

JOURNÉE TECHNIQUE 2023

Les matériaux alternatifs :
L'innovation au service de
l'économie circulaire



Valorisation de CO₂ par voie de minéralisation des MIOM

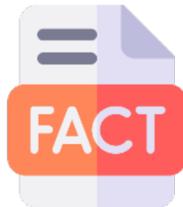
Martin CYR • LMDC TOULOUSE

Maria KMEID,
Cédric PATAPY
LMDC TOULOUSE

Emmanuel THUNIN,
Laurent GRANDJEAN,
Rafael PEREIRA DE MATOS
EDF

Amar DANDACH
Carine JULCOUR
Laurent CASSAYRE
Florent BOURGEOIS
LGC TOULOUSE





Nécessité de réduire l'impact carbone de la construction

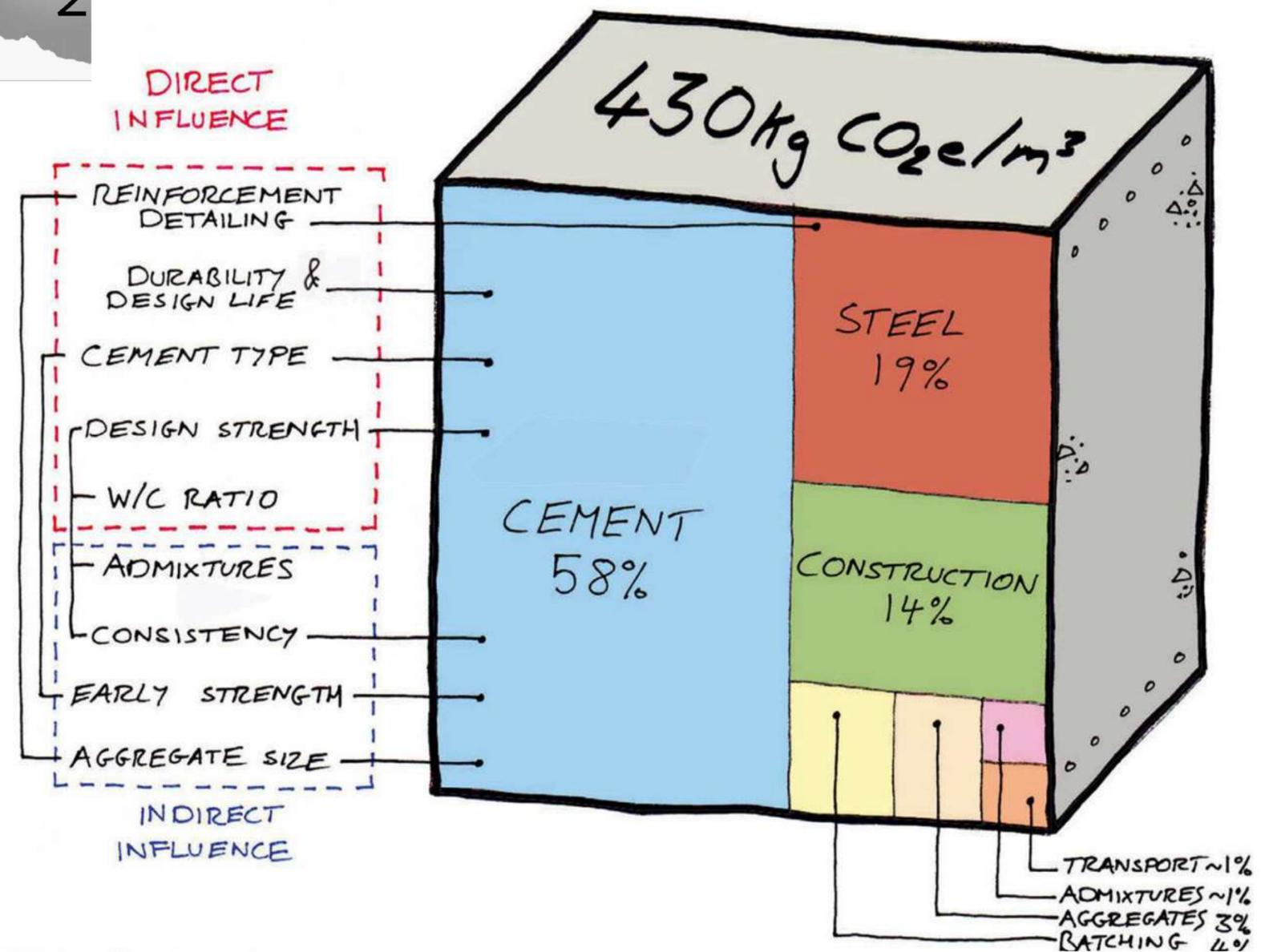


Identifier l'un des problèmes

CEM I ?



Remplacement d'une partie du clinker



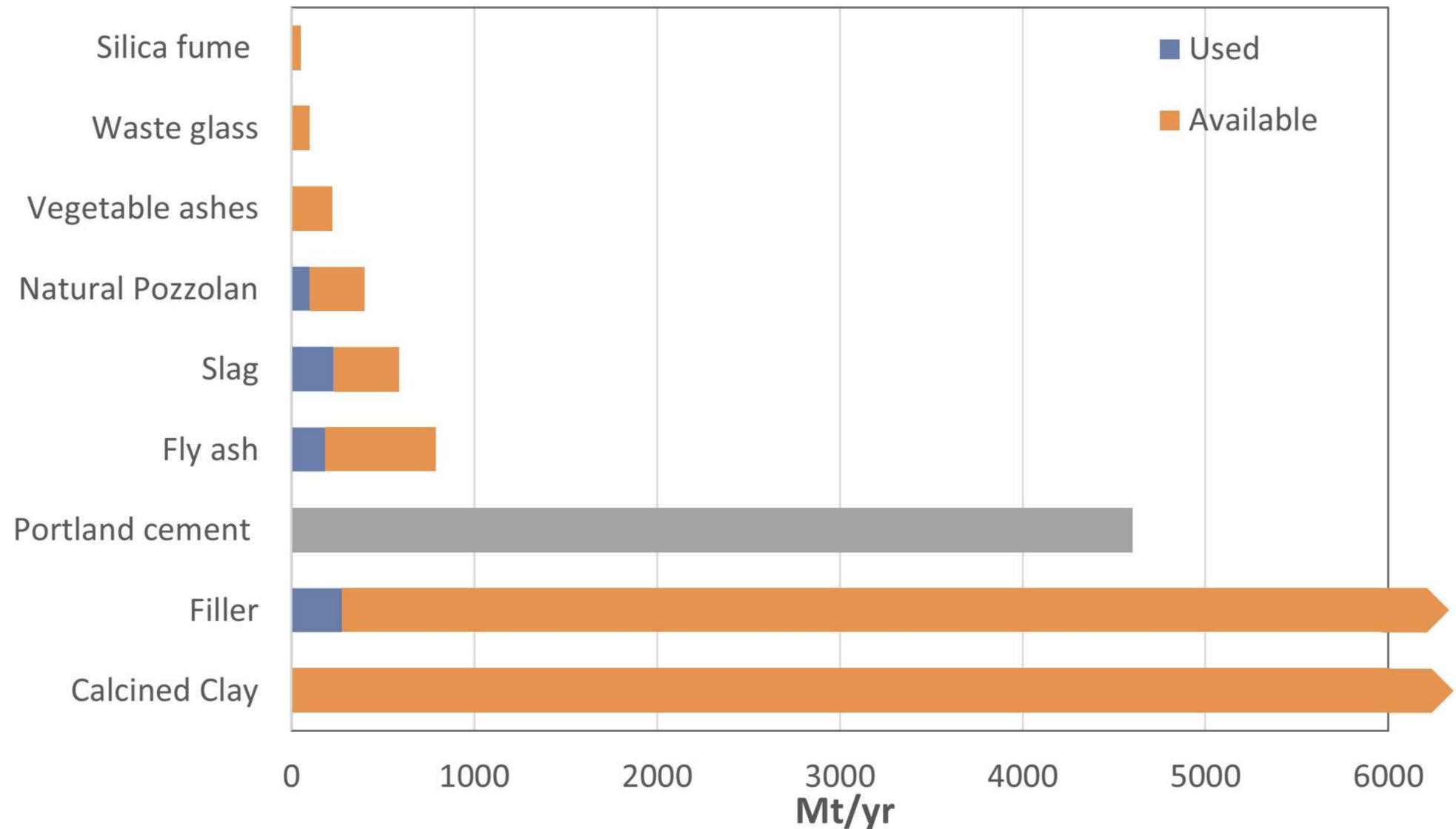
Paul Astle, How can we reduce the embodied carbon of structural concrete?, 2021, <https://doi.org/10.56330/NWSR6863>

Matériaux disponibles

Besoin de nouvelles additions
Capture de CO₂



Minéralisation
Carbonatation minérale



UN Environment, Karen L. Scrivener, Vanderley M. John, Ellis M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry, Cement and Concrete Research 114 (2018) 2–26

- Conversion du CO₂ en carbonates minéraux solides et stables
- Moyen prometteur de réduire, de stocker et d'utiliser les émissions de carbone
- Production de matériaux de construction ?

Carbonatation minérale

- Processus naturel généralement lent
- Mais peut être accéléré et appliqué à un large éventail de matériaux précurseurs
- Multitude de processus (humide, mouillé, sec, supercritique,...)



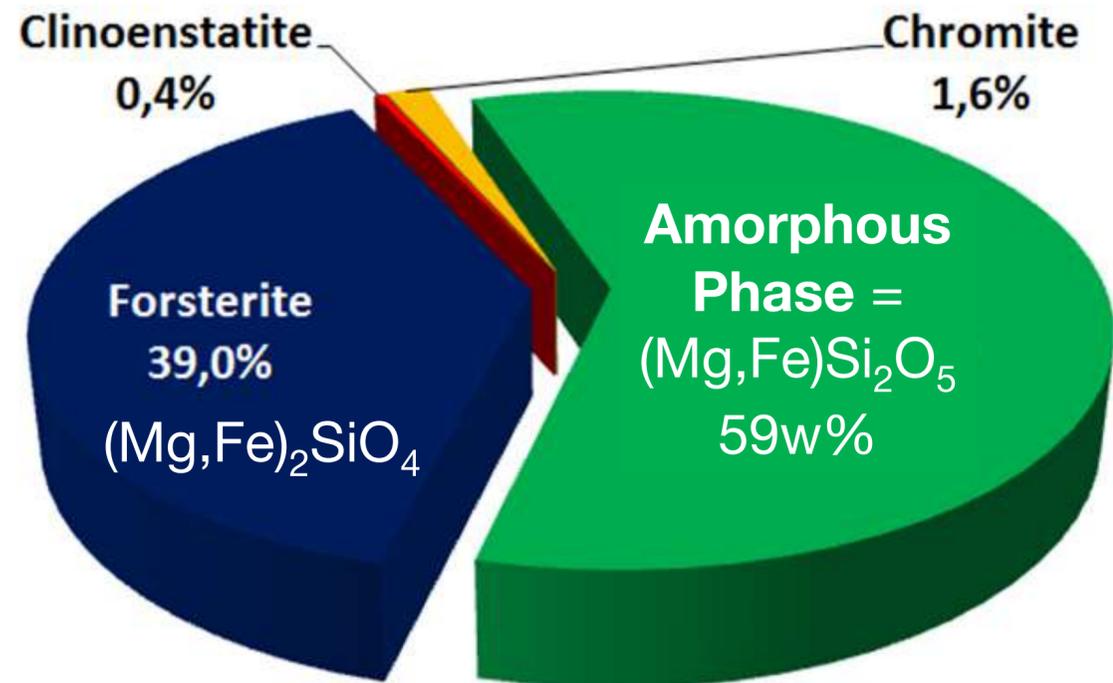
Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé



Exemple: Ferronickel slag

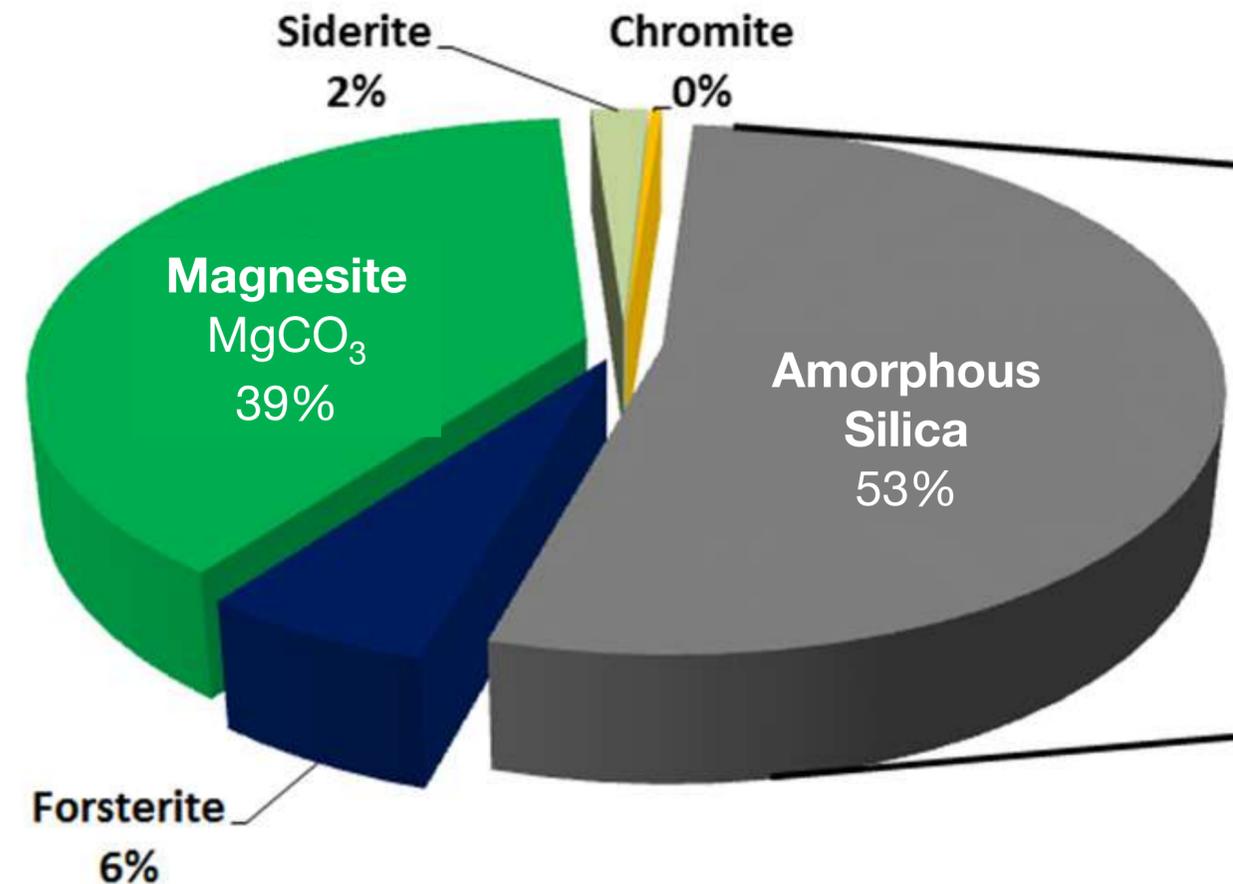
Mineralization
process
separates
Mg and Si

Raw Ni-Slag 3M tons/year



- Slow reaction
- Heavy metals

Carbonated Ni-Slag



- Amorphous phase very reactive
- CO₂ intake



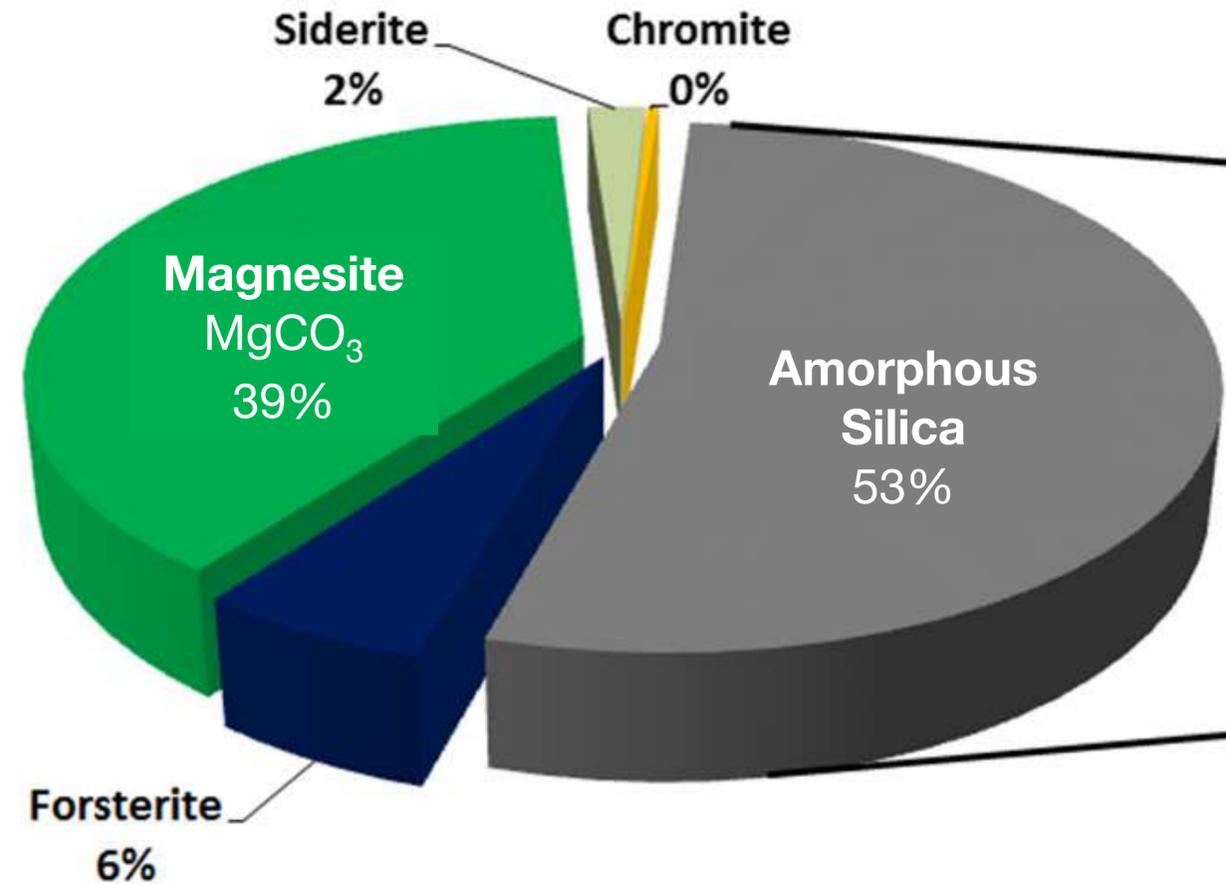
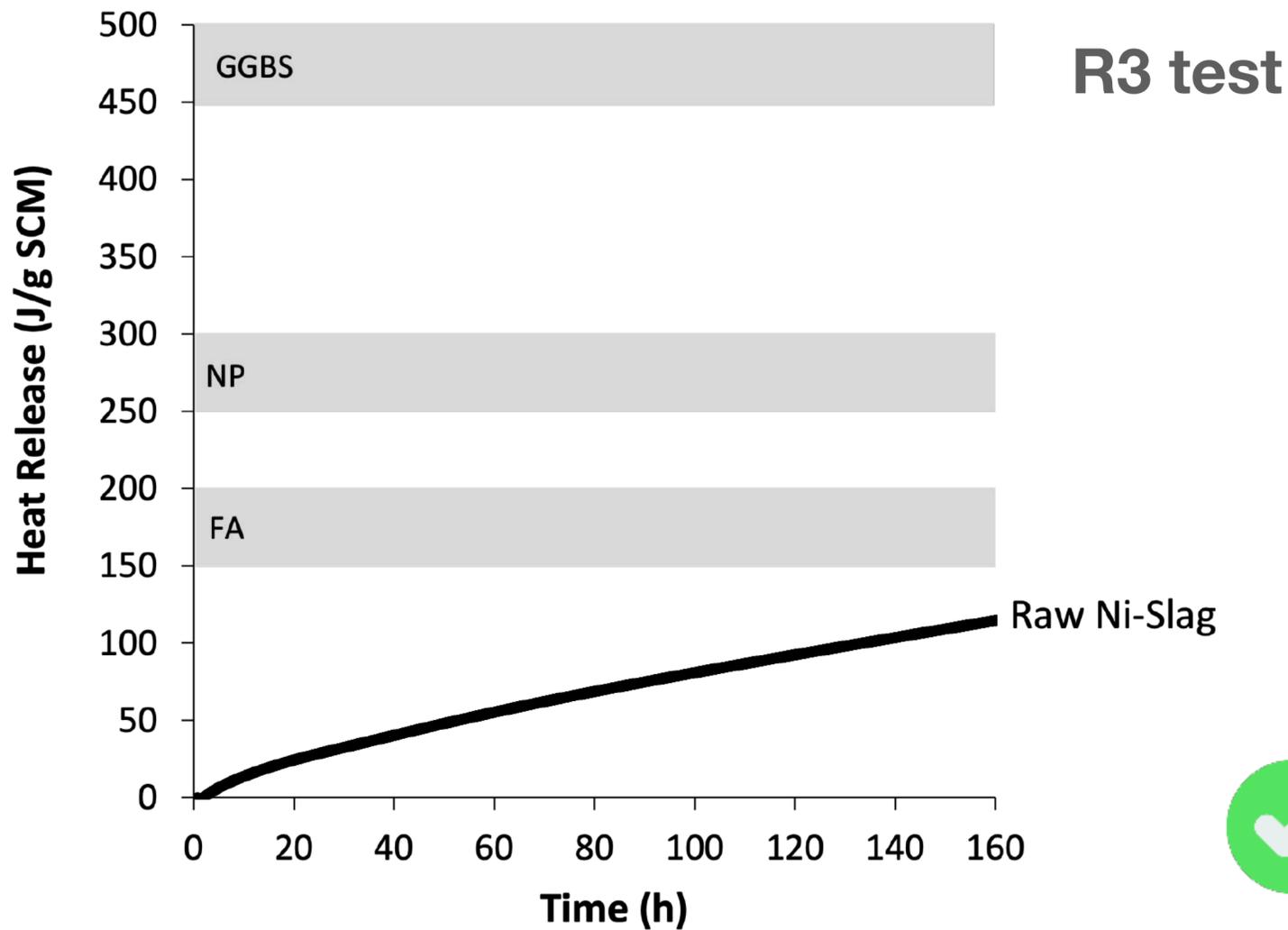
- Energy required
- Heavy metals?

Exemple: Ferronickel slag

Mineralization process separates Mg and Si

Raw Ni-Slag 3M tons/year

Carbonated Ni-Slag



- Amorphous phase very reactive
- CO_2 intake



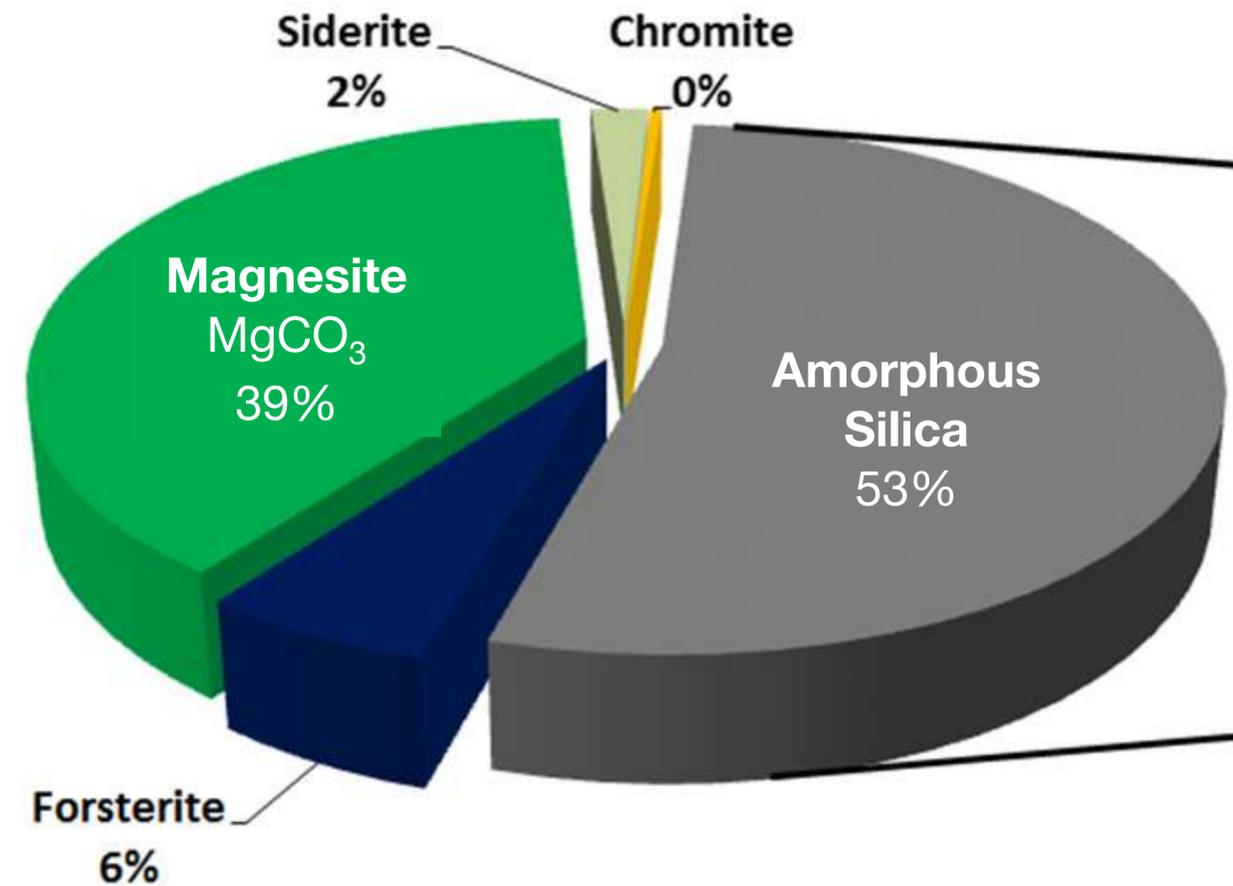
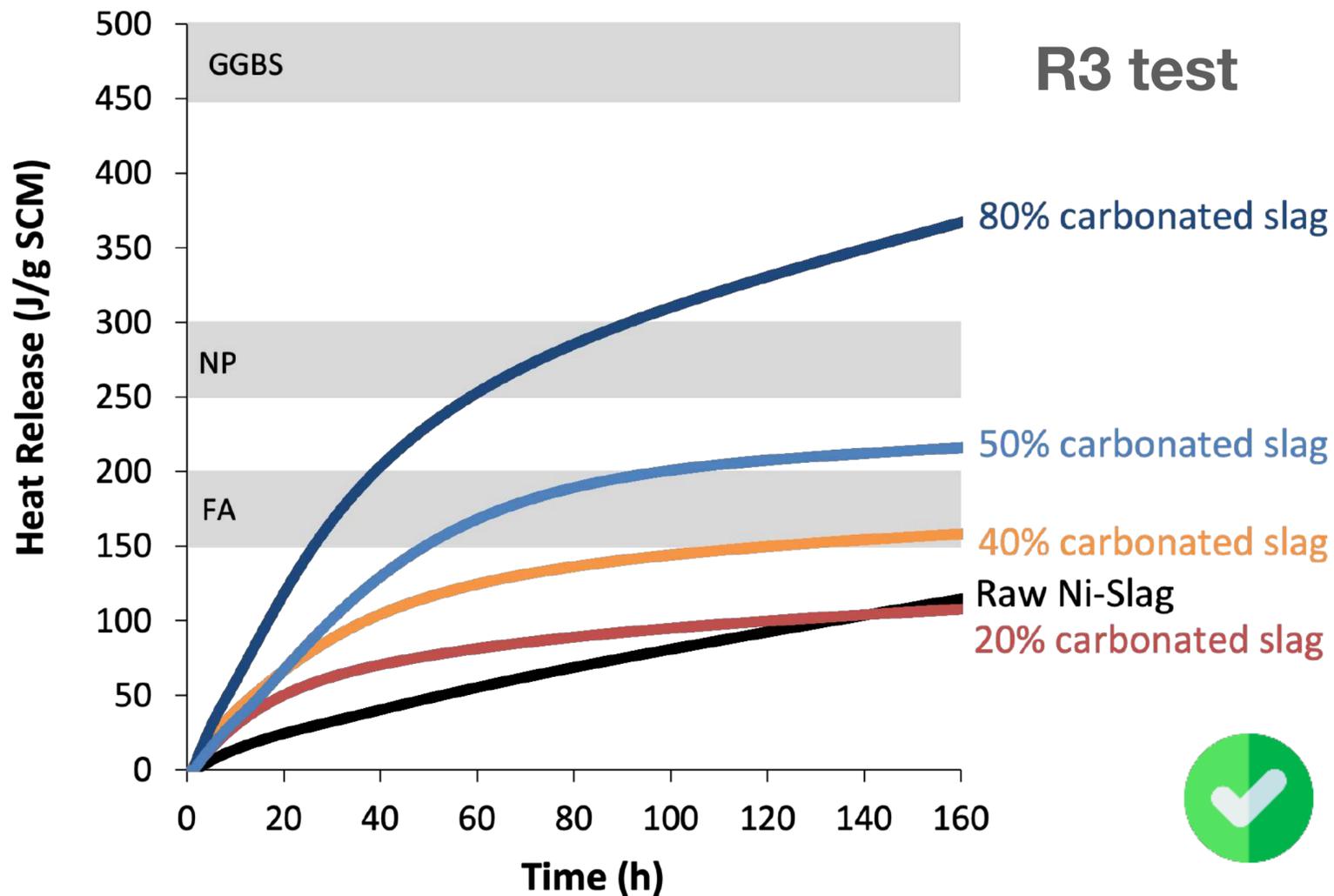
- Energy required
- Heavy metals?

Exemple: Ferronickel slag

Mineralization process separates Mg and Si

Raw Ni-Slag 3M tons/year

Carbonated Ni-Slag



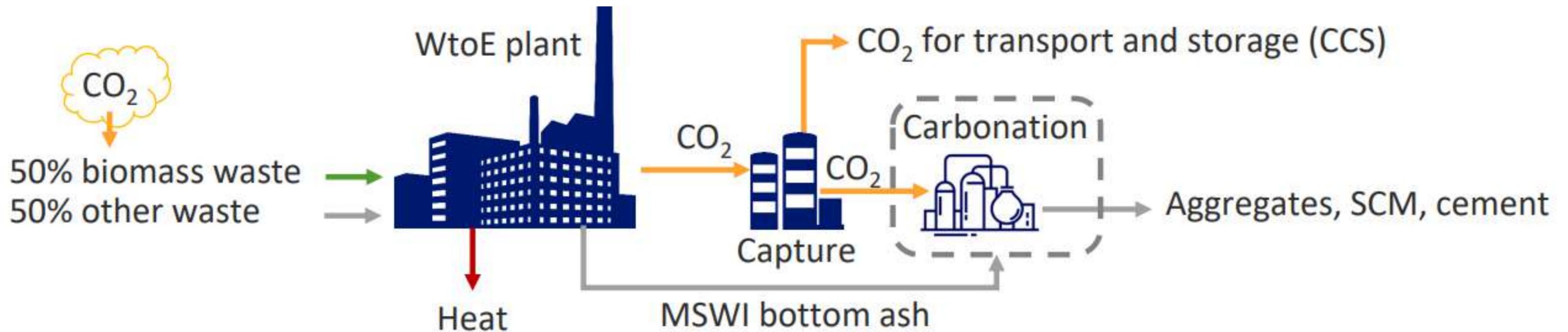
- Amorphous phase very reactive
- CO₂ intake



- Energy required
- Heavy metals?

Quid des MIOM ?

- Les MIOM se carbonatent naturellement (maturation) → chaux vers carbonates de Ca
- Intérêt d'un procédé industriel :
 - ✓ Plus rapide
 - ✓ Eventuellement mobiliser des espèces plus difficiles à carbonater naturellement



Caractériser le potentiel maximal de carbonatation des mâchefers

Evaluation du potentiel de carbonatation en laboratoire

Élimination visuelle des
métaux/cartons
(3-5% massique)



Échantillonnage manuel



Concassage de la
fraction grossière à 4mm



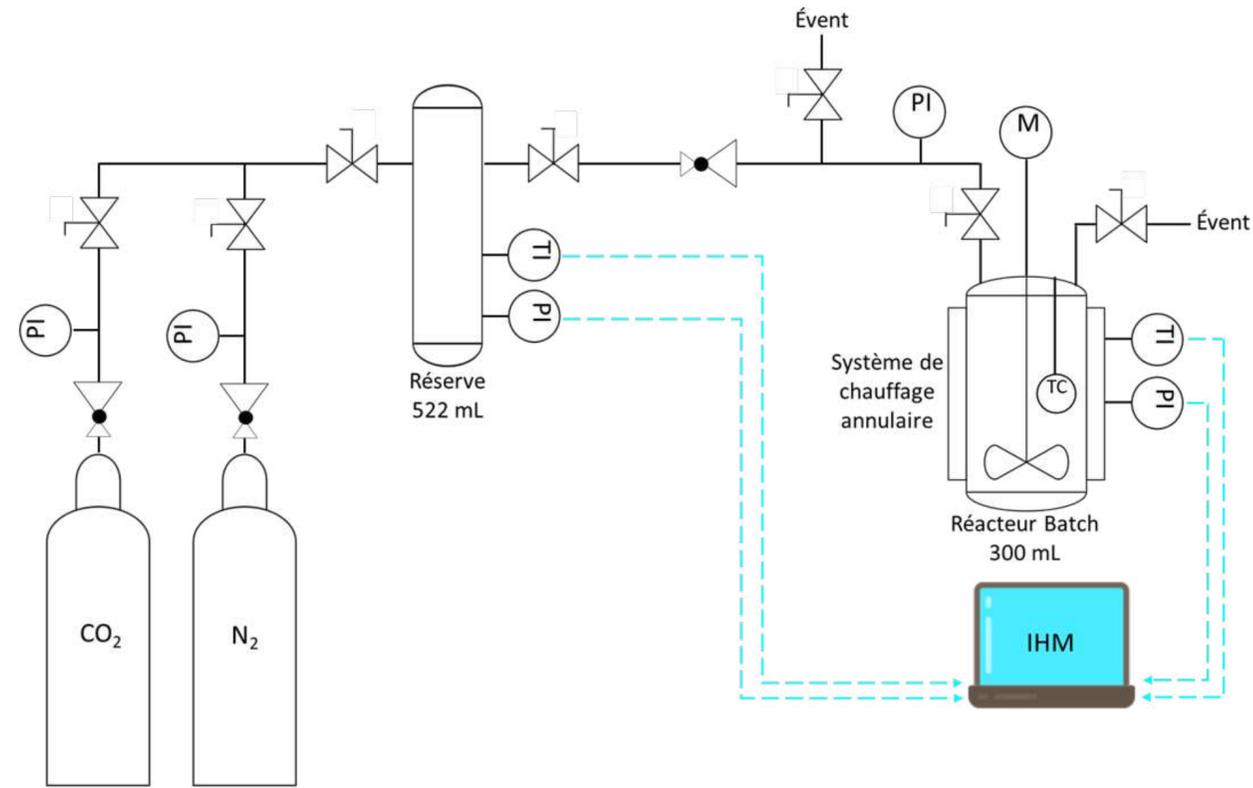
Broyage à <math><100\mu\text{m}</math>

Evaluation du potentiel de carbonatation en laboratoire



Lavage dans l'eau, 50°C/2h

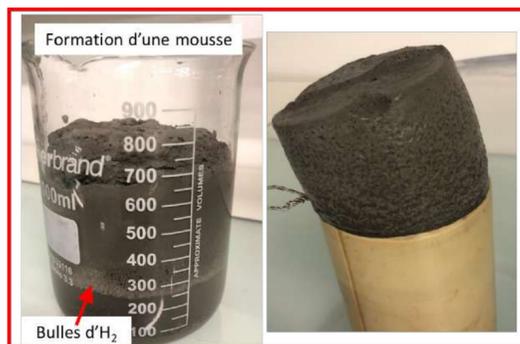
Séchage
→



Carbonatation (25 - 80°C, $P_{CO_2} = 0.15 - 5$ bar, 2h)

Produits de carbonatation

Valorisation



Oxydation d'Al métallique
Estimation : **12%** de l'aluminium est sous forme métallique
Perte de masse après lavage de 2h est de **1.5 %massique**

Evaluation du potentiel de carbonatation en laboratoire

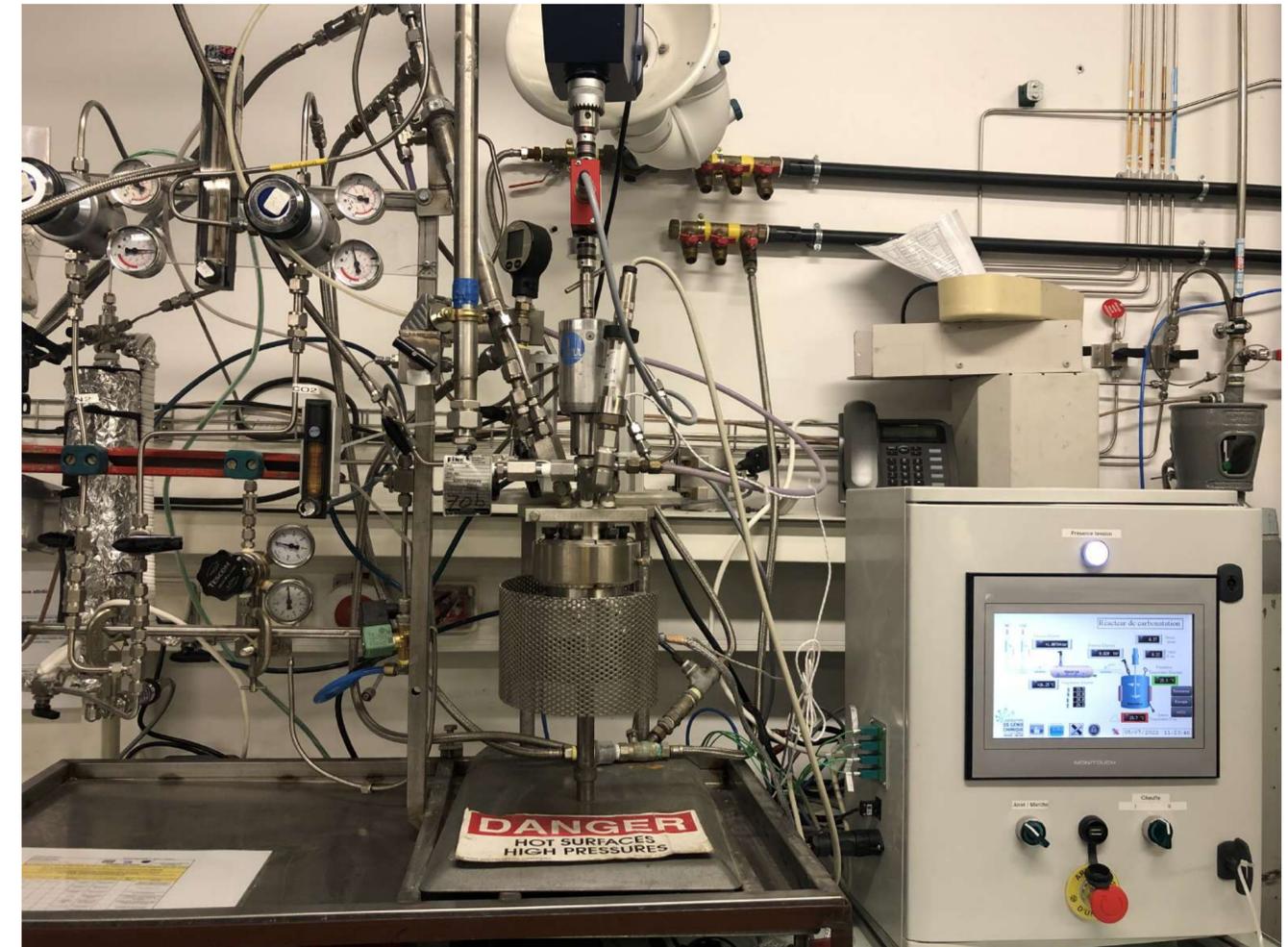
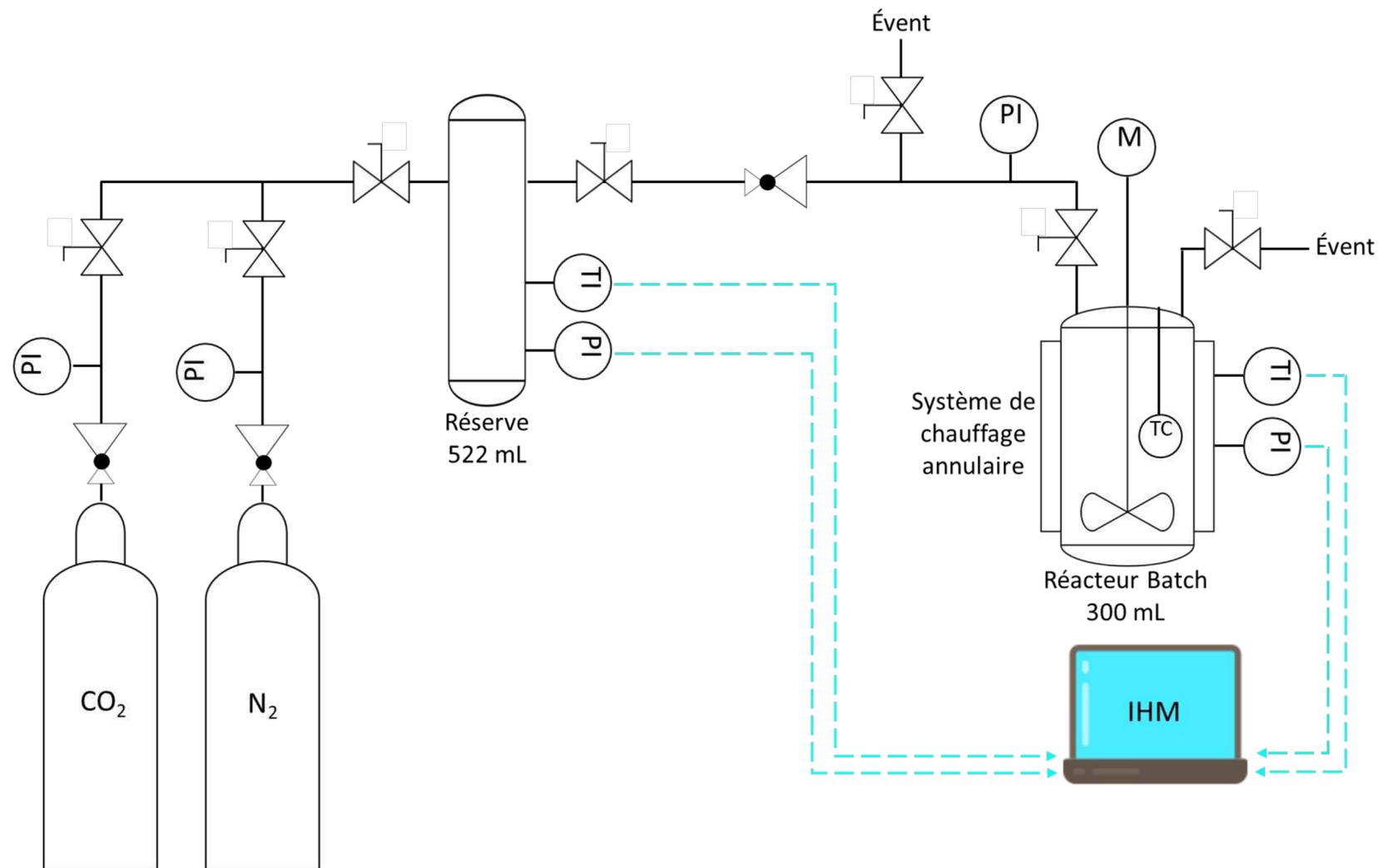


Schéma du dispositif expérimental du test de carbonatation

Parc français des UIOM



Sites	Flux entrants (t/an)	Production d'énergie électrique (MWh/an)	Production d'énergie électrique (KWh/t)	Production d'énergie thermique (MWh/an)	Production d'énergie thermique (KWh/t)	Production de mâchefers par installation (t/an)	Production de mâchefers par installation (Kg/t de déchets)
Villefranche sur Saône (98) *	83549	27348	327	200102	2395	16726	200
France **	13000000	4360000	335	9799000	754	3900000	300

Qu'est-ce qui est carbonatable ?

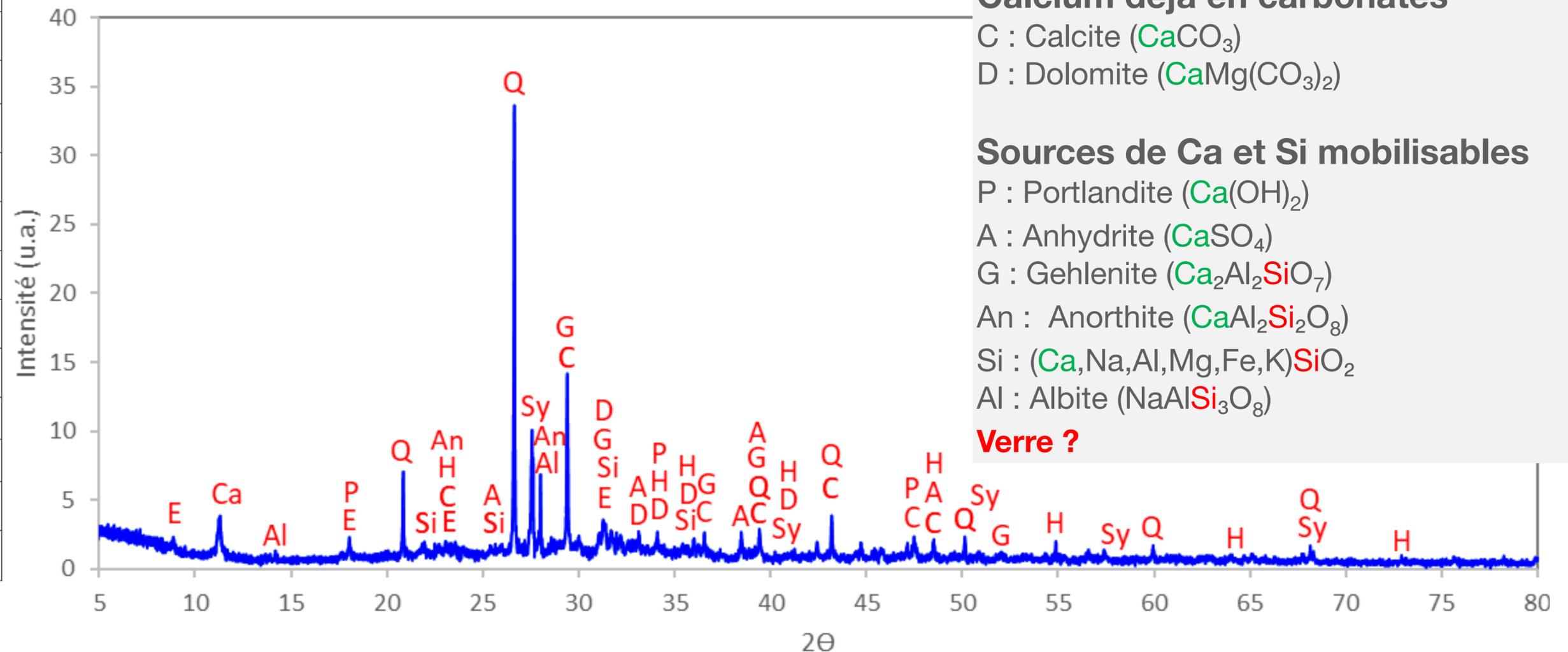
Composition élémentaire

	MIOM broyé (d ₉₀ =120µm)
	% massique
SiO ₂	49.6
CaO	19.1
Al ₂ O ₃	8.6
Fe ₂ O ₃	6.8
MgO	2.3
Na ₂ O	5.9
K ₂ O	1.1
TiO ₂	0.9
P ₂ O ₅	1.1
Mn ₂ O ₃	0.09
Cr ₂ O ₃	0.07
Cl	0.61
F	0.02
SO ₃	0.83
Perte au feu	5.6

Littérature

MIOM : SiO₂ > CaO > Al₂O₃ ~ Fe₂O₃ ~ Na₂O > MgO ~ K₂O

CaCO₃ (600-1100°C) : 8.5%



Minéraux stables (ou peu d'intérêt)

- Q : Quartz (SiO₂)
- H : Hematite (Fe₂O₃)
- Sy : Sylvite (KCl)

Calcium déjà en carbonates

- C : Calcite (CaCO₃)
- D : Dolomite (CaMg(CO₃)₂)

Sources de Ca et Si mobilisables

- P : Portlandite (Ca(OH)₂)
- A : Anhydrite (CaSO₄)
- G : Gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇)
- An : Anorthite (CaAl₂Si₂O₈)
- Si : (Ca,Na,Al,Mg,Fe,K)SiO₂
- Al : Albite (NaAlSi₃O₈)

Verre ?

Qu'est-ce qui est carbonatable ?

$$\text{Potentiel de carbonatation} \simeq \frac{44}{56} \times \% \text{CaO} + \frac{44}{40} \times \% \text{MgO} - \frac{44}{100} \times \% \text{CaCO}_3 - \frac{44}{80} \times \% \text{SO}_3$$

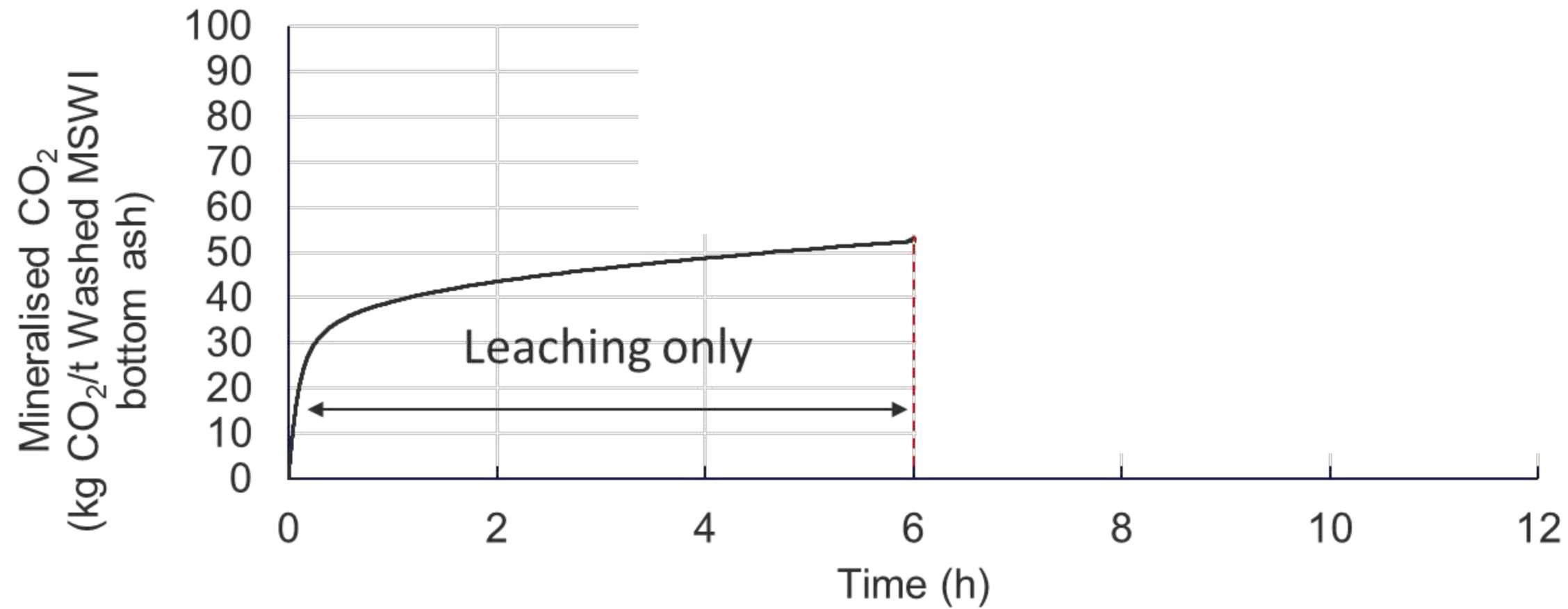
[Chang *et al.*, 2015] [Huntzinger *et al.*, 2009]

CO₂ : 44 g/mol
 CaO : 56 g/mol
 MgO : 40 g/mol
 CaCO₃ : 100 g/mol
 SO₃ : 80 g/mol

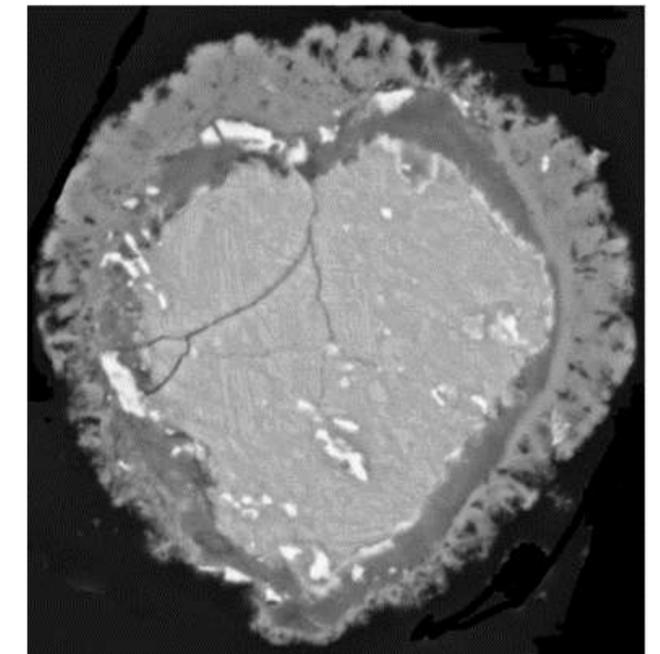
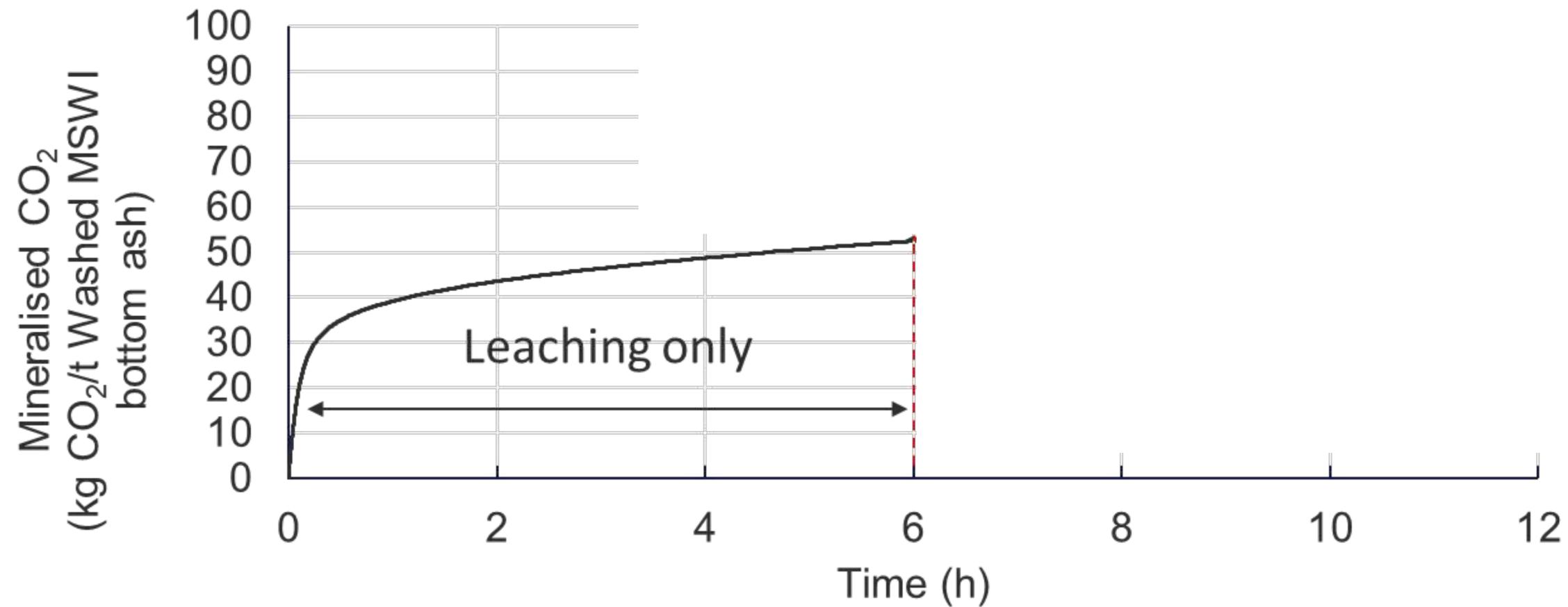
% massique

	Littérature			Vitamine
	Mâchefer Chang et al., 2015			Mâchefer broyé (d ₉₀ =120µm)
	< 125 µm	125-350 µm	350-500 µm	
CaO	21.1	16.4	18.3	19.1
MgO	2.1	1.9	2.1	2.3
CaCO₃	7.1	2.6	3.4	8.5
SO₃	1.3	0.8	0.9	0.83
Potentiel de carbonatation (kg CO₂/t MIOM)	151	134	147	133

Résultat de carbonatation en laboratoire

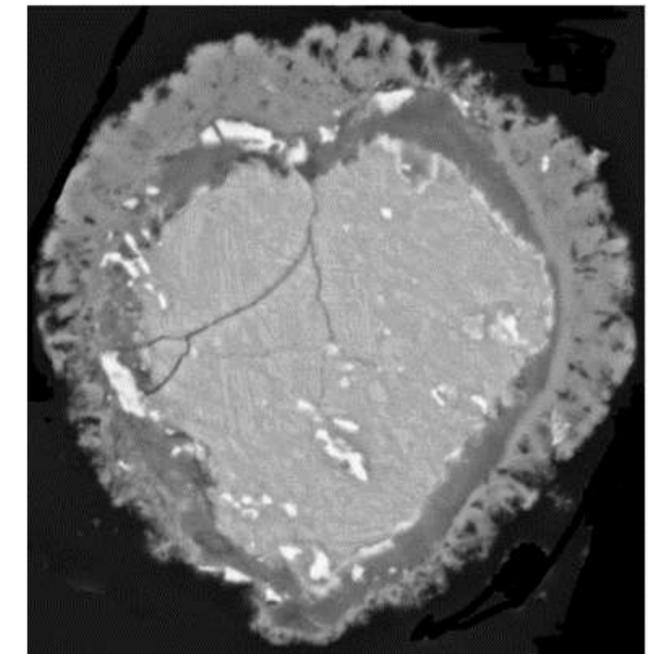
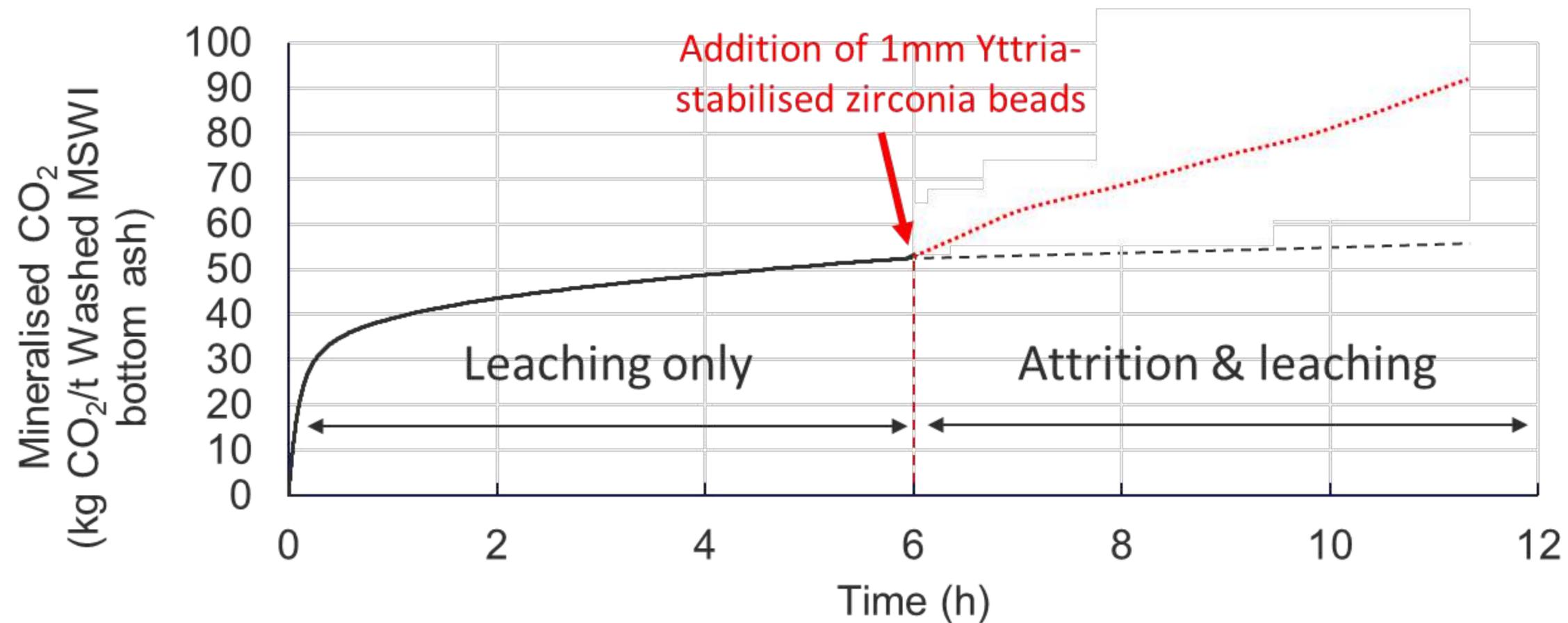


Résultat de carbonatation en laboratoire



Carbonated slag

Résultat de carbonatation en laboratoire



Carbonated slag

Si on atteint 100 kg de CO₂ par tonne de MIOM

→ 16762 t de MIOM x 100 kg/t ≈ **1680 tonnes de CO₂**

- Réactivité ?
- Effet sur les propriétés d'usage des matrices cimentaires ?
- Métaux lourds (lavage préalable) ?
- Impact CO₂ et énergie du procédé vs propriétés obtenues ?



On cherche à améliorer la réactivité et/ou à capter du CO₂



Mais énergie (donc CO₂) nécessaire

Et quid des polluants ?



RILEM Technical Committee 309-MCP
Accelerated Mineral Carbonation for the production
of construction materials

MERCI POUR VOTRE ATTENTION

Martin CYR • LMDC TOULOUSE

cyr@insa-toulouse.fr

Maria KMEID,
Cédric PATAPY
LMDC TOULOUSE

Emmanuel THUNIN,
Laurent GRANDJEAN,
Rafael PEREIRA DE MATOS
EDF

Amar DANDACH
Carine JULCOUR
Laurent CASSAYRE
Florent BOURGEOIS
LGC TOULOUSE

