

Avis de Soutenance

Monsieur Malo TOLLET

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés
*Carbonatation des gravats de béton basée sur le captage en solution aqueuse des émissions de CO₂
par un procédé continu éco-responsable*

Travaux dirigés par Monsieur David EDOUARD

Soutenance prévue le **mardi 31 mars 2026** à 9h30

Lieu : Université Lyon 1 - amphithéâtre bâtiment Lederer au 1 rue Victor Grignard à Villeurbanne

Composition du jury proposé

M. David EDOUARD	Professeur des universités	Université Lyon 1	Directeur de thèse
M. Hervé MUHR	Directeur de recherche	CNRS Nancy	Rapporteur
Mme Christine FRANCES	Directrice de recherche	CNRS Toulouse	Rapporteuse
Mme Claudia COGNE	Professeure des universités	Université Lyon 1	Examinatrice
Mme Emilie GAGNIERE	Université Claude Bernard Lyon 1	Invitée	
M. Florent GUILLOU	IFPEN - Solaize	Invité	

Mots-clés : Granulats de béton recyclés, Capture de CO₂, Dissolution, Précipitation, Carbonate de calcium, Carbonatation indirecte

Résumé :

L'industrie du béton est responsable d'environ 8 % des émissions mondiales de CO₂, principalement liées à la fabrication du ciment. Dans ce contexte, la valorisation des gravats de béton issus des déchets de déconstruction est une voie prometteuse pour capter et stocker une partie du CO₂ émis. Cette thèse propose le développement d'un procédé de carbonatation indirecte pour la capture du CO₂ en utilisant les granulats de béton recyclés (GBR), notamment en exploitant leur composition élevée en calcium. Deux opérations unitaires ont été étudiées : la dissolution partielle des GBR pour extraire le calcium et la précipitation de carbonate de calcium à partir de solution de dissolution et du CO₂ émis lors de la production du ciment. La dissolution des GBR a pour objectif de libérer le calcium présent dans la pâte cimentaire des GBR afin de récupérer une solution et riche en ions Ca²⁺ et basique. En raison de la nature complexe du béton, les propriétés des GBR, notamment leur composition et leur taille, influencent l'efficacité de dissolution. Une étude en réacteur fermé a permis d'identifier que la taille des particules et le pH de la solution sont des leviers majeurs pour optimiser la dissolution du calcium contenu dans les GBR. La dissolution a ensuite été menée en réacteur semi-ouvert avec une colonne à lit fixe en régime ruisselant, permettant de dissoudre

jusqu'à 30 % du calcium disponible, présent notamment dans les hydrates cimentaires. Le calcium non dissous encore présent dans les GBR peut être valorisé en réagissant avec du CO₂ gazeux puis précipiter sous forme de carbonate de calcium à la surface et dans le volume poreux des GBR. Ainsi, jusqu'à 66 % du calcium disponible initialement dans les GBR a pu réagir, soit par dissolution, soit par carbonatation gazeuse directe. La dissolution des GBR a pu être modélisée en utilisant une analogie originale avec un phénomène de désorption. La cinétique apparente a été estimée et représente la contribution d'une cinétique intrinsèque de dissolution et de la résistance à la diffusion dans le volume poreux des GBR. L'équilibre est quant à lui décrit avec un modèle de Langmuir. Cette analogie permet une bonne représentation des expériences de dissolution, que ce soit en réacteur fermé ou en réacteur semi-ouvert. La précipitation de CaCO₃ est réalisée dans un réacteur gaz-liquide à lit élastique fonctionnant à contre-courant, garnie de mousses commerciales à cellule ouverte en polyuréthane. La solution récupérée en sortie de réacteur de dissolution, riche en calcium et basique (pH > 11), est mise en contact avec un flux de CO₂ gazeux. La réaction conduit à la formation de cristaux de CaCO₃ en phase liquide qui peuvent s'agglomérer et être filtrés in-situ sur la surface des mousses. À la fin de l'opération, les cristaux peuvent être récupérés grâce à un système original permettant d'assurer des cycles de compression et de détente des mousses directement à l'intérieur du réacteur. La qualité de la précipitation dépend fortement du pH (une acidification excessive, due à un excès de CO₂, favorise la redissolution des cristaux), des phénomènes de filtration, et des conditions opératoires (débits de gaz et de liquide). Une campagne de mesures a permis de coupler les deux opérations unitaires en série en boucle fermée sur l'eau. Il a été observé que l'étape de dissolution du calcium présent dans les GBR devra être optimisée pour augmenter l'efficacité globale du procédé. Finalement, une meilleure compréhension des mécanismes dans le réacteur à lit élastique, notamment au niveau du transfert de matière gaz-liquide, de la réaction de précipitation et des phénomènes de filtration permettrait de contrôler les caractéristiques des cristaux de CaCO₃ formés, notamment la distribution de tailles.

Summary:

Concrete industry is responsible for 8 % of worldwide CO₂ emissions, mainly linked to the production of cement. In this context, valorisation of concrete rubble from demolition wastes is a promising way to capture and store a part of this emitted CO₂. This thesis focuses on the development of an indirect carbonation process to capture CO₂ using recycled concrete aggregates (RCA) by exploiting their calcium content. Two unit operations were studied in order to optimise operatory conditions: the partial dissolution of RCA to extract calcium as well as the precipitation of calcium carbonate using the dissolution solution and the CO₂ emitted during cement production. The RCA dissolution aims to release calcium from cement paste of RCA in order to recover an aqueous solution rich in Ca²⁺ ions. Due to the complex nature of concrete, the properties of RCA, particularly their composition and size, have a significant impact on dissolution efficiency. A batch reactor study identified particle size and solution pH as key factors to optimise the dissolution of calcium contained in RCA. Dissolution was then conducted in a semi-continuous reactor with a packed bed column in trickle flow, allowing the dissolution of 30 % of the available calcium, mainly present in the cementitious hydrates. The undissolved calcium still present in RCA can be valorised by a reaction with gaseous CO₂ and precipitated as CaCO₃ on the surface and in the porous volume of the RCA. Thus, up to 66 % of the calcium initially available in the RCA reacted, through either dissolution or direct gaseous carbonation. The RCA dissolution has been modelled using an original analogy to a desorption phenomenon. The apparent kinetic has been estimated and represent the contribution of intrinsic dissolution kinetic and diffusion resistance in the porous volume of the RCA. The equilibrium is well described using a Langmuir's model. This analogy provides a good representation of dissolution experiments, in both batch and semi-continuous reactor. CaCO₃ precipitation was carried out in a gas-liquid elastic foam bed reactor, in counter-current configuration, filled with open cells polyurethane foams. The solution recovered at the outlet of the

dissolution reactor, rich in calcium and alkaline ($\text{pH} > 11$), is exposed to a gaseous CO_2 stream. The reaction leads to the formation of CaCO_3 crystals in the liquid phase, which agglomerate and are filtered in-situ at the surface of the foams. At the end of the operation, the crystals can be recovered using an original system that compresses and expands the foams directly inside the reactor. The efficiency of the precipitation depends heavily on the pH (an excessive acidification, due to an excess of CO_2 , promotes redissolution of the crystals), the filtration phenomenon and the operating conditions (gas and liquid flows). A measurement campaign allowed the two unit operations to be coupled in a batch loop water system. It has been observed that the dissolution step of the calcium present in RCA should be optimised to enhance the global efficiency of the process. Finally, a better understanding of the mechanisms in the elastic foam bed reactor, particularly in terms of gas-liquid mass transfer and precipitation reaction, would offers the possibility to identify parameters influencing the characteristics of the CaCO_3 crystals formed, especially distribution size.