possible d'admettre que pour ce type de GR, le protocole dynamique n'a pas amélioré le taux de stockage de CO₂. Cependant, plusieurs essais sur les GR BO 1-4 ont été réalisés dans le protocole statique, ce qui permet d'identifier l'écart-type sur la valeur de stockage de ces GR, permettant de conclure que la valeur de l'essai dynamique entre dans la variation du taux de stockage. Ainsi, pour les GR BO 1-4, il n'y a pas

d'augmentation par le protocole dynamique et le taux de stockage de CO₂ est similaire pour les deux protocoles.

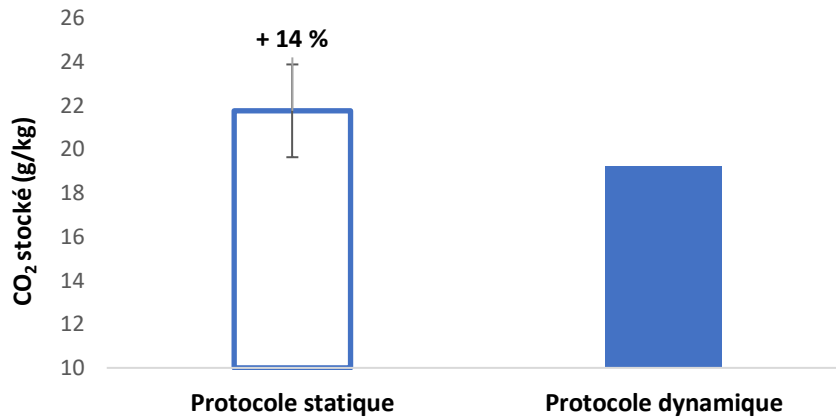


Figure 162 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BO 1-4 (CA) entre le protocole statique et le protocole dynamique – Conditions de carbonatation : Protocole statique : $W_{Opt} = 4 \%$, $T = 24$ h, Protocole dynamique : $W_{Opt} = 4 \%$, $T = 24$ h, Débit = 0,6 nL/min

Cependant, pour les GR BO 12-20 (Figure 163), l'augmentation du taux de stockage de CO₂ par le protocole dynamique est de l'ordre de 23 %. Cette augmentation est principalement due à l'effet du débit lors de la carbonatation dynamique, qui a permis tout au long de l'essai une diffusion accrue et constante de gaz, augmentant ainsi la mise en contact avec la matrice cimentaire. De plus, avec la durée importante (vingt-quatre heures d'essai), le pourcentage de colmatage est réduit par la surface importante des GR BO 12-20 comparé aux fractions 1-4 mm.

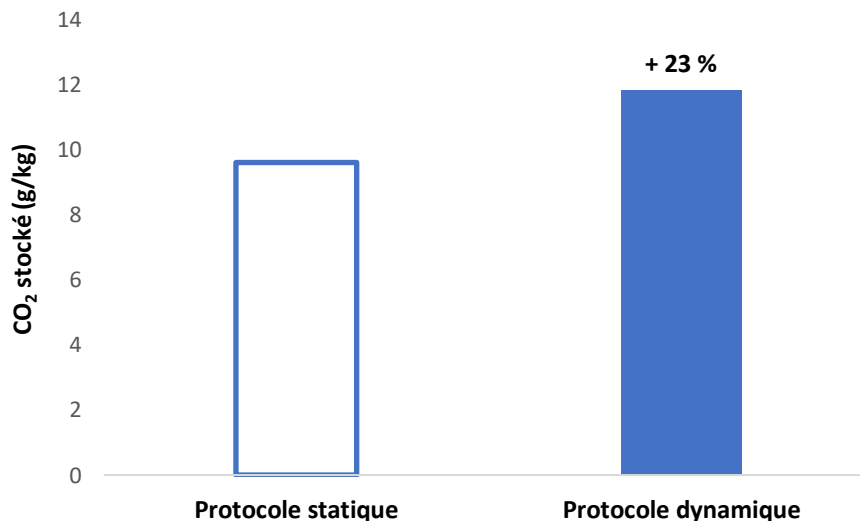


Figure 163 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BO 12-20 (CA) entre le protocole statique et le protocole dynamique - Conditions de carbonatation : Protocole statique : $W_{Opt} = 2,8 \%$, $T = 24$ h, Protocole dynamique : $W_{Opt} = 2,8 \%$, $T = 24$ h, Débit = 0,45 nL/min

Par comparaison entre les deux protocoles statiques (au dessiccateur et à l'incubateur) et le protocole dynamique, en termes de stockage de CO₂, le protocole statique à l'incubateur avec l'effet de la température à 40°C, a le même effet que le protocole dynamique avec l'effet du débit (entre 23 % et 26 %) et sans l'augmentation de la température (essais réalisés à 20°C)

(Figure 164). Le protocole statique à l'incubateur permet d'augmenter la diffusion du CO₂ par un procédé de thermo-activation tandis que le débit fournit un approvisionnement constant en gaz pour favoriser la carbonatation accélérée. Le choix du protocole dynamique est donc pertinent pour augmenter le taux de stockage de CO₂ sur la fraction 12-20 mm.

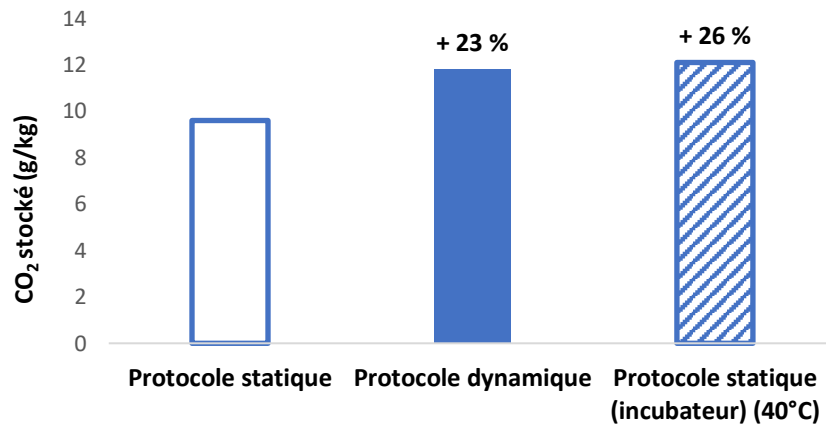


Figure 164 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BO 12-20 (CA) entre le protocole statique (dessiccateur et incubateur) et le protocole dynamique - Conditions de carbonatation : Protocole statique : $W_{Opt} = 2,8 \%$, $T = 24 \text{ h}$, Protocole dynamique : $W_{Opt} = 2,8 \%$, $T = 24 \text{ h}$, Débit = 0,45 nL/min, Protocole statique (incubateur) : $W_{Opt} = 2,8 \%$, $T = 24 \text{ h}$, 40°C

IV.5.2. Comparaison sur des granulats recyclés issus de retours de béton

Comme pour les GR BO 1-4 et 12-20, la comparaison entre les protocoles statiques et dynamiques a été réalisée sur les GR BPE 1-4. La Figure 165 présente ces résultats. Pour le protocole statique, le taux de stockage est de 16,1 g/kg à vingt-quatre heures d'essai, tandis qu'il augmente à 17,7 g/kg par le protocole dynamique pour six heures d'essai. Contrairement aux GR BO 12-20, cette augmentation est peu significative car elle est égale à 10 % uniquement. Pour effectuer une bonne comparaison, il sera judicieux d'effectuer le protocole statique à six heures.

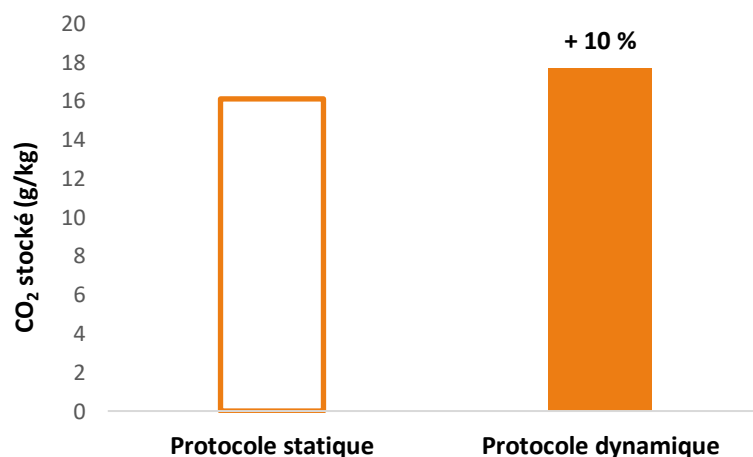


Figure 165 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BPE 1-4 (CA) entre le protocole statique et le protocole dynamique - Conditions de carbonatation : Protocole statique : $W_{Opt} = 5,8 \%$, $T = 24 \text{ h}$, Protocole dynamique : $W_{Opt} = 5,8 \%$, $T = 6 \text{ h}$, Débit = 0,9 nL/min

Pour la comparaison avec les résultats du protocole statique à l'incubateur, l'effet de la température est très légèrement plus marqué que l'effet du débit lors du protocole dynamique (Figure 166). Cette différence est due au rôle de la température (40°C) sur la saturation du matériau. Contrairement au débit et à l'effet du temps qui tend à limiter le stockage de CO₂ par la formation des carbonates de calcium, et par l'augmentation de la saturation lors de la formation de la carbonatation, la température va jouer sur la saturation et permettre d'avoir une saturation optimale pour augmenter le taux de stockage de CO₂.

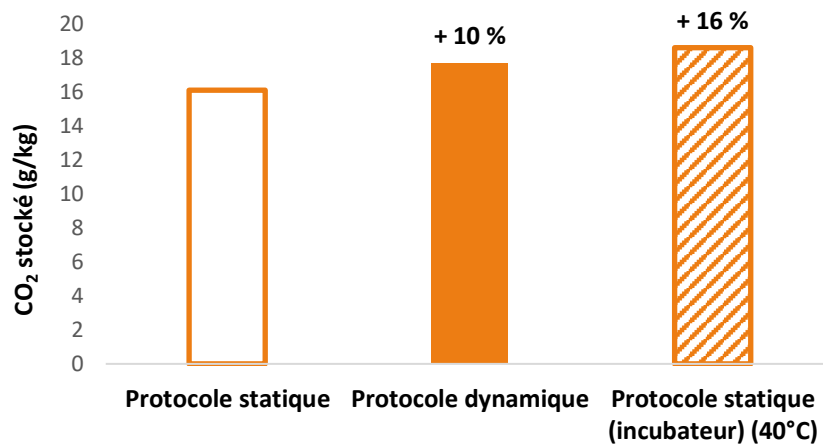


Figure 166 : Comparaison du taux de CO₂ stocké des granulats recyclés BPE 1-4 (CA) entre le protocole statique (dessiccateur et incubateur) et le protocole dynamique - Conditions de carbonatation : Protocole statique : $W_{opt} = 2,8 \%$, $T = 24 \text{ h}$, Protocole dynamique : $W_{opt} = 2,8 \%$, $T = 24 \text{ h}$, Débit = 0,45 nL/min, Protocole statique (incubateur) = $W_{opt} = 2,8 \%$, $T = 24 \text{ h}$, 40°C

IV.6. Conclusions

La faisabilité du protocole dynamique pour le stockage de CO₂ dans les GR a été montrée dans ce chapitre, en étudiant l'effet du débit réglé, de la durée de l'essai ou encore de la pression moyenne. Ce nouveau protocole mis en place au laboratoire permet d'optimiser le taux de CO₂ stocké, en utilisant comme base de données, les paramètres essentiels à la carbonatation déterminés dans le protocole statique.

Le débit réglé a un effet non négligeable sur le taux de stockage de CO₂. En effet, par son augmentation, la cellule où sont disposés les GR est approvisionnée constamment en gaz pour permettre la diffusion du CO₂ dans la matrice cimentaire. Les limites sont cependant présentes sur la grosse fraction, notamment pour les GR BO 12-20 où le gaz a un chemin préférentiel de passage entre les vides intergranulaires, avant de venir pénétrer dans les GR pour stocker le CO₂.

La durée du traitement a également un effet sur le stockage de CO₂. Cet effet se note en deux phases distinctes. Tout d'abord une phase d'initiation de la carbonatation, dans les premières heures, qui confère un taux de stockage élevé aux GR. Cette phase d'initiation s'accompagne également du comblement de la porosité par la formation des carbonates de calcium mais aussi par une saturation du milieu par la formation d'eau lors de la carbonatation. Ainsi dans la deuxième phase de ralentissement de la carbonatation, l'augmentation du taux de stockage de CO₂ est moindre par le freinage de la diffusion du CO₂ dans la matrice cimentaire. Cet effet

est cependant positif pour les GR de grosses fractions, qui par leur surface, n'ont pas un colmatage total par la formation des carbonates de calcium, ce qui permet encore un passage du CO₂ dans la porosité.

La pression moyenne permet d'augmenter le taux de stockage de CO₂ par un gradient de pression élevé qui entraîne un transfert rapide de CO₂ dans la porosité des GR.

Pour finir, la comparaison entre le protocole statique et le protocole dynamique montre d'une part que pour les GR de grosses fractions, l'effet des paramètres tels que le débit réglé et la durée de l'essai du protocole dynamique avantage leur taux de stockage et ont le même effet que pour le protocole statique à l'incubateur et l'effet de la température. Pour la fraction 1-4 mm, la différence entre les deux protocoles est moins notable notamment pour les GR BO 1-4, car la fraction sable par la carbonatation accélérée, a un colmatage rapide des pores qui limite la diffusion du CO₂. En perspective, il serait nécessaire de travailler sur l'augmentation des valeurs des paramètres, notamment le débit, du protocole dynamique pour optimiser encore le stockage de CO₂.

Chapitre V : Effet de la carbonatation sur les propriétés physico-chimiques des granulats recyclés

V.1. Introduction

Le premier objectif du traitement par carbonatation accélérée des GR a été démontré par le stockage du CO₂ par les GR dans les chapitres III et IV. Ce traitement permet par la réaction du CO₂ avec les hydrates du ciment, la formation de carbonates de calcium CaCO₃.

Par la réaction de carbonatation, la teneur en hydrates de ciment (portlandite et C-S-H) qui sont décrits comme les phases carbonatables, diminue du fait de leur consommation pour la formation des CaCO₃. Par conséquent, les phases carbonatées (les carbonates de calcium) augmentent. La première et la seconde section de ce chapitre vont traiter de l'évolution des teneurs en phases susceptibles de se carbonater (carbonatables) et en phases formées (carbonatées). Ces phases sont mesurées d'une part par la teneur en pâte par dissolution à l'acide salicylique et d'autre part par ATG qui permet la quantification des phases carbonatables et carbonatées.

La formation des carbonates de calcium entraîne une diminution de la porosité et par conséquent une baisse d'absorption d'eau, dont les résultats seront traités dans la troisième section. Celle-ci comprendra également l'évolution des isothermes de sorption-désorption déterminés par DVS après carbonatation accélérée. La quatrième section comprend l'étude de la microstructure des GR avant et après carbonatation pour comprendre l'évolution de la porosité évaluée par porosimétrie à mercure.

Pour finir, la durabilité d'un béton peut se définir en partie par son comportement vis-à-vis de la pénétration des ions chlorures, notamment dans les environnements marins ou soumis aux sels de déverglaçage. L'étude du comportement des GR vis-à-vis de la pénétration des ions chlorures peut aider à la prédiction de la durabilité des bétons de GR vis-à-vis des ions chlorures. Pour cela, dans des essais préliminaires, une étude sur des GR non carbonatés a été réalisée pour étudier leur comportement vis-à-vis des ions chlorures. Durant le travail expérimental, une étude complémentaire sur des GR carbonatés par carbonatation accélérée vis-à-vis des ions chlorures a été réalisée et est présentée dans la dernière section du chapitre.

V.2. Evolution de la fraction soluble de pâte

La fraction soluble de pâte (FSAS) ou plus communément la teneur en pâte des GR est déterminée dans le programme expérimental par une dissolution dans l'acide salicylique des phases solubles, telles que la portlandite et les C-S-H. Les phases insolubles comme les carbonates de calcium représentent le résidu récupéré par la méthode à l'acide salicylique [30], [144], [145]. La détermination de la FSAS permet de déduire l'évolution de la teneur en pâte avant et après carbonatation. Le Tableau 33, le Tableau 34 et le Tableau 35 résument les teneurs en pâte avant et après carbonatation, selon les types de bétons utilisés dans le programme expérimental, classés selon leur origine.

Tableau 33 : Teneurs en pâte des granulats recyclés issus de bétons de démolition avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de bétons de démolition											
Nom des GR	RB 1-4		RB 10-20			RB 1-4 C			Longrines 1-4		RCM 1-4	
Etat des GR	NC	CA	NC	CA	CA	NC	CA	CA	NC	CA	NC	CA
Type de carbonatation		S		S	SB		S	SB		S		SB
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		8,6		20,4	14,9		17,3	12,6		49,9		6,6
Teneur en pâte (%)	21,3	17,1	19,3	12,8	17,9	26,0	14,8	20,3	34,0	23,1	29,0	28,0
Ecart-type (%)	8,4	7,1	7,7	8,2	2,9	6,0	5,9	6,4	1,4	3,8	1,6	5,7
% perte de pâte après carbonatation (%)		20		48	7		43	22		32		3

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique (100 % CO₂), SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (15 % CO₂)

Tableau 34 : Teneurs en pâte des granulats recyclés issus de bétons fabriqués en laboratoire avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de bétons fabriqués en laboratoire							
Nom des GR	BO 1-4		BO 12-20		M75 1-4		M75 12-20	
Etat des GR	NC	CA	NC	CA	NC	CA	NC	CA
Type de carbonatation		SB		SB		SB		SB
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		21,8		9,6		11,4		6,5
Teneur en pâte (%)	44,9	29,8	32,1	24,8	34,8	27,1	33,9	28,8
Ecart-type (%)	3,9	4	5,4	4,6	5,6	6,9	1,2	9,7
% perte de pâte après carbonatation (%)		34		23		22		15

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (15 % CO₂)

Tableau 35 : Teneurs en pâte des granulats recyclés issus de retours de béton avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de retours de béton			
Nom des GR	BPE 1-4		BPE 4-16	
Etat des GR	NC	CA	NC	CA
Type de carbonatation		SB		SB
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		16,1		17,9
Teneur en pâte (%)	34,1	21,5	38,2	32,5
Ecart-type (%)	5,5	0,2	6,7	3,8
% perte de pâte après carbonatation (%)		37		15

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (15 % CO₂)

V.2.1. Effet de la fraction granulaire sur la teneur en pâte avant carbonatation

La Figure 167 interprètent les résultats de la FSAS avant carbonatation des trois GR RB, la Figure 168 et la Figure 169 ceux des GR BO 1-4 et 12-20 et des GR M75 1-4 et 12-20.

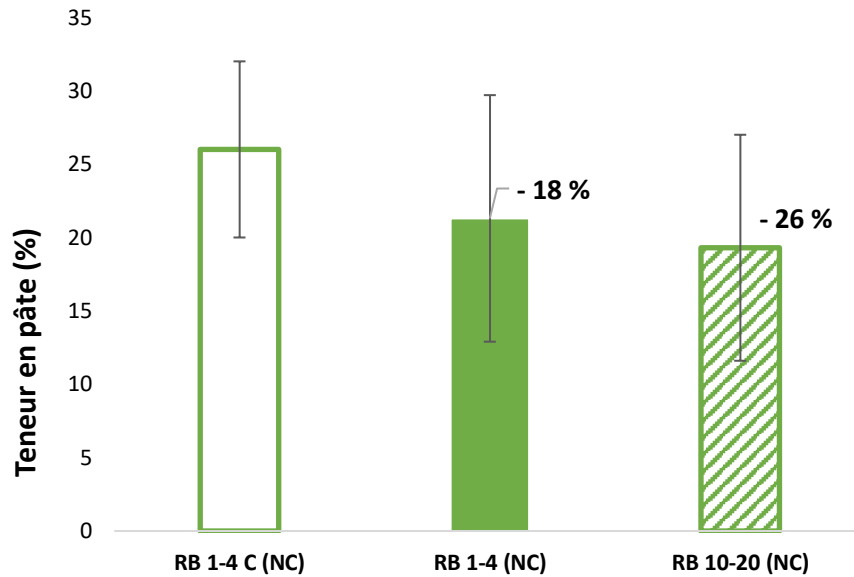


Figure 167 : Teneur en pâte des granulats recyclés RB avant carbonatation (NC : non carbonaté)

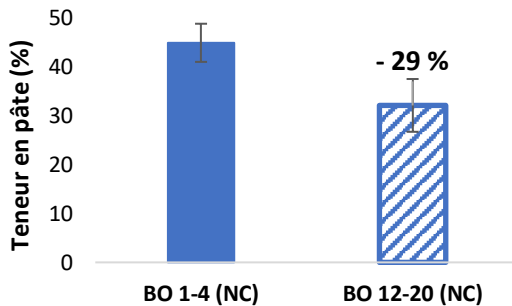


Figure 168 : Teneur en pâte des granulats recyclés BO avant carbonatation (NC : non carbonaté)

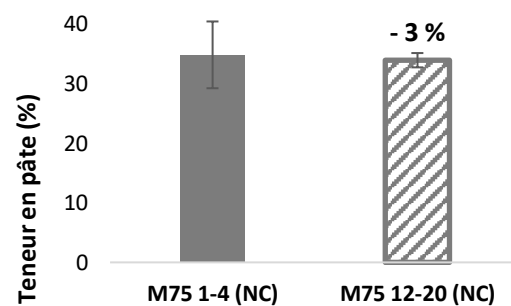


Figure 169 : Teneur en pâte des granulats recyclés M75 avant carbonatation (NC : non carbonaté)

D'après les résultats, la FSAS est fonction de la classe granulaire des GR. Elle augmente lorsque la taille des GR diminue, mais avec une variabilité assez importante. Cette tendance a été démontrée par Zhao *et al.* [30], [144], [145] et également dans la section I.2.3., et provient d'un effet de procédé de production des GR. Les GR de grosses fractions vont s'effriter et le mortier attaché va s'accumuler dans la fraction sable [21], [170].

Pour les GR RB, le maximum de FSAS est atteint pour les GR RB 1-4 C qui sont carbonatés partiellement naturellement, car ils sont issus du concassage des GR RB 10-20. Par leur carbonatation naturelle, les GR RB 1-4 ont une baisse de la FSAS de 18 %. Les GR RB 10-20 ont le taux le plus faible de FSAS, par l'effet de fraction granulaire et la diminution entre la fraction 1-4 C et 10-20 est de 26 %.

Cette diminution se note également entre les fractions 1-4 et 12-20 des GR BO avec une différence de FSAS de 29 %. Cependant pour les GR M75, la différence entre les deux fractions est inférieure à 5 %. Les GR M75 sont issus d'un béton haute performance, avec un E/C de 0,32, cette donnée indique la présence de phases anhydres qui ne sont pas solubles dans l'acide salicylique. Entre les deux fractions granulaires des GR M75, la différence n'est pas significative sur la FSAS.

Concernant les GR BPE 1-4 et BPE 4-16, d'après le Tableau 35, ce sont les GR BPE 4-16 qui ont une FSAS plus élevée égale à 38,2 % contre une FSAS des GR BPE 1-4 de 34,1 %, cette différence est due à une carbonatation naturelle des GR BPE 1-4, démontrée par la pulvérisation à la phénolphtaléine (section II.2.3).

V.2.2. Effet du stockage de CO₂ sur la teneur en pâte (après carbonatation)

Lors de la carbonatation accélérée des GR, les phases carbonatables telles que la portlandite et les C-S-H sont consommées, pour former des carbonates de calcium. La carbonatation accélérée par cette consommation entraîne une réduction de la teneur en pâte. Ces résultats sont présentés précédemment dans les trois tableaux quel que soit le type de GR. Cette tendance confirme les résultats de Zhao *et al.* [145]. La baisse de la FSAS après carbonatation est comprise entre 5 et 45 % selon le type de GR. Après carbonatation, les GR RB ont des taux de FSAS différents en lien avec le taux de CO₂ stocké par les GR (Figure 170).

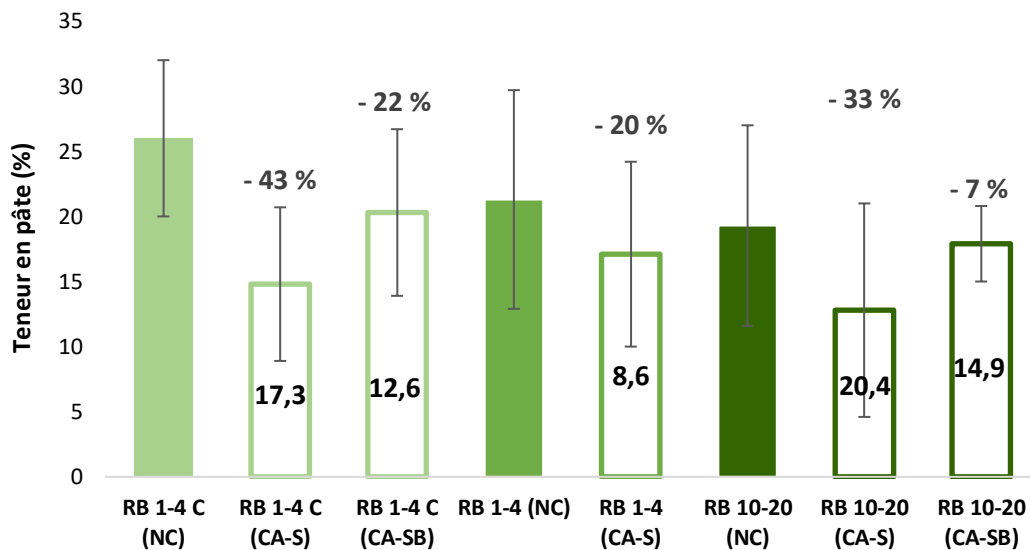


Figure 170 : Teneur en pâte des granulats recyclés RB avant et après carbonatation (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Les GR RB 1-4 C qui stockent 17,3 g/kg lors de l'essai statique à 100 % de CO₂ ont une diminution de la FSAS de 43 % après carbonatation. Cependant, avec l'essai statique à 15 % de CO₂, le taux de CO₂ stocké est de 12,6 g/kg et entraîne une diminution de FSAS de 22 %. L'augmentation de la concentration de CO₂ affecte l'augmentation du taux de stockage de CO₂ et par la suite une baisse importante de la teneur en phases carbonatables.

Par leur taux de CO₂ stocké de 8,6 g/kg, les GR RB 1-4 ont une diminution de la FSAS de 20 %. En comparaison avec les GR RB 1-4 C, qui sont carbonatés naturellement de façon partielle, la teneur en pâte des GR RB 1-4 est divisée par deux, et peut être reliée au taux de stockage de CO₂ également réduit de moitié, par leur carbonatation naturelle initiale (Figure 171).

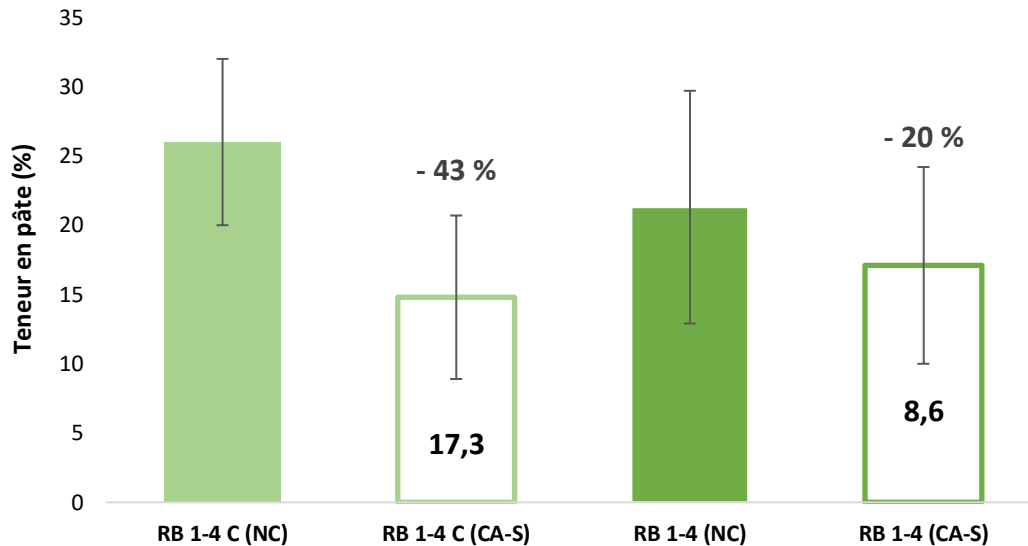


Figure 171 : Comparaison des teneurs en pâte des granulats recyclés RB 1-4 C et des granulats recyclés RB 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂)

Cette carbonatation influe sur le taux de stockage de CO₂ comme démontré dans la section III.3.2.1., mais également sur la consommation des phases carbonatables, avec la même influence sur des GR aux propriétés similaires. En effet, les GR RB 1-4 C étant issus du concassage des GR RB 10-20 ont les propriétés similaires aux GR RB 1-4 de référence. Les résultats démontrent qu'il est possible de déduire une corrélation entre les taux de stockage des GR et la baisse de la teneur en pâte sur des GR de même fraction issus de même origine.

V.2.3. Effet de la fraction granulaire des granulats recyclés carbonatés sur la teneur en pâte

De la même manière que pour les GR RB, la diminution de la FSAS est fonction du CO₂ stocké. Les GR BO 1-4 et M75 1-4 ont une diminution de FSAS plus grande entre 22 et 34 % que les GR BO 12-20 et M75 12-20 respectivement de 15 et 22 % (Figure 172 et Figure 173) car leurs taux de stockage de CO₂ sont plus élevés en lien avec leurs fortes teneurs en phases carbonatables. Les GR BO 12-20 et les GR M75 1-4 qui convergent vers un même taux de stockage de CO₂ (9,6 et 11,4 g/kg) ont une baisse égale de la FSAS de 22 %.

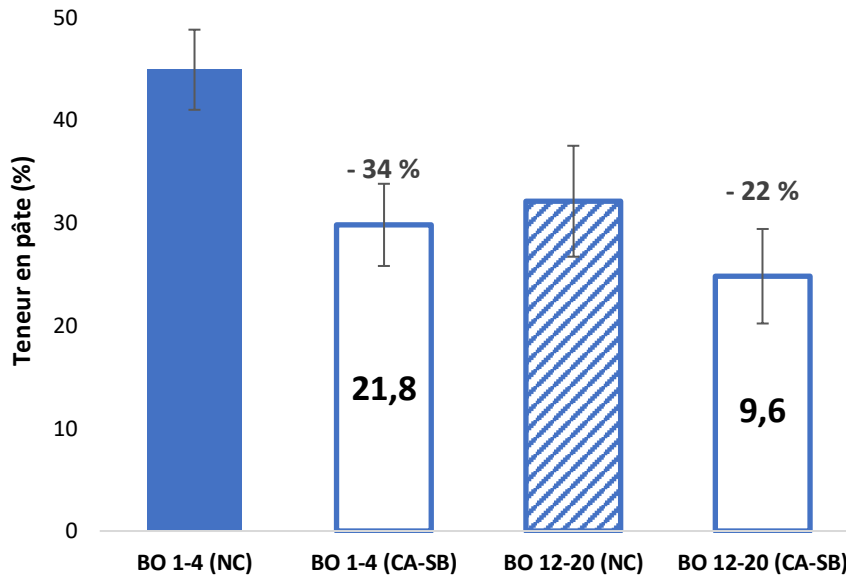


Figure 172 : Teneur en pâte des granulats recyclés BO avant et après carbonatation (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

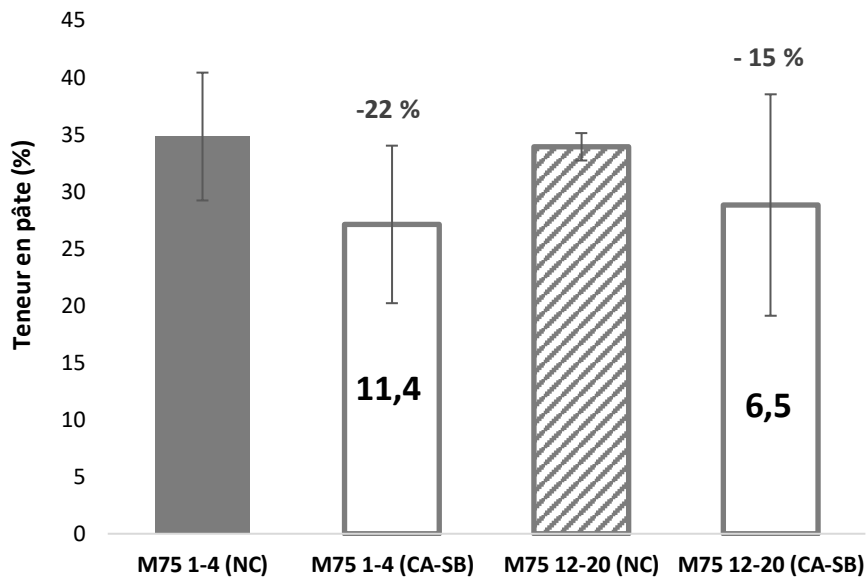


Figure 173 : Teneur en pâte des granulats recyclés M75 avant et après carbonatation (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

De plus, l'effet de la fraction granulaire sur la teneur en pâte est démontré également après carbonatation. En effet, la diminution de la FSAS est plus importante sur la fraction sable 1-4 mm (entre 22 et 34 %) que sur les fractions grossières 12-20 mm (entre 15 et 22 %) pour les GR BO et M75. Cet effet est directement relié au stockage de CO₂, qui relie la diminution de la fraction granulaire avec l'augmentation du taux de stockage de CO₂ et la diminution importante de teneur en pâte.

V.2.4. Corrélation entre le taux de CO₂ stocké et la baisse de la teneur en pâte et de la portlandite

La Figure 174 montre la relation entre la baisse de la FSAS et le taux de CO₂ stocké des GR.

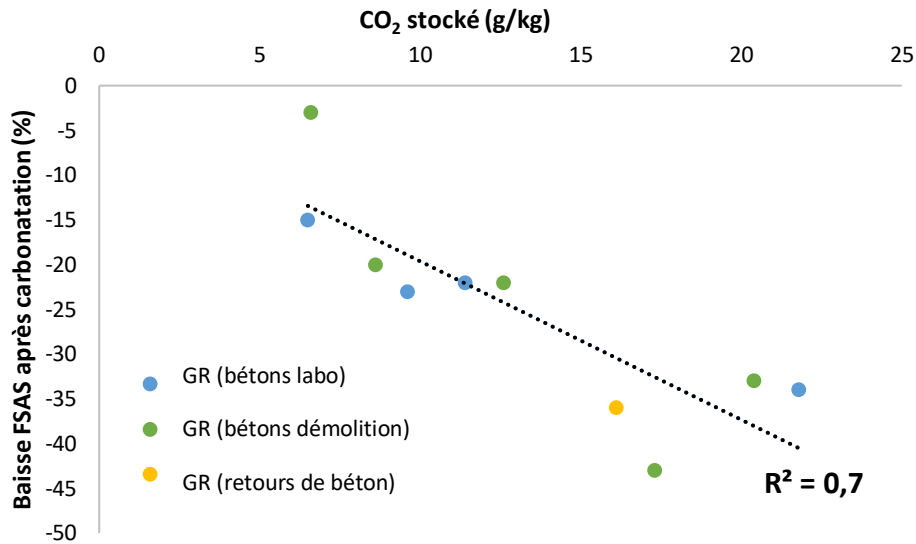


Figure 174 : Corrélation entre le stockage de CO₂ et la baisse de teneur en pâte

Cette diminution est reliée au CO₂ stocké mais dépend du béton parent. De plus, la FSAS peut être reliée à la diminution de portlandite carbonatée déterminée par ATG (Tableau 36, Tableau 37 et Tableau 38). La Figure 175 présente la relation entre la diminution de portlandite et la diminution de la FSAS. Cette relation dépend aussi des bétons parents.

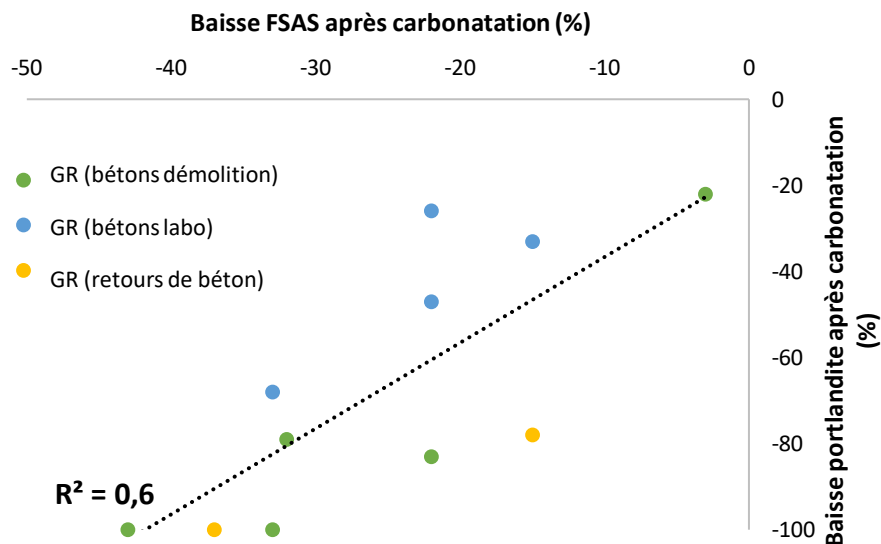


Figure 175 : Corrélation entre la baisse de la teneur en pâte et la baisse de la portlandite (ATG)

La Figure 175 montre que la diminution de la teneur en pâte entraîne une diminution de la portlandite, qui est une des phases susceptibles d'être carbonatée lors du stockage du CO₂. Cependant, la disparité des valeurs confirme que la diminution de la FSAS ne concerne pas uniquement la dissolution de la portlandite à l'acide salicylique, mais également les autres

phases carbonatables telles que les C-S-H dont la détermination quantitative par ATG n'est pas possible.

En conclusion, l'évolution de la teneur en pâte par la carbonatation est fonction du CO₂ stocké ainsi que de la consommation de la portlandite déterminée par ATG. Elle est une première indication de l'amélioration des propriétés des GR par la formation des carbonates de calcium, qui vont cicatriser les pores et améliorer par la porosité et l'absorption d'eau des GR.

V.3. Evolution de la teneur en phases carbonatables et carbonatées

La portlandite et les gels de C-S-H, qui sont contenus dans la pâte de ciment, sont définis comme les phases carbonatables, par leur réactivité avec le CO₂ lors de la réaction de carbonatation. Leur teneur quantitative, qui est déterminée par ATG, permet d'estimer un potentiel de carbonatation des GR. En effet, d'après la section II.5.3., le pourcentage de portlandite peut être relié à l'état de carbonatation naturelle initiale, qui est caractérisé qualitativement par la pulvérisation à la phénolphthaléine des GR.

L'ATG permet la détermination de la quantité de phases carbonatables avant et après carbonatation, notamment la portlandite qui est directement déterminée par la perte d'eau liée à sa déshydroxylation. Selon les gammes de température présentées dans la section II.5.3., la perte de masse liée à la déshydroxylation des C-S-H ne peut être découplée de la perte de masse liée à l'ettringite ou bien celle de l'eau libre. Cependant, il est possible d'avoir une estimation sur la variation de masse de l'échantillon sur cette gamme de température ($25^{\circ}\text{C} < T < \sim 300^{\circ}\text{C}$).

Le Tableau 36, le Tableau 37 et le Tableau 38 résument les teneurs en phases carbonatables et carbonatées avant et après carbonatation pour tous les GR utilisés dans le programme expérimental.

Tableau 36 : Teneurs en phases carbonatées et carbonatées des granulats recyclés issus de bétons de démolition avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de bétons de démolition												
Nom des GR	RB 1-4			RB 10-20			RB 1-4 C			Longrines 1-4		RCM 1-4	
Etat des GR	NC	CA		NC	CA	CA	NC	CA	CA	NC	CA	NC	CA
Type de carbonatation		S			S	SB		S	SB		S		SB
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		8,6			20,4	14,9		17,3	12,6		49,9		6,6
Portlandite (%)	Traces	Traces	1,0	Traces	Traces	0,4	Traces	0,1	3,4	0,7	0,9	0,7	
Ecart-type (%)			0,1			0,1		0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	
% perte portlandite après carbo (%)		100			100	100		100	83		80		22
Perte eau C-S-H + ettringite (%)	1,3	1,3	2,1	1,7	1,9	1,4	1,2	1,3	7,3	1,5	2,0	1,6	
Ecart-type (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	
% perte eau après carbo (%)		0		20	9,5		14	7		80		20	
CaCO ₃ (%)	40,8	41,5	36,1	47,0	37,2	35,3	34,5	40,4	46,3	37,2	36,5	41,2	
Ecart-type (%)	0,2	0,2	0,5	0,3	0,1	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4	0,2	0,4	
% gain CaCO ₃ après carbo (%)		2		30	3			15				13	

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂, Traces = < 0,01 %

Tableau 37 : Teneurs en phases carbonatées et carbonatées des granulats recyclés issus de bétons fabriqués en laboratoire avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de bétons fabriqués en laboratoire													
Nom des GR	BO 1-4					BO 12-20					M75 1-4		M75 12-20	
Etat des GR	NC	CA				NC	CA				NC	CA	NC	CA
Type de carbonatation		SB	I20	I40	F		SB	I20	I40	F		SB		SB
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		21,8	13,2	22,2	19,2		9,6	9	12,1	11,8		11,4		6,5
Portlandite (%)	4,0	1,3	3,0	2,1	2,9	2,3	1,7	1,9	1,4	2,1	2,3	1,2	2,1	1,4
Ecart-type (%)	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
% perte portlandite après carbo (%)		68	25	48	28		26	17	39	9		48		33
Perte eau C-S-H et ettringite (%)	1,9	1,3	1,8	1,8	2,2	1,9	1,5	1,3	1,6	1,6	4,3	1,7	2,8	1,7
Ecart-type (%)	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
% perte eau après carbo (%)		32	5	5			21	32	16	16		60		39
CaCO ₃ (%)	61,9	67,9	62,5	65,5	63,6	66,8	67,4	69,5	69,7	66,3	62	64,9	62,1	64,0
Ecart-type (%)	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	2,1	0,3	0,6	7,4	0,4	0,3	0,3	3,6	0,1
% gain CaCO ₃ après carbo (%)		10	1	6	3		1	4	4			5		3

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂, I20 : incubateur à 20°C – 15 % CO₂, I40 : incubateur à 40°C – 15 % CO₂, F : flux 15 % CO₂

Tableau 38 : Teneurs en phases carbonatables et carbonatées des granulats recyclés issus de retours de béton avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de retours de béton					
Nom des GR	BPE 1-4			BPE 4-16		
Etat des GR	NC	CA		NC	CA	
Type de carbonatation		SB	F		SB	F
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		16,1	17,7		17,9	7
Portlandite (%)	0,8	Traces	Traces	2,3	0,5	
Ecart-type (%)	0,2			0,1	0,5	
% perte portlandite après carbo (%)		100	100		78	
Perte eau C-S-H et ettringite (%)	2,1	1,7	2,2	2,6	1,8	
Ecart-type (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	
% perte eau après carbo (%)		24			31	
CaCO ₃ (%)	32,9	37,9	37,7	32,6	43,6	
Ecart-type (%)	0,3	0,7	0,2	0,3	0,2	
% gain CaCO ₃ après carbo (%)		15	14		34	

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂, F : flux 15 % CO₂, Traces = < 0,01 %

D'après le Tableau 36 , malgré une baisse de portlandite et un taux de stockage de 49,9 g/kg, il n'y a pas de formation de carbonates de calcium pour les GR Longrines 1-4 : avant carbonatation le taux est de 46,3 % et il est égal à 37,2 % après carbonatation. Ce résultat nous paraît douteux et nécessitera des investigations supplémentaires.

V.3.1. Evaluation de la teneur en portlandite et en CaCO₃ avant carbonatation

A l'état initial, les teneurs en hydrates sont dépendantes de la nature, de la composition des GR et de l'état de carbonatation naturelle initiale des GR. Pour les GR RB, quelle que soit la fraction, le taux de portlandite est inférieur à 1 % par leur carbonatation naturelle, notamment les GR RB 1-4 où le taux est proche de 0 % (traces) car ils sont totalement carbonatés.

Les GR Longrines 1-4 ont le taux d'hydrates le plus important : 3,4 % de taux de portlandite et 7,3 % assimilés aux autres hydrates susceptibles de se carbonater comme les C-S-H. Ce sont ces GR qui après carbonatation accélérée, auront le taux de stockage de CO₂ le plus élevé (50 g/kg).

Pour les GR BO et M75, la Figure 176 présente la relation entre la teneur en pâte et la teneur en portlandite initiale selon les fractions granulaires.

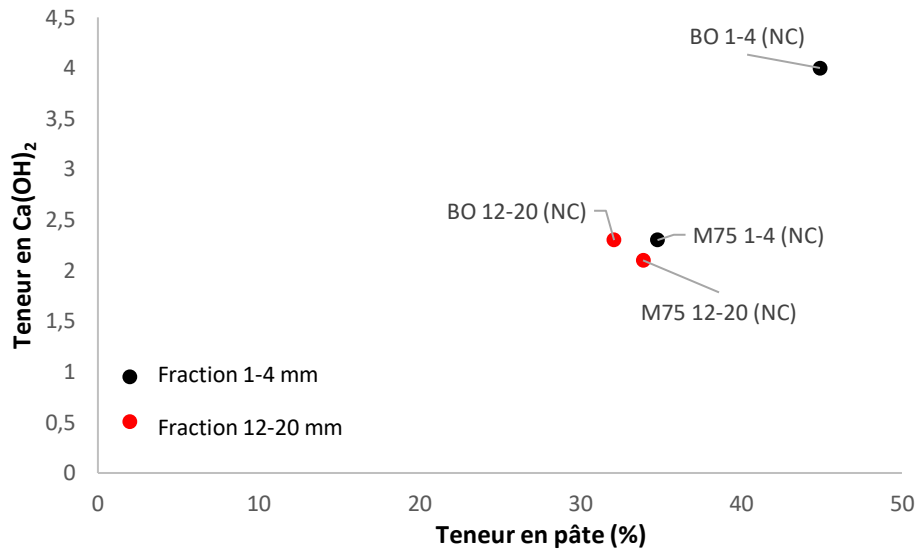


Figure 176 : Corrélation entre la teneur en pâte et la teneur en portlandite des granulats recyclés BO et M75 (NC : non carbonaté)

D'après les résultats, comme pour la FSAS, la fraction sable de 1-4 mm a une teneur en portlandite plus élevée que pour les fractions grossières de 12-20 mm. Les deux paramètres sont interdépendants, car la teneur en pâte caractérise la teneur en phases carbonatables dont fait partie la portlandite. Cependant, la différence entre les fractions granulaires est plus notable sur les GR BO que sur les GR M75 car d'après la pulvérisation à la phénolphaléine des GR M75 de la section II.2.4., ils ont subi une légère carbonatation naturelle initiale qui peut affecter la teneur en portlandite initiale. L'effet de la fraction granulaire sur la teneur en portlandite est également démontré pour les GR BPE : les GR BPE 1-4 ont une teneur en pâte de 34,1 % avec un taux de portlandite de 0,8 % tandis que les GR BPE 4-16 ont une teneur en pâte de 38,2 % avec un taux de portlandite de 2,3 %.

Avant carbonatation, les taux de CaCO₃ sont compris entre 30 et 67 %. Pour les GR issus de bétons de démolition ou de retours de béton, les taux n'excèdent pas 45 %, contrairement aux GR issus de bétons fabriqués en laboratoire tels que les GR BO et M75 avec des taux compris entre 62 et 67 %. Cette différence peut s'expliquer avec la connaissance de la composition des GR BO et M75 (section II.2.2.1.), qui comportent des fortes teneurs en gravillons calcaires et aussi du sable calcaire. Lors des essais ATG, il est impossible de découpler le pic des CaCO₃ issus de la composition initiale (des granulats naturels qui composent les GR) des CaCO₃ formés par carbonatation naturelle des GR, notamment pour les GR RB 1-4 qui sont totalement carbonatés naturellement, ou les GR RB 10-20 qui ont une carbonatation naturelle partielle. Cependant, il est possible de conclure que pour les GR issus de bétons de démolition ou de retours de béton, malgré une carbonatation naturelle initiale, les teneurs en granulats calcaires doivent être moins importantes que pour les GR BO et M75.

V.3.2. Effet de la carbonatation accélérée sur les teneurs en portlandite et en CaCO_3

Pour tous les GR présentés, les teneurs en portlandite et celles liées au pic des C-S-H, bien que les valeurs soient approximées, diminuent avec la carbonatation accélérée. En effet, la réaction de carbonatation consomme les hydrates du ciment pour le stockage du CO_2 et pour la formation des carbonates de calcium. La Figure 177 présente un exemple de courbe d'ATG avant et après carbonatation des GR BO 1-4.

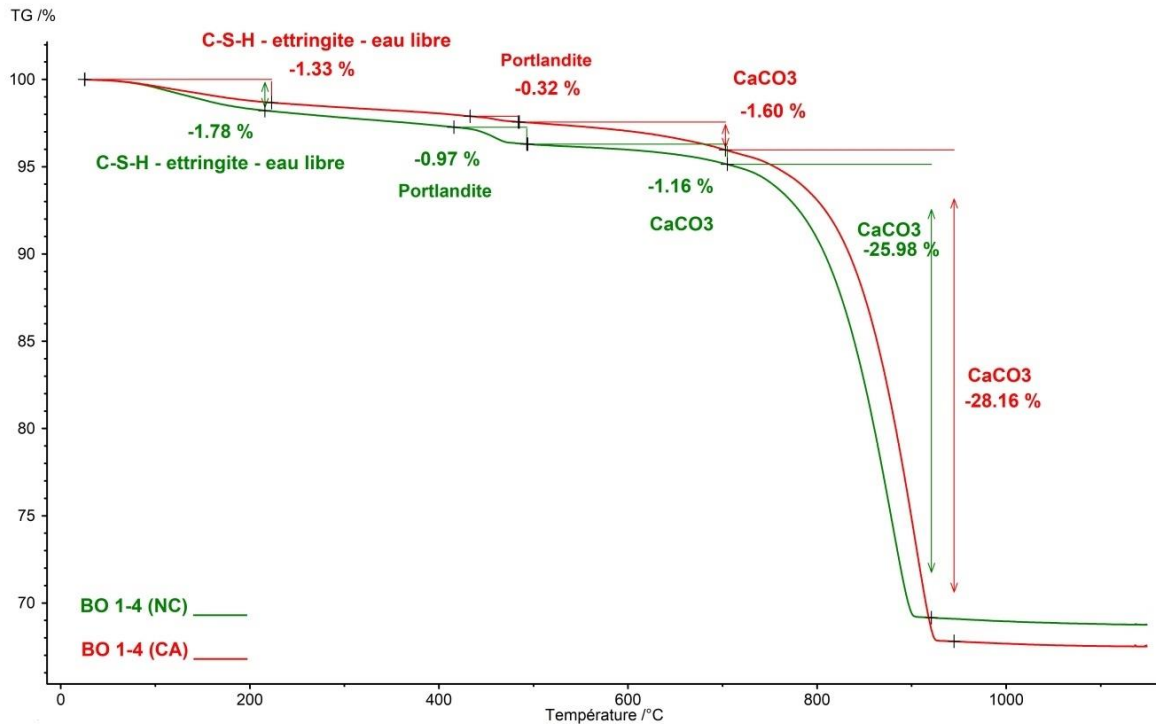


Figure 177 : Courbes ATG des granulats recyclés BO 1-4 avant et après carbonatation (NC : non carbonaté (en vert), CA : carbonaté (en rouge))

Par la Figure 177, l'apparence des courbes ATG avant et après carbonatation accélérée permet de conclure qualitativement et quantitativement sur l'effet de la carbonatation accélérée sur les teneurs en hydrates et en CaCO_3 . L'annexe 2 présente les courbes ATG des essais réalisés lors de l'étude expérimentale.

Dans la gamme de température inférieure à 300°C , la perte d'eau liée aux C-S-H, à l'ettringite et à l'eau libre diminue après carbonatation, la courbe rouge présente qualitativement une perte moins pentue. Dans la gamme de température de la portlandite (entre 430 et 470°C d'après les essais), après carbonatation, la perte d'eau liée à la déshydroxylation de l'espèce est moins marquée. En effet, la perte de masse moins importante de l'échantillon à cette température indique la consommation de la portlandite lors de la carbonatation. Pour finir, dès 500°C , la formation des carbonates de calcium après carbonatation est symbolisée par une perte de masse plus importante. Pour les CaCO_3 après carbonatation, leur perte de masse s'effectue au-delà de 900°C , contrairement aux CaCO_3 avant carbonatation.

Les diminutions de teneur en portlandite selon les différents GR varient entre 20 et 100 % (la valeur de 100 % approximée par les traces restantes de portlandite) dans les tableaux présentés précédemment. Cette diminution totale de la portlandite peut s'expliquer principalement par la faible teneur en portlandite initiale, les GR RB et les GR BPE 1-4 ont des teneurs en portlandite inférieures à 1 % avant carbonatation (Tableau 36 et Tableau 38). Après carbonatation et avec des taux de stockage allant entre 15 et 20 g/kg, la portlandite est entièrement consommée. Pour les GR Longrines 1-4, malgré un taux de stockage de CO₂ de 50 g/kg, la teneur en portlandite n'est pas entièrement consommée car le taux de portlandite initiale est de 3 %.

La Figure 178 présente l'effet de la fraction granulaire sur la consommation de portlandite pour les GR BO et M75.

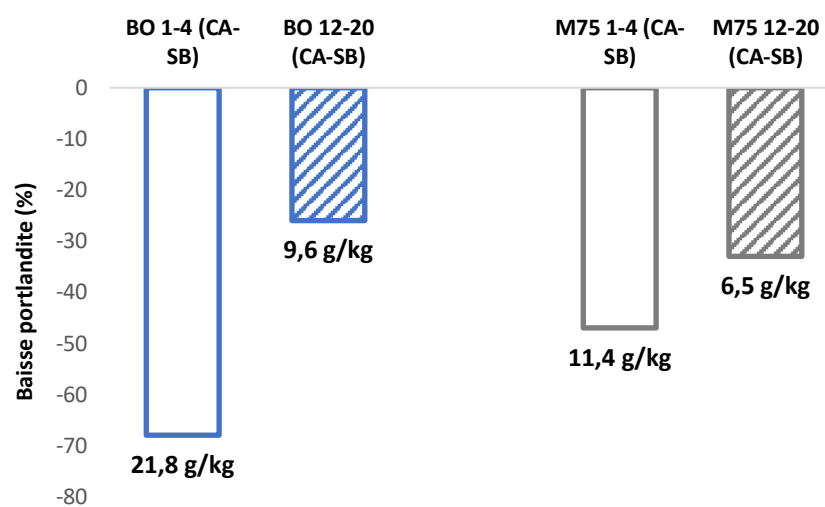


Figure 178 : Effet de la fraction granulaire sur la consommation de portlandite (granulats recyclés BO et M75 (CA-SB)) (CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Les résultats montrent que la consommation de portlandite est plus importante sur la fraction sable que sur les fractions grossières. En effet, par leur forte teneur initiale en phases carbonatables, la carbonatation accélérée consomme la portlandite en grande quantité, entraînant un stockage du CO₂ plus important pour les fractions 1-4 mm. Ces résultats ont été démontrés par Fang *et al.*, Luo *et al.* et Zhang *et al.* [128], [171], [172]. Cependant, il n'existe pas de corrélation linéaire entre les taux de stockage de CO₂ et la baisse de portlandite, car la portlandite n'est pas la seule espèce à se carbonater.

La réaction de carbonatation entraîne une formation de carbonates de calcium par le stockage de CO₂. La Figure 179 et la Figure 180 présentent les formations des CaCO₃ en fonction du taux de stockage de CO₂ pour les GR RB, BO et M75 respectivement.

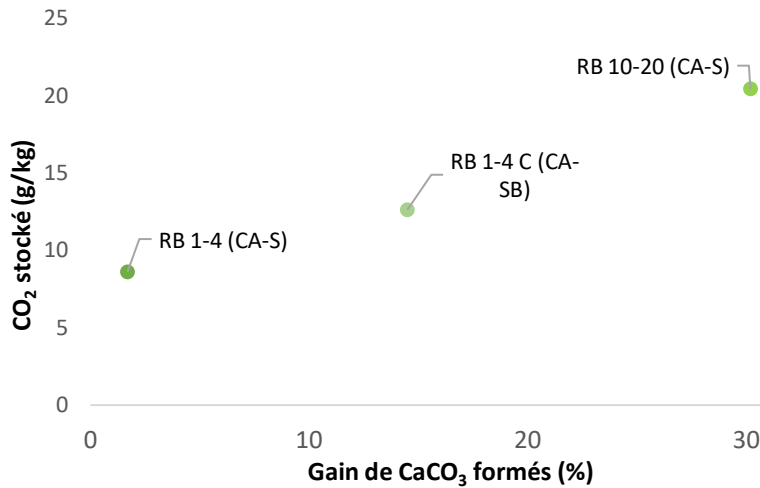


Figure 179 : Taux de formation des CaCO₃ en fonction du taux de stockage de CO₂ des granulats recyclés RB (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Pour les GR RB, les résultats de la Figure 179 montrent que le taux de stockage de CO₂ varie avec la formation des carbonates de calcium, l'augmentation du CO₂ stocké entraîne une formation proportionnelle de CaCO₃. Le stockage du CO₂ étant relié dans un premier temps à la consommation des hydrates telles que la portlandite, les CaCO₃ formés sont par conséquent liés à cette consommation. Cependant, comme les quantités initiales de portlandite sont faibles ou seules des traces ont été observées par ATG, il n'est pas possible de conclure sur ce point pour les GR RB. Pour les GR RB 10-20 et les GR RB 1-4 C, bien que le pic ne puisse être dédoublé par ATG, il est possible de penser que la consommation des C-S-H est liée à la formation des carbonates de calcium.

Contrairement aux GR RB, il est possible dans le cas des GR BO et M75 de relier le taux de CO₂ stocké à la consommation de la portlandite et de la formation des carbonates de calcium après carbonatation accélérée (Figure 180).

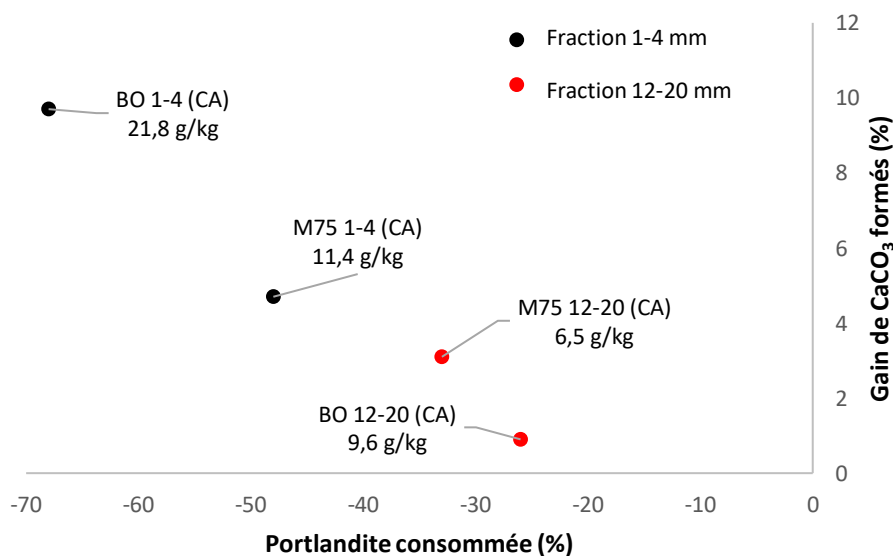


Figure 180 : Taux de portlandite et des CaCO₃ des granulats recyclés BO et M75 carbonatés en fonction du taux de CO₂ stocké

Comme à l'état initial, la fraction granulaire des GR 1-4 mm influe sur le stockage de CO₂ avec des valeurs supérieures à celles des GR 12-20 mm (section III.3.3.). Dans le même sens, la forte consommation de la portlandite est favorisée sur la fraction sable par la diffusion rapide du CO₂ dans la pâte de ciment et son accessibilité facilitée par une porosité plus grande des GR 1-4 mm. De la même manière, la formation des CaCO₃ est influencée par le taux de stockage de CO₂. Pour les GR BO 1-4 et les GR BO 12-20, la différence entre les trois paramètres est plus significative après carbonatation, car leur taux de portlandite est plus élevé pour les GR BO 1-4 (4 %). Contrairement aux GR BO, les GR M75 ont un taux de portlandite plus faible (2,3 %) et cette différence est d'autant plus notable sur les GR M75 12-20, qui ont un taux égal à 2,1 %. L'effet de la fraction granulaire sur la formation des carbonates de calcium a également été démontré par Ueno *et al.* et Zhang *et al.* [128], [173].

Pour les GR BPE 1-4 et 4-16, l'effet de la fraction granulaire sur le taux de stockage et sur la formation des CaCO₃ n'est pas démontré car les GR BPE 1-4 ont une carbonatation naturelle partielle et un taux initial de portlandite faible. Cependant, le taux de stockage des deux GR sensiblement égal à environ 17 g/kg entraîne une formation de carbonates de calcium entre 15 et 33 % pour les GR BPE 1-4 et 4-16 respectivement.

Comme pour les GR RB, la baisse des C-S-H pour les GR BO, M75 et BPE ne peut pas être découplée dans la gamme de température inférieure à 300°C par ATG. Mais la perte d'eau liée à leur présence ainsi qu'à l'ettringite et l'eau libre est moins importante après carbonatation accélérée par consommation de ces phases (voir courbes ATG en Figure 177). Ainsi les carbonates de calcium formés lors du stockage de CO₂ ont pour origine soit la consommation de la portlandite, soit celles des autres phases carbonatables.

En conclusion, à l'état initial des GR, la teneur en phases carbonatables dépend de leur teneur en pâte et également de leur état de carbonatation naturelle initiale. Les GR ayant une carbonatation naturelle initiale, même partielle, ont un taux de portlandite inférieur à 1 %. Par la carbonatation accélérée, les phases carbonatables sont consommées par le stockage de CO₂, ce qui entraîne une formation de carbonates de calcium. La section III.3.3. a montré que le stockage de CO₂ est régi par la fraction granulaire des GR. La diffusion du CO₂ est affectée par la fraction sable par un effet de taille et la disponibilité des phases carbonatables est influencée par la porosité élevée des GR. Ainsi la fraction sable a des taux de stockage de CO₂ plus élevés, avec des consommations plus importantes d'hydrates et des teneurs plus élevées de CaCO₃ formés.

V.4. Effet de la carbonatation sur la porosité et sur l'absorption d'eau des granulats recyclés

La porosité des GR et par la même occasion l'absorption d'eau sont les propriétés principales des GR qui les distinguent des granulats naturels (GN). En effet, les valeurs entre les deux granulats sont bien différentes, celles des GR étant plus importantes que les GN par l'effet de la teneur en pâte. L'amélioration des propriétés des GR par la carbonatation accélérée passe principalement par une réduction de la porosité, qui entraîne une baisse du coefficient d'absorption d'eau, ce qui permet d'obtenir des propriétés se rapprochant de celle des

granulats naturels, pour favoriser le remplacement des GR dans la fabrication de nouveaux bétons (notamment pour la partie sable).

V.4.1. Effet de la carbonatation accélérée sur la porosité des granulats recyclés

Le Tableau 39, le Tableau 40 et le Tableau 41 résumant les valeurs de porosité à l'eau des GR avant et après carbonatation, pour suivre l'évolution par l'effet de la carbonatation accélérée.

Tableau 39 : Porosité des granulats recyclés issus des bétons de démolition avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de bétons de démolition						
Nom des GR	RB 1-4			RB 10-20			RCM 1-4
Etat des GR	NC	CA	NC	CA	CA	NC	CA
Type de carbonatation		S		S	SB		SB
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		8,6		20,4	14,9		6,6
Porosité (%)	11,5	6,70	15,5	14,7	13,2	10,0	8,3
Ecart-type (%)	0,5		0,2			0,1	
% perte porosité après carbonatation (%)		42		5	15		17

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂

Tableau 40 : Porosité des granulats recyclés issus des bétons de démolition avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de bétons fabriqués en laboratoire													
Nom des GR	BO 1-4					BO 12-20					M75 1-4		M75 12-20	
Etat des GR	NC	CA	CA	CA	CA	NC	CA	CA	CA	CA	NC	CA	NC	CA
Type de carbonatation		SB	I20	I40	F		SB	I20	I40	F		SB		SB
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		21,8	13,2	22,2	19,2		9,6	9	12,1	11,8		11,4		6,5
Porosité (%)	11,7	7,60	7,80	7,80		9,20	6,30	7,90	8,90	9,10	10,4	7,20	8,60	8,40
Ecart-type (%)	0,1					0,2					0,1		0,2	
% perte porosité après carbonatation (%)		35	33	33			32	14	3	1		31		2

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂, I20 : incubateur à 20°C – 15 % CO₂, I40 : incubateur à 40°C – 15 % CO₂, F : flux 15 % CO₂

Tableau 41 : Porosité des granulats recyclés issus de retours de béton avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de retours de béton					
Nom des GR	BPE 1-4			BPE 4-16		
Etat des GR	NC	CA	CA	NC	CA	CA
Type de carbonatation		SB	F		SB	F
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		16,1	17,7		17,9	7
Porosité (%)	15,9	8,90	11,7	15,0	14,5	
Ecart-type (%)	1,5			1,2		
% perte porosité après carbonatation (%)		44	26		3	

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂, F : flux 15 % CO₂

V.4.1.1. Effet de la fraction granulaire sur la porosité à l'eau des granulats recyclés

Avant carbonatation, les valeurs de porosité varient selon les propriétés et l'âge des bétons parents des GR. Les GR issus de bétons de démolition ou de retours de béton ont des porosités plus élevées que les GR issus de bétons de fabrication. La porosité la plus élevée est atteinte pour les GR BPE 1-4, avec une porosité de 15,9 %, favorisant la diffusion du CO₂ lors de la carbonatation accélérée.

La porosité est fonction de la fraction granulaire, par la quantité de mortier attaché. Plus la quantité de pâte est élevée, notamment sur la fraction sable, plus la porosité va être élevée. Cependant, pour les GR RB, la porosité des GR RB 10-20 est plus importante que les GR RB 1-4 malgré une teneur en pâte plus élevée, car à la suite du stockage pendant 6 ans des GR RB 1-4, ils sont carbonatés naturellement et ont donc une porosité inférieure par rapport aux GR RB 10-20. Pour les GR issus de bétons fabriqués en laboratoire, par leur conservation après concassage, ils ne subissent pas ou peu la carbonatation naturelle. Pour les GR BO et M75, l'effet de la fraction granulaire sur la teneur de pâte et la porosité est présenté dans la Figure 181.

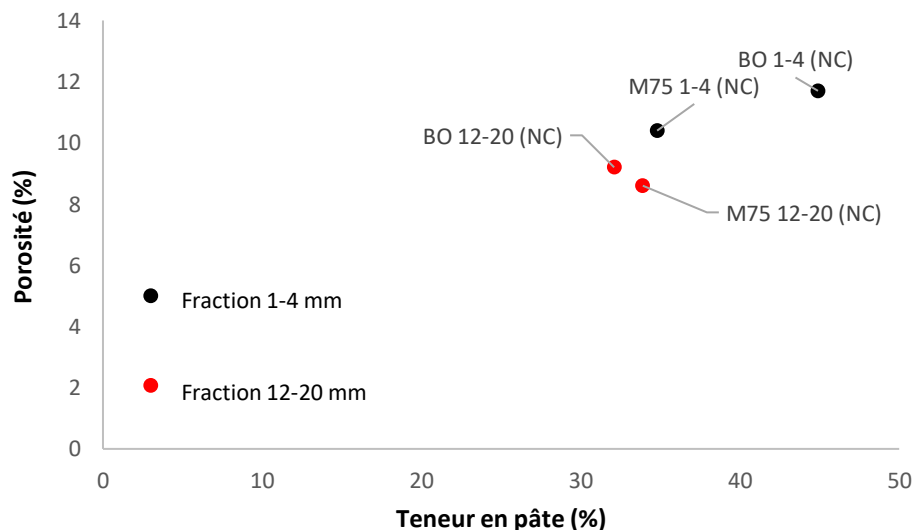


Figure 181 : Effet de la fraction granulaire sur la teneur en pâte et la porosité des granulats recyclés BO et M75 (NC : non carbonaté)

La teneur en pâte qui affecte la valeur de porosité des GR, est une fonction de la fraction granulaire [21], [170] (et section V.2). Cependant, la porosité des GR ne dépend pas que de la porosité de l'ancienne pâte mais dépend également de la porosité des granulats qui les composent. Cela explique que la relation entre la porosité des GR et la teneur en pâte n'est pas linéaire sur la Figure 181. Comme pour la FSAS qui est plus élevée pour la fraction sable, la porosité des GR BO et M75 est plus importante pour la fraction 1-4 mm, avec une diminution entre 17 et 21 % (Figure 181). De plus, les baisses entre la fraction sable et les grosses fractions vont dans le même sens pour les deux paramètres des GR BO et M75. En effet, par leur béton d'origine, les GR BO sont issus d'un béton ordinaire avec une porosité à l'eau de 10,9 % contrairement aux GR M75, qui sont issus d'un béton haute-performance avec une porosité à l'eau de 8,5 % (section II.2.2.1).

Pour les GR BPE, l'effet de la fraction granulaire est également démontré (Figure 182), cependant la différence entre les deux fractions est moins notable (6 %) car les GR BPE 1-4 ont subi une légère carbonatation naturelle initiale qui a influencé la porosité déterminée. Cette conclusion ne s'observe pas pour la teneur en pâte, car les écarts-type de valeur sont plus grands sur la teneur en pâte (entre 5 et 7 %), que sur la porosité (entre 15 et 16 %). Il n'est donc pas possible de corrélérer les deux paramètres.

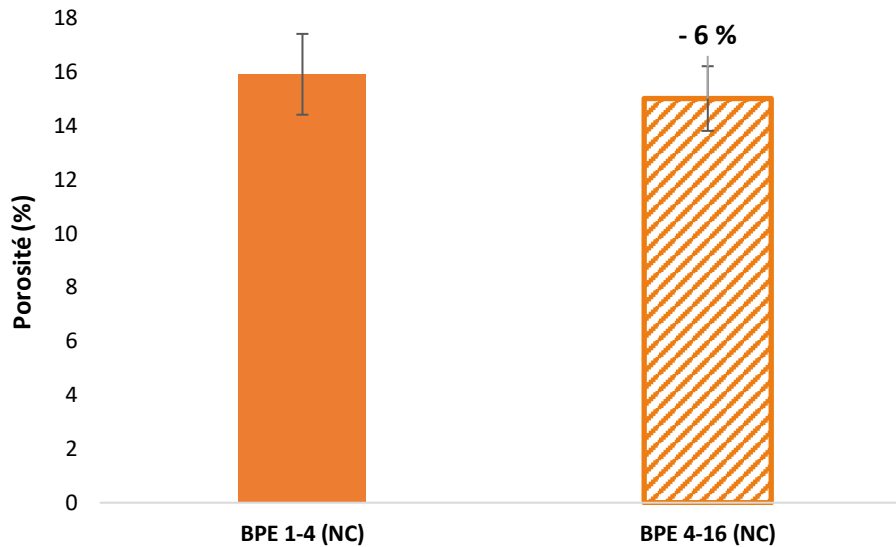


Figure 182 : Effet de la fraction granulaire sur la porosité des granulats recyclés BPE (NC : non carbonaté)

V.4.1.2. Effet de la carbonatation sur la porosité à l'eau des granulats recyclés

Par le stockage de CO_2 lors de la réaction de carbonatation, la teneur en pâte diminue par la consommation des phases carbonatables (section V.2 et V.3), les carbonates de calcium sont formés (section V.3) et viennent combler la porosité des GR par obstruction des pores. Les résultats des tableaux 39, 40 et 41 démontrent qu'après stockage du CO_2 , la porosité des GR diminue, en corrélation avec la formation des CaCO_3 .

Pour les GR RB (Figure 183), la baisse de la porosité est importante pour la fraction granulaire 1-4 mm (42 %) par rapport à la fraction 10-20 mm (5 %), malgré une augmentation faible de la quantité de carbonates de calcium formées déterminée par ATG : 2 % pour la fraction 1-4 mm contre 30 % pour la fraction 10-20 mm et un taux de stockage de CO_2 de 8,6 g/kg pour la fraction 1-4 mm contre 20,4 g/kg pour la fraction 10-20 mm. La carbonatation a un effet sur le comblement de la porosité, cependant les GR RB 10-20, qui stockent plus de CO_2 ont une porosité qui évolue très peu après carbonatation. Il pourrait y avoir une microfissuration par la carbonatation, qui limite le comblement de la porosité mais qui n'a pas été observée à la porosimétrie à mercure.

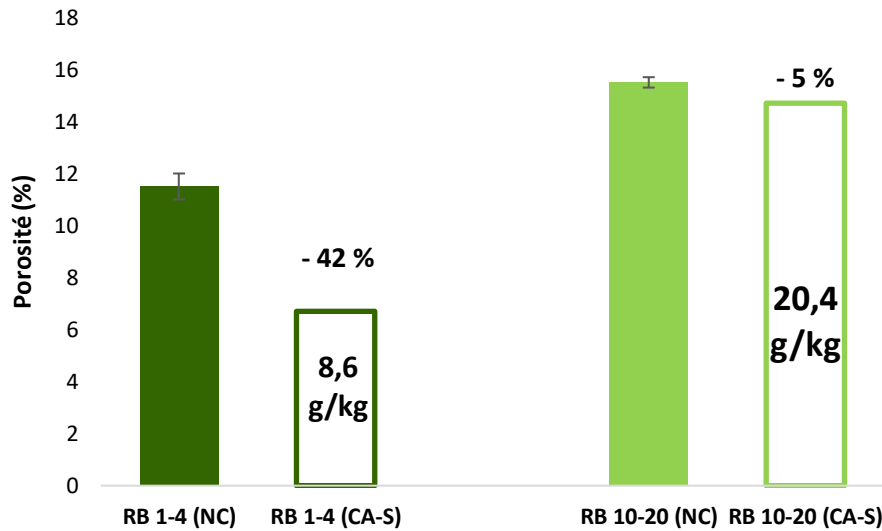


Figure 183 : Effet de la carbonatation sur la porosité des granulats recyclés RB (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique)

Pour les GR BO (Figure 184), la baisse de porosité est en proportion similaire sur les deux fractions, mais la baisse est plus importante sur la fraction 1-4 mm, tout d’abord par un taux de stockage de CO₂ plus important, qui entraîne une baisse de teneur en pâte et une formation plus grande de carbonates de calcium par carbonatation.

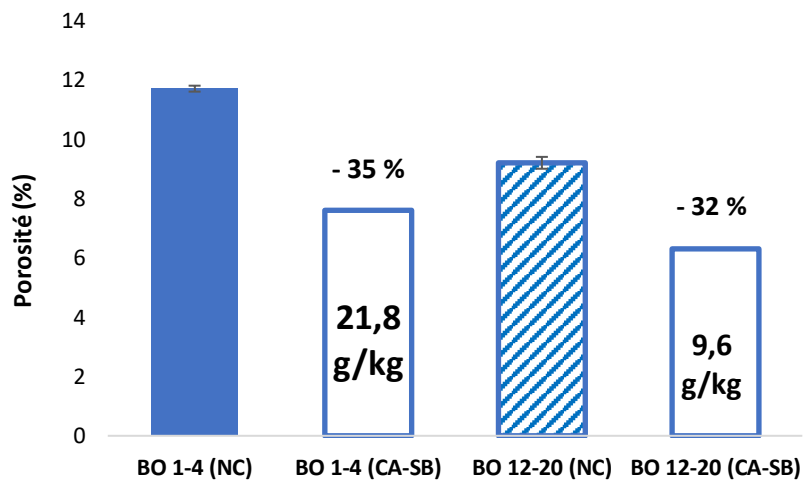


Figure 184 : Effet de la carbonatation sur la porosité des granulats recyclés BO (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

La Figure 185 présente l’effet de la carbonatation sur la porosité des GR M75. De la même manière que pour les GR BO, la fraction 1-4 mm des GR M75 a une porosité plus élevée que la fraction 12-20 mm, et après le stockage de CO₂ et la formation des CaCO₃, le comblement de la porosité est plus important pour la fraction 1-4 mm, de 31 %. Pour la fraction 12-20 mm, le taux de stockage de CO₂ est faible de 6,5 g/kg, entraînant un comblement de la porosité de 2 % uniquement. De plus, pour les GR M75 12-20 par le béton d’origine et sa faible porosité de 8,5 %, la diffusion du gaz est encore plus faible dans la matrice cimentaire, contrairement aux GR BO 12-20 qui ont une porosité de 9,2 %.

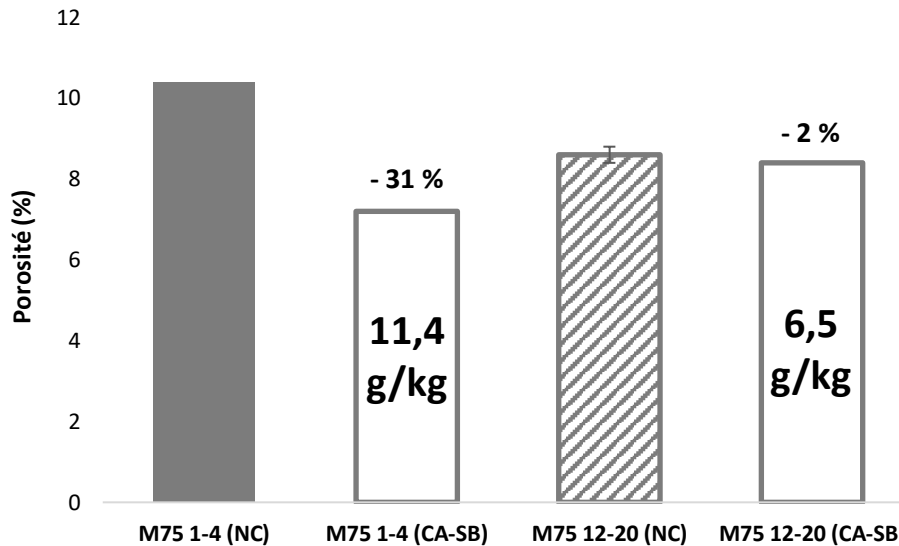


Figure 185 : Effet de la carbonatation sur la porosité des granulats recyclés M75 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

La Figure 186 présente la corrélation entre la baisse de la teneur en pâte et la baisse de la porosité des GR BO et M75 à la suite du stockage de CO₂.

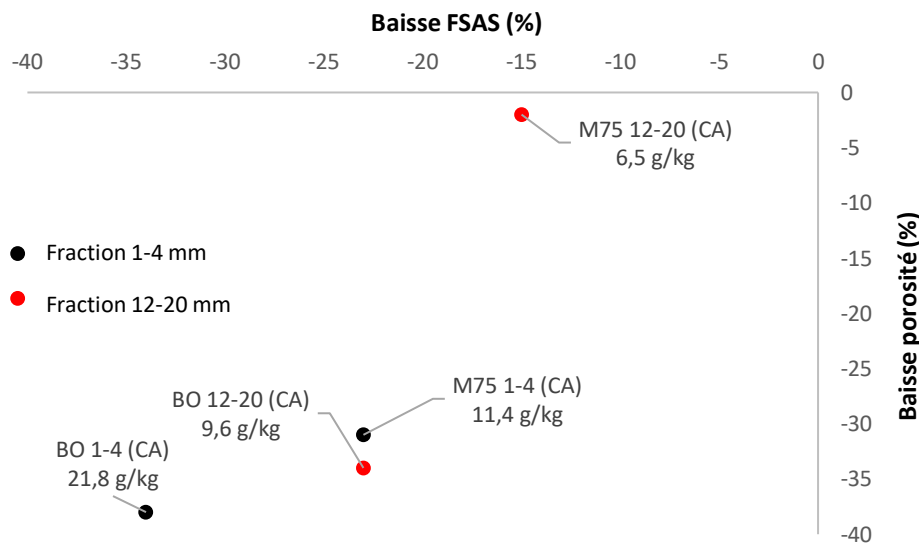


Figure 186 : Corrélation entre la baisse de teneur en pâte et la baisse de porosité des granulats recyclés BO et M75 après carbonatation

Les résultats illustrent que la baisse de teneur en pâte va dans le même sens que la baisse de porosité sous carbonatation accélérée. Pour les GR BPE issus de retours de béton (Figure 187), de la même manière que pour les GR RB de la Figure 183, le taux de stockage de CO₂ n'influe pas sur la baisse de la porosité. Il est possible qu'il y ait de la microfissuration lors de la carbonatation, qui limite le comblement de la porosité sur les GR BPE 4-16, qui ont une baisse inférieure à 5 % de la porosité mais un taux de stockage de 17,9 g/kg. Cet effet nécessitera des investigations sur la présence de la microfissuration. Il est également possible de penser que la microfissuration est également présente sur la fraction sable, mais dans des proportions différentes, agissant peu sur le comblement de la porosité.

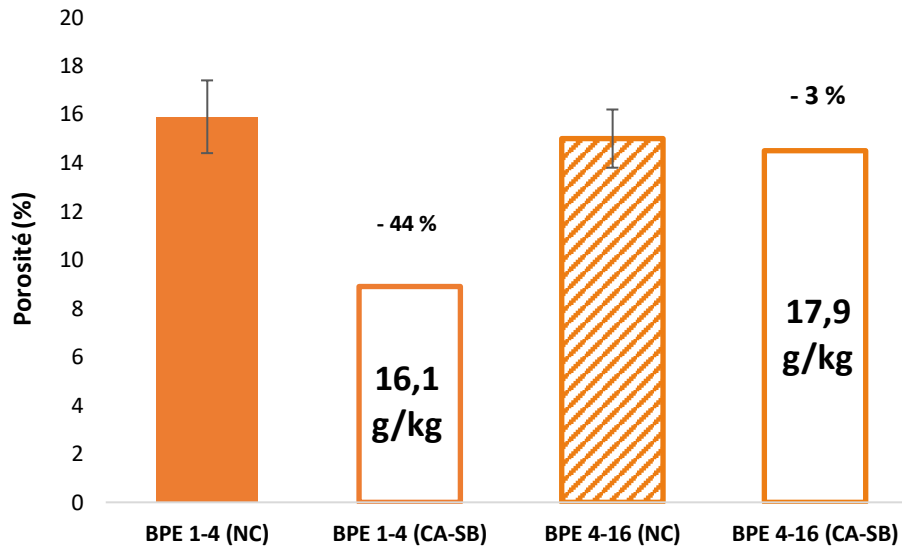


Figure 187 : Effet de la carbonatation sur la porosité des granulats recyclés BPE (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Nos essais ne permettent pas de conclure sur l'effet systématique de la fraction granulaire sur la baisse de la porosité après carbonatation, cet effet est uniquement mesurable sur les GR BO et les GR M75. L'effet de la fraction granulaire sur la baisse de la porosité après carbonatation a été montré par Li *et al.* [174]. Ils confirment dans leurs résultats qu'avec les fractions 10-20 mm, la baisse de porosité est plus importante au cours du temps en comparaison avec celle pour les GR 30-40 mm. Pour Zhan *et al.*, la comparaison sur la porosité avant et après carbonatation se fait sur des GR issus de bétons avec des résistances différentes [110]. Les GR avec des fortes résistances mécaniques (80 MPa) ont des porosités initiales plus faibles que pour les GR avec des résistances mécaniques plus faibles (45 MPa). Après carbonatation, la baisse est quasiment similaire entre les deux GR, comme démontré pour nos GR BO 1-4 et M75 1-4 avec des baisses de la porosité entre 30 et 40 %.

En conclusion, le comblement de la porosité par le stockage de CO₂ dans la matrice cimentaire semble avoir un lien avec le taux de stockage de CO₂ et notamment avec la formation de carbonates de calcium et la baisse de la teneur en pâte dû à la réaction de carbonatation, sur les fractions fines. Cependant, il persiste que pour les grosses fractions, par une possible apparition de microfissuration lors de la carbonatation (non caractérisée dans nos essais), le comblement de la porosité y est limité. La microfissuration peut être également présente dans la fraction sable, en plus petite proportion, mais elle ne bloque pas le comblement de la porosité.

V.4.2. Effet de la carbonatation accélérée sur l'absorption d'eau des granulats recyclés et les isothermes de sorption-désorption

L'absorption d'eau, qui est directement liée à la porosité, définit une des propriétés intrinsèques des GR et qui par sa valeur influe sur la réutilisation des GR dans les bétons. Comme pour la porosité, le coefficient d'absorption d'eau (ou WAC) est supérieur à celui des granulats naturels [37], [114], [120], [128], [172], [174]–[177]. Cette différence est directement liée à la teneur en pâte.

V.4.2.1. Effet de la carbonatation accélérée sur l'absorption d'eau des granulats recyclés

Le Tableau 42, le Tableau 43 et le Tableau 44 résument les résultats des valeurs de coefficient d'absorption d'eau avant et après carbonatation.

Tableau 42 : Absorption d'eau des granulats recyclés issus de bétons de démolition avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de bétons de démolition											
Nom des GR	RB 1-4		RB 10-20			RB 1-4 C			Longrines 1-4		RCM 1-4	
Etat des GR	NC	CA	NC	CA	CA	NC	CA	CA	NC	CA	NC	CA
Type de carbonatation		S		S	SB		S	SB		S		SB
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		8,6		20,4	14,9		17,3	12,6		49,9		6,6
WAC (%)	4,6	2,8	7,1	6,6	6,7	5,1	3,1	3,5	6,3	3,0	4,1	3,4
Ecart-type (%)	0,5		0,1			0,3			0,6		0,3	
% perte WAC après carbonatation (%)		32		7	6		39	31		52		17

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂

Tableau 43 : Absorption d'eau des granulats recyclés issus de bétons fabriqués en laboratoire avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de bétons fabriqués en laboratoire													
Nom des GR	BO 1-4					BO 12-20					M75 1-4		M75 12-20	
Etat des GR	NC	CA				NC	CA				NC	CA	NC	CA
Type de carbonatation		SB	I20	I40	F		SB	I20	I40	F		SB		SB
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		21,8	13,2	22,2	19,2		9,6	9	12,1	11,8		11,4		6,5
WAC (%)	4,8	2,9	3,2	3,2		4,0	3,4	3,3	3,6	3,8	4,0	2,9	3,6	3,5
Ecart-type (%)	0,1					0,2					0,4		0,3	
% perte WAC après carbonatation (%)		40	33	33			15	18	10	5		28		3

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂, I20 : incubateur à 20°C - 15 % CO₂, I40 : incubateur à 40°C - 15 % CO₂, F : flux 15 % CO₂

Tableau 44 : Absorption d'eau des granulats recyclés issus de retours de béton avant et après carbonatation

Type de GR	GR issus de retours de béton					
Nom des GR	BPE 1-4			BPE 4-16		
Etat des GR	NC	CA		NC	CA	
Type de carbonatation		SB	F		SB	F
CO ₂ stocké (g/kg de GR)		16,1	17,7		17,9	7
WAC (%)	7,2	3,7	5,1	6,6	6,5	
Ecart-type (%)	0,9			0,6		
% perte WAC après carbonatation (%)		49	29		1,5	

*NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂, F : flux 15 % CO₂

L'absorption d'eau des GR RB 1-4 avant carbonatation naturelle initiale est de 8,9 % [24]. Cependant par leur stockage de 6 ans, les GR RB 1-4 ont un coefficient d'absorption d'eau qui diminue de 50 % et atteint une valeur de 4,6 %. Ce WAC est inférieur par rapport aux GR RB 10-20, par la formation des carbonates de calcium qui remplissent la porosité des GR lors de la carbonatation naturelle. Pour les GR RB 1-4 C, la différence du coefficient d'absorption d'eau entre les GR 10-20 et les GR RB 1-4 C peut s'expliquer par l'échantillonnage et le concassage des GR 10-20 qui sont carbonatés partiellement pour obtenir les GR RB 1-4 C. La baisse du coefficient d'absorption d'eau entre les deux fractions est comprise entre 30 et 35 %.

Pour les GR BO et M75, les valeurs des coefficients d'absorption d'eau avant carbonatation vont dans le même sens que la teneur en pâte ou la porosité, les GR BO 1-4 ayant le WAC le plus élevé de 4,8 % et les GR M75 12-20 le plus faible de 3,6 %. Ces résultats démontrent que le coefficient d'absorption d'eau est fonction de la fraction granulaire des GR [62], [114], [171], [177]. En effet, par leur forte teneur en pâte et leur forte porosité, les GR de fraction 1-4 mm ont des valeurs de coefficients d'absorption d'eau plus importantes que pour les fractions 12-20 mm. De la même manière que pour les GR BO et M75, les GR BPE 1-4 ont un WAC de 7,2 % contre 6,6 % pour les GR BPE 4-16, qui confirme l'effet de la fraction granulaire sur le coefficient d'absorption d'eau.

La Figure 188 présente la corrélation entre la FSAS et le coefficient d'absorption d'eau avant carbonatation pour les GR BO et M75.

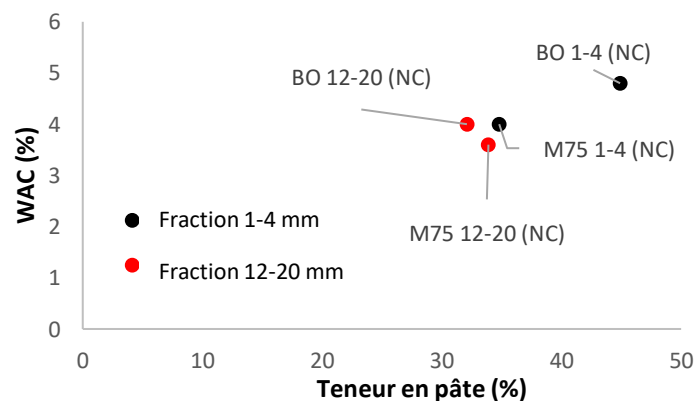


Figure 188 : Relation entre la teneur en pâte et le coefficient d'absorption avant carbonatation (NC : non carbonaté)

La Figure 188 montre comme pour la porosité (section V.4.1.1.) l'effet de la fraction granulaire sur le coefficient d'absorption d'eau. Les GR de fraction 1-4 mm ont une FSAS plus grands, entraînant un fort coefficient d'absorption d'eau. L'absorption d'eau dépend de la FSAS, cependant la corrélation n'est pas linéaire car l'absorption d'eau des GR ne dépend pas uniquement de celle de l'ancienne pâte de mortier mais également de celle des granulats naturels, comme pour la porosité. De plus, les coefficients d'absorption d'eau des GR sont plus importants pour les GR BO par l'effet de la porosité (11,7 % pour les GR BO 1-4) que pour les GR M75 (10,4 % pour les GR M75 1-4).

Les coefficients d'absorption d'eau plus importants sur la fraction sable que sur les grosses fractions confirment la difficulté pour la réutilisation de cette fraction pour la formulation des bétons à base de granulats recyclés.

La Figure 189 montre l'effet de la carbonatation sur le WAC des GR RB. Après une carbonatation accélérée et un stockage de CO₂ de 8,6 g/kg, le WAC des GR RB 1-4 (CA) diminue d'environ 69 % par rapport à la référence. Pour les GR RB 1-4 C (CA), par carbonatation accélérée avec 17,3 g/kg de CO₂ stocké, le WAC diminue de 39 % par rapport aux GR RB 1-4 C (NC). Cette diminution du WAC par carbonatation est due au colmatage de la porosité par les carbonates de calcium formés lors de la carbonatation accélérée.

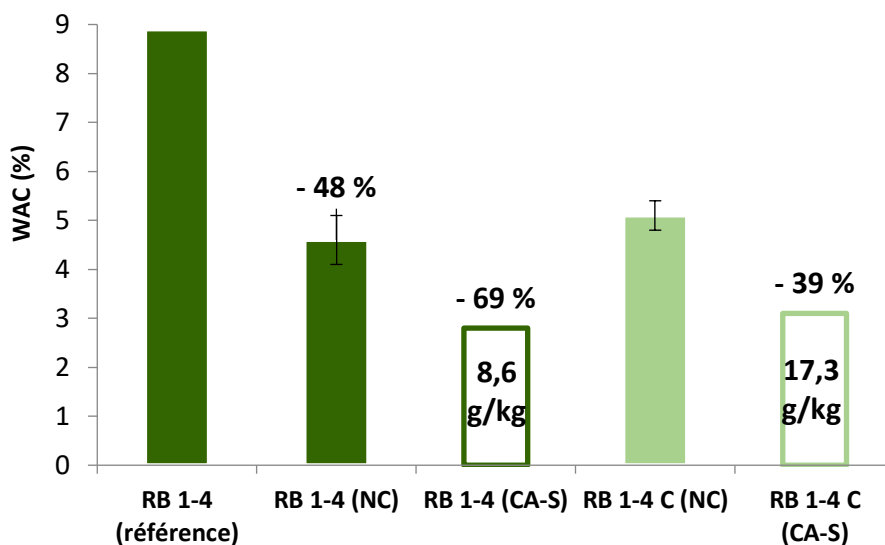


Figure 189 : Effet de la carbonatation (naturelle et accélérée) sur le coefficient d'absorption d'eau des granulats recyclés RB 1-4 et RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂)

Ce processus a également un effet sur la carbonatation accélérée et sur la valeur du WAC. En effet, un stockage de CO₂ de 8,6 g/kg des GR RB 1-4 avec une carbonatation naturelle conduit à une réduction de seulement 39 % du WAC après une carbonatation accélérée. Mais le meilleur effet de la carbonatation sur le WAC est attribué à la carbonatation accélérée, avec une réduction allant jusqu'à 69 %. Cependant, il est possible d'observer que dans le cas des GR RB 1-4 C (CA), qui ont une carbonatation naturelle partielle et sont carbonatés par le processus accéléré (17,3 g/kg de CO₂ stocké), la carbonatation accélérée améliore le WAC avec une diminution de 39 %, comme pour les GR RB 1-4 (AC) qui étaient déjà carbonatés naturellement. En conclusion, comme démontré dans la Figure 190, la carbonatation naturelle et accélérée améliorent le coefficient d'absorption d'eau des GR de la même manière, et la carbonatation accélérée permet de diminuer encore le coefficient d'absorption d'eau des GR carbonatés naturellement.

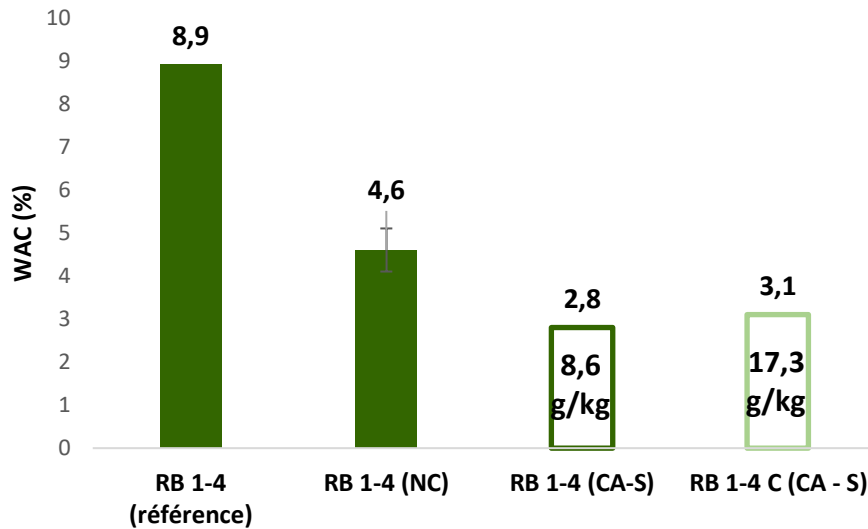


Figure 190 : Comparaison de l'effet de la carbonatation naturelle et accélérée sur le coefficient d'absorption d'eau (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂)

La Figure 191 présente l'effet de la concentration de CO₂ sur le coefficient d'absorption d'eau sur les GR RB 10-20 et les GR RB 1-4 C. Les essais de carbonatation accélérée ont été réalisés à deux concentrations différentes de 15 % et 100 % de CO₂, aux mêmes teneurs en eau optimales (2,8 % pour les GR RB 10-20 et 5,2 % pour les GR RB 1-4 C). Les maximums de CO₂ stocké augmentent avec la concentration, l'accroissement du taux de stockage entre les deux concentrations pour les deux GR est de 37 % (section III.3.4).

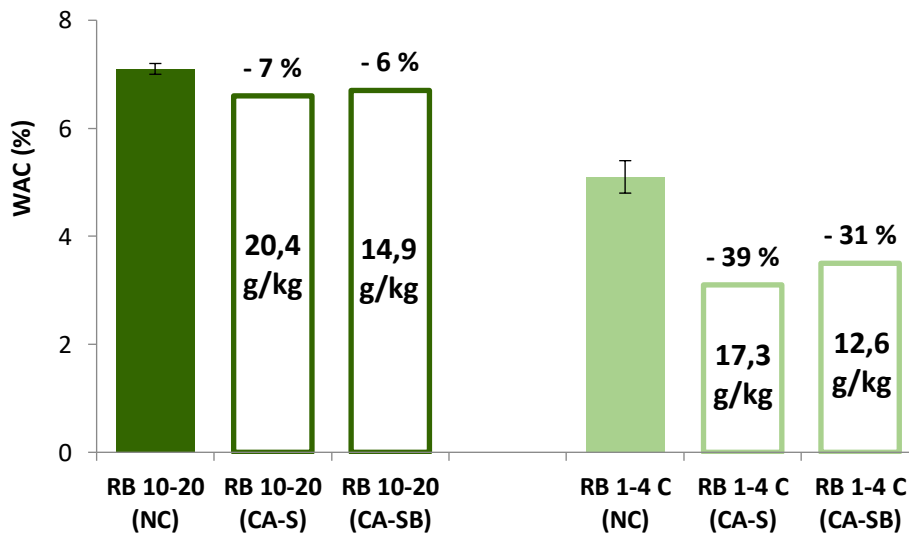


Figure 191 : Effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂ et le coefficient d'absorption d'eau des granulats recyclés RB 10-20 et RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Pour les GR RB 10-20 (NC), le WAC est égal à 7,1 %. Après carbonatation accélérée sous 15 % et 100 % de CO₂, il décroît entre 6 % (GR RB 1-4 C (CA-SB)) et 7 % (GR RB 1-4 C (CA-S)) respectivement. Entre les deux concentrations, la différence sur le WAC est de 20 %. Pour les GR RB 1-4 C, la baisse du WAC est comprise entre 31 % (GR RB 10-20 (CA-SB)) et 39 % (GR RB 10-20 (CA-S)) sous 15 % et 100 % de CO₂, ce qui induit une différence de 11 % entre les deux concentrations. Comme pour l'étude de la porosité (section V.4.1.), la baisse du WAC n'est pas

corrélé au stockage de CO₂, par la présence possible de microfissuration, entraînant pour les GR RB 10-20, une baisse limitée du WAC, en lien avec le comblement limité de la porosité.

Pour les GR Longrines 1-4, après la carbonatation accélérée et un stockage de 49,9 g/kg de CO₂, le coefficient d'absorption d'eau est égal à 3 %. Par rapport aux GR non carbonatés, la baisse du WAC est de 52 %. La corrélation entre la baisse du coefficient d'absorption d'eau et le stockage de CO₂ pour les GR est présenté dans la Figure 192.

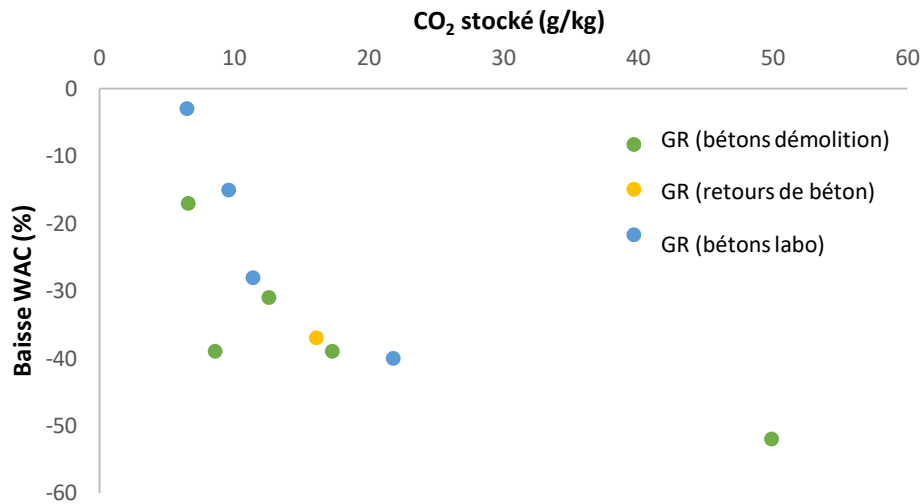


Figure 192 : Relation entre la baisse du WAC et le CO₂ stocké des granulats recyclés (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

La corrélation entre le CO₂ stocké et la baisse de l'absorption d'eau n'est pas aisée : il n'est pas possible de corréliser linéairement la baisse de la teneur en eau avec le stockage de CO₂ sur l'ensemble des GR étudiés. En effet, par leurs propriétés physico-chimiques différentes dû à leur béton d'origine, les GR n'ont pas le même comblement de porosité, ce qui entraîne une réduction du coefficient d'absorption d'eau différente. Cependant il est possible de constater par la Figure 192 que la baisse du coefficient d'absorption d'eau se situe majoritairement entre 10 et 40 % en proportion pour des taux de stockage entre 10 et 20 g/kg.

Dans la littérature, la réduction du WAC après carbonatation accélérée a été également démontrée et les valeurs sont cohérentes avec les résultats du programme expérimental [62], [110], [114], [118], [120], [128], [171], [172], [174], [175], [178].

D'autre part, l'effet de la fraction granulaire n'est pas montré sur la baisse du coefficient d'absorption d'eau, comme pour la baisse de porosité (Figure 193 et Figure 194). Cet effet est uniquement valable pour les GR BO et M75, la baisse du WAC est plus importante pour la fraction sable. Cette différence peut être reliée au comblement de la porosité par la formation des carbonates de calcium (Figure 194). Cependant, pour les GR RB 10-20, qui ont une teneur en carbonates de calcium la plus élevée, ils ont moins de baisse de WAC, que les GR RB 1-4, qui ont le plus faible taux de carbonates de calcium formés (Figure 193). Il est possible de conclure que la baisse du WAC peut être liée à la formation des carbonates de calcium, comme dans le cas des GR BO et des GR M75, mais l'effet de la microfissuration sur les grosses fractions comme les GR RB 10-20 affecte la baisse du WAC.

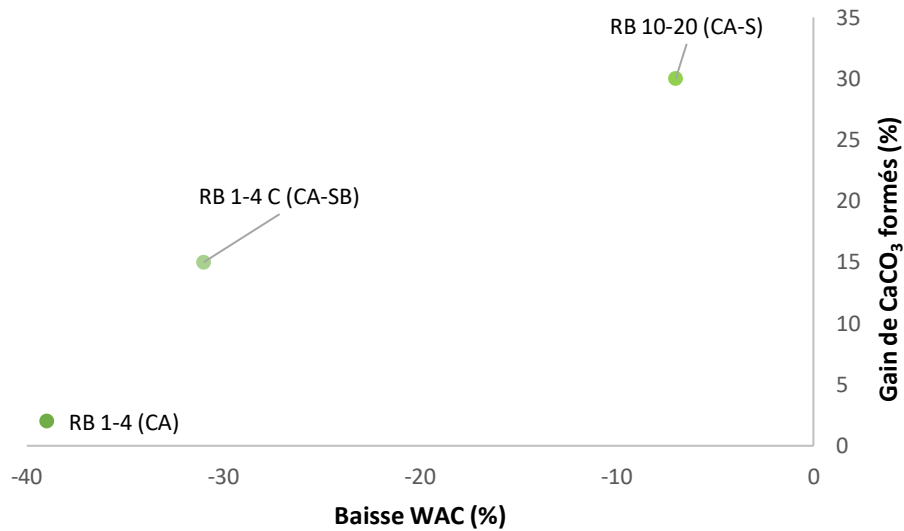


Figure 193 : Absorption d'eau et formation des carbonates de calcium des granulats recyclés RB (CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

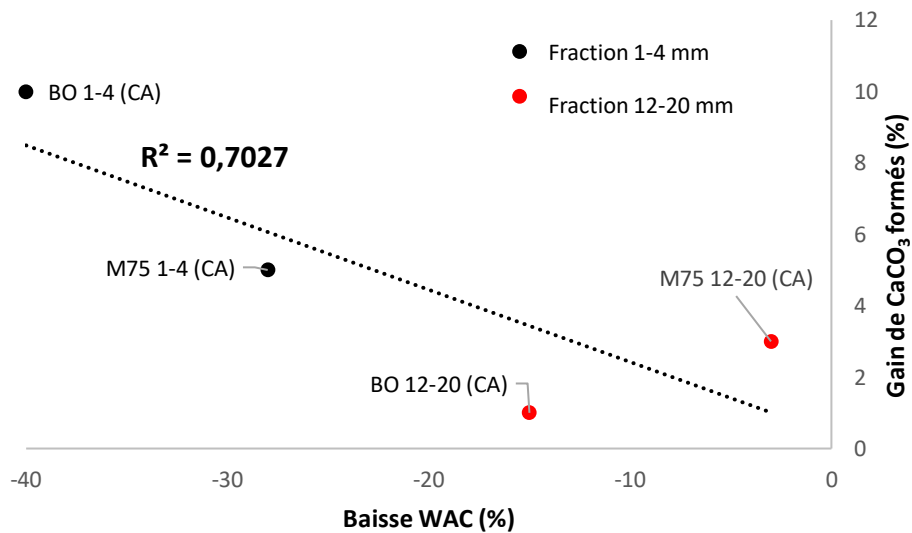


Figure 194 : Corrélation entre l'absorption d'eau et la formation des carbonates de calcium des granulats recyclés BO et M75 (CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Pour les GR BO et M75, il y a une corrélation entre le coefficient d'absorption d'eau et la formation des carbonates de calcium (avec un coefficient de régression linéaire de 0,7).

Pour conclure, la formation des CaCO₃ par carbonatation accélérée permet la diminution du coefficient d'absorption d'eau des GR, par l'obstruction des pores, mais la quantité des carbonates de calcium n'a pas de corrélation directe avec le stockage de CO₂, ce qui pourrait être expliqué par une microfissuration.

V.4.2.2. Effet de la carbonatation accélérée sur les isothermes de sorption-désorption

Les isothermes de sorption-désorption sont déterminés par la méthode DVS (section II.6.4.). Ils caractérisent le lien entre l'humidité relative de l'ambiance et la teneur en eau des GR à l'équilibre.

D'après la Figure 195 à la Figure 201, la carbonatation entraîne une diminution de la teneur en eau dans le matériau, par l'effet du comblement de la porosité des GR lors de la carbonatation et de la formation des carbonates de calcium, comme montré dans les sections V.3. et V.4.1. et par Auroy [78], [107]. Cette baisse a notamment lieu sur les isothermes de désorption. Auroy *et al.* et M. Bertin expliquent également une baisse des valeurs de teneurs en eau sur les isothermes de désorption par réduction des surfaces spécifiques après carbonatation et par le changement de structure des C-S-H après décalcification, mais cet effet n'a pas été testé dans notre programme expérimental [78], [107], [148]. Pour les GR RB 1-4 C (Figure 195), l'étude de l'évolution des isothermes de sorption-désorption a été réalisé sur les GR après carbonatation à 15 % de CO₂ et à 100 % de CO₂. La diminution des teneurs en eau par carbonatation accélérée est démontrée, cependant malgré un taux de stockage plus important à 100 % de CO₂ (17,3 g/kg contre 12,6 g/kg à 15 % de CO₂) la diminution de la teneur en eau du matériau est plus grande à 15 % de CO₂. En effet, d'après les résultats d'ATG de la section V.3., plus de carbonates de calcium ont été formés (+ 15 %) à 15 % de CO₂, ce qui entraîne un comblement plus important de la porosité.

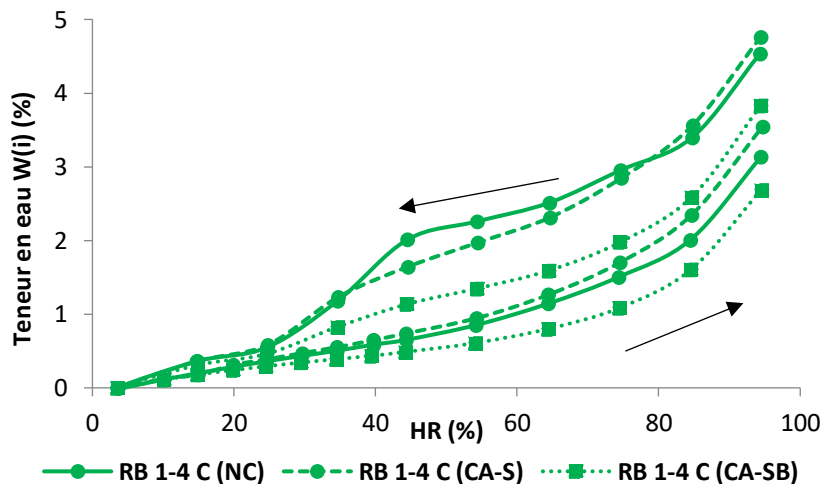


Figure 195 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi de la carbonatation 15 % CO₂)

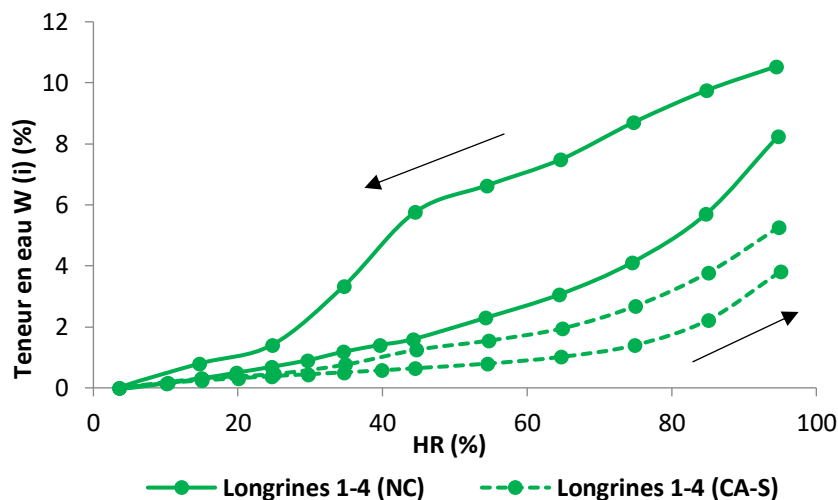


Figure 196 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés Longrines 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂)

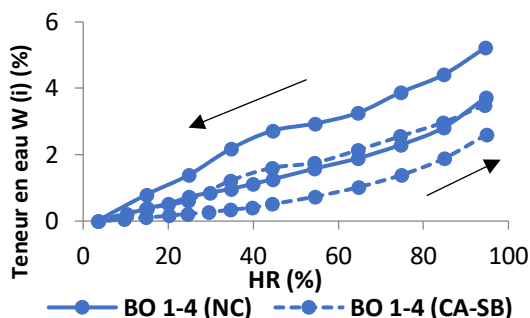


Figure 197 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés BO 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

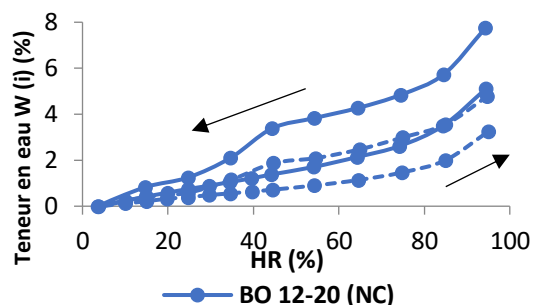


Figure 198 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés BO 12-20 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

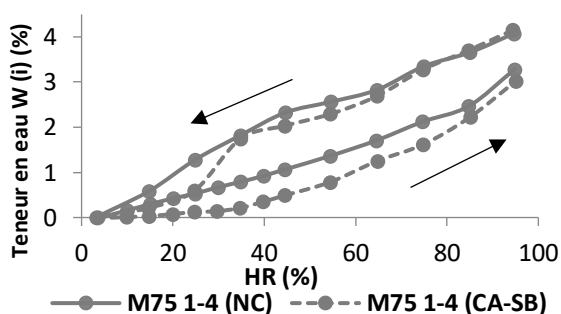


Figure 199 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés M75 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

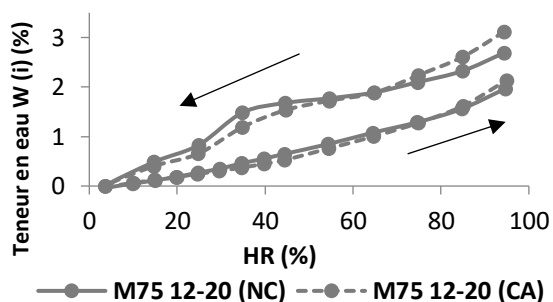


Figure 200 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés M75 12-20 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Il est également possible de constater par la Figure 197, la Figure 198, la Figure 199 et la Figure 200, que la diminution de la teneur en eau du matériau est plus importante pour les GR 1-4 mm que pour les GR 12-20 mm pour les GR BO et M75, par rapport à la baisse de la porosité

plus grande pour la fraction sable que pour les grosses fractions, dû à un effet de la taille des GR (section V.4.1).

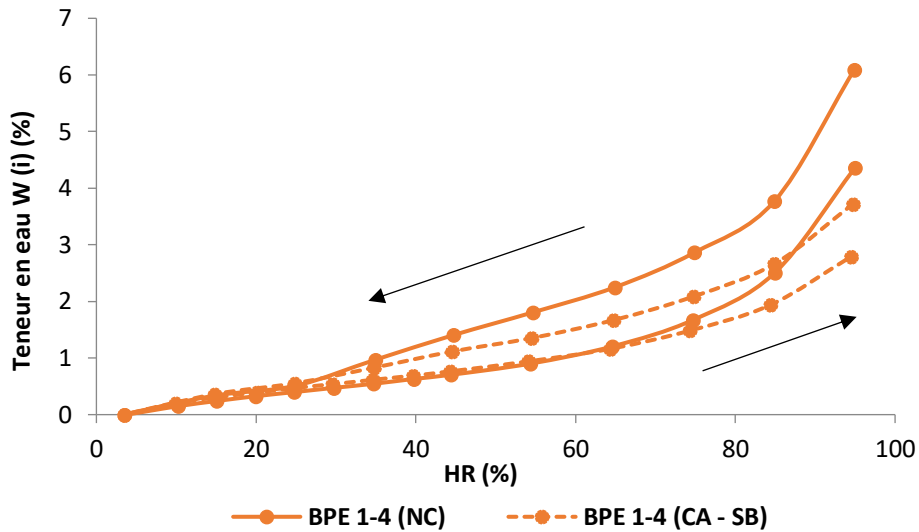


Figure 201 : Isothermes de sorption-désorption des granulats recyclés BPE 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

De plus, les GR non carbonatés possèdent des hystérésis sur leurs isothermes de sorption-désorption qui affectent l'écartement (« l'effet bouteille d'eau ») entre les isothermes. Après carbonatation accélérée, par modification de la distribution poreuse des GR, la diffusion de l'eau pour atteindre les pores est ralentie et l'équilibre hydrique est atteint plus facilement. Cette diminution de l'hystérésis a été démontrée par Auroy *et al.*, M. Bertin et par Khadra *et al.* [107], [148], [179]. M. Bertin explique que cet effet est relié à la diminution des goulots d'étranglement après carbonatation, par une structure porale plus grossière des gels de C-S-H, ces goulots représentant des pores bloqués par l'eau qui les remplit, empêchant la diffusion de l'eau à l'intérieur de ces mêmes pores pour l'atteinte de l'équilibre hydrique [148]. Auroy *et al.* développent ces propos par la microfissuration lors de la carbonatation, qui accroît la perméabilité [107]. Cette microfissuration n'a cependant pas été observée à l'œil nu sur les échantillons carbonatés.

En conclusion de cette section, la baisse de la porosité et de l'absorption d'eau sont principalement liées au stockage de CO₂ dans les GR, ainsi qu'à la consommation des phases carbonatées et la formation des carbonates de calcium qui viennent obstruer la forte porosité initiale des GR. De plus, les isothermes de sorption-désorption subissent également l'effet de la carbonatation accélérée, notamment par une réduction de porosité ce qui entraîne une réduction des teneurs en eau des GR et une diminution de l'hystérésis.

V.5. Etude de la distribution de la taille des pores des granulats recyclés par porosimétrie à mercure

La porosimétrie à intrusion de mercure (PIM) permet de déterminer la distribution porale des GR. Celle-ci est réalisée avant et après carbonatation pour observer l'évolution de la porosité

et l'effet de la formation des carbonates de calcium mais aussi celle de la consommation des phases carbonatées sur la distribution porale. Lors des essais, seule la pâte des GR a été prélevée pour déterminer la porosité, cependant, il peut y avoir des incertitudes non négligeables sur la mesure. Le Tableau 45 résume les valeurs de porosité déterminées par PIM sur les GR avant et après carbonatation accélérée, ainsi que les valeurs de porosité à l'eau.

Tableau 45 : Porosités des granulats recyclés évaluées par PIM avant et après carbonatation et porosités à l'eau

		RB 1-4	RB 1-4 C	Longrines 1-4	BO 1-4	M75 1-4
Porosité par PIM	Porosité NC (%)	19	17	18	18	10
	Porosité CA-S (%)	17	14	15		
	Porosité CA-SB (%)		15		15	8,5
Porosité à l'eau	Porosité NC (%)	11,5	11,4	13,8	11,7	10,4
	Porosité CA-S (%)	6,7				
	Porosité CA-SB (%)				7,6	7,2

D'après les valeurs du Tableau 45, comme pour la porosité à l'eau, il est possible de constater que la carbonatation accélérée diminue la porosité accessible au mercure, en agissant sur la structure porale des GR. La baisse de la porosité déterminée par PIM est comprise entre 10 et 18 %, selon le type de GR et la porosité initiale avant carbonatation, et cette baisse ne peut être corrélée au taux de stockage de CO₂ du fait de la non-accessibilité au mercure à la porosité totale des GR.

Il est connu que le mercure ne parvient pas à accéder aux pores inférieurs à 3 nm, contrairement à l'eau qui peut exploiter la porosité totale des GR. Cependant, d'après le Tableau 45, les valeurs de porosité à l'eau sont inférieures à celle du mercure. En effet, lors de l'échantillonnage pour la porosimétrie à mercure, seule la pâte des GR est collectée, tandis qu'il n'y a pas de tri entre les granulats et la pâte lors de la porosité à l'eau. Cette différence entre les deux valeurs s'explique donc par l'échantillonnage lors des essais.

La Figure 202 présente les résultats de la porosité accessible à l'eau pour les GR BO 1-4 et les GR M75 1-4 et ceux de leurs bétons parents présentés dans la thèse de A. Djerbi [180].

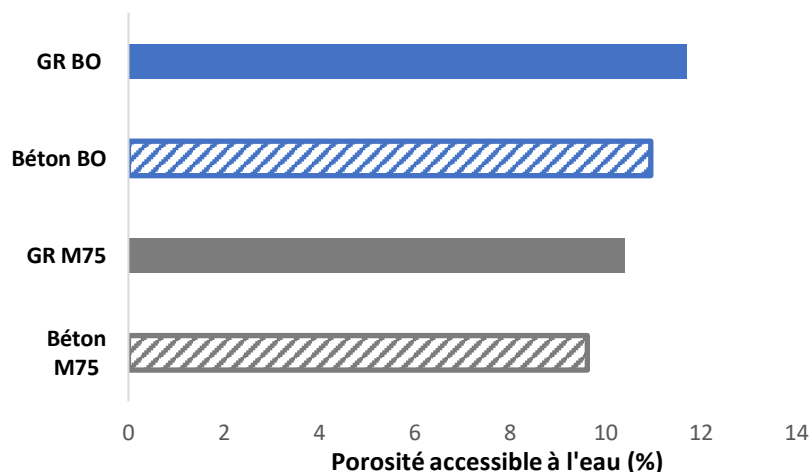


Figure 202 : Comparaison entre les bétons BO et M75 et les granulats recyclés correspondants sur la porosité accessible à l'eau

La Figure 202 montre que pour les deux GR BO et M75, les porosités accessibles à l'eau sont supérieures à celles de leur béton parent. Cette différence est expliquée par l'effet du concassage, qui peut alors entraîner une microfissuration, augmentant ainsi les valeurs de porosité accessibles à l'eau des deux GR. Cet effet de microfissuration dans l'ancienne pâte de mortier des GR a été montré dans le projet RecyBéton [24].

La Figure 203, la Figure 204, la Figure 206, la Figure 208 et la Figure 210 présentent les profils de distribution porale des GR déterminées par PIM. La Figure 205, la Figure 207, la Figure 209 et la Figure 211 présentent les volumes cumulés des distributions poreuses associées.

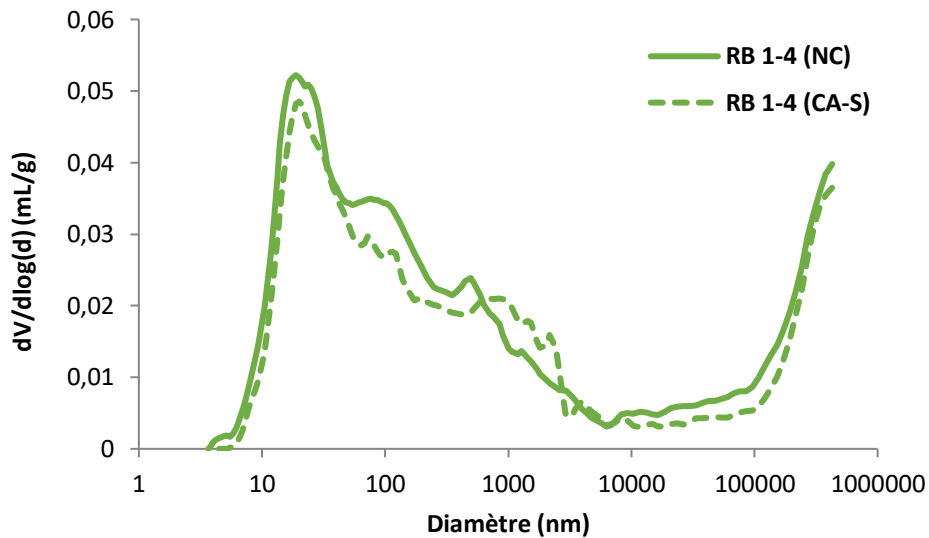


Figure 203 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés RB 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂)

La baisse de la porosité des GR RB 1-4 est limitée par la carbonatation naturelle initiale des GR, qui a affecté la carbonatation accélérée. Ainsi avec un taux de stockage de CO₂ de 8,6 g/kg, la porosité est abaissée de 10 % environ. D'après la Figure 203, la distribution porale des GR RB 1-4 (NC) présente une distribution monomodale avec un large pic qui s'élargit entre 10 et 10000 nm. Après carbonatation accélérée, le profil tend vers une distribution bimodale avec un deuxième pic aux alentours de 1000 nm.

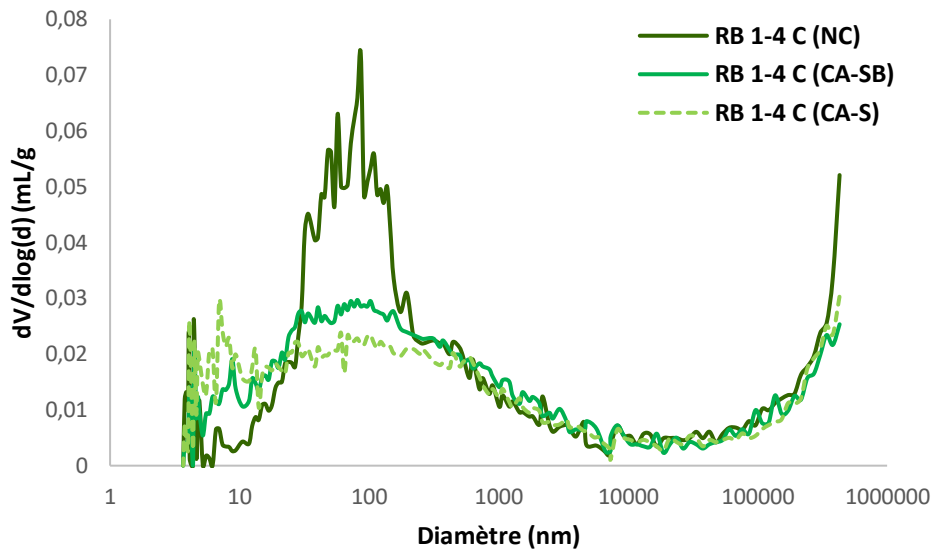


Figure 204 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique 15 % CO₂)

La porosité totale des GR RB 1-4 C (NC) est d'environ 17 %, et diminue après carbonatation accélérée à 15 % et 14 % pour RB 1-4 C (CA-SB) et RB 1-4 C (CA-S) respectivement. La diminution totale de la porosité est d'environ 20 %. Quant à la distribution de la taille des pores (Figure 204), pour les GR non carbonatés, la courbe présente une distribution monomodale avec un pic large entre 30 et 220 nm, qui correspond aux pores capillaires. Après carbonatation accélérée sous 15 % de CO₂ (avec un stockage de CO₂ de 12,6 g/kg), cette courbe a une distribution bimodale et ce pic diminue. La porosité dans cette gamme est également diminuée avec l'augmentation de la concentration de CO₂ à 100 % de CO₂, avec un stockage de 17,3 g/kg de CO₂. Cette diminution est certainement due au colmatage des pores par la formation de carbonates de calcium lors de la carbonatation, sur les pâtes de ciment [171], [181]–[185] ou sur GR [62], [186]–[188]. Les carbonates de calcium formés s'accumulent et remplissent les larges pores. Ils améliorent la structure poreuse et diminuent la quantité des pores capillaires. Wang *et al.*, Zhan *et al.*, Xuan *et al.* et Liang *et al.* [62], [181], [183], [186] ont observé que le nombre de pores au-dessus de 200 nm est réduit ou a disparu sous l'effet de la carbonatation. Dans l'étude expérimentale, la carbonatation n'a pas d'effet significatif sur cette gamme de pores, car les GR RB 1-4 C sont partiellement carbonatés. De plus, la Figure 204 montre que la carbonatation conduit à une augmentation des pores en dessous de 30 nm. Wang *et al.*, Chen *et al.*, Zhu *et al.* et Fang *et al.* [171], [181], [182], [184] ont suggéré la même conclusion. Cette gamme de pores, en particulier les pores inférieurs à 10 nm, correspond à la porosité des gels de C-S-H. En raison de la carbonatation, la décalcification de C-S-H conduit à une structure porale plus grossière. Cette décalcification est plus importante à 100 % de CO₂, par rapport à un stockage de 17,3 g/kg de CO₂. Cela suggère que l'augmentation des pores en dessous de 30 nm est plus élevée à 100 % de CO₂ que l'augmentation à 15 % de CO₂. Cette conclusion est cohérente avec un effet d'un optimum de concentration de CO₂.

La fraction volumique des pores est présentée sur la Figure 205. Quatre gammes de pores sont déterminées d'après les essais (valeurs différentes aux gammes données dans la section II.6.5.) :

- 3,7-30 nm (variation jusqu'à 50 nm) : microporosité (pores entre les gels de C-S-H et petits pores capillaires)
- 30-220 nm (variation entre 30 et 50 nm jusqu'à 350 nm) : pores capillaires
- 220-10000 nm (variation entre 220 et 350 nm jusqu'à 10000 nm) : macroporosité
- Pores > 10000 nm : larges pores (bulles d'air, dues à la fabrication de béton).

La carbonatation augmente la porosité des gels de C-S-H, par décalcification des C-S-H. L'augmentation totale de ces pores est multipliée par environ 2,5 fois entre les GR RB 1-4 C (NC) et les GR RB 1-4 C (CA-S) à 100% de CO₂. Les pores capillaires (orange) sont réduits de 33 % à 15 % de CO₂ et de 40 % à 100 % de CO₂ par l'effet du stockage de CO₂ et de la formation de carbonates de calcium. Ces valeurs sont cohérentes avec la diminution du coefficient d'absorption d'eau. Concernant la macroporosité et les larges pores des GR RB 1-4 C, la carbonatation n'a pas d'effet significatif sur ces pores. L'effet de la concentration de CO₂ sur le stockage de CO₂ se manifeste également sur la fraction volumique des pores, par une augmentation significative de la microporosité (bleu) et une diminution significative des pores capillaires (orange) à 100 % de CO₂.

D'après les résultats de la porosité accessible au mercure, la microfissuration après carbonatation n'est pas constatée sur la distribution porale, seule la microfissuration à l'état initiale des GR (non carbonatés) est visible sur les valeurs de porosité.

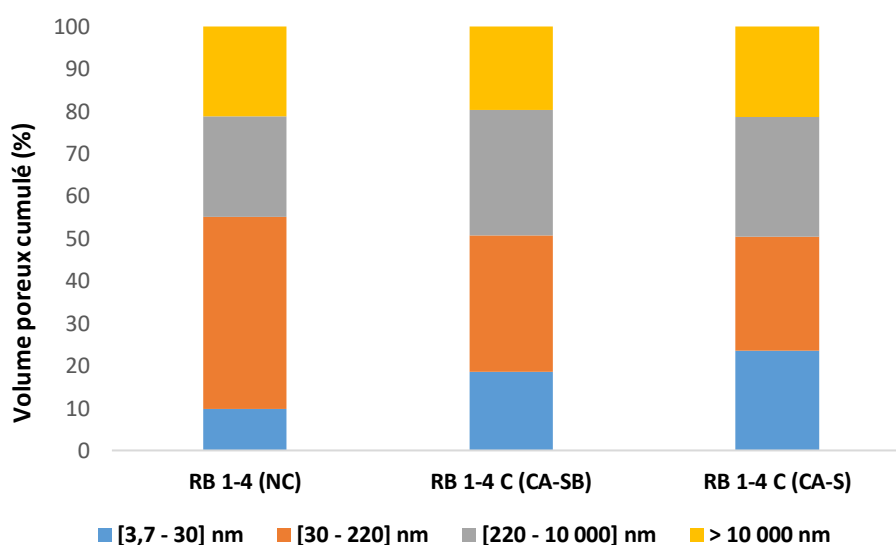


Figure 205 : Volume poreux cumulé avant et après carbonatation des granulats recyclés RB 1-4 C (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂, SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

La Figure 206 et la Figure 207 présentent les résultats de la porosimétrie à mercure avant et après carbonatation accélérée des GR Longrines 1-4.

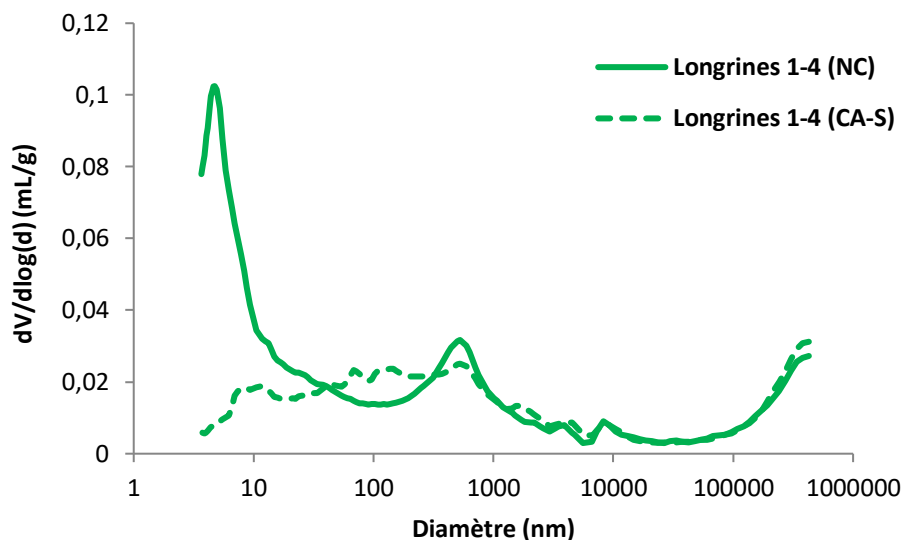


Figure 206 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés Longrines 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂)

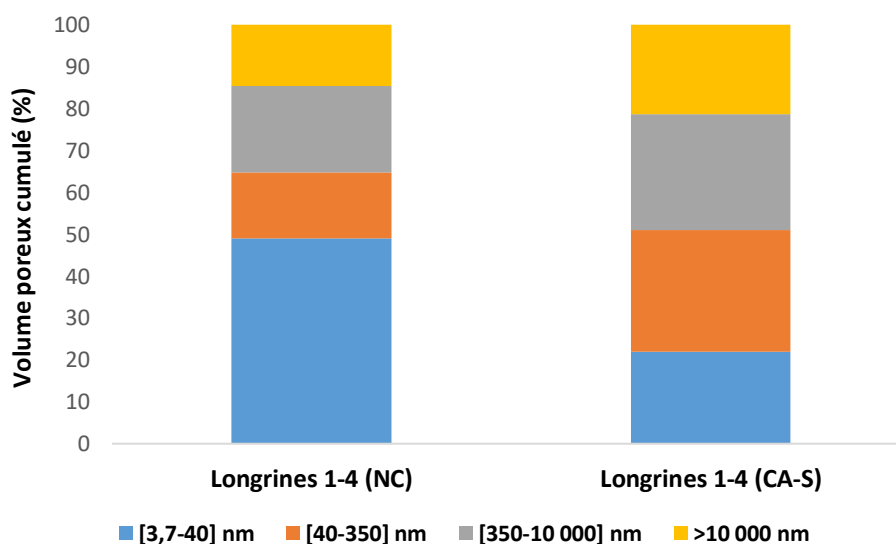


Figure 207 : Volume poreux cumulé avant et après carbonatation des granulats recyclés Longrines 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – S : statique 100 % CO₂)

La distribution porale des GR Longrines 1-4 non carbonatés présente une distribution bimodale avec des pics dans les diamètres inférieurs à 40 nm correspondant à la microporosité et aux alentours de 1000 nm pour la macroporosité (Figure 206). Au-delà de 1000 nm, la teneur en pores diminue. Après carbonatation accélérée et un stockage de 50 g/kg de CO₂, la porosité est comblée sur presque l'ensemble de la porosité. Cependant, la distribution porale présente une petite augmentation des pores capillaires aux alentours de 100 nm. Ces résultats sont également démontrés par les volumes poreux cumulés (Figure 207). En effet, la gamme de la microporosité (bleu) comprise entre 3,7 et 40 nm diminue. Lors de la carbonatation accélérée et du stockage de CO₂, une partie de la macroporosité est comblée par la formation des carbonates de calcium (entre 350 et 1000 nm). Contrairement aux GR RB 1-4 C, les pores capillaires (orange) évoluent avec une augmentation de 37 %, car par un comblement partiel

de la macroporosité, le rayon des pores diminue. Pour la gamme de la microporosité (bleu), la gamme haute entre 3,7 et 40 nm diminue, ce qui indique une décalcification importante des gels de C-S-H qui se note particulièrement sur la perte d'eau liée aux C-S-H, à l'ettringite et à l'eau libre déterminée par ATG (section V.3).

Pour les GR BO 1-4, avec un taux de stockage de 21,8 g/kg, la Figure 208 et la Figure 209 démontrent que comme pour les GR RB 1-4 C, les pores capillaires (orange) diminuent de 20 % avec le comblement de la porosité par la formation des 10 % de carbonates de calcium (section V.3). La décalcification des C-S-H démontrée qualitativement par ATG entraîne une augmentation de la porosité des gels de plus de 2 fois sa valeur initiale (section V.3.). La distribution porale avant et après carbonatation de la Figure 208 est essentiellement monomodale.

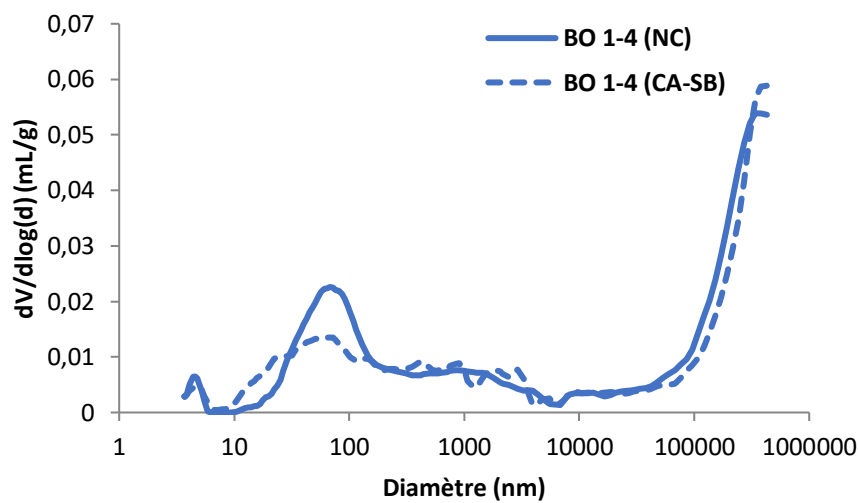


Figure 208 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés BO 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

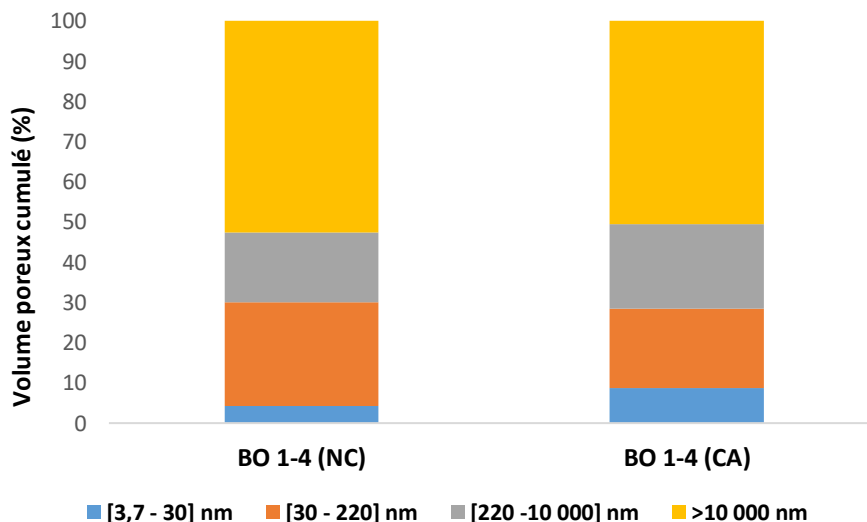


Figure 209: Volumes poreux cumulés avant et après carbonatation des granulats recyclés BO 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Pour les GR M75 1-4, les résultats ont une même tendance (Figure 210 et Figure 211) : diminution significative de la porosité capillaire (orange) et de la macroporosité par formation

des CaCO₃ et une augmentation de la microporosité (bleu). La distribution porale en Figure 210 est bimodale pour les GR M75 1-4 non carbonatés et tend à une distribution monomodale après carbonatation par comblement de la porosité.

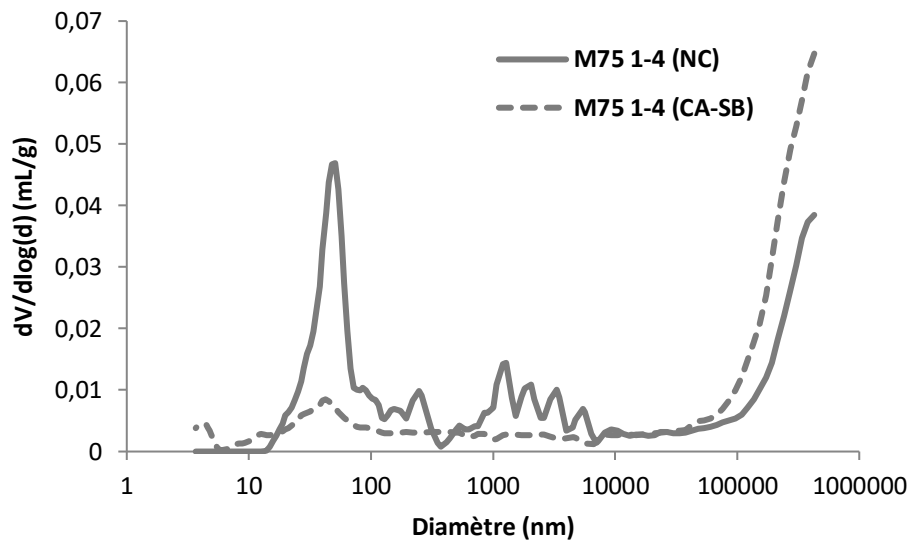


Figure 210 : Impact de la carbonatation sur les profils de distribution porale des granulats recyclés M75 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

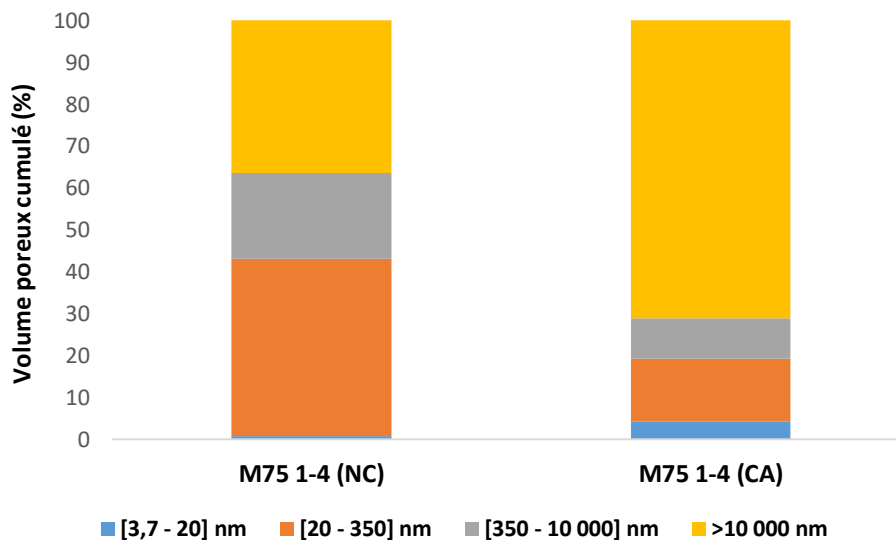


Figure 211 : Volumes poreux cumulés avant et après carbonatation des granulats recyclés M75 1-4 (NC : non carbonaté, CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation 15 % CO₂)

Sur la Figure 208 et la Figure 210, pour les GR BO et M75, un pic au-delà de 100000 nm est présent. Ce pic pourrait être assimilé à la microfissuration. Des investigations supplémentaires seront nécessaires en perspectives.

En conclusion, lors de la formation des carbonates de calcium et ainsi du comblement de la porosité, la carbonatation entraîne majoritairement une diminution de la macroporosité voir de la porosité capillaire selon les GR étudiés. La diminution de ces gammes de pores est due à une migration dans la gamme des pores. Par la cicatrisation de la porosité lors de la formation

des CaCO_3 , les gros pores sont cicatrisés, au profit de la création de petits pores (microporosité).

En plus de la valeur quantitative de diminution de la porosité accessible à l'eau, il est possible de conclure que la microstructure porale des GR est en général améliorée après carbonatation par la formation des CaCO_3 dans le volume poreux. Une microfissuration est possible dans certains cas qui peut affecter les résultats.

V.6. Durabilité des granulats recyclés vis-à-vis de la fixation des ions chlorures

Les ions chlorures, qui par diffusion dans le béton sont impliqués dans la durabilité des bétons armés, sont susceptibles de se fixer sur la matrice cimentaire par fixation chimique (formation de sels de Friedel avec les phases aluminates et la portlandite) ou par fixation physique par adsorption sur les C-S-H (section II.7.).

Pour comprendre cette fixation, des isothermes représentent les interactions entre les ions chlorures et la matrice cimentaire et leur fixation en fonction des ions chlorures libres présents dans la solution. Les ions fixés C_b (en g/kg de masse sèche de granulats) sont déterminés par l'équation 49.

$$C_b = \frac{35,453 \times V \times (C_{\text{total}} - C_f)}{W} \quad (49)$$

Où V correspond au volume des solutions (320 mL), C_{total} , les ions chlorures totaux contenus dans les solutions de référence en mol.L^{-1} , C_f les ions chlorures libres en mol.L^{-1} , W la masse sèche des GR carbonatés (80 gr).

Dans une précédente et étude préliminaire [189], la fixation des ions chlorures a été étudiée sur les GR BO et M75 non carbonatés, les résultats sont présentés dans la section suivante (V.6.1). Dans l'étude expérimentale de cette thèse, l'effet de la carbonatation sur la fixation des ions chlorures de ces mêmes GR après carbonatation accélérée a été investigué et est rapporté en section V.6.2. Cette comparaison permet de comprendre le comportement des GR carbonatés vis-à-vis de la fixation des ions chlorures pour leur réemploi par la suite dans les bétons et de prédire la durabilité des bétons de GR carbonatés.

V.6.1. Fixation des ions chlorures sur des granulats recyclés non carbonatés

La fixation des ions chlorures a été étudiée sur les GR BO et M75 non carbonatés. La Figure 212 présente les isothermes de fixation des deux GR, après immersion des GR dans des solutions salines avec des concentrations en chlorures différentes et par titration (0, 0,05, 0,25, 0,5, 1 et 1,5 mol.L^{-1}).

Il est possible d'observer un point d'inflexion à 1 mol.L^{-1} sur les isothermes de fixation des deux GR. Ce résultat a également été démontré par M. Saillio [76]. Les GR BO (NC) ont une fixation maximale à 1,5 mol.L^{-1} de 5 g/kg, tandis que pour les GR M75 (NC) cette fixation est d'environ 6 g/kg.

La proportion de teneur en pâte définit la quantité de phases disponibles pour une fixation chimique [150] ou physique [151] des ions chlorures. Ainsi la fixation des ions chlorures dépend de cette teneur en pâte, mais plus précisément de la teneur en phases susceptibles de fixer les ions chlorures, telle que la portlandite, les C-S-H ou encore les aluminates [180].

Les GR M75 sont issus d'un béton haute performance dont la quantité de ciment est plus élevée que les GR BO (section II.2.2.1.), ce qui lui confère une plus grande quantité d'hydrates pour la fixation des ions chlorures, notamment les aluminates hydratés [180]. La quantité des aluminates hydratés n'ont pas été déterminés dans cette étude, cependant A. Djerbi a déterminé ceux des bétons BO et M75. Le béton BO a un taux d'aluminates d'environ 35 kg/m³ de béton, tandis que le taux pour le béton M75 est d'environ 50 kg/m³ de béton.

De plus, comme démontré dans la section V.3., la perte d'eau liée aux C-S-H, ettringite et eau libre est importante pour les GR M75, ce qui peut indiquer que la majorité de la fixation des ions chlorures se fera par fixation physique par adsorption sur les gels. Ainsi les GR M75 ont une prédisposition pour une fixation plus élevée des ions chlorures à forte concentration, ce qui est démontré dans les résultats de la Figure 212. Bien que la quantité d'aluminates soit différente pour les deux bétons, il n'y a pas d'effet visible sur la fixation jusqu'à 1 mol.L⁻¹. Peut-être cela s'explique par le fait que l'équilibre n'a pas été atteint pour les GR M75. D'après la Figure 212, les deux isothermes de fixation ont la même tendance jusqu'au point d'inflexion, où les GR M75 (NC) ont une augmentation de la fixation jusqu'au maximum de 6 g/kg.

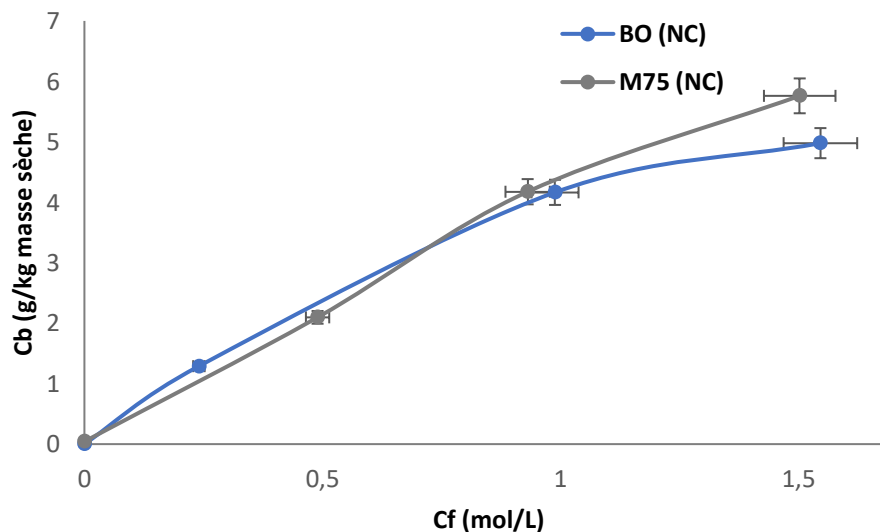


Figure 212 : Isothermes de fixation des granulats recyclés BO et M75 non carbonatés (NC)

V.6.2. Fixation des ions chlorures sur des granulats recyclés carbonatés par carbonatation accélérée

Dans l'étude expérimentale de cette thèse, après carbonatation accélérée en essai statique, les GR BO et M75 ont été immergés selon la méthode des équilibres (section II.7.) [152]. Après titration et calculs, la Figure 213 présente les isothermes de fixation des GR BO et M75 carbonatés. Comme pour les GR BO et M75 non carbonatés, il existe aussi un point d'inflexion à 1 mol.L⁻¹ sur les isothermes de fixation après carbonatation, et cela ne varie pas entre l'état non carbonaté et carbonaté des GR.

Après carbonatation accélérée, les GR BO ont une fixation de 2,7 g/kg d'ions chlorures, tandis que pour les GR M75 cette fixation est de 4 g/kg. Ces résultats permettent de conclure que la carbonatation accélérée ne modifie pas l'effet de la teneur en hydrates sur la fixation des ions chlorures. Les GR M75, d'après les résultats de la section V.3. ont moins de perte d'hydrates de ciment lors de la carbonatation accélérée par une diffusion plus lente du CO₂ dans la matrice cimentaire. Ils possèdent suffisamment de portlandite, d'aluminates ou de C-S-H pour permettre la fixation des ions chlorures. D'après la Figure 213, la fixation des ions chlorures a même tendance jusqu'à 1 mol.L⁻¹, les GR BO ayant même une fixation plus importante à 0,5 mol.L⁻¹ par rapport aux GR M75. Après 1 mol.L⁻¹, comme pour les GR non carbonatés, la pente de l'isotherme de fixation est plus importante pour les GR M75 carbonatés, qui par leur teneur en hydrates plus grands ont un pouvoir de fixation plus grand.

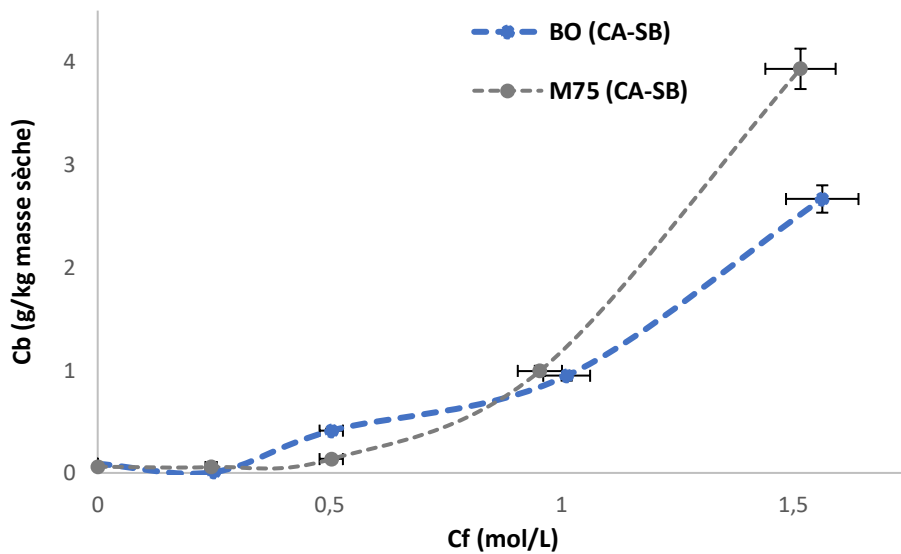


Figure 213 : Isothermes de fixation des granulats recyclés BO et M75 carbonatés (CA-SB)

L'effet de la carbonatation accélérée sur les isothermes de fixation des ions chlorures est présenté dans la Figure 214.

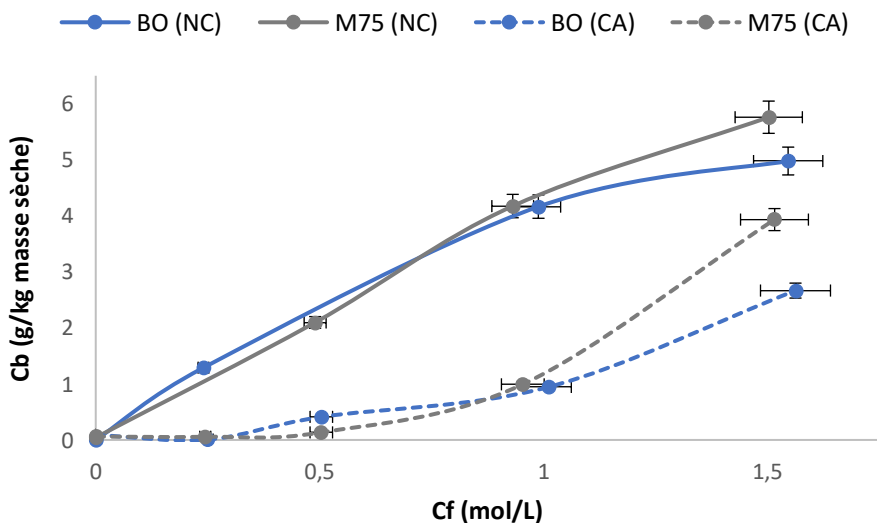


Figure 214 : Effet de la carbonatation sur les isothermes de fixation des granulats recyclés BO et M75

Les résultats de la Figure 214 montrent que la carbonatation accélérée diminue le taux de fixation des ions chlorures. En effet pour les GR BO, avant carbonatation le taux de fixation est de 5 g/kg, tandis qu'il réduit de moitié (2,7 g/kg) après carbonatation accélérée, soit une baisse de 46 %. Pour les GR M75, la carbonatation accélérée entraîne une réduction de 30 % de fixation des ions chlorures. Les GR M75 ont donc des taux de fixation plus élevés avant et après carbonatation et la différence est plus faible que pour les GR BO qui subissent une réduction plus importante de fixation après carbonatation.

La carbonatation accélérée des GR entraîne comme présenté dans les sections V.3 et V.4.1., une réduction de la porosité totale des GR, par comblement des CaCO₃ formés. Pour les GR BO, la réduction de la porosité est nettement plus marquée que pour les GR M75 (section V.4.1. et V.5.). De plus, la carbonatation accélérée entraîne une consommation des phases telles que les C-S-H ou les C3A qui va diminuer le pourcentage de phases susceptibles de fixer les ions chlorures, notamment par absorption physique lors de la décalcification des C-S-H ou par fixation chimique aux C3A. La faible présence de phases fixatrices entraîne la diminution du taux de fixation des GR. Les GR M75 ayant une ressource de phases fixatrices d'ions chlorures ont donc un taux de fixation plus élevé d'ions chlorures. De plus, la fixation chimique par les aluminates hydratés est réduite par la carbonatation des aluminates, diminuant leur réserve disponible.

Dans la littérature, M. Saillio démontre qu'après une carbonatation accélérée à 1,5 % de CO₂, les pâtes de ciment carbonatées perdent leur capacité de fixation chimique des ions chlorures, notamment par la diminution de la quantité de Ca(OH)₂ à la suite de la carbonatation, mais aussi par la formation de la couche des carbonates de calcium qui limitent la disponibilité des aluminates (ou par leur réaction lors de la carbonatation). La fixation physique des chlorures est affectée par la carbonatation des C-S-H et leur modification structurale, mais aussi la diminution de la surface spécifique qui diminue le contact possible avec les ions chlorures [76].

La Figure 214 présente également une modification d'allure pour les isothermes de fixation entre les GR non carbonatés et les GR carbonatés. Les isothermes de fixation des GR non carbonatés ont une allure de courbe de type logarithmique, tandis que pour les GR carbonatés, l'allure de la courbe est de type parabolique. L'écart entre les deux isothermes augmente avec la concentration.

Les résultats des essais expérimentaux ont démontré la possibilité de fixation des ions chlorures des GR BO et M75. Après carbonatation, la pénétration des ions chlorures est limitée par la réduction de la porosité (formation des carbonates de calcium), mais la fixation est réduite par la consommation des phases fixatrices (C-S-H et aluminates).

Malgré une faible fixation des ions chlorures par les GR, lors de leur incorporation dans les bétons, la nouvelle pâte pourra fixer à son tour les ions chlorures. De plus, les GR BO et M75 ont des taux de fixation d'ions chlorures similaires aux capacités de fixation de granulats naturels.

V.7. Conclusions

Les propriétés des GR sont affectées à l'état initial, par l'effet de la teneur en pâte. Celle-ci contrôle les teneurs en phases carbonatables (portlandite et C-S-H majoritairement), mais également la porosité et le coefficient d'absorption d'eau. L'amélioration des propriétés des GR par le stockage de CO₂ permet d'envisager l'augmentation des taux de substitution des GR au sein des bétons.

Après carbonatation accélérée, la teneur en pâte décrite dans ce chapitre comme la fraction soluble est diminuée, au profit de la formation des carbonates de calcium. La teneur en pâte peut être reliée au stockage de CO₂. La teneur en pâte est également en lien avec la réserve de portlandite mesurée par ATG, cependant elle n'est pas proportionnelle car la pâte ne contient pas que de la portlandite.

La réserve en phases carbonatables mesurée par ATG démontre à l'état initial une dépendance avec la teneur en pâte mais également avec l'état de carbonatation naturelle initiale. Après un stockage des GR RB 1-4 pendant six ans, le taux de portlandite est quasiment nul (état de traces à l'ATG). Le stockage de CO₂ est fonction de cette réserve en hydrates, ainsi après carbonatation, il y a consommation de la portlandite. Le stockage de CO₂ est d'autant plus grand que la consommation est importante.

Après carbonatation, la porosité à l'eau initiale diminue, par comblement des pores par les carbonates de calcium formés. Cependant, pour les grosses fractions telles que les GR RB 10-20 et les GR BPE 4-16, bien qu'ils aient des taux de stockage de CO₂ importants, la microfissuration qui semble présente limite le comblement de leur porosité. La porosité n'est donc pas reliée au stockage de CO₂ et aux taux de carbonates formés. De la même manière, pour le coefficient d'absorption d'eau, la baisse est d'autant plus importante qu'il y a de formation de carbonates, mais la microfissuration empêche la diminution du WAC sur les grosses fractions aux forts taux de stockage de CO₂. Cette microfissuration peut également être présente sur la fraction sable, mais dans des proportions différentes, jouant un rôle minime sur la baisse de la porosité et du coefficient d'absorption d'eau.

Pour chaque propriété, l'effet granulaire est présent, pour les GR BO et M75. En effet la fraction sable a des propriétés plus faibles que les grosses fractions, comme une forte teneur en pâte, une forte porosité et un fort coefficient d'absorption d'eau. Après stockage de CO₂, la fraction sable a une baisse importante de la porosité car le taux de CO₂ stocké est plus important que pour les gravillons, du fait de sa taille, de la diffusion facilitée par la porosité importante et de sa réserve en hydrates conséquente.

La carbonatation accélérée entraîne également une modification des isothermes de sorption-désorption, par la modification des teneurs en eau en équilibre avec l'humidité relative et une diminution des hystérésis. Cette modification est dû au comblement de la porosité par les carbonates de calcium formés. La microstructure est affectée par le stockage de CO₂ et la formation des carbonates. Les résultats de la porosimétrie accessible au mercure montrent une modification de la microstructure de la taille des pores, avec en général une réduction de la macroporosité et une augmentation entre la microporosité et la porosité capillaire.

L'ensemble des résultats de ce chapitre confirme l'effet positif de la carbonatation accélérée sur l'amélioration des propriétés des granulats recyclés.

Cependant, l'étude de la durabilité des GR vis-à-vis de la pénétration des ions chlorures démontre une plus faible fixation des ions chlorures sur les GR carbonatés. En effet, par la consommation des phases carbonatables (C-S-H et C3A), la fixation est diminuée. Cette diminution de fixation n'empêche pas leur réutilisation dans les bétons de GR, car la nouvelle pâte va également fixer des ions chlorures et que leur capacité est similaire à la capacité de fixation des granulats naturels.

Conclusions générales

La production du clinker entraîne l'émission d'une quantité importante de CO₂, contribuant au dérèglement climatique. La filière béton par son engagement dans un béton plus écologique étudie les solutions pour limiter son impact carbone. Ainsi dans le cadre du Projet National FastCarb, le stockage de CO₂ par les granulats recyclés est étudié. Cette solution allie la capacité pour les granulats de capter le CO₂ par carbonatation accélérée et l'amélioration des propriétés des granulats recyclés dans le but de favoriser leur réemploi. La réaction de carbonatation connue pour son phénomène naturel, mais ici appliquée de manière accélérée, nécessite l'optimisation de nombreux paramètres liés au matériau lui-même mais également les paramètres d'exposition, pour obtenir le maximum de stockage de CO₂.

Le programme de recherche a été divisé en deux parties distinctes pour répondre aux verrous scientifiques.

La première partie consiste à l'élaboration de nouveaux protocoles de carbonatation accélérée au laboratoire, la détermination du stockage de CO₂ ainsi que l'optimisation des paramètres de la carbonatation accélérée.

La littérature a démontré la faisabilité du traitement par carbonatation accélérée des GR dans le but de stocker le CO₂, ainsi que les paramètres régissant la carbonatation. L'utilisation de GR issus de bétons de démolition a été peu exploitée, alors que leur réemploi favorise le recyclage, enjeu non négligeable de l'économie circulaire. De plus, le couplage des paramètres n'a pas été étudié dans la littérature, réduisant les possibilités d'augmentation du taux de stockage de CO₂.

Pour répondre à ces objectifs, deux protocoles de carbonatation accélérée ont été mis en place au laboratoire : le protocole statique et le protocole dynamique. Le protocole statique est un dispositif préalable, pour tester les paramètres essentiels pour l'optimisation du stockage de CO₂ : teneur en eau, état de carbonatation naturelle initiale, type de GR, fraction granulaire, concentration de CO₂ et température. Le protocole statique a également été modifié avec l'introduction d'une balance à l'intérieur du dessiccateur. Cette balance a permis de déterminer le mécanisme de carbonatation des GR, qui comporte deux phases distinctes : la prise de masse liée à la carbonatation des GR et le séchage lié à l'évaporation de l'eau de la teneur en eau optimale en plus de l'eau produite par la carbonatation. Les deux phénomènes se déroulent en même temps, cependant il y a une phase de prédominance pour chacun, la prise de masse étant la première étape dans les premières heures de la carbonatation accélérée, jusqu'à obtenir un maximum de prise de masse de carbonatation avant de laisser la place au séchage prédominant. Par la suite, la teneur en eau optimale évaluée par le protocole statique qui correspond au taux de stockage maximal de CO₂ dans les GR est utilisée comme un paramètre d'entrée dans le protocole dynamique. Ce dernier consiste à faire passer un flux gazeux à travers un empilement granulaire. Ce montage « pilote » peut représenter un procédé préindustriel. Les paramètres qui le caractérisent sont le débit de gaz régulé, la durée du traitement et la pression moyenne.

L'originalité de cette étude porte également sur la détermination du stockage de CO₂. Dans la littérature, le CO₂ stocké est défini par potentiel de carbonatation ou par estimation.

Dans ce travail, il est défini par la prise de masse caractéristique de la carbonatation lors de la formation des carbonates de calcium auquel s'ajoute un facteur correspondant à l'eau libérée par la carbonatation de la portlandite, seul hydrate supposé libérer de l'eau pendant sa carbonatation. Ce facteur est déterminé par la valeur de perte d'eau lors de la déshydroxylation de la portlandite lors de l'analyse thermogravimétrique.

Concernant l'optimisation des paramètres de la carbonatation accélérée, la teneur en eau est le facteur prédominant et essentiel pour permettre un stockage maximal de CO₂. En effet, par l'effet de saturation et de porosité, la carbonatation est maximale à une teneur en eau optimale déterminée pour chaque GR. Cette teneur en eau optimale correspond à la teneur en eau à l'état SSD (saturé – surface sèche) des GR, c'est-à-dire qu'ils sont saturés au cœur mais secs en surface. Cette saturation ne limite pas la diffusion du gaz, contrairement à des GR saturés en excès qui vont limiter le passage du gaz, ou des GR non saturés où la dissolution du CO₂ en acide H₂CO₃ ne sera pas possible. Déterminée pour chaque GR, la teneur en eau a été montrée comme corrélée à leur absorption d'eau. En effet, il existe une relation linéaire entre les deux paramètres permettant d'affirmer que la teneur en eau optimale correspond à 80 % de l'absorption d'eau des GR (avec un écart-type d'environ 10 %). Cette conclusion est originale et permettra à l'échelle industrielle d'appliquer directement l'optimum de teneur en eau aux GR avant les essais de carbonatation accélérée.

Les paramètres liés au matériau affectent la carbonatation accélérée. Par le stockage des GR RB 1-4 pendant 6 ans, la carbonatation naturelle initiale importante a limité la diffusion du gaz dans la matrice cimentaire, entraînant ainsi un taux de stockage faible (< 10 g/kg). Contrairement aux GR RB 1-4, les GR Longrines 1-4 qui sont totalement non carbonatés ont le taux de stockage maximal de 50 g/kg.

L'apport de la carbonatation accélérée par rapport à la carbonatation naturelle est démontré sur les GR RB. En effet, après six ans de stockage de carbonatation naturelle, la carbonatation accélérée permet un stockage de CO₂ inférieur à 10 g/kg pour les GR RB 1-4. Pour les GR RB 10-20, qui ont une carbonatation naturelle à la surface, ont un taux maximal de 20,4 g/kg et les GR RB 1-4 C, qui sont issus par concassage des GR RB 10-20, ont un taux de stockage de 17,3 g/kg. Ces résultats montrent que la carbonatation accélérée permet un stockage de CO₂ plus important que la carbonatation naturelle de 6 ans.

La teneur en hydrates est montrée comme un paramètre affectant la carbonatation accélérée. En effet, il s'agit de la réserve de phases carbonatables disponible pour réagir avec le CO₂ et le stocker. Ainsi, les GR BO 1-4 ayant une teneur en portlandite supérieure à celle des GR M75 1-4, ont une capacité de stockage de CO₂ plus importante de 21,8 g/kg, par rapport aux GR M75 1-4 avec un stockage de 11,4 g/kg. L'augmentation est supérieure à 90 %. De la même manière, cette conclusion est valable pour l'effet de la fraction granulaire. La fraction sable qui possède plus de pâte et donc plus de réserve en hydrates favorise le stockage de CO₂. A cela s'ajoute leur forte porosité qui influe sur la diffusion du CO₂. L'augmentation du taux de stockage entre les GR BO 1-4 et les GR BO 12-20 est doublé par l'effet de la fraction granulaire.

Cette constatation permet d'envisager un réemploi plus important du sable et des fines par leur stockage de CO₂ qu'actuellement selon la norme NF EN 206/CN.

Concernant les paramètres d'exposition, l'augmentation de la concentration de CO₂ entraîne naturellement une augmentation du taux de stockage en favorisant les taux de dissolution des hydrates. Pour les GR RB 10-20, entre 15 et 100 % de CO₂, l'augmentation du stockage de CO₂ est égale à 37 %. Cependant, le Projet National FastCarb a pour but de réutiliser le CO₂ notamment issu des fours de cimenterie, évitant ainsi son rejet dans l'atmosphère pour venir carbonater les GR directement sur site dans les applications industrielles. Ce CO₂ a une concentration égale à environ 15 %.

La température permet d'augmenter le taux de stockage de CO₂ entre 15 et 40 %, en agissant à la fois sur la diffusion du gaz et également sur la solubilité des hydrates. En effet, une température inférieure à 100°C influe peu sur la teneur en eau optimale des GR, optimisant ainsi le taux de stockage de CO₂.

Le gaz, lors de son introduction dans les dispositifs de carbonatation accélérée, nécessite un débit constant mais suffisant pour permettre un approvisionnement en gaz aux GR, un débit maximal de 0,9 nL/min dans nos expériences a été montré efficace pour obtenir des taux de stockage de CO₂ maximaux. Des limites ont cependant été relevées sur les grosses fractions. La durée du traitement montre qu'à vingt-quatre heures d'essai le taux de stockage est plus important. Cependant, pour l'application industrielle, le temps est réduit entre une heure et deux heures d'essai maximum. L'effet de la durée a montré deux phases : une phase d'initiation avec la formation des carbonates de calcium et une phase de stabilisation liée au freinage de la diffusion du CO₂ par la consommation des phases et le comblement de la porosité, mais également par l'augmentation de la saturation du milieu qui décale l'optimum de teneur en eau.

Pour finir, la pression joue un rôle non négligeable sur l'augmentation du taux de stockage. Cependant, à gradient de pression trop élevé (> 1,5 bar), une phase de condensation s'observe, sursaturant le milieu en eau et décalant l'optimum de teneur en eau, limitant ainsi la pénétration du CO₂. En comparaison, le protocole dynamique montre des résultats plus satisfaisants en termes de stockage de CO₂ que le protocole statique, notamment pour les grosses fractions avec une augmentation de 25 % du taux de stockage de CO₂, tandis que pour la fraction sable, la limite du stockage est déjà atteinte lors du protocole statique. De plus, pour des temps d'exposition réduits, le protocole dynamique a des résultats supérieurs à ceux du protocole statique, sous vingt-quatre heures d'essai. A six heures d'essai, les GR BPE 1-4 stockent 17,7 g/kg lors du protocole dynamique, lors du protocole statique, les GR BPE 1-4 après vingt-quatre heures d'essai, ont un taux de stockage de 16,1 g/kg.

La deuxième partie consiste en l'amélioration des propriétés des granulats recyclés après le traitement par carbonatation accélérée des GR.

Cet objectif correspond au deuxième volet de recherche du Projet National FastCarb. Par le stockage de CO₂, les faibles propriétés des GR sont améliorées. Par la diminution de la pâte et la consommation des réserves d'hydrates par la carbonatation accélérée, le stockage de CO₂ entraîne la formation de carbonates de calcium. Ces mêmes CaCO₃ par leur cicatrisation de la

porosité, entraînent une forte diminution du coefficient d'absorption d'eau. La fraction sable a une baisse significative de la porosité et du coefficient d'absorption d'eau, par l'effet de sa taille, sa porosité initiale très forte entraînant une diffusion rapide du CO₂ et sa réserve en phases carbonatées importante. Ces résultats sont encourageants pour la réutilisation des sables recyclés carbonatés. Cependant, pour les grosses fractions des GR RB 10-20 et des GR BPE 4-16, la baisse de la porosité et du coefficient d'absorption ne peut être corrélée uniquement à la formation des carbonates de calcium. Bien qu'ils aient des taux de stockage importants de CO₂, la possibilité d'une microfissuration limite le comblement de la porosité et par la même occasion, la baisse du coefficient d'absorption d'eau.

Les résultats des isothermes de sorption-désorption et de la porosimétrie accessible au mercure démontrent l'effet de la carbonatation accélérée et notamment de la formation des carbonates de calcium sur la microstructure des GR, qui comprend alors plus de petits pores. Pour finir, l'étude de la durabilité des GR vis-à-vis des ions chlorures a montré que la réserve d'hydrates tels que les C-S-H ou les C3A diminue, empêchant la fixation par adsorption physique des C-S-H ou la fixation chimique des ions chlorures par les C3A. Malgré des taux faibles de fixation des ions chlorures par les GR carbonatés, lors de leur incorporation dans les bétons, la nouvelle pâte va également fixer des ions chlorures et les GR montrent des capacités similaires de fixation que des granulats naturels.

Cette thèse et tous ces résultats expérimentaux ont permis d'implémenter la base de données déjà disponible dans la littérature, avec de nouvelles conclusions sur l'optimisation des paramètres et leur couplage pour permettre d'optimiser le stockage de CO₂ par les GR. Ils vont servir pour l'élaboration de nouveaux modèles ou pour l'adaptation des modèles existants pour la carbonatation des GR. Le Projet National FastCarb va poursuivre ces investigations pendant une année supplémentaire. Les démonstrateurs industriels ont déjà montré des résultats satisfaisants de stockage de CO₂. Le groupe de travail GT2.3 du Projet FastCarb va travailler sur l'efficacité des procédés industriels d'un point de vue économique et environnemental. De plus, la possibilité d'améliorer les propriétés faibles des GR par le traitement par carbonatation accélérée permet de combiner les deux phénomènes. La réutilisation des GR carbonatés dans le béton correspond à la prochaine étape pour conclure sur l'intérêt écologique du recyclage des GR carbonatés. Le groupe de travail GT2.2 du Projet FastCarb va également travailler sur la durabilité du traitement sur l'incorporation des GR carbonatés dans les nouveaux bétons. La formation de carbonates de calcium au sein des GR carbonatés n'entraîne pas a priori de problème de durabilité, cela reviendrait au même que d'utiliser des granulats calcaires dans les bétons. Ces travaux de thèse sont encourageants pour répondre aux exigences environnementales de la loi française, européenne et internationale, rendant la filière béton soucieuse de son impact écologique.

Perspectives

Afin de poursuivre sur l'étude du stockage de CO₂ par le traitement par carbonatation accélérée des GR, certains points devront être traités :

- La poursuite de l'étude du mécanisme de carbonatation : par le protocole statique avec le suivi de la carbonatation des GR, deux phases ont été mises en évidence, la prise de masse liée à la carbonatation et le séchage lié à la perte d'eau au cours du temps. L'étude de ces variations de masse nécessite des approfondissements, notamment sur l'étude du séchage pour le découpler de la carbonatation qui forme de l'eau, ce qui permettrait de connaître exactement la quantité d'eau formée par la carbonatation. La phase de prise de masse de carbonatation nécessite également une étude pour relier cette prise de masse au taux de stockage de CO₂.

- Les paramètres du protocole statique ont démontré des taux de stockage maximaux selon les GR et leurs propriétés initiales. L'intérêt du protocole statique à l'échelle industrielle porte sur le choix judicieux des GR pour permettre d'obtenir le maximum de stockage de CO₂. Lors de la comparaison des résultats de stockage de CO₂ par le protocole statique à l'incubateur et le protocole dynamique, l'effet de la température a été montré comme efficace, par rapport à l'effet du débit et de la pression, et d'autant plus par rapport au protocole statique au dessiccateur. Une amélioration du protocole dynamique par l'adaptation de la température pourrait augmenter les taux de stockage de CO₂. De plus, le gaz récupéré en sortie de four de cimenterie est chaud, l'intérêt d'une application du protocole dynamique avec l'effet de la température est d'autant plus nécessaire.

Pour une comparaison aisée sur le stockage de CO₂ entre les deux protocoles statiques et dynamiques, le paramètre de la durée du traitement doit être fixé à des temps inférieurs à six heures, permettant ainsi de conclure sur l'intérêt général du protocole dynamique avec un temps de résidence court du gaz.

- L'amélioration des propriétés des granulats recyclés est la partie où le plus grand nombre de perspectives peuvent être recensées. Tout d'abord, la réaction de carbonatation est plus souvent reliée par la réaction de la carbonatation de la portlandite. Cependant pour les GR M75, il y a peu de différence de teneur en portlandite, mais le taux de stockage de CO₂ est différent. L'hypothèse probable est donc une carbonatation des C-S-H. La détermination par l'ATG est impossible comme montré dans le chapitre V, l'étude de la carbonatation des C-S-H nécessite une étude par RMN du silicium. Concernant les hydrates, les aluminates hydratés n'ont pas été caractérisés dans ces études et leur implication dans la fixation des ions chlorures est importante. Leur étude avant et après carbonatation pourraient apporter des réponses supplémentaires et des quantifications précises de leur teneur et de leur rôle dans la fixation des ions chlorures. Des informations complémentaires sur les phases qui se carbonatent ou les phases minéralogiques carbonatées pourraient également être obtenues par des analyses DRX. De plus, la surface spécifique des GR n'a pas été étudiée dans cette thèse. Cependant, elle est un facteur influençant la carbonatation, notamment pour la fraction sable. D'autre part, les GR RB 10-20 et les GR BPE 4-16 ne connaissent pas la même baisse de porosité que les GR de fraction sable, comme expliqué dans le chapitre V, malgré un stockage

de CO₂ plus important. L'hypothèse est une présence de microfissuration, qui n'a pas été observée à l'œil nu, pouvant limiter le comblement de la porosité et la baisse du coefficient d'absorption d'eau. Pour accentuer le comblement de la porosité par les grosses fractions, l'observation de la microfissuration par porosimétrie à mercure est nécessaire pour augmenter le comblement des pores. Par la porosimétrie accessible au mercure, pour l'ensemble des GR, les valeurs de porosité sont supérieures à celles de la porosité accessible à l'eau. Ces résultats sont erronés par l'échantillonnage réalisé lors des essais, seule la pâte des GR est étudiée par la porosimétrie à mercure. De plus, lors de l'observation de la distribution porale des GR BO 1-4 et M75 1-4, au-delà de 100 000 nm, des gros pores semblent apparaître qui pourraient s'apparenter à des microfissures.

Bibliographie

- [1] RecyBéton, *Comment recycler le béton dans le béton - Recommandations du projet national RecyBéton*, 74 p., 2018
- [2] UNPG, *L'industrie française des granulats - Edition 2017/2018*. [En ligne], 2018. Disponible sur : <http://www.unpg.fr/wp-content/uploads/depliant-unpg-chiffres-2016.pdf>
- [3] Gouvernement.fr, *La transition énergétique pour la croissance verte*. [En ligne], 2017. Disponible sur : <http://www.gouvernement.fr/action/la-transition-energetique-pour-la-croissance-verte>
- [4] SNBPE, *Economie circulaire*, 2015
- [5] Afnor, « Norme NF EN 206/CN : Béton - spécification, performance, production et conformité - complément national à la norme NF EN 206 », 2014
- [6] J. G. Jang, G. M. Kim, H. J. Kim, et H. K. Lee, « Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials », *Construction and Building Materials*, vol. 127, p. 762-773, 2016
- [7] Gouvernement.fr, *La COP 21*. [En ligne], 2017. Disponible sur : <https://www.gouvernement.fr/action/la-cop-21>
- [8] EU Climate Action, *Système d'échange de quotas d'émission de l'UE (SEQE-UE)*. [En ligne], 2017. Disponible sur : https://ec.europa.eu/clima/policies/ets_fr
- [9] C. Shi, Y. Li, J. Zhang, W. Li, L. Chong, et Z. Xie, « Performance enhancement of recycled concrete aggregate – A review », *Journal of Cleaner Production*, vol. 112, p. 466-472, 2016
- [10] ADEME, *Fiche technique - Déchets du bâtiment*. [En ligne], 2017. Disponible sur : https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/fiche_-technique-dechets-batiment-2017-09.pdf
- [11] DRIEE, IAU îdF, et Unicem, *Granulats en Ile-de-France : Panorama Régional*, 80 p., 2017
- [12] Commissariat général au développement durable, *Bilan 2016 de la production de déchets en France*. [En ligne], 2019. Disponible sur : <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2019-12/datalab-essentiel-198-bilan-2016-production-dechets-france-decembre2019.pdf>
- [13] EuroStat, *Déchets produits par les activités économiques et les ménages, 2016*. [En ligne], 2019. Disponible sur : https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics/fr
- [14] S. P. Yap, Y. Goh, K. H. Mo, et H. A. Ibrahim, « Recycling of construction and demolition wastes into renewable construction materials », *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, vol. 2, p. 520-526, 2019
- [15] UNPG, *L'industrie française des granulats - Edition 2019*. [En ligne], 2019. Disponible sur : <http://www.unpg.fr/wp-content/uploads/stat-unpg-chiffres-2017-web.pdf>
- [16] Y. Zhang, W. Luo, J. Wang, Y. Wang, Y. Xu, et J. Xiao, « A review of life cycle assessment of recycled aggregate concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 209, p. 115-125, 2019
- [17] W. M. Shaban, J. Yang, H. Su, K. H. Mo, L. Li, et J. Xie, « Quality Improvement Techniques for Recycled Concrete Aggregate: A review », *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 17, n° 4, p. 151-167, 2019
- [18] A. Mistri, S. K. Bhattacharyya, N. Dhami, A. Mukherjee, et S. V. Barai, « A review on different treatment methods for enhancing the properties of recycled aggregates for sustainable construction materials », *Construction and Building Materials*, vol. 233, p. 1-12, 2020

- [19] K. Deodonne, « Etude des caractéristiques physico-chimiques des bétons de granulats recyclés et de leur impact environnemental », Thèse : Université de Strasbourg, 2015
- [20] J. S. Ryu, « An experimental study on the effect of recycled aggregate on concrete properties », *Magazine of Concrete Research*, vol. 54, n° 1, p. 7-12, 2002
- [21] G. Bai, C. Zhu, C. Liu, et B. Liu, « An evaluation of the recycled aggregate characteristics and the recycled aggregate concrete mechanical properties », *Construction and Building Materials*, vol. 240, p. 1-10, 2020
- [22] M. S. De Juan et P. A. Gutiérrez, « Influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate », *Construction and Building Materials*, vol. 23, p. 872-877, 2009
- [23] J. M. V. Gomez-Soberon, « Porosity of recycled concrete with substitution of recycled concrete aggregate : An experimental study », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, p. 1301-1311, 2002
- [24] De Larrard, F., Colina H. (Dir.). 2018. *Le béton recyclé*. Marne-la-Vallée : Ifsttar. Ouvrages scientifiques, OSI4, 792 p.
- [25] A. Gholampour et T. Ozbakkaloglu, « Time-dependent and long-term mechanical properties of concretes incorporating different grades of coarse recycled concrete aggregates », *Engineering Structures*, vol. 157, p. 224-234, 2018
- [26] T. Fumoto et M. Yamada, « Influence of quality of recycled fine aggregate on properties of concrete », *Memoirs of the Faculty of Engineering*, vol. 43, p. 97-103, 2002
- [27] L. Evangelista et J. De Brito, « Mechanical behaviour of concrete made with fine recycled concrete aggregates », *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, p. 397-401, 2007
- [28] H. Mefteh, O. Kebaïli, H. Oucief, L. Berredjem, et N. Arabi, « Influence of moisture conditioning of recycled aggregates on the properties of fresh and hardened concrete », *Journal of Cleaner Production*, vol. 54, p. 282-288, 2013
- [29] De Brito, J., Saikia, N. *Recycled aggregate in concrete - Use of industrial, construction and demolition waste*, Springer, 448 p, 2013
- [30] Z. Zhao, S. Remond, D. Damidot, et W. Xu, « Influence of hardened cement paste content on the water absorption of fine recycled concrete aggregates », *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 2, n° 3-4, p. 186-203, 2013
- [31] S. Pradhan, S. Kumar, et S. V. Barai, « Multi-scale characterisation of recycled aggregate concrete and prediction of its performance », *Cement and Concrete Composites*, vol. 106, 2020
- [32] R. Wang, N. Yu, et Y. Li, « Methods for improving the microstructure of recycled concrete aggregate : A review », *Construction and Building Materials*, vol. 242, p. 1-17, 2020
- [33] J. Xiao, W. Li, Z. Sun, D. A. Lange, et S. P. Shah, « Properties of interfacial transition zones in recycled aggregate concrete tested by nanoindentation », *Cement and Concrete Composites*, vol. 37, p. 276-292, 2013
- [34] A. Djerbi Tegguer, M. Saillio, J. Mai-Nhu, L. Schmitt, et D. Rougeau, « Propriétés des bétons de granulats recyclés », AFGC (Paris), 2015.
- [35] A. Abbas, G. Fathifazl, B. Fournier, O.B. Isgor, R. Zavadil, A.G. Razaqpur, S. Foo, « Quantification of the residual mortar content in recycled concrete aggregates by image analysis », *Materials Characterization*, vol. 60, p. 716-728, 2009
- [36] Z. Zengfeng, R. Sébastien, D. Denis, et C. Luc, « Une nouvelle méthode de caractérisation des granulats recyclés industriels : application aux mortiers », Conférence Internationale Francophone NoMaD Mines Douai, 2015

- [37] S. C. Bostanci, M. Limbachiya, et H. Kew, « Use of recycled aggregates for low carbon and cost effective concrete construction », *Journal of Cleaner Production*, vol. 189, p. 176-196, 2018
- [38] K. P. Verian, W. Ashraf, et Y. Cao, « Properties of recycled concrete aggregate and their influence in new concrete production », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 133, p. 30–49, 2018
- [39] G. Dimitriou, P. Savva, et M. F. Petrou, « Enhancing mechanical and durability properties of recycled aggregate concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 158, p. 228-235, 2018
- [40] Y. Kim, A. Hanif, S. M. S. Kazmi, M. J. Munir, et C. Park, « Properties enhancement of recycled aggregate concrete through pretreatment of coarse aggregates – Comparative assessment of assorted techniques », *Journal of Cleaner Production*, vol. 191, p. 339-349
- [41] R. Kumar, S. C. B. Gurram, et A. K. Minocha, « Influence of recycled fine aggregate on microstructure and hardened properties of concrete », *Magazine of Concrete Research*, vol. 69, n° 24, p. 1288-1295, 2017
- [42] C. Thomas, J. Setién, J. A. Polanco, P. Alaejos, et M. S. De Juan, « Durability of recycled aggregate concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 40, p. 1054-1065, 2013
- [43] J. Xiao, W. Li, et C. Poon, « Recent studies on mechanical properties of recycled aggregate concrete in China - A review », *Science China Technological Sciences*, vol. 55, n° 6, p. 1463-1480, 2012
- [44] W. H. Kwan, M. Ramli, K. J. Kam, et M. Z. Sulieman, « Influence of the amount of recycled coarse aggregate in concrete design and durability properties », *Construction and Building Materials*, vol. 26, p. 565-573, 2012
- [45] S. Manzi, C. Mazzotti, et M. C. Bignozzi, « Self-compacting concrete with recycled concrete aggregate: Study of the long-term properties », *Construction and Building Materials*, vol. 157, p. 582–590, 2017
- [46] S. C. Kou et C. S. Poon, « Enhancing the durability properties of concrete prepared with coarse recycled aggregate », *Construction and Building Materials*, vol. 35, p. 69-76, 2012
- [47] F. De Larrard, *Concrete mixture-proportioning: a scientific approach*, A. Bentur and S. Mindness editors. E & FN SPON, 1999
- [48] A. Adessina, « Caractérisation expérimentale et modélisation multi-échelle des propriétés mécaniques et de durabilité des bétons à base de granulats recyclés », Thèse : Université Paris-Est, 2018
- [49] S. Ismail, W. H. Kwan, et M. Ramli, « Mechanical strength and durability properties of concrete containing treated recycled concrete aggregates under different curing conditions », *Construction and Building Materials*, vol. 155, p. 296-306, 2017
- [50] S. Omary, E. Ghorbel, et G. Wardeh, « Relationships between recycled concrete aggregates characteristics and recycled aggregates concretes properties », *Construction and Building Materials*, vol. 108, p. 163–174, 2016
- [51] Z. H. Duan et C. S. Poon, « Properties of recycled aggregate concrete made with recycled aggregates with different amounts of old adhered mortars », *Materials & Design*, vol. 58, p. 19-29, 2014
- [52] T. Ozbakkaloglu, A. Gholampour, et T. Xie, « Mechanical and Durability Properties of Recycled Aggregate Concrete : Effect of Recycled Aggregate Properties and Content », *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 30, n° 2, p. 1-13, 2017
- [53] M. Etxeberria, E. Vasquez, A. Mari, et M. Barra, « Influence of amount of recycled coarse aggregates and production process on properties of recycled aggregate concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, p. 735-742, 2007

- [54] C. J. Zega et A. A. Di Maio, « Use of recycled fine aggregate in concretes with durable requirements », *Waste Management*, vol. 31, p. 2336-2340, 2011
- [55] J. De Brito, J. Ferreira, J. Pacheco, D. Soares, et M. Guerreiro, « Structural, material, mechanical and durability properties and behaviour of recycled aggregates concrete », *Journal of Building Engineering*, vol. 6, p. 1-16, 2016
- [56] J. Xiao, W. Li, Y. Fan, et X. Huang, « An overview of study on recycled aggregate concrete in China (1996-2001) », *Construction and Building Materials*, vol. 31, p. 364-383, 2012
- [57] M. Bravo, J. De Brito, J. Pontes, et L. Evangelista, « Durability performance of concrete with recycled aggregates from construction and demolition waste plants », *Construction and Building Materials*, vol. 77, p. 357-369, 2015
- [58] L. Evangelista et J. De Brito, « Durability performance of concrete made with fine recycled concrete aggregates », *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, p. 9-14, 2010
- [59] J. Xiao, B. Lei, et C. Zhang, « On carbonation behavior of recycled aggregate concrete », *Science China Technological Sciences*, vol. 55, n° 9, p. 2609-2616, 2012
- [60] S. Lucie, M.-N. Jonathan, R. Patrick, et D. T. Assia, « Durabilité des structures en béton incorporant des granulats recyclés », Conférence Internationale Francophone NoMaD Mines Douai, 2015
- [61] A. Djerbi, « Effect of recycled coarse aggregate on the new interfacial transition zone concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 190, p. 1023-1033, 2018
- [62] C. Liang, B. Pan, Z. Ma, Z. He, et Z. Duan, « Utilization of CO₂ curing to enhance the properties of recycled aggregate and prepared concrete : A review », *Cement and Concrete Composites*, n° 105, p. 1-14, 2020
- [63] I. Despotovic, « The improvement of recycled concrete aggregate - a review paper », Contemporary achievements in civil engineering, Subotica (Serbia), p. 443-454, 2016
- [64] H. K. A. Al-Bayati, P. K. Das, S. L. Tighe, et H. Baaj, « Evaluation of various treatment methods for enhancing the physical and morphological properties of coarse recycled concrete aggregate », *Construction and Building Materials*, vol. 112, p. 284-298, 2016
- [65] P. Saravanakumar, K. Abhiram, et B. Manoj, « Properties of treated recycled aggregates and its influence on concrete strength characteristics », *Construction and Building Materials*, p. 611-617, 2016
- [66] A. Radevic, I. Despotovic, D. Zakic, M. Oreskovic, et D. Jevtic, « Influence of acid treatment and carbonation on the properties of recycled concrete aggregate », *CI&CEQ*, vol. 24, n° 1, p. 23-30, 2018
- [67] V. Spaeth et A. Djerbi Tegguer, « Improvement of recycled concrete aggregate properties by polymer treatments », *International Journal of Sustainable Built Environment*, vol. 2, n° 2, p. 143-152, 2013
- [68] A. M. Grabiec, J. Klama, D. Zawal, et D. Krupa, « Modification of recycled concrete aggregate by calcium carbonate biodeposition », *Construction and Building Materials*, vol. 34, p. 145-150, 2012
- [69] S. Braymand, S. Roux, H. Fares, et D. Mandic, « Traitement mécanique de matériau recyclé - T3 - 1.9 », PN RECYBETON, 2016
- [70] S. Ismail et M. Ramli, « Engineering properties of treated recycled concrete aggregate (RCA) for structural applications », *Construction and Building Materials*, vol. 44, p. 464-476, 2013

- [71] O. Omikrine Metalssi et K. Aït-Mokhtar, « A proposed methodology for quantitative investigation of carbonation in polymer modified mortars », *Experimental techniques*, vol. 33, n° 6, p. 59-65, 2009
- [72] A. M. Dunster, « An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation », *Advances in Cement Research*, vol. 7, p. 99-106, 1989
- [73] A. Morandea, « Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite », Thèse : Université Paris-Est, 2013
- [74] M. Thiery, « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires - Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques », Thèse : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, LCPC, 2005
- [75] P. H. R. Borges, J. O. Costa, N. B. Milestone, et C. J. Lynsdale, « Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 2010
- [76] M. Saillio, « Interactions physiques et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés. Influence sur le transport ionique », Thèse : Université Paris Est Marne la Vallée, 2012
- [77] M. Auroy, « Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires », Thèse : Université Paris-Est, 2014
- [78] M. Auroy *et al.*, « Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 74, p. 44-58, 2015
- [79] M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, et C. Alonso, « Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations », *Materials and Structures*, vol. 42, n° 4, p. 515-525, 2009
- [80] Y. Lo et H. M. Lee, « Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy », *Building and Environment*, vol. 37, p. 507-514, 2002
- [81] A. Morandea, M. Thiéry, et P. Dangla, « Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties », *Cement and Concrete Research*, vol. 56, p. 153-170, 2014
- [82] C. F. Chang et J. W. Chen, « The experimental investigation of concrete carbonation depth », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 1760-1767, 2006
- [83] Y. F. Houst et F. H. Wittmann, « Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation », *Cement and Concrete Research*, n° 32, p. 1923-1930, 2002
- [84] M. M. Y. Delmi, K. Aït-Mokhtar, et P. Dumargue, « Experimental quantification of the products of carbonation of cement-based materials », 10 International Conference on Durability of Building Materials and Components Lyon (France), 2005
- [85] M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, et G. Platret, « Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 7, p. 1047-1058, 2007
- [86] G. Villain, M. Thiery, et G. Platret, « Measurement methods of carbonation profiles in concrete : Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 8, p. 1182-1192, 2007
- [87] N. Rafaï, H. Hornain, G. Villain, V. Baroghel-Bouny, G. Platret, et T. Chaussadent, « Comparaison et validité des méthodes de mesure de la carbonatation », *Revue Française de Génie Civil*, vol. 6, n° 2, p. 251-274, 2002

- [88] V. H. Nguyen, H. Colina, J. M. Torrenti, C. Boulay, et B. Nedjar, « Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete Part I: Experimental results », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 237, p. 2083-2089, 2007
- [89] Afnor, « Norme NF EN 14630 : Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Méthodes d'essais - Mesurage de la profondeur de carbonatation d'un béton armé par la méthode phénolphthaléine », 2007
- [90] M. Saillio, F. Barberon, V. Baroghel-Bouny, P. Gégout, G. Platret, et J. B. D'Espinoze de la Caillerie, « Interactions between chloride ingress and carbonation in cementitious materials »
- [91] M. Thiery, P. Dangla, P. Belin, G. Habert, et N. Roussel, « Carbonation kinetics of a bed of recycled concrete aggregates: A laboratory study on model materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 46, p. 50-65, 2013
- [92] M. Saillio, V. Baroghel-Bouny, et F. Barberon, « Chloride binding in sound and carbonated cementitious materials with various types of binder », *Construction and Building Materials*, vol. 68, p. 82-91, 2014
- [93] T. F. Sevelsted et J. Skibsted, « Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy », *Cement and Concrete Research*, vol. 71, p. 56-65, 2015
- [94] G. Villain et M. Thiery, « Gammadensimetry: A method to determine drying and carbonation profiles in concrete », *NDT & E International*, vol. 39, n° 4, p. 328-337, 2006
- [95] J. Bensted, « Raman spectral studies of carbonation phenomena », *Cement and Concrete Research*, vol. 7, n° 2, p. 161-164, 1977
- [96] L. Curtil, J. Gielly, et M. Murat, « The polarizing microscope: a tool of interest for investigation on concrete; application to carbonation », *Cement and concrete research*, vol. 23, n° 2, p. 329-334, 1993
- [97] M. M. Y. Delmi, « Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et bétons », Thèse : Université de La Rochelle, 2004
- [98] M. Grandjean, « Étude de la réactivité et de l'hydratation des particules obtenues par carbonatation de saumures alcalines », Thèse : Université de Lorraine, 2013
- [99] M. Fernandez Bertos, S. J. R. Simons, C. D. Hills, et P. J. Carey, « A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂ », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 112, n° 3, p. 193-205, 2004
- [100] Drouet, « Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques », Thèse : ENS Cachan, 2010
- [101] B. Zhan, D. Xuan, C. S. Poon, et C. J. Shi, « Effect of curing parameters on CO₂ curing of concrete blocks containing recycled aggregates », *Cement and Concrete Composites*, vol. 71, p. 122-130, 2016
- [102] B. Lagerblad, « Carbon dioxide uptake during concrete life cycle: State of the art ». Swedish Cement and Concrete Research Institute, 2005
- [103] F. G. Da Silva, P. Helene, P. Castro-Borges, et J. B. Liborio, « Sources of variations when comparing concrete carbonation results », *Journal of materials in civil engineering*, vol. 21, n° 7, p. 333-342, 2009
- [104] Y. F. Houst, « The role of moisture in the carbonation of cementitious materials », *International Journal of Restoration Buildings Monuments*, vol. 2, p. 49-66, 1996
- [105] H. Cui, W. Tang, W. Liu, Z. Dong, et F. Xing, « Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms », *Construction and Building Materials*, vol. 93, p. 522-527, 2015

- [106] Afnor, « Norme FD CEN/TR 17310 : Carbonatation et absorption du CO₂ dans le béton », 2019
- [107] M. Auroy, S. Poyet, P. Le Bescop, J.-M. Torrenti, T. Charpentier, M. Moskura, X. Bourbon, « Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking », *Cement and Concrete Research*, vol. 109, p. 64-80, 2018
- [108] E. Drouet, S. Poyet, P. Le Bescop, J.-M. Torrenti, et X. Bourbon, « Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature », *Cement and Concrete Research*, vol. 115, p. 445-459, 2019
- [109] D. Wang, T. Noguchi, et T. Nozaki, « Increasing efficiency of carbon dioxide sequestration through high temperature carbonation of cement-based materials », *Journal of Cleaner Production*, vol. 238, p. 1-10, 2019
- [110] B. Zhan, C. S. Poon, Q. Liu, S. C. Kou, et C. Shi, « Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties », *Construction and Building Materials*, vol. 67, p. 3-7, 2014
- [111] C. S. Poon, « Enhancing the properties of recycled aggregate concrete products by carbonation », Annual Concrete Seminar - Concrete : From production to recycling, The Hong Kong Polytechnic University, 2015
- [112] C. S. Poon, B. J. Zhan, D. X. Xuan, et M. U. Hossain, « Enhancement of properties of recycled aggregate concrete by accelerated CO₂ curing », CO2STO, Marne-la-Vallée (France), 2019
- [113] D. Xuan, B. Zhan, et C. S. Poon, « Development of a new generation of eco-friendly concrete blocks by accelerated mineral carbonation », *Journal of Cleaner Production*, vol. 133, p. 1235-1241, 2016
- [114] D. Xuan, B. Zhan, et C. S. Poon, « Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates », *Cement and Concrete Composites*, vol. 65, p. 67-74, 2016
- [115] L. Li, J. Xiao, D. Xuan, et C. S. Poon, « Effect of carbonation of modeled recycled coarse aggregate on the mechanical properties of modeled recycled aggregate concrete », *Cement and Concrete Composites*, vol. 89, p. 169-180, 2018
- [116] L. Li, C. S. Poon, J. Xiao, et D. Xuan, « Effect of carbonated recycled coarse aggregate on the dynamic compressive behavior of recycled aggregate concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 151, p. 52-62, 2017
- [117] S. K. Kaliyavaradhan et T. C. Ling, « Potential of CO₂ sequestration through construction and demolition (C&D) waste - An overview », *Journal of CO₂ Utilization*, n° 20, p. 234-242, 2017
- [118] B. J. Zhan, D. X. Xuan, W. Zeng, et C. S. Poon, « Carbonation treatment of recycled concrete aggregate : Effect on transport properties and steel corrosion of recycled aggregate concrete », *Cement and Concrete Composites*, vol. 104, p. 1-8, 2019
- [119] X. Fang, D. Xuan, et C. S. Poon, « Empirical modelling of CO₂ uptake by recycled concrete aggregates under accelerated carbonation conditions », *Materials and Structures*, vol. 50, n° 4, 2017
- [120] G. Pan, M. Zhan, M. Fu, Y. Wang, et X. Lu, « Effect of CO₂ curing on demolition recycled fine aggregates enhanced by calcium hydroxide pre-soaking », *Construction and Building Materials*, vol. 154, p. 810-818, 2017
- [121] K.-H. Yang, E.-A. Seo, et S.-H. Tae, « Carbonation and CO₂ uptake of concrete », *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 46, p. 43-52, 2014

- [122] C. Pade et M. Guimaraes, « The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 9, p. 1348–1356, 2007
- [123] W. Ashraf, « Carbonation of cement-based materials: challenges and opportunities », *Construction and Building Materials*, vol. 120, p. 558-570, 2016
- [124] D. Xuan, B. Zhan, C. S. Poon, et W. Zheng, « Carbon dioxide sequestration of concrete slurry waste and its valorisation in construction products », *Construction and Building Materials*, vol. 113, p. 664-672, 2016
- [125] E.-J. Moon et Y. C. Choi, « Carbon dioxide fixation via accelerated carbonation of cement-based materials: Potential for construction materials applications », *Construction and Building Materials*, vol. 199, p. 676-687, 2019
- [126] D. Zhang, X. Cai, et Y. Shao, « Carbonation curing of precast fly ash concrete », *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 28, n° 11, p. 1-9, 2016
- [127] S. Monkman et Y. Shao, « Assessing the Carbonation Behavior of Cementitious Materials », *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 18, n° 6, p. 768-776, 2006
- [128] J. Zhang, C. J. Shi, Y. Li, X. Pan, C. S. Poon, et Z. Xie, « Performance Enhancement of Recycled Concrete Aggregates through Carbonation », *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 27, n° 11, p. 1-7, 2015
- [129] J. Zhang, C. Shi, Y. Li, X. Pan, C. S. Poon, et Z. Xie, « Influence of carbonated recycled concrete aggregate on properties of cement mortar », *Construction and Building Materials*, vol. 98, p. 1-7, 2015
- [130] Ooreka Maison, « Longrine (Suivre son chantier de construction) ». [En ligne]. Disponible sur: <https://construction-maison.ooreka.fr/astuce/voir/639845/longrine>
- [131] Editions Eyrolles, « Ciment de haut fourneau (Le dictionnaire professionnel du BTP) ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.editions-eyrolles.com/Dico-BTP/definition.html?id=2209>
- [132] Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, *Synthèse des travaux du projet national BHP 2000 sur les bétons à hautes performances*, 2005
- [133] F. De Larrard et V. Baroghel-Bouny, « Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI^{ème} siècle », *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, vol. 225, p. 51-65, 2000
- [134] A. Tegguer, « Influence de l'endommagement mécanique sur la perméabilité aux gaz et sur la diffusion des ions chlorure des bétons. », Thèse : Université de Nantes, 2007
- [135] C. Wang, J. Xiao, G. Zhang, et L. Li, « Interfacial properties of modeled recycled aggregate concrete modified by carbonation », *Construction and Building Materials*, vol. 105, p. 307-320, 2016
- [136] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, Thomas Telford Publishing. London, 1997
- [137] Q. Zhou et F. P. Glasser, « Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C », *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 9, p. 1333-1339, 2001
- [138] Y. A. Villagrán-Zaccardi, H. Egüez-Alava, K. De Buysser, E. Gruyaert, et N. De Belie, « Calibrated quantitative thermogravimetric analysis for the determination of portlandite and calcite content in hydrated cementitious systems », *Mater Struct*, vol. 50, n° 3, p. 179, 2017
- [139] A. Yacoub, A. Djerbi, et T. Fen-Chong, « Water absorption in recycled sand: New experimental methods to estimate the water saturation degree and kinetic filling during mortar mixing », *Construction and Building Materials*, vol. 158, p. 464–471, 2018

- [140] Afnor, « Norme NF EN 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 », 2014
- [141] A. Djerbi Tegguer, « Determining the water absorption of recycled aggregates utilizing hydrostatic weighing approach », *Construction and Building Materials*, vol. 27, p. 112–116, 2012
- [142] A. Yacoub, A. Djerbi, et T. Fen-Chong, « The effect of the drying temperature on water porosity and gas permeability of recycled sand mortar », *Construction and Building Materials*, vol. 214, p. 677-684, 2019
- [143] T. Le, « Influence de l'humidité des granulats de béton recyclé sur le comportement à l'état frais et durcissant des mortiers », Thèse : Université de Lille 1, 2015
- [144] Z. Zhao, S. Rémond, D. Damidot, et W. Xu, « Teneur en pâte de ciment et coefficient d'absorption d'eau des sables recyclés », 15^{ème} Journées Scientifiques du Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le béton, Douai (France), 2014
- [145] Z. Zhao, L. Courard, S. Remond, D. Damidot, et T. Fiandaca, « Tentatives de prétraitement des granulats recyclés pour l'amélioration des bétons préfabriqués », 16^{ème} Journées Scientifiques du Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le béton, EPFL, Lausanne (Suisse), 2015
- [146] V. Baroghel-Bouny, « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances », Thèse : ENPC, 1994
- [147] S. Bahafid, S. Ghabezloo, M. Duc, P. Faure, et J. Sulem, « Effect of the hydration temperature on the microstructure of Class G cement : CSH composition and density », *Cement and Concrete Research*, vol. 95, p. 270–281, 2017
- [148] M. Bertin, « L'impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales », Thèse : Université Paris-Est, 2017
- [149] N. Otsuki, M. ASCE, S.-I. Miyazato, et W. Yodsudjai, « Influence of recycled aggregate on interfacial transition zone, strength, chloride penetration and carbonation of concrete », *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 15, n° 5, p. 443-451, 2003
- [150] V. S. Ramachandran, R. C. Seeley, et G. M. Polomark, « Free and combined chloride in hydrating cement and cement components », *Matériaux et Construction*, vol. 17, n° 100, p. 285-289, 1984
- [151] E. M. Theissing, P. V. Hest-Wardenier, et G. De Wind, « The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 8, p. 683-692, 1978
- [152] G. Arliguie et H. Hornain, *GranDuBé : Grandeurs associés à la Durabilité des Bétons*. Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 2007
- [153] J. Naël-Redolfi, E. Keita, et N. Roussel, « Water absorption measurement of fine porous aggregates using an evaporative method: Experimental results and physical analysis », *Cement and Concrete Research*, vol. 104, p. 61-67, 2018
- [154] Z. Zhang *et al.*, « Recent advances in carbon dioxide utilization », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 125, p. 1-17, 2020
- [155] T. Kikuchi et Y. Kuroda, « Carbon dioxide uptake in demolished and crushed concrete », *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 9, p. 115-124, 2011
- [156] J. Mai-Nhu, « Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence des cycles hydriques », Thèse : Université de Toulouse, 2013
- [157] V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, et M. N. Fardis, « Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation », *ACI Materials Journal*, vol. 88, n°4, p. 363-373, 1991


- [158] V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, et M. N. Fardis, « Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem », *Chemical Engineering Science*, vol. 46, n° 5/6, p. 1333-1338, 1991
- [159] R. Miragliotta, « Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués : prise en compte des effets de paroi », Thèse : Université de La Rochelle, 2000
- [160] F. De Larrard, B. Bary, E. Adam, et F. Kloss, « Influence of aggregate shapes on drying and carbonation phenomena in 3D concrete numerical samples », *Computational Materials Science*, vol. 72, p. 1-14, 2013
- [161] A. Younsi, P. Turcry, A. Aït-Mokhtar, et S. Staquet, « Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions : Effect of interactions between hydration and drying », *Cement and Concrete Research*, vol. 43, n° 1, p. 25-33, 2013
- [162] P. Turcry, L. Oksri-Nelfia, A. Younsi, et A. Aït-Mokhtar, « Analysis of an accelerated carbonation test with severe preconditioning », *Cement and Concrete Research*, vol. 57, p. 70-78, 2014
- [163] K. D. Namouliara, P. Turcry, et A. Aït-Mokhtar, « Measurement of CO₂ effective diffusion coefficient of cementitious materials », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 20, n° 10, p. 1183-1196, 2016
- [164] N. Jacquemet *et al.*, « Benchmark de modèles français de carbonatation accélérée de pâte de ciment », Rapport FCARB/R/002, 2019
- [165] P. Dangla, « Bil-2.4, A modeling platform based on finite volume/element method ». [En ligne], 2017. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.1039729>
- [166] L. A. Richards, « Capillary conduction of liquids through porous mediums », *Physics*, vol. 1, n° 5, p. 318-333, 1931
- [167] Q. T. Phung *et al.*, « Effect of limestone fillers on microstructure and permeability due to carbonation of cement pastes under controlled CO₂ pressure conditions », *Construction and Building Materials*, vol. 82, p. 376-390, 2015
- [168] Q. T. Phung, N. Maes, D. Jacques, G. De Schutter, G. Ye, et J. Perko, « Modelling the carbonation of cement pastes under a CO₂ pressure gradient considering both diffusive and convective transport », *Construction and Building Materials*, vol. 114, p. 333-351, 2016
- [169] S. Kashef-Haghighi, Y. Shao, et S. Ghoshal, « Mathematical modeling of CO₂ uptake by concrete during accelerated carbonation curing », *Cement and Concrete Research*, vol. 67, p. 1-10, 2015
- [170] M. S. de Juan et P. A. Gutiérrez, « Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate », *Construction and Building Materials*, vol. 23, n° 2, p. 872-877, 2009
- [171] X. Fang, B. Zhan, et C. S. Poon, « Enhancing the accelerated carbonation of recycled concrete aggregates by using reclaimed wastewater from concrete batching plants », *Construction and Building Materials*, vol. 239, p. 1-10, 2020
- [172] S. Luo, S. Ye, J. Xiao, J. Zheng, et Y. Zhu, « Carbonated recycled coarse aggregate and uniaxial compressive stress-strain relation of recycled aggregate concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 188, p. 956-965, 2018
- [173] A. Ueno, K. Kawai, K. Kobayashi, et S. Tanaka, « Evaluation of visual methods for CO₂ uptake by demolished concrete : research activities by JSCE subcommittee 219 », *Construction and Building Materials*, vol. 67, p. 393-398, 2014
- [174] Y. Li, T. Fu, R. Wang, et Y. Li, « An assessment of microcracks in the interfacial transition zone of recycled concrete aggregates cured by CO₂ », *Construction and Building Materials*, vol. 236, p. 117543, 2020

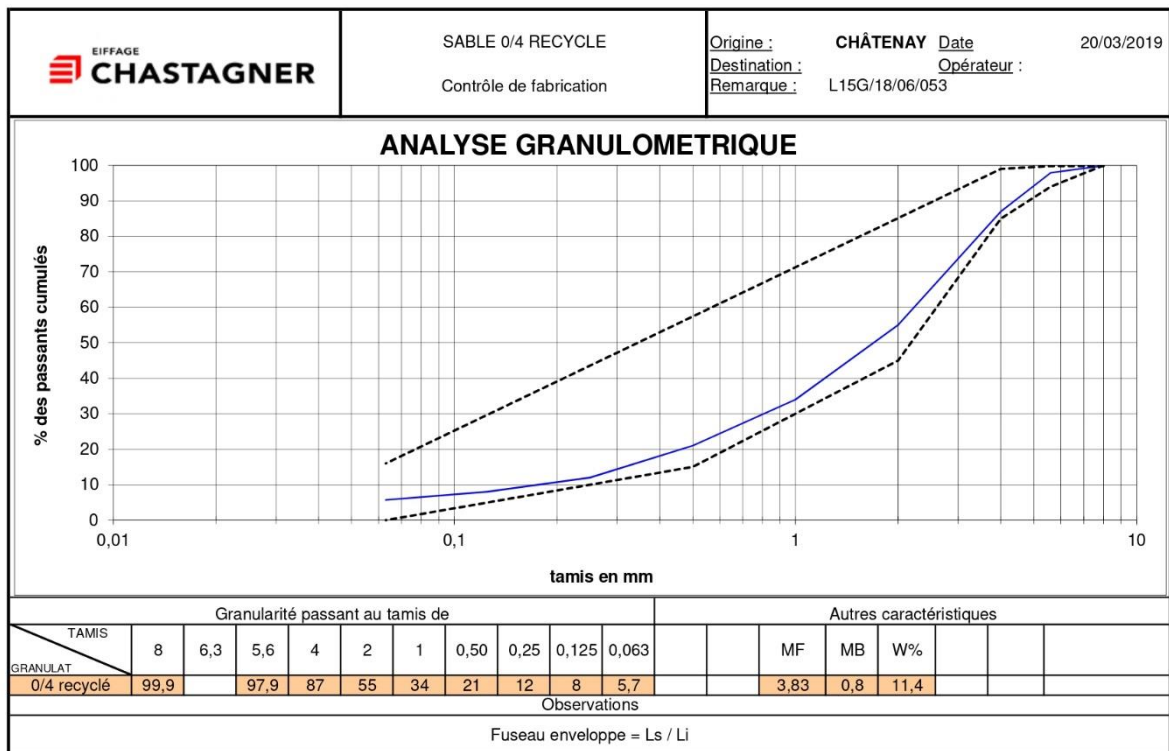
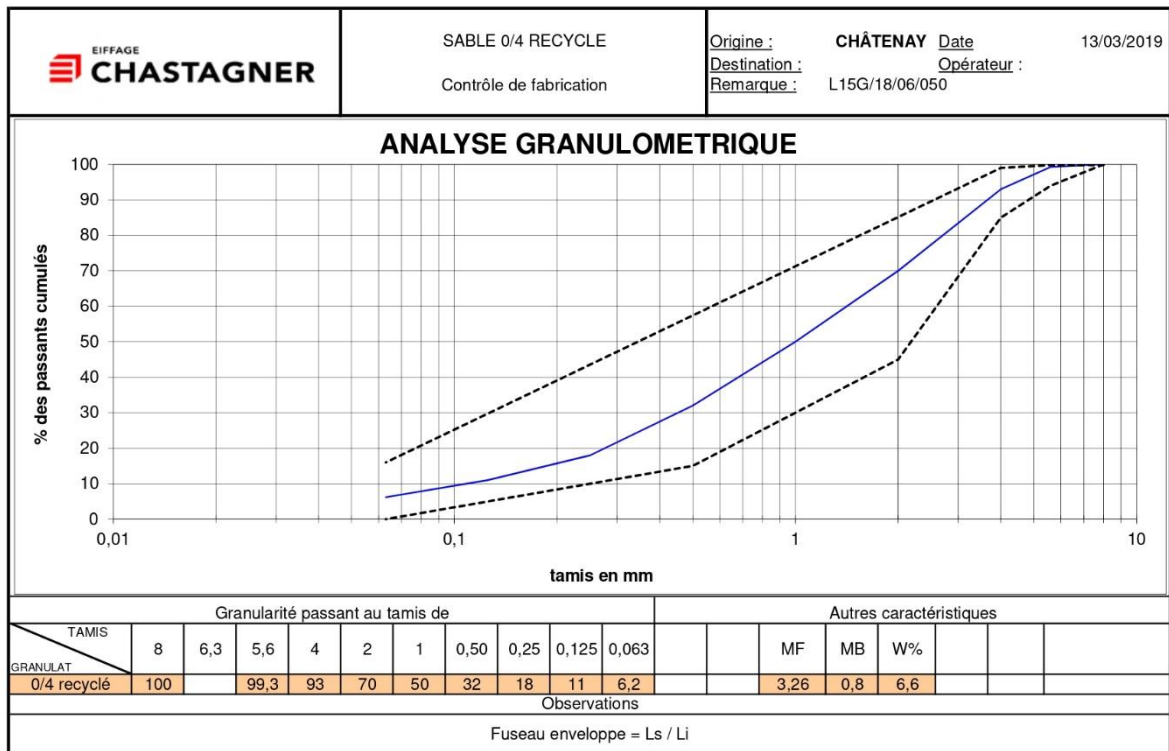
- [175] G. Chinzorigt, M. K. Lim, M. Yu, H. Lee, O. Enkbold, et D. Choi, « Strength, shrinkage and creep and durability aspects of concrete including CO₂ treated recycled fine aggregate », *Cement and Concrete Research*, vol. 136, p. 1-14, 2020
- [176] K. Huang, A. Li, B. Xia, et T. Ding, « Prediction on CO₂ uptake of recycled aggregate concrete », *Front. Struct. Civ. Eng.*, vol. 14, n° 3, p. 746-759, 2020
- [177] I. F. Saez del Bosque, P. Van den Heede, N. De Belie, M. I. Sánchez de Rojas, et C. Medina, « Carbonation of concrete with construction and demolition waste based recycled aggregates and cement with recycled content », *Construction and Building Materials*, vol. 234, p. 1-17, 2020
- [178] C. Liang, N. Lu, H. Ma, Z. Ma, et Z. Duan, « Carbonation behavior of recycled concrete with CO₂-curing recycled aggregate under various environments », *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 39, p. 1-13, 2020
- [179] M. Khadra, T. Rougelot, J.-P. Carlier, et N. Burlion, « Etude de l'influence de la carbonatation sur les isothermes de sorption des matériaux cimentaires obtenues par méthode accélérée », AUGC, Liège (Belgique), 8 p., 2016
- [180] A. Djerbi, « Influence de l'endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlorure des bétons », Thèse : Université de Nantes, 2007
- [181] J. Wang *et al.*, « Accelerated carbonation of hardened cement pastes : Influence of porosity », *Construction and Building Materials*, vol. 225, p. 159-169, 2019
- [182] T. Chen et X. Gao, « Effect of carbonation curing regime on strength and microstructure of Portland cement paste », *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 34, p. 74-86, 2019
- [183] B. J. Zhan, D. X. Xuan, C. S. Poon, et C. J. Shi, « Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime », *Cement and Concrete Composites*, vol. 97, p. 78-88, 2019
- [184] C. Zhu, Y. Fang, et H. Wei, « Carbonation-cementation of recycled hardened cement paste powder », *Construction and Building Materials*, vol. 192, p. 224-232, 2018
- [185] B. Wu et G. Ye, « Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation », *Construction and Building Materials*, vol. 145, p. 52-61, 2017
- [186] D. Xuan, B. Zhan, et C. S. Poon, « Durability of recycled aggregate concrete prepared with carbonated recycled concrete aggregates », *Cement and Concrete Composites*, 2017
- [187] B. J. Zhan, D. X. Xuan, et C. S. Poon, « Enhancement of recycled aggregate properties by accelerated CO₂ curing coupled with limewater soaking process », *Cement and Concrete Composites*, vol. 89, p. 230-237, 2018
- [188] C. Liang, H. Ma, Y. Pan, Z. Ma, Z. Duan, et Z. He, « Chloride permeability and the caused steel corrosion in the concrete with carbonated recycled aggregate », *Construction and Building Materials*, vol. 218, p. 506-518, 2019
- [189] M. Sereng, « Effet des granulats recyclés sur la carbonatation et sur la pénétration des ions chlorures des bétons », Rapport de stage, 2017

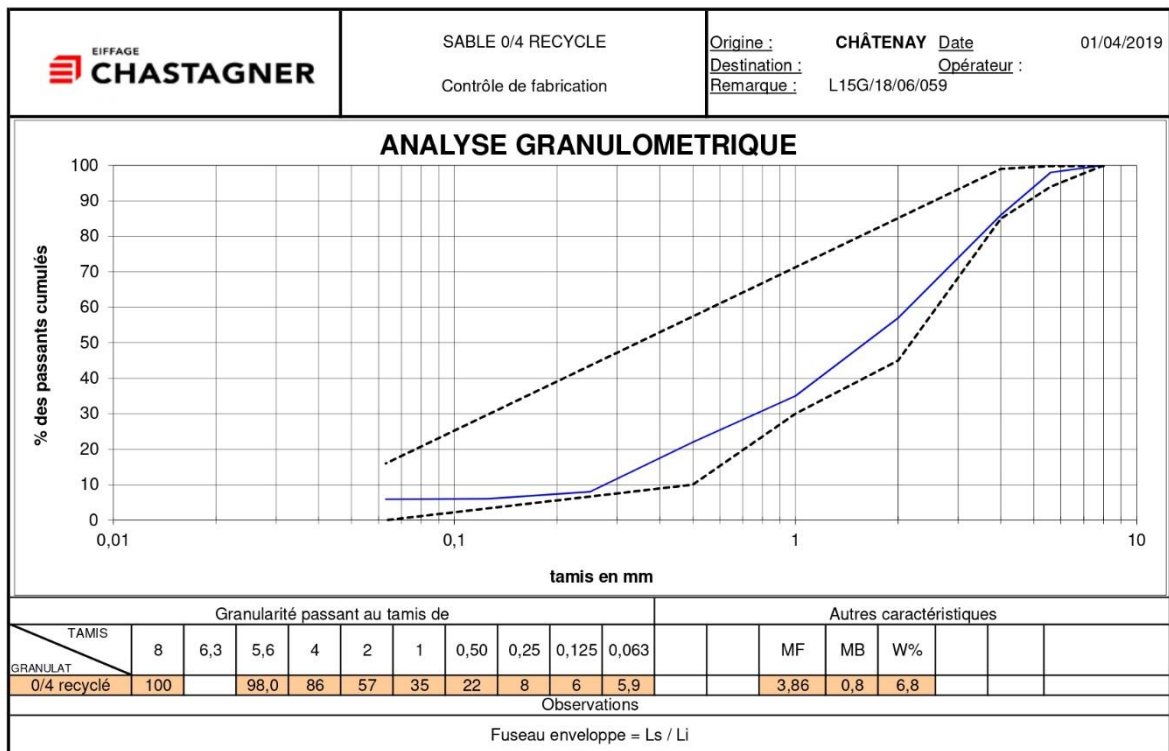
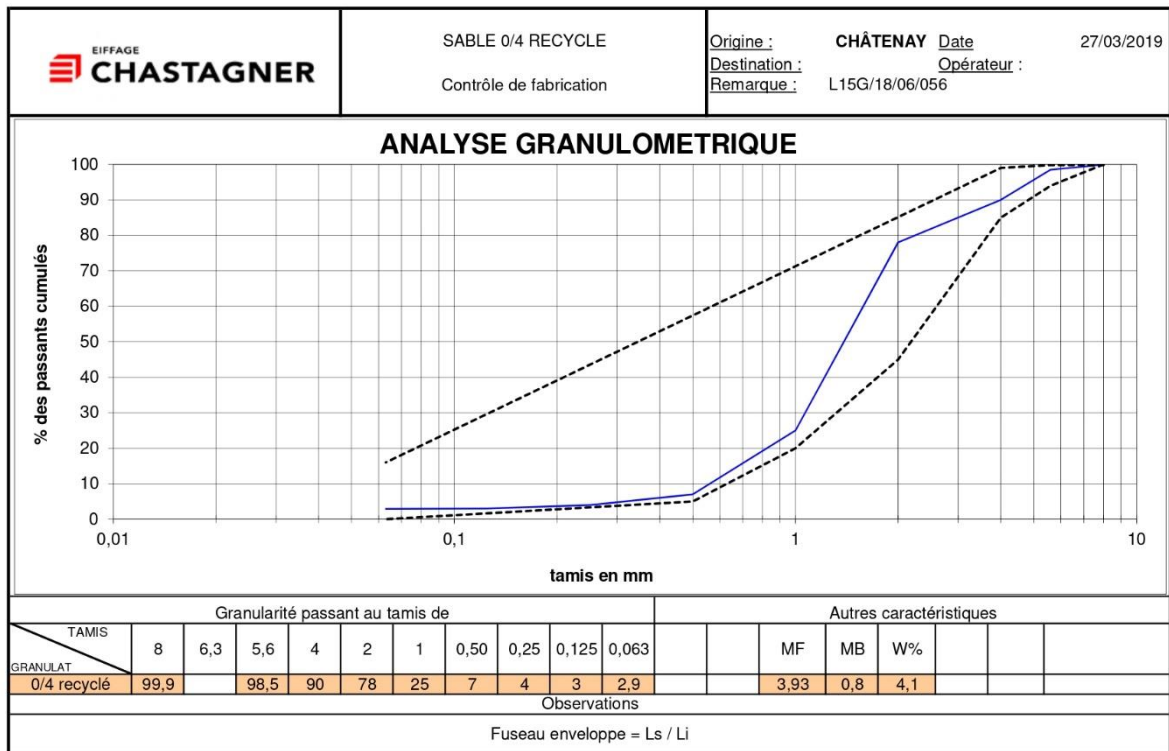
Annexes

Annexe 1 : Données supplémentaires sur les granulats recyclés RCM 1-4



1. Analyse granulométrique sur le sable 0-4 mm

		CONTRÔLE DE GRANULAT												
CHANTIER :														
GRANULAT :						CARRIÈRE :								
SABLE 0/4 RECYCLE						CHÂTENAY								
Période du			25/02/2019				au						17/04/2019	
Tamis de :	Echantillon n°	8	5,6	4	2	1	0,50	0,25	0,125	0,063	MF	MB	W%	
Ls				99						16	4	1,5		
Li				85							1,5			
25/02/2019	L15G/18/06/001	100	100	89	57	37	21	12	6	2,7	3,78	0,95	5,67	
25/02/2019	L15G/18/06/004	100	100,0	77	43	26	15	9	5	3,0	4,25	1,15	5,73	
26/02/2019	L15G/18/06/007	100	94,9	58	13	7	5	3	2	0,9	5,12	2,45	8,06	
26/02/2019	L15G/18/06/010	99,7	96,5	75	36	23	15	9	4	1,9	4,38	2,85	7,62	
27/02/2019	L15G/18/06/014	100,0	97,8	83	46	29	18	10	6	2,8	4,08	1,35	8,27	
27/02/2019	L15G/18/06/017	100,0	98,6	91	65	46	28	15	8	3,4	3,47	1,25	7,75	
28/02/2019	L15G/18/06/020	100,0	98,8	90	66	33	8	5	4	4,0	3,94	1	8,57	
28/02/2019	L15G/18/06/023	100,0	99,0	90	66	39	16	7	4	2,7	3,78	0,75	6,11	
01/03/2019	L15G/18/06/026	100,0	97,1	84	56	38	17	10	9	8,8	3,86	1	6,99	
01/03/2019	L15G/18/06/029	100,0	97,3	84	57	34	10	2	0,9	0,7	4,12	1,1	8,30	
06/03/2019	L15G/18/06/032	100,0	99,0	91	67	41	22	10	5,0	2,4	3,64	0,75	12,10	
06/03/2019	L15G/18/06/035	100,0	97,0	82	56	17	11	5	3,0	2,2	4,26	0,75	8,69	
08/03/2019	L15G/18/06/044	100,0	99,3	92	66	41	24	12	7,0	5,0	3,58	0,75	7,42	
08/03/2019	L15G/18/06/047	100,0	99,7	93	71	50	28	15	7,0	6,3	3,36	1,25	12,47	
13/03/2019	L15G/18/06/050	100,0	99,3	93	70	50	32	18	11,0	6,2	3,26	0,75	6,57	
20/03/2019	L15G/18/06/053	99,9	97,9	87	55	34	21	12	8,0	5,7	3,83	0,75	11,41	
27/03/2019	L15G/18/06/056	99,9	98,5	90	78	25	7	4	3,0	2,9	3,93	0,75	4,11	
01/04/2019	L15G/18/06/059	100,0	98,0	86	57	35	22	8	6,0	5,9	3,86	0,75	6,77	
tamis		8	5,6	4	10	1	0,50	0,25	0,125	0,063	MF	MB	W%	
moyenne Xf		100	98	85	56,9	33,6	17,8	9,2	5,5	3,8	3,92	1,1	7,9	
Xf - 1.25sf		99,9	96,6	74,9	38,5	20,1	8,4	3,9	2,4	1,2				
Xf + 1.25sf		100	99,9	95,7	75,4	47,2	27,1	14,6	8,63	6,3				
écart type sf		0,1	1,3	8,3	14,7	10,8	7,5	4,3	2,5	2,1	0,4		2,2	





2. Abrasivité et broyabilité

	Laboratoire Central Ciry 9 route de Condé 02220 CIRY-SALSOGNE. Tél. : 03.23.55.64.64 Fax : 03.23.55.64.65 NF P 18-579 févr-13																						
	Rapport d'essai (R) Granulats - Détermination des coefficients d'abrasivité et de broyabilité																						
Client :	SEMOP Châtenay-Malabry Parc -	Demandeur :	M. SARTHE Julien																				
Adresse :	11, place de l'Europe	Téléphone :	01.34.65.85.10																				
Ville :	78140 VELIZY-VILLACOUBLAY	Fax :	-																				
N° d'étude :	LA_CIRY-18-0241	N° de produit :	GRI18_272																				
Fraction granulaire :	Béton concassé - Ecole Centrale Paris	N° de prélèvement :	P_18_1401																				
Origine :	SEMOP Châtenay-Malabry Parc - Centrale	Date réception :	22/05/18																				
Technicien :	Philippe FLAMANT	Date d'essai :	28/06/18																				
<p>MESURES AVANT ESSAI</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">palette (neuve)</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">prise d'essai initiale 4/6.3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Mp₁ (g) :</td> <td style="text-align: center;">46.94</td> <td style="text-align: center;">Mg₁ (g) :</td> <td style="text-align: center;">500.1</td> </tr> </table> <p>MESURES APRES ESSAI</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">palette (usée)</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">refus à 1.6 mm après essai</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Mp₂ (g) :</td> <td style="text-align: center;">46.70</td> <td style="text-align: center;">Mg₂ (g) :</td> <td style="text-align: center;">262.9</td> </tr> </table> <p>RESULTATS</p> <p>coefficient d'abrasivité $A_{BR} = 1000 \times U / Mg_1$</p> <p>où U correspond à la perte de masse de la palette : $U = 1000 \times (Mp_1 - Mp_2)$</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">A_{BR} =</td> <td style="text-align: center;">480</td> </tr> </table> <p>coefficient de broyabilité $B_R = 100 \times (Mg_1 - Mg_2) / Mg_1$</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">B_R =</td> <td style="text-align: center;">47</td> </tr> </table>				palette (neuve)		prise d'essai initiale 4/6.3		Mp ₁ (g) :	46.94	Mg ₁ (g) :	500.1	palette (usée)		refus à 1.6 mm après essai		Mp ₂ (g) :	46.70	Mg ₂ (g) :	262.9	A_{BR} =	480	B_R =	47
palette (neuve)		prise d'essai initiale 4/6.3																					
Mp ₁ (g) :	46.94	Mg ₁ (g) :	500.1																				
palette (usée)		refus à 1.6 mm après essai																					
Mp ₂ (g) :	46.70	Mg ₂ (g) :	262.9																				
A_{BR} =	480																						
B_R =	47																						
Observations :		Nom et visa du responsable de l'étude :																					
		 VER Alexandre 2018.07.12 16:17:43 +02'00'																					
<small>Ce rapport d'essais ne concerne que les objets ou produits soumis à essais. La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous forme de fac similé photographique intégral.</small>																							

3. Propriétés physico-chimiques des granulats recyclés RCM 0-3 mm et 3-8 mm : coefficient d'absorption d'eau, masse volumique réelle, teneur en chlorures, teneur en sulfates solubles dans l'eau

Fractions	0-3 mm	3-8 mm
Masse volumique réelle (Mg/m ³) ¹	2,2	2,3
Coefficient d'absorption d'eau (%) ²	8,8	5,4
Teneur en chlorures (%) ³	0,003	0,002
Teneur en sulfates solubles dans l'eau (%) ⁴	0,2	0,15

1 : Selon la norme NF EN 1097-6 – Article 9, 2 : Selon la norme NF EN 1097-6 – Article 9, 3 : Selon la norme NF EN 1744-1+A1, 4 : Selon la norme NF EN 1744-1 – Article 10.2

4. Teneur en alcalins solubles

	EIFFAGE Infrastructures GD - Laboratoire Central Ciry 9 route de Condé 02220 CIRY-SALSOGNE. Tél : 03.23.55.64.64 Fax : 03.23.55.64.65 XP P 18-544 de juin 2015
	Rapport d'essai (R) Granulats - Détermination des alcalins actifs solubles dans l'eau de chaux

Client :	SEMOP Châtenay-Malabry Parc - Centrale	Demandeur :	SARTHE Julien
Adresse :	11, place de l'Europe	Téléphone :	01.34.65.85.10
Ville :	78140 VELIZY-VILLACOUBLAY	Fax :	-
N° de produit :	GRI18_272	N° d'étude :	LA_CIRY-18-0241
N° de prélèvement :	P_18_1401	Date de réception :	22/05/2018
Nature de l'échantillon :	Béton concassé - Ecole Centrale Paris		
Fournisseur :	-		
Technicien :	Quynh Anh TAING	Date de l'essai :	28/06/2018

La préparation de l'échantillon se fait selon la norme NF EN 932-2 (homogénéisation par brassage manuel)	
Teneur en sodium soluble (exprimée en % Na ₂ O) :	0.0117
Teneur en potassium soluble (exprimée en % K ₂ O) :	0.0217
Teneur en alcalins solubles (exprimée en % Na₂Oeq) :	0.0260
Observations :	

Rapport d'essai établi le :	<u>12/07/2018</u>	Visa  VER Alexandre 2018.07.12 16:43:46 +02'00'
Par :	Alexandre VER	
Fonction :	Chef de Section Eco-Matériaux	

Ce rapport sur les résultats ne concerne que les objets soumis à l'essai. La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous la forme de fac similé photographique intégral.

5. Réactivité aux alcalis

	EIFFAGE Infrastructures GD - Laboratoire Central Ciry 9 route de Condé 02220 CIRY-SALSOGNE. Tél : 03.23.55.64.64 Fax : 03.23.55.64.65	
	NF P 18-594 de juillet 2015	
Rapport d'essai (R)		
Granulats		
Méthode d'essai de réactivité aux alcalis		
§5.1 Essai accéléré à l'autoclave sur mortier		

Client :	SEMOP Châtenay-Malabry Parc - Centrale	Demandeur :	SARTHE Julien
Adresse :	11, place de l'Europe	Téléphone :	01.34.65.85.10
Ville :	78140 VELIZY-VILLACOUBLAY	Fax :	-

N° de produit :	GRI18_272	N° d'étude :	LA_CIRY-18-0241
Fournisseur :	-	Date de réception :	22/05/2018
Nature de l'échantillon :	Béton concassé - Ecole Centrale Paris		

Technicien :	Thomas BARDINI	Dates des essais :	du 02/07/2018 au 05/07/2018
--------------	----------------	--------------------	-----------------------------

La préparation de l'échantillon se fait selon la norme NF EN 932-2 (homogénéisation par brassage manuel)					
Rapport C/G	N° de prélèvement	Dates de l'essai	Allongement (%)		
			Individuel	Moyen	
0.5	P_18_1401	Du 02/07/2018 au 05/07/2018	Ep. 1	0.364	0.373
			Ep. 2	0.386	
			Ep. 3	0.370	
Rapport C/G	N° de prélèvement	Dates de l'essai	Allongement (%)		
			Individuel	Moyen	
1.25	-	-	Ep. 1	-	-
			Ep. 2	-	
			Ep. 3	-	
Qualification selon FD P 18-542 :	PR ou PRP		Potentiellement Réactif ou Potentiellement Réactif à effet de Pessimum		
Observations :					

Rapport d'essai établi le :	12/07/2018	Visa  VER Alexandre 2018.07.12 16:39:49 +02'00'
Par :	Alexandre VER	
Fonction :	Chef de Section Eco-Matériaux	

Ce rapport sur les résultats ne concerne que les objets soumis à l'essai. La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous la forme de fac similé photographique intégral.

6. Teneur en chlorures

	Laboratoire Central Ciry 9 route de Condé 02220 CIRY-SALSOGNE. Tél : 03.23.55.64.64 Fax : 03.23.55.64.65 NF EN 1744-1+A1 §7 de février 2014
	Rapport d'essai (R) <u>Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats</u> Partie 1 : Analyse chimique Chapitre 7 : Détermination des sels de chlorure solubles dans l'eau par la méthode de Volhard (méthode de référence)

Client :	SEMOP Châtenay-Malabry Parc - Centrale	Demandeur :	SARTHE Julien
Adresse :	11, place de l'Europe	Téléphone :	01.34.65.85.10
Ville :	78140 VELIZY-VILLACOUBLAY	Fax :	-

N° de produit :	GRI18_272	N° d'étude :	LA_CIRY-18-0241
N° de prélèvement :	P_18_1401	Date de réception :	22/05/2018
Nature de l'échantillon :	Béton concassé - Ecole Centrale Paris		
Fournisseur :	-		

Technicien :	Quynh Anh TAING	Date de l'essai :	09/07/2018
--------------	-----------------	-------------------	------------

La préparation de l'échantillon se fait selon la norme NF EN 932-2 (homogénéisation par brassage manuel)	
Teneur en chlorure du granulats C en % (à 0.001 % près) :	0.006
Incertitude élargie (v.a*) avec k = 2 (*v.a : valeur absolue)	0.001 (0.0004 + 0.0886°C)
Observations :	

Rapport d'essai établi le :	<u>12/07/2018</u>	Visa  VER Alexandre 2018.07.12 18:33:52 +02'00'
Par :	Alexandre VER	
Fonction :	Chef de Section Eco-Matériaux	

Ce rapport sur les résultats ne concerne que les objets soumis à l'essai et avec toute réserve liée aux conditions de transport et de réception au laboratoire de l'échantillon, susceptible d'affecter l'interprétation des résultats.
La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous forme de fac similé photographique intégral.

7. Teneur en soufre total et sulfates solubles dans l'acide

	EIFFAGE Infrastructures GD - Laboratoire Central Ciry 9 route de Condié 02220 CIRY-SALSOGNE. Tél : 03.23.55.64.64 Fax : 03.23.55.64.65		
	Rapport d'essais (R) NF EN 1744-1-A1 de février 2014 : Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats Partie 1 : Analyse chimique		

Cliant :	SEMOP Châtenay-Malabry Parc - Centrale	Demandeur :	SARTHE Julien
Adresse :	11, place de l'Europe	Téléphone :	01.34.65.85.10
Ville :	78140 VELIZY-VILLACOUBLAY	Fax :	-

N° de produit :	GR18_272	N° d'étude :	LA_CIRY-18-0241
Fournisseur :	-	Date de réception :	22/05/2018
Libellé :	Béton concassé - Ecole Centrale Paris		

Technicien :	Thomas BARDINI	Dates des essais :	Du 28/06/2018 au 28/06/2018
--------------	----------------	--------------------	-----------------------------

Caractéristiques mesurées ou recherchées	Chapitres	Unités	Dates	Prélèvements	Résultats	Incertitudes élargies (v.a*), k = 2
Détermination des sels de chlorure solubles dans l'eau par la méthode de Mohr (méthode alternative) * Teneur en chlorure C du granulat. exprimée à 0.01 % près	9	%	-	-	-	0.01
Détermination de la teneur en sulfates solubles dans l'eau dans les granulats naturels et manufacturés * Teneur en sulfates solubles dans l'eau du granulat. exprimée en SO3 à 0.01 % près	10.1	%	-	-	-	0.01
Détermination de la teneur en soufre total par attaque acide (méthode de référence) * Teneur en soufre S du granulat. exprimée à 0.01 % près	11.1	%	28/06/2018	P_18_1401	0.25	0.09 0.0443 + 0.1457 X
Détermination des sulfates solubles dans l'acide * Teneur en sulfates solubles dans l'acide du granulat. exprimée en SO3 à 0.01 % près	12	%	28/06/2018	P_18_1401	0.51	0.3 0.000 + 0.580 X
Détermination de la teneur potentielle en matières humiques *	15.1	-	-	-	-	-
Détermination de la teneur en acide fulvique *	15.2	-	-	-	-	-
Détermination de la solubilité dans l'eau du granulat à l'exclusion du filler * Solubilité WS dans l'eau du granulat. exprimée à 0.1 % près	16.1	%	-	-	-	0.2

Observations :	La préparation de l'échantillon se fait selon la norme NF EN 932-2 * (homogénéisation par brassage manuel)
-----------------------	--

Rapport d'essai établi le : 12/07/2018		Visa : VER Alexandre 2018.07.12 16:49:46 +02'00'
Par : Alexandre VER		
Fonction : Chef de Section Eco-Matériaux		


Ce rapport sur les résultats ne concerne que les objets soumis à l'essai et avec toute réserve liée aux conditions de transport et de réception au laboratoire de l'échantillon, susceptible d'affecter l'interprétation des résultats.
La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous forme de fac-similé photographique intégral.
* L'accréditation Cofrac atteste uniquement de la compétence du laboratoire pour les essais identifiés par un astérisque sur ce document.
Le COFRAC est signataire de l'accord multilatéral de EA (European co-operation for Accreditation) et d'ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) de reconnaissance de l'équivalence des rapports d'essais ou d'analyses.

8. Teneur en sulfates solubles dans l'eau

	EIFFAGE Infrastructures GD - Laboratoire Central Ciry 9 route de Condé 02220 CIRY-SALSOGNE. Tél : 03.23.55.64.64 Fax : 03.23.55.64.65 NF EN 1744-1+A1 de février 2014	 Laboratoire d'essai accrédité n° 1-1670 Portée disponible sur www.cofrac.fr
	Rapport d'essai (R) <u>Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats</u> Partie 1 : Analyse chimique <u>Chapitre 10.2 : Détermination de la teneur en sulfates solubles dans l'eau dans les granulats recyclés *</u>	

Client :	SEMOP Châtenay-Malabry Parc - Centrale	Demandeur :	SARTHE Julien
Adresse :	11, place de l'Europe	Téléphone :	01.34.65.85.10
Ville :	78140 VELIZY-VILLACOUBLAY	Fax :	-
N° de produit :	GRI18_272	N° d'étude :	LA_CIRY-18-0241
N° de prélèvement :	P_18_1401	Date de réception :	22/05/2018
Nature de l'échantillon :	Béton concassé - Ecole Centrale Paris		
Fournisseur :	-		
Technicien :	Thomas BARDINI	Date de l'essai :	29/06/2018

La préparation de l'échantillon se fait selon la norme NF EN 932-2 * (homogénéisation par brassage manuel)	
Appareil utilisé pour effectuer la mesure : spectrophotomètre UV-visible Cary 100 scan - Varian	
Teneur en sulfates solubles dans l'eau du granulat, exprimée en SO₄ à 0.01 % près (%) :	0.03
Incertitude élargie (v.a*) = 0.0336 + 0.0114 X, avec k = 2 : (*v.a : valeur absolue)	0.04
Observations :	

Rapport d'essai établi le :	12/07/2018	Visa  VER Alexandre 2018.07.12 16:52:39 +02'00'
Par :	Alexandre VER	
Fonction :	Chef de Section Eco-Matériaux	

Ce rapport sur les résultats ne concerne que les objets soumis à l'essai et avec toute réserve liée aux conditions de transport et de réception au laboratoire de l'échantillon, susceptible d'affecter l'interprétation des résultats.
 La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous forme de fac similé photographique intégral.
 * L'accréditation Cofrac atteste uniquement de la compétence du laboratoire pour les essais identifiés par un astérisque sur ce document.
 Le COFRAC est signataire de l'accord multilatéral de EA (European co-operation for Accreditation) et d'ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) de reconnaissance de l'équivalence des rapports d'essais ou d'analyses.

Annexe 2 : Autres modèles du groupe de travail GT1.2 du Projet National FastCarb

1. Modèle du GEM

Le modèle du GEM prend en compte le couplage des transferts humidité-ions et CO₂ et décrit avec précision la pénétration du dioxyde de carbone, par la prise en compte des paramètres physico-chimiques qui affectent les cinétiques de carbonatation.

	Equations
Chimie du système H₂O-CO₂-CaO-SiO₂	<p>Formation de H₂CO₃ (aq), équilibres systèmes carbonates-eau, dissolution portlandite, précipitation CaCO₃ et carbonatation des C-S-H</p> <ul style="list-style-type: none"> - Loi de Henry pour la dissolution du CO₂ [H₂CO₃]=KH[CO₂] (K_H = constante équilibre CO₂ dans l'eau) - Carbonatation des C-S-H : $C_3S_2H_3 + 3H_2CO_3 \rightarrow 3CaCO_3^{CSH} + 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3H_2O$ avec cinétique de carbonatation $\delta CSH_0 = \partial SCSH / \partial t = -\varepsilon Se (KH / \tau_{CSH} * [CO_2])$ <p>S_{CSH} : teneur en CSH (mol/L), ε : porosité, Se : saturation en eau et τ_{CSH} : temps de carbonatation (~ 3000 s).</p> <p>Evolution de la porosité</p> $\Delta \varepsilon = \bar{\gamma}_{CaCO_3} S_{CaCO_3} - \bar{\gamma}_{CaOH_2} (S_{CaOH_2}^0 - S_{CaOH_2}) + \Delta \bar{\gamma}_{CSH} (S_{CSH}^0 - S_{CSH})$ <p>Avec $\bar{\gamma}$ volume molaire des espèces, S⁰ et S teneur initiale et instantanée des espèces</p>
Transferts hydriques liquide-gaz & pression capillaire	<p>Isotherme de sorption/désorption de l'eau (Se*) = f*(HR) + équation de Kelvin</p> $P_c = -\rho_e R T / M_v \ln^* (P_v / P_{vs})$ <p>M_v, ρ_e, R, T, P_v, P_{vs} : masse molaire vapeur eau, masse volumique eau liquide, constante gaz parfaits, température, pression vapeur d'eau et pression vapeur eau saturante</p>
H₂O en phase gazeuse	<p>Diffusion (Fick) : densité du flux de la vapeur d'eau J_v</p> $J_v = -R_a D_{va} \text{grad} \rho_v$ <p>Où ρ_v est la masse volumique de l'eau (selon la loi des gaz parfaits), la pression de vapeur d'eau saturante : selon la formule de Rankine $P_{vs} = P_{vs}^{ref} * \exp(-T_1/T)$ où p^{ref}_{vs} est la pression de vapeur saturante et T₁, température de référence</p> $R_a = \varphi^{n_1} (1 - Se)^{n_2}$ (résistance à l'air) et $D_{va} = D_{va}^{ref} (T/T_{ref})^{1.88}$ (coefficient de diffusion de la vapeur d'eau à l'air)
H₂O en phase liquide	<p>Advection (ou convection) (loi de Darcy pour la vitesse d'écoulement de l'eau liquide)</p> $J_e = \rho_e V_e = \rho_e (K_e K_{re} / \mu_e) (\partial P_c / \partial w) \text{grad} w$ (densité du flux massique de l'eau liquide)
CO₂ en phase gazeuse	<p>Diffusion (Fick)</p> <p>Transport du CO₂ $J_{CO_2} = -D_{CO_2} (\varepsilon, Se) \text{grad} [CO_2]$ et coefficient de diffusion $D_{CO_2} = D_{CO_2}^0 \varepsilon^{2.74} (1 - Se)^{4.2}$</p>
Ions	<p>Tous les ions (Ca²⁺, H⁺, OH⁻ etc...)</p> <p>Equation Nernst-Planck (diffusion Fick et forces électrostatiques)</p> $\frac{\partial (\varphi \rho_e S_e)}{\partial t} = -\text{div} \left(\rho_e \frac{K_e K_{re}}{\mu_e} \frac{\partial P_c}{\partial S_e} \text{grad} S_e + R_a D_{va} \text{grad} \rho_v \right) - \frac{\partial [CaOH_2] \cdot M_e}{\rho_e}$ <p>Equation du transfert hydrique</p>

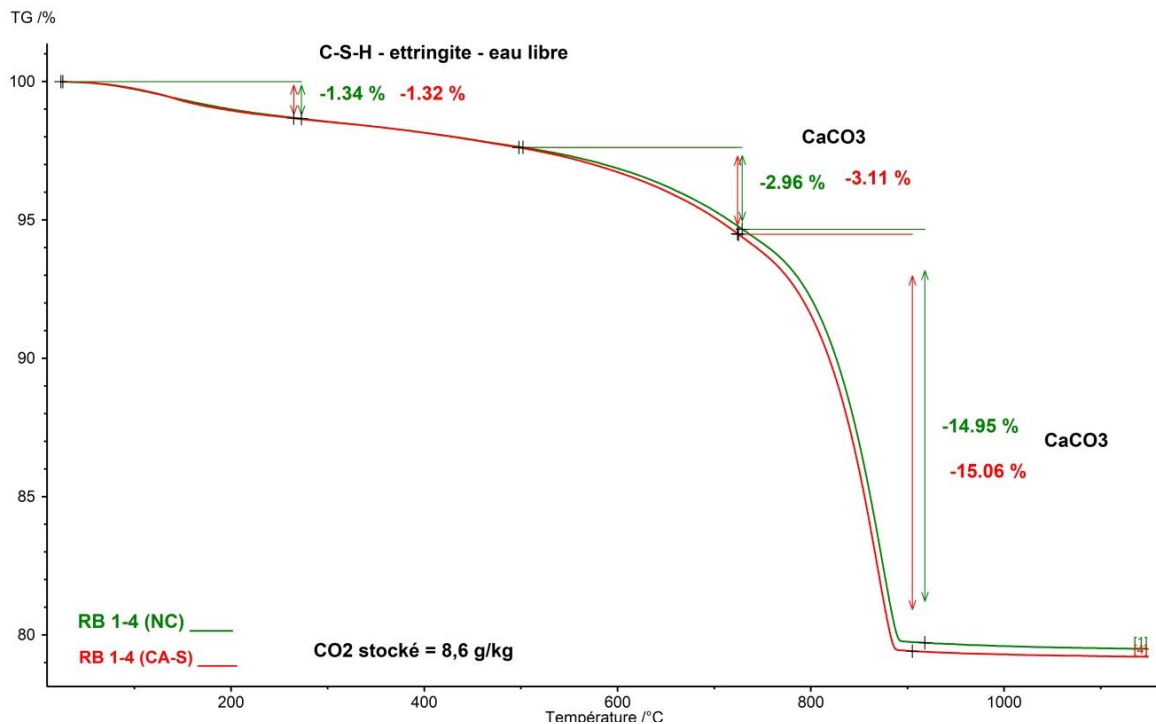
2. Modèle de l'ESTP Paris

Le modèle de l'ESTP Paris se base sur la bibliographie et notamment sur le modèle de Papadakis [157], [158], prenant en compte la conservation de la masse lors de la carbonatation :

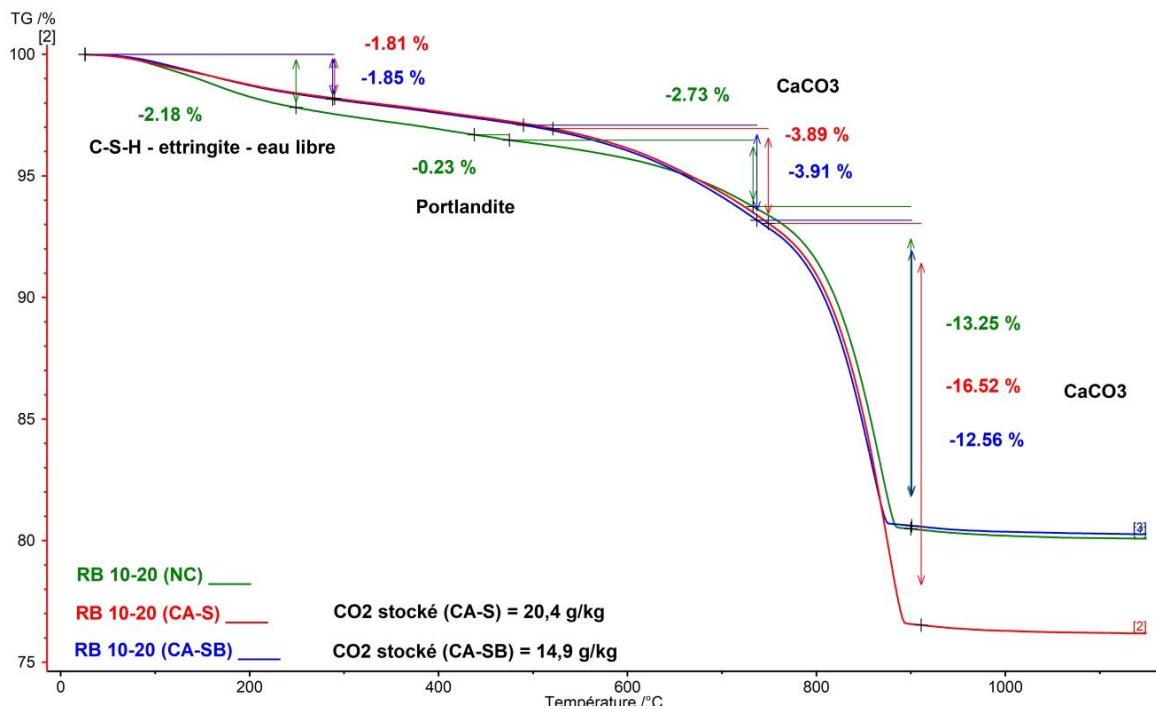
- Par hydratation des grains anhydres
- Consommation des hydrates
- Diffusion du gaz (la diffusion dépend de la porosité et de l'humidité relative)

	Equations
Chimie du système H₂O-CO₂-CaO-SiO₂	Carbonatation de la portlandite, des C-S-H et des C ₂ S, C ₃ S Selon les vitesses de réaction, la concentration des minéraux par rapport à la surface spécifique de la pâte Pour la carbonatation de la portlandite : selon le taux de saturation et la porosité
H₂O en phase gazeuse	Pas de transport d'eau
H₂O en phase liquide	En phase liquide, taux de saturation en eau supposé constant
CO₂ en phase gazeuse	Diffusion (Fick) Selon le taux de saturation en gaz et de la porosité

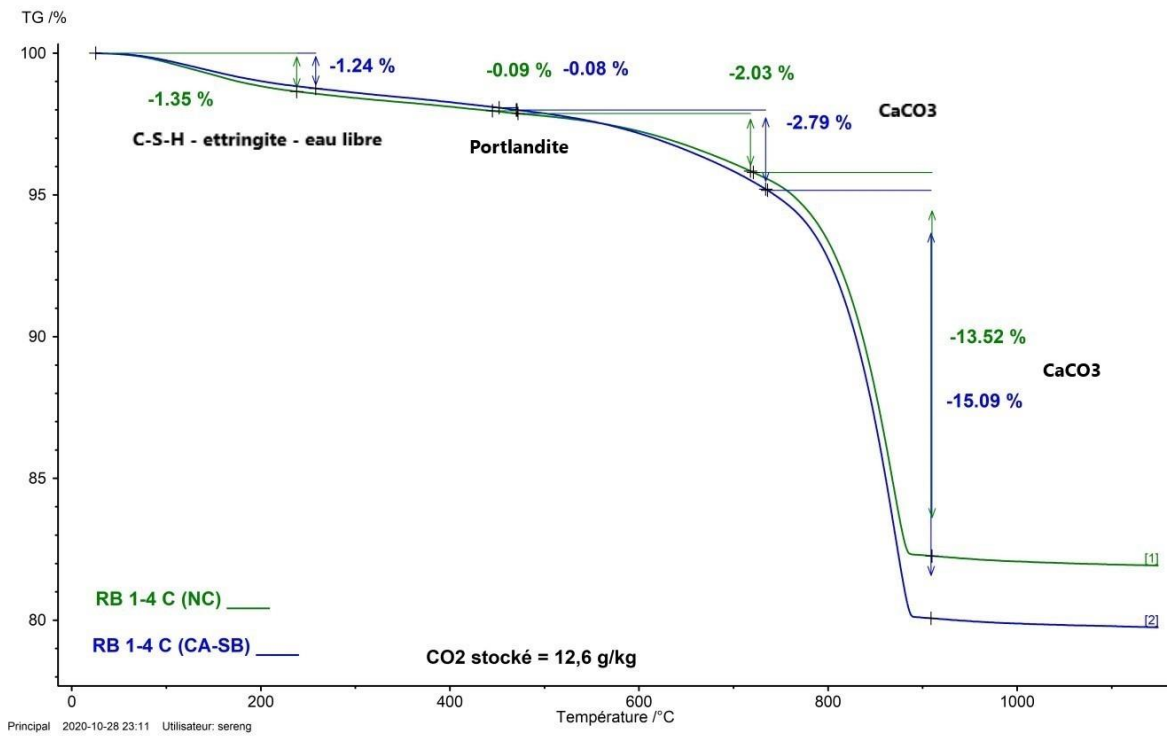
Annexe 3 : Présentation des courbes ATG obtenus dans l'étude expérimentale



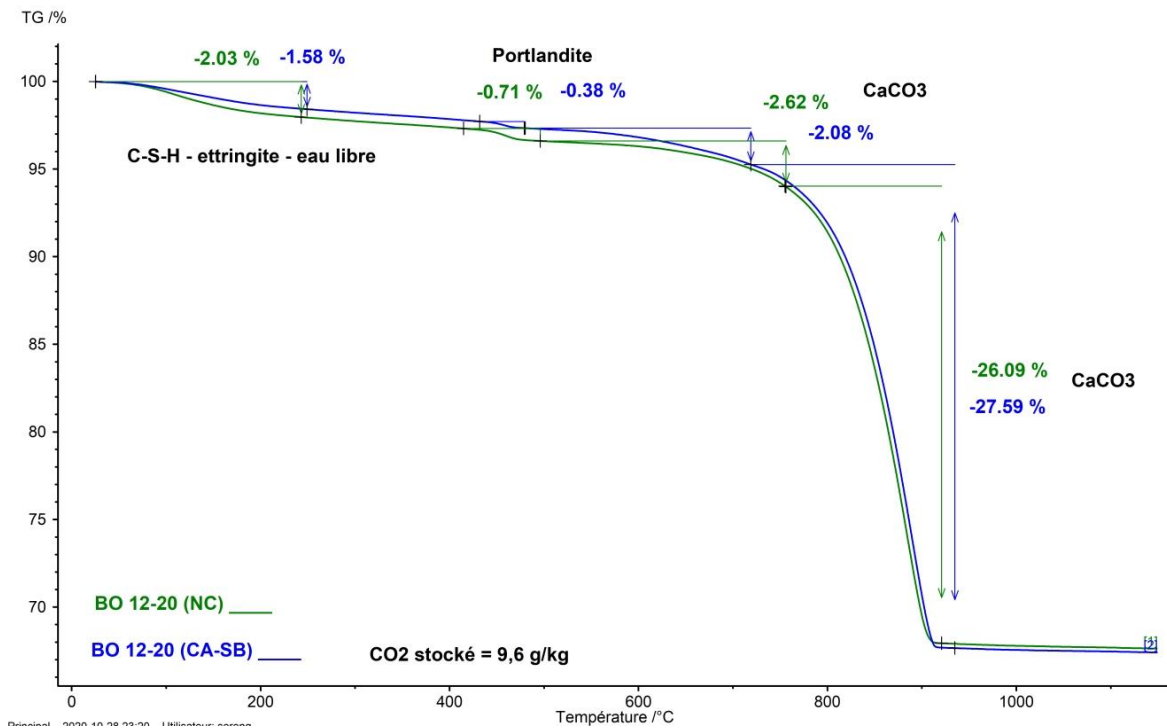
Annexe 2-1 : Courbe ATG avant et après carbonatation des granulats recyclés RB 1-4 (NC : non carbonaté (vert), CA : carbonaté – S : statique (rouge))



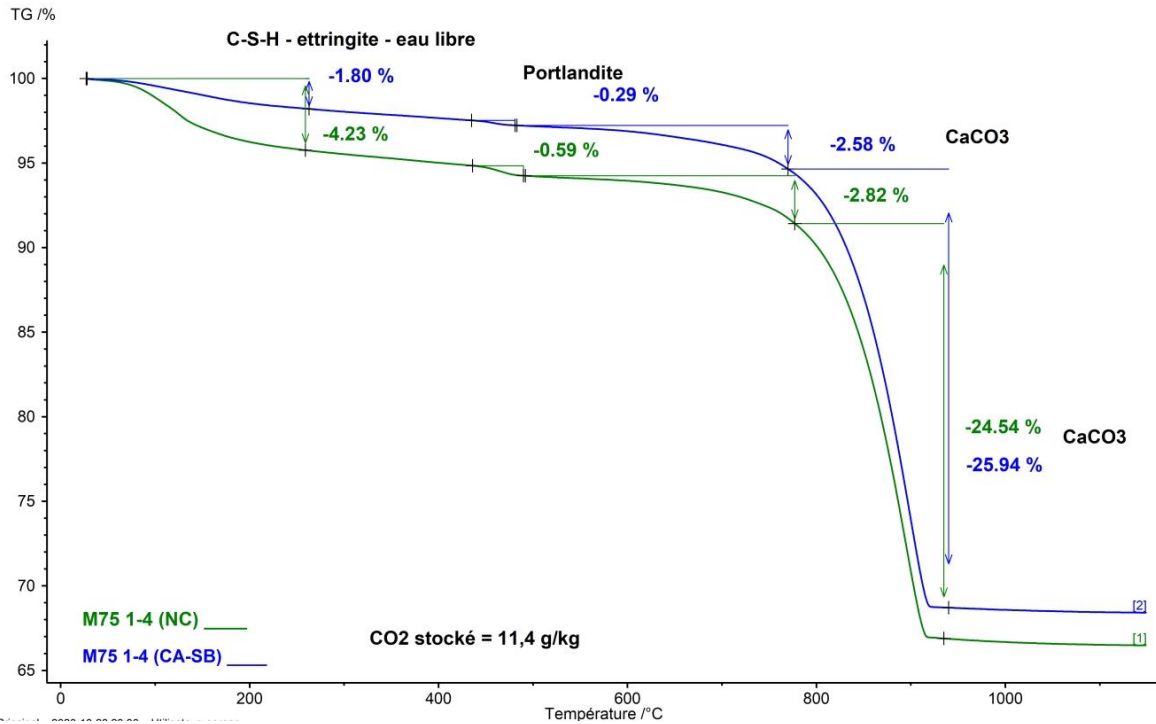
Annexe 2-2 : Courbe ATG avant et après carbonatation des granulats recyclés RB 10-20 (NC : non carbonaté (vert), CA : carbonaté – S : statique (rouge), SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (bleu))



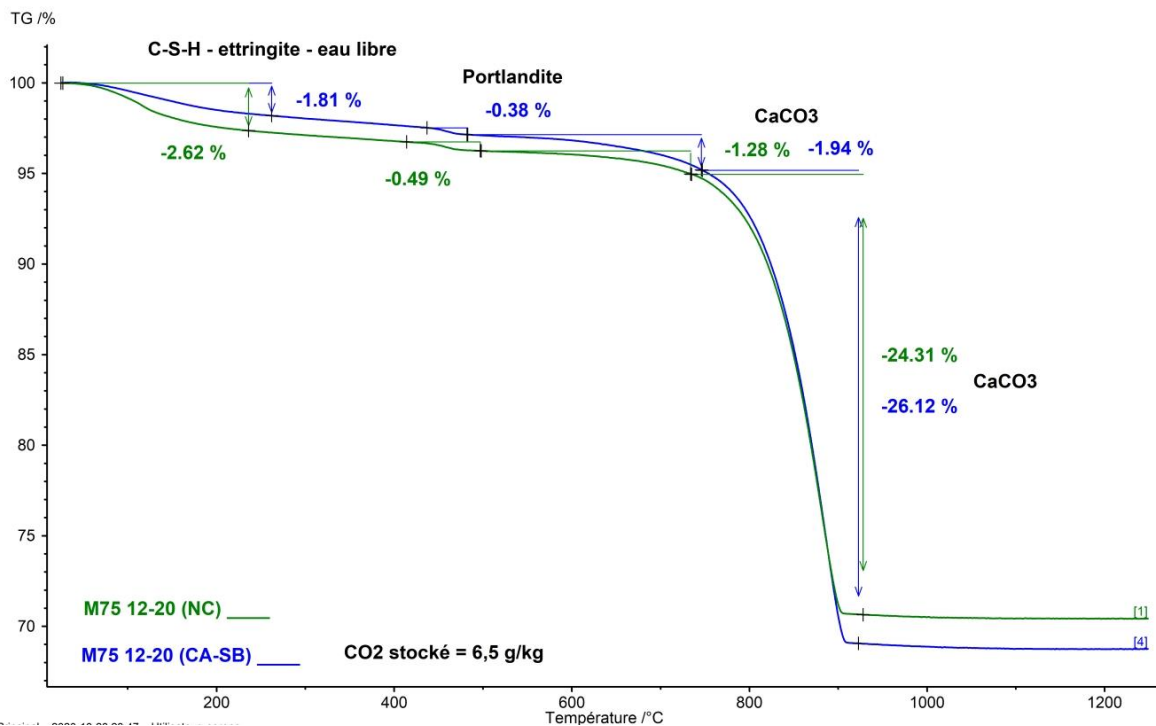
Annexe 2-3 : Courbe ATG avant et après carbonatation des granulats recyclés RB 1-4 C (NC : non carbonaté (vert), CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (bleu))



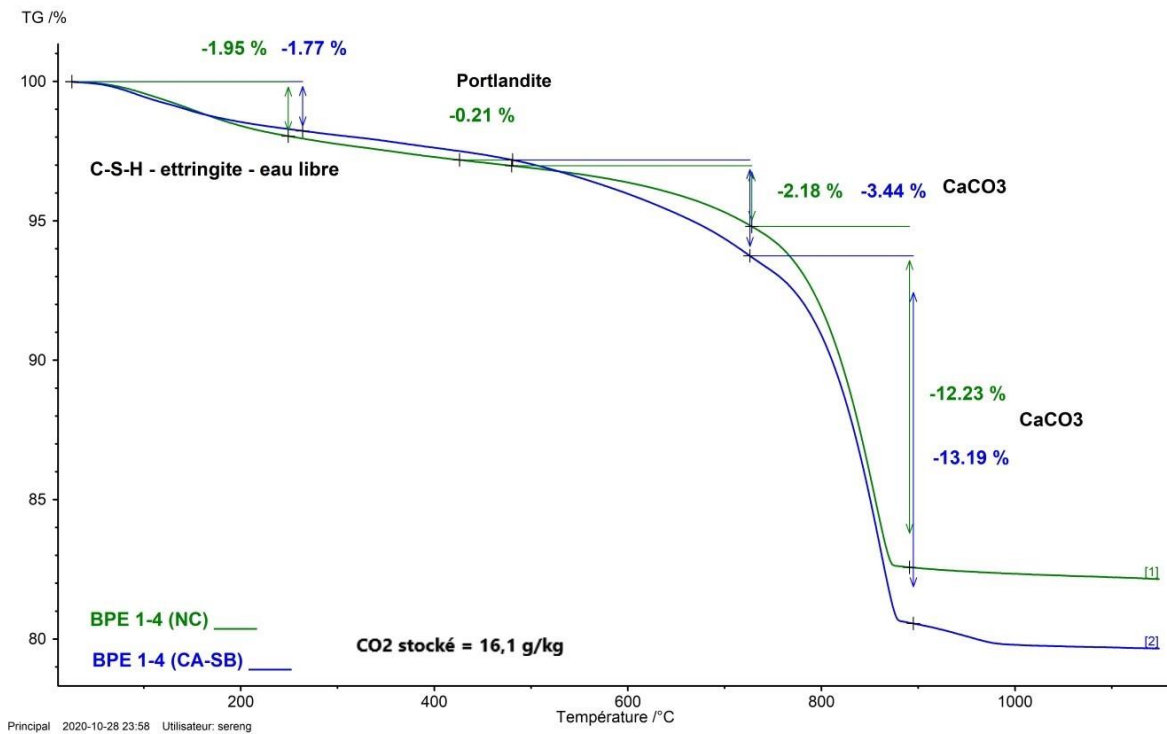
Annexe 2-4 : Courbe ATG avant et après carbonatation des granulats recyclés BO 12-20 (NC : non carbonaté (vert), CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (bleu))



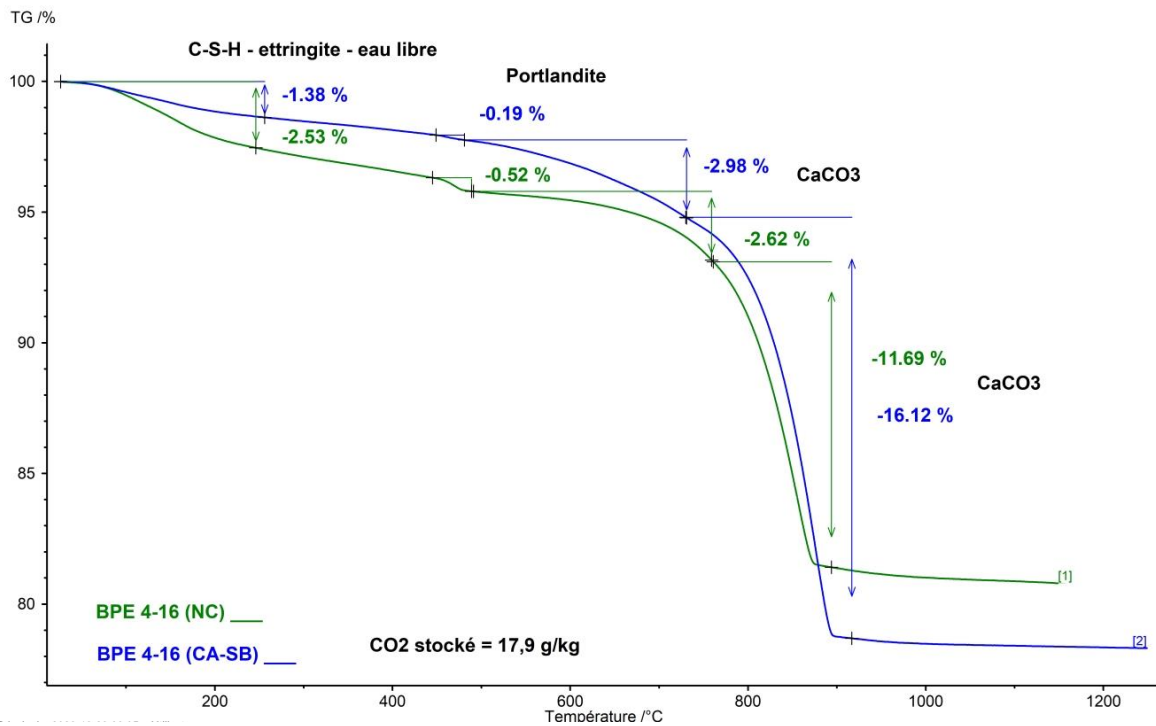
Annexe 2-5 : Courbe ATG avant et après carbonatation des granulats recyclés M75 1-4 (NC : non carbonaté (vert), CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (bleu))



Annexe 2-6 : Courbe ATG avant et après carbonatation des granulats recyclés M75 12-20 (NC : non carbonaté (vert), CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (bleu))



Annexe 2-7 : Courbe ATG avant et après carbonatation des granulats recyclés BPE 1-4 (NC : non carbonaté (vert), CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (bleu))



Annexe 2-8 : Courbe ATG avant et après carbonatation des granulats recyclés BPE 4-16 (NC : non carbonaté (vert), CA : carbonaté – SB : statique avec suivi en continu de la carbonatation (bleu))