

Projet de recherche et développement



Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé

RAPPORT DE RECHERCHE / LIVRABLE

Etude paramétrique par modélisation de la carbonatation accélérée d'un granulat de béton recyclé de géométrie simplifiée

Auteur(s) / Organisme(s) :

Lucie Schmitt (CERIB)

Ouali Amiri (GeM, Université de Nantes, CNRS)

Jena Jeong (IRC, ESTP-Paris)

Philippe Turcry (LaSIE, La Rochelle Université, CNRS)

Thème de rattachement :

GT1.2 : Modélisation du phénomène de carbonatation accélérée

FCARB/R/005

N° lettres de commande :

CERIB : LC/19/FCARB/020

GeM : LC-19-FCARB-021

IRC : LC/19/FCARB/022

LaSIE : LC-19-FCARB-023

Date : 27 novembre 2020

Site internet : www.fastcarb.fr

Plateforme collaborative : www.omnispace.fr/fastcarb

Président : Raoul de PARISOT

Directeur : Jean-Michel TORRENTI

Gestion administrative et financière : IREX (www.irex.asso.fr), 9 rue de Berri 75008 PARIS, contact@irex.asso.fr

Sommaire

SOMMAIRE	2
1 RESUME	4
1.1 EN FRANÇAIS	4
1.2 EN ANGLAIS	4
2 INTRODUCTION	5
3 PRESENTATION DES MODELES	6
3.1 CERIB – MODELE SDRéAM-CRETE	6
3.1.1 Présentation des équations	6
3.1.2 Logiciel de résolution	8
3.1.3 Données d'entrée et de sortie	8
3.2 GEM	10
3.2.1 Principales équations	10
3.2.2 Résolution numérique.....	16
3.2.3 Données d'entrée et de sortie	17
3.3 IRC.....	18
3.3.1 Présentation du modèle de Papadakis.....	18
3.3.2 Description du modèle	18
3.3.3 Résolution numérique.....	20
3.3.4 Données d'entrée et de sortie	20
3.4 LASIE.....	21
3.4.1 Principales équations	21
3.4.2 Résolution numérique.....	22
3.4.3 Données d'entrée et de sortie	23
4 COMPARAISON DES MODELES SUR UN CAS TEST.....	24
4.1 CAS TEST.....	24
4.2 RESULTATS DES SIMULATIONS	25
4.3 ANALYSE DES DIFFERENCES ENTRE MODELE	25
5 ETUDE PARAMETRIQUE : PARAMETRES ETUDIES ET PLAGES DE DONNEES	28
6 RESULTATS DES SIMULATIONS.....	30
6.1 CERIB.....	31
6.2 IRC.....	34
6.3 LASIE.....	35
7 ANALYSE DES RESULTATS ET ETUDE DE SENSIBILITE	38

7.1	CERIB.....	38
7.2	LASIE.....	42
7.3	GEM	48
7.4	IRC.....	54
8	CONCLUSION	57
9	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	58
10	ANNEXES	60

1 Résumé

1.1 En français

Ce rapport présente le résultat d'une étude dont l'objectif est d'évaluer l'influence de paramètres contrôlant la capacité de fixation du CO₂ des granulats de béton recyclés (GBR) par carbonatation accélérée. Cette étude paramétrique a été réalisée à l'aide de simulations numériques faites à l'échelle d'un granulats modélisé comme une sphère de composition homogène. Malgré la diversité des quatre modèles utilisés et des résultats obtenus, les principaux enseignements de l'étude sont les suivants :

- A faible teneur en eau, la taille d'un GBR (entre 1 et 40 mm) a peu d'influence sur la vitesse de carbonatation : le contrôle de la carbonatation est d'ordre chimique et non diffusif et la carbonatation du GBR est homogène.
- A forte teneur en eau, la taille du GBR devient un paramètre majeur dans la carbonatation. La fixation du CO₂ se fait surtout « en peau » du GBR.
- Comme attendu, la vitesse de piégeage du CO₂ est fonction croissante de la porosité, de la teneur en éléments carbonatables et de la concentration en CO₂ ambiante.
- Les modèles utilisés ne montrent pas d'influence notable d'une carbonatation naturelle de 6 mois sur la capacité de fixation du CO₂ par carbonatation accélérée des GBR.

1.2 En anglais

xx.

xx

2 Introduction

Ce rapport présente le résultat d'une étude paramétrique sur la carbonatation accélérée des granulats de béton recyclé (GBR). Cette étude a été réalisée à l'aide de simulations numériques obtenues par quatre modèles développés par les participants : CERIB, IRC, GeM, LaSIE.

Une approche simplifiée a été adoptée. Premièrement, les simulations ont été faites à l'échelle d'un granulat seul (les effets d'empilement de grains ne sont pas considérés ici). Deuxièmement, le GBR a été assimilé à une sphère composée d'un matériau homogène (l'hétérogénéité éventuelle à l'échelle d'un GBR n'est pas non plus considérée dans cette étude).

L'objectif est d'évaluer l'influence de paramètres qui contrôlent a priori la vitesse de carbonatation des GBR et la quantité de CO₂ fixé. Les principaux paramètres étudiés sont les suivants : la porosité du GBR, sa teneur en éléments carbonatables (principalement la portlandite et les CSH), son degré de saturation en eau initial et son diamètre. Des paramètres complémentaires font également l'objet d'investigations numériques : la concentration en CO₂ ambiante et le degré de carbonatation initiale du matériau suite à une carbonatation naturelle.

Le rapport présente dans un premier temps les quatre modèles utilisés pour les simulations, qui sont ensuite comparés sur un cas test. Le programme de l'étude paramétrique est détaillé en section 5. Les résultats « bruts » des simulations sont présentés en section 6, sous la forme d'évolutions temporelles de la quantité de CO₂ fixé pour chaque série de paramètres principaux. Ces résultats sont discutés dans la dernière section qui fournit également les résultats concernant les paramètres complémentaires.

3 Présentation des modèles

Dans cette section sont présentés les quatre modèles utilisés pour réaliser les simulations numériques de l'étude paramétrique.

3.1 CERIB – Modèle SDReaM-crete

Le modèle SDReaM-crete a été développé par J. Mai-Nhu lors de sa thèse réalisée entre le CERIB et le LMDC à Toulouse (Mai-Nhu, 2013]. C'est un modèle de durabilité qui a pour particularité de coupler le phénomène de carbonatation et la pénétration des ions chlorure dans le béton en tenant compte des cycles hydriques avec l'environnement. Egalement, ce modèle peut être utilisé pour calculer la dépassivation des armatures puis la vitesse de corrosion des aciers en tenant compte de la présence ou non d'oxygène (Mai-Nhu et al., 2012). Ci-après ne sont présentés que les phénomènes hydriques et de carbonatation.

3.1.1 Présentation des équations

Dans son modèle, Mai-Nhu (2013) adapte l'équation de Richard (Richard, 1931) pour décrire les mouvements d'eau dans le béton (Equation 1) :

$$\left[\rho_l \cdot \varphi \cdot \frac{\partial S_r}{\partial h} + \frac{p_{vsat} \cdot M_{H_2O}}{RT} \cdot \varphi \cdot \left(1 - S_r - h \frac{\partial S_r}{\partial h} \right) \right] \frac{\partial h}{\partial t} \quad \text{Equation 1}$$

$$= \text{div} \left(\rho_l^2 \frac{k_l}{\eta_l} \cdot k_{rl} \cdot \frac{RT}{M_{H_2O}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \overrightarrow{\text{grad}h} + \frac{M_{H_2O}}{RT} \cdot p_{vsat} \cdot R_d \cdot D \cdot \overrightarrow{\text{grad}h} \right)$$

$$+ \beta_{H_2O}$$

Où S_r est le taux de saturation du béton qui dépend de l'humidité relative de l'environnement. ρ_l : la masse volumique de l'eau (kg/m^3), φ la porosité (-), M_{H_2O} la masse molaire de l'eau (kg/mol), k_l la perméabilité à l'eau liquide (m^2), η la viscosité dynamique de l'eau ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), k_{rl} représente la perméabilité relative à l'eau liquide qui est estimé à partir du modèle de Mualem et Van Genuchten (-), D le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau hors milieu poreux (m^2/s).

L'Equation 2 représente la quantité d'eau libérée lors de la carbonatation de la portlandite. Le modèle ne prend pas en compte l'eau libérée par les autres hydrates de la matrice cimentaire. Cela va dans le sens des résultats de Morandeu (2013) qui a montré dans ses travaux que l'eau relarguée par les C-S-H est négligeable voire inexistante devant l'eau libérée par la portlandite lors de la carbonatation du béton.

$$\beta_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{\partial[\text{CH}]}{\partial t} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Equation 2}$$

R_d représente la résistance à la diffusion dans un milieu partiellement saturé en eau (Millington, 1959) repris par (Thiéry, 2005) (Equation 3).

$$R_d = \varphi^{1,2} \cdot (1 - S_r)^{3,3} \quad \text{Equation 3}$$

La pénétration du CO_2 dans la matrice cimentaire est gérée par des équations de conservation de masse (Equation 4). Ici, on considère à la fois le transport du dioxyde de carbone sous forme gazeux et le mouvement convectif des ions carbonate.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varphi \cdot (1 - S_r) \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} \right) = -\text{div} \overrightarrow{\Phi_{\text{CO}_2}} - \beta_{\text{CO}_3^{2-}} \quad \text{Equation 4}$$

Avec $\overrightarrow{\Phi_{\text{CO}_2}}$ le flux de dioxyde de carbone qui est considéré comme uniquement diffusif ici. Il est donné par la loi de Fick (Equation 5).

$$\overrightarrow{\Phi_{\text{CO}_2}} = -D_0 \cdot R_d \cdot \text{grad} \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} \quad \text{Equation 5}$$

$\beta_{\text{CO}_3^{2-}}$ représente la vitesse de formation des ions carbonate (Equation 6).

$$\beta_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{\partial[\text{CO}_3^{2-}]}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1} \cdot ([\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} - [\text{CO}_3^{2-}]) \quad \text{Equation 6}$$

Avec $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$ la quantité maximale d'ions carbonate qu'il est possible de former (et qui dépend du taux de CO_2 de l'air, du pH de la solution et de constantes d'équilibres thermodynamiques).

Le transport des ions carbonates est exprimé par une équation de conservation de masse (Equation 7) :

$$\varphi \cdot S_r \cdot \frac{\partial[\text{CO}_3^{2-}]}{\partial t} = -\text{div} \left(\overrightarrow{\Phi_{\text{CO}_3^{2-}}} \right) - \beta_{\text{CaCO}_3} + \beta_{\text{CO}_3^{2-}} \quad \text{Equation 7}$$

avec $\overrightarrow{\Phi_{\text{CO}_3^{2-}}}$ le flux des ions carbonate qui est exprimé comme la somme d'un flux diffusif et d'un flux convectif.

$$\overrightarrow{\Phi_{\text{CO}_3^{2-}}} = -D_{\text{CO}_3^{2-}(S_r=1)} \cdot S_r^6 \cdot \text{grad}[\text{CO}_3^{2-}] + \overrightarrow{v_{\text{water}}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Equation 8}$$

Dans l'Equation 7, β_{CaCO_3} représente la formation de calcite lors de la progression du front de carbonatation. La quantité de calcite formée correspond à la consommation du calcium des hydrates de la matrice cimentaire et des sels de Friedel (Equation 9).

$$\beta_{\text{CaCO}_3} = \frac{1}{\tau_2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot ([\text{Ca}_{(\text{CH})}] + [\text{Ca}_{(\text{AFt})}] + [\text{Ca}_{(\text{AFm})}] + [\text{Ca}_{(\text{FS})}]) + \frac{1}{\tau_2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^n \cdot [\text{Ca}_{(\text{C-S-H})}] \quad \text{Equation 9}$$

Le fait de prendre en compte la carbonatation des sels de Friedel est un élément fort de couplage avec la pénétration des ions chlorure. Dans ce rapport, la pénétration des ions chlorure n'est pas abordée mais les équations liées à ce phénomène sont présentées dans la thèse de Mai-Nhu (2013).

Hyvert (2009) a montré dans sa thèse que les C-S-H se carbonatent moins vite que les autres hydrates de la matrice cimentaire. Cet élément est pris en compte par le coefficient n de l'Equation 9.

Le pH est calculé en se basant sur la condition d'électro-neutralité de la solution interstitielle du béton en considérant les principaux ions en présence (Ca^{2+} , OH^- , H_3O^+ , Cl^- et CO_3^{2-}) mais pas les alcalins (Equation 10).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2 [\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Equation 10}$$

Le pH est ensuite extrait grâce à la concentration en ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ($\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$).

Il a été montré par plusieurs auteurs (Thiéry, 2005 ; Vu, 2011) que la carbonatation a pour effet de diminuer la porosité du béton. La porosité ayant un impact fort sur les phénomènes de transfert, son évolution est calculée en s'appuyant sur les volumes molaires des espèces en présence et de leur quantité (Equation 11).

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi_{\text{initial}} - & (V_{\text{mCaCO}_3} \cdot ([\text{CaCO}_3] - ([\text{C-S-H}]_{\text{ini}} - [\text{C-S-H}])) - V_{\text{mCH}} \\ & \cdot ([\text{CH}]_{\text{ini}} - [\text{CH}]) + \Delta V_{\text{mC-S-H}} \\ & \cdot ([\text{C-S-H}]_{\text{ini}} - [\text{C-S-H}])) \end{aligned} \quad \text{Equation 11}$$

L'utilisation optimale du modèle SDream-crete se situe entre 55 % et 100 % d'humidité relative.

3.1.2 Logiciel de résolution

Pour réaliser les calculs de durée de vie, de profondeurs de carbonatation ou de pénétration des ions chlorures, on utilise le logiciel Comsol MultiPhysics (MP). C'est un logiciel basé sur la méthode des éléments finis.

3.1.3 Données d'entrée et de sortie

Le modèle SDream-crete compte un certain nombre de paramètres d'entrée étant donné la diversité des phénomènes qu'il peut prendre en compte. Pour la carbonatation, les données d'entrée qui sont à adapter pour chaque simulation sont présentées dans le Tableau 1.

Données d'entrée du modèle SDReaM-crete pour modéliser le phénomène de carbonatation. Les données de sorties concernant le phénomène de carbonatation sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 1. Données d'entrée du modèle SDReaM-crete pour modéliser le phénomène de carbonatation.

Paramètre	Unité
Porosité du béton	-
Quantité de calcium carbonatable CH	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable CSH	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable Aft*	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable Afm*	mol/m ³ de béton
Durée de vie souhaitée	Années (ou jours dans ce cas précis)
Enrobage ou diamètre du granulat	mm
Amplitude pour la variation de HR annuelle	%
Humidité moyenne annuelle	%
Coefficients des isothermes de désorption	-
Perméabilité à l'eau liquide	m ²
Concentration en CO ₂ de l'environnement	Pa

**considérés comme étant égaux à 0 pour cette étude*

Tableau 2. Données de sorties du modèle SDReaM-crete lors de la modélisation de la carbonatation.

Paramètre	Unité
Porosité du béton	-
Quantité de calcium carbonatable CH	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable CSH	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable Aft	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable Afm	mol/m ³ de béton
Taux de saturation du béton	-
pH du béton	-
Quantité de CO ₂ absorbée par la matrice cimentaire	kgCO ₂ /T de béton

3.2 GeM

Les principaux mécanismes physico-chimiques susceptibles de conduire à l'initiation de la corrosion des aciers dans le béton, la pénétration des ions chlorure et le processus de carbonatation font l'objet du modèle développé au sein du laboratoire GeM dans le cadre de la thèse d'Achour (Achour, 2018). Ce modèle peut décrire en particulier la pénétration du dioxyde de carbone dans le béton. Le modèle unidimensionnel macroscopique considère les phénomènes de transferts couplés humidité – ions et CO₂. Son originalité est de faire appel à une description complète des processus de pénétration. Les équations de transfert sont écrites à l'échelle macroscopique. Sous certaines hypothèses, ce modèle a l'avantage de bien prendre en considération l'influence des paramètres physiques et chimiques sur les cinétiques de la carbonatation. Les phénomènes de transport sont modélisés en considérant les interactions entre les ions dans la solution porale et avec la matrice cimentaire. Les réactions chimiques (dissolution de la portlandite et des CSH, formation de la calcite et du gel de silice) depuis la dissolution du CO₂ de l'air dans l'eau sont intégrées dans le bilan de matière. L'évolution de la microstructure et de l'état hydrique est aussi considérée.

3.2.1 Principales équations

Le béton est un matériau poreux constitué de trois phases : une phase solide déformable une phase liquide incompressible, continue et composée d'eau et des ions formant ainsi une solution électrolytique et une phase gazeuse formée d'air sec inerte et de la vapeur d'eau considérée comme un gaz parfait. Le mélange gazeux est supposé à pression totale constante afin de réduire le temps de calcul et de la résolution numérique du système.

La pression capillaire est déterminée grâce à la loi de Kelvin pour introduire la loi de comportement hydrique « équilibre liquide – vapeur ».

$$P_c = -\rho_e \frac{RT}{M_v} \ln \left(\frac{P_v}{P_{vs}} \right) \quad \text{Equation 12}$$

où M_v , ρ_e , R , T , P_v et P_{vs} sont respectivement la masse molaire de la vapeur d'eau (Kg/mol), la masse volumique de l'eau liquide (Kg/m³), la constante des gaz parfaits (J/mol.K), la température (K), la pression de la vapeur d'eau (P_v en Pa) et la pression de la vapeur d'eau saturante (P_{vs} en Pa).

Le phénomène d'humidification et de séchage est géré par les courbes d'isothermes de sorption – désorption avec hystérésis qui relie l'humidité relative du matériau à sa teneur en eau. Le rapport $\frac{P_v}{P_{vs}}$ dans l'Equation 12 est l'humidité relative HR. Pour exprimer l'équation du transfert hydrique en termes de degré de saturation, nous posons:

$$S_e = \frac{w}{\varphi} \quad \text{Equation 13}$$

où w est la teneur volumique en eau et φ est la porosité du matériau.

➤ *En phase gazeuse*

Le transport de la vapeur d'eau est généralisé par la loi de Fick qui exprime la densité du flux de la vapeur d'eau J_v ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) par :

$$J_v = -R_a D_{va} \text{grad} \rho_v \quad \text{Equation 14}$$

où ρ_v est la masse volumique de la vapeur d'eau liquide (Kg/m^3), R_a est la résistance à l'air et D_{va} est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (m^2/s). D'après la loi des gaz parfaits, la masse volumique de la vapeur d'eau dépend de la température et de la teneur volumique en eau comme suit :

$$\rho_v = \frac{M_v}{RT} P_v = \frac{M_v}{RT} HR(w) P_{vs} \quad \text{Equation 15}$$

où $HR(w)$ est la fonction qui traduit la relation entre l'humidité relative HR et la teneur volumique en eau w issue des courbes des isothermes de sorption et désorption. La pression de la vapeur d'eau saturante est calculée en utilisant la formule de Rankine validée avec des résultats analytiques :

$$P_{vs} = P_{vs}^{ref} \exp\left(-\frac{T_1}{T}\right) \quad \text{Equation 16}$$

où P_{vs}^{ref} est la pression de référence de la vapeur d'eau saturante = 890911 Pa et T_1 est la température de référence = 293 K.

La résistance à l'air est déterminée en fonction de l'état hydrique et de la porosité du milieu par l'expression empirique de Millington afin de considérer le facteur de réduction du transfert de vapeur d'eau (Millington, 1959) :

$$R_a = \varphi^{n_1} (1 - S_e)^{n_2} \quad \text{Equation 17}$$

où n_1 et n_2 sont des coefficients qui considèrent la tortuosité, et la connectivité du réseau poreux du matériau étudié. Pour les matériaux cimentaires (Thiery, 2005) a montré une bonne concordance de la paire $[n_1 - n_2] = [2,74 - 4,8]$ pour l'estimation du coefficient de diffusion de dioxyde de carbone.

Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air D_{va} (m^2/s) caractérise la vitesse de déplacement de la vapeur d'eau dans l'air. Ce coefficient de diffusion est exprimé pour une pression de gaz constante par les travaux de (Francy, 1998) :

$$D_{va} = D_{va}^{ref} \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{1.88} \quad \text{Equation 18}$$

où $D_{va}^{ref} = 2,75 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ et T_{ref} est la température de référence = 293 K.

Il faut souligner que dans un matériau non saturé où le flux d'air sec est très petit par rapport au flux de la vapeur d'eau, l'influence de l'air dans le calcul est négligeable (Chen et al, 2005).

➤ *En phase liquide aqueuse*

Les transferts hydriques sont régis par le mouvement de l'eau liquide par convection sous l'action d'un gradient de pression capillaire. L'expression de la vitesse d'écoulement de l'eau liquide V_e (m/s) filtrant au travers d'un milieu poreux est donnée par la loi de Darcy :

$$V_e = - \frac{K_e K_{re}}{\mu_e} \text{grad} P_e \quad \text{Equation 19}$$

où K_e , K_{re} , μ_e et P_e sont respectivement la perméabilité intrinsèque (m^2) et relative à l'eau du matériau, la viscosité dynamique de l'eau liquide (Pa.s) et la pression de l'eau dans les pores du béton (Pa). La perméabilité à l'eau liquide K_e dépend de la porosité du matériau. De façon empirique, l'évolution de la perméabilité peut être exprimée suivant l'expression ci-dessous d'après les travaux de (Van Genuchten, 1980). Cette expression a été aussi utilisée dans les travaux de Bary et Sellier dans leur modèle de carbonatation (Bary et Sellier, 2004):

$$K_e = K_e^0 \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^2 \left(\frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^2 \quad \text{Equation 20}$$

où K_e^0 correspond à la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide du béton sain c'est-à-dire avant qu'il soit soumis aux environnements agressifs et ayant une porosité initiale φ_0 . Comme le béton est un matériau poreux et peut se trouver dans un état non saturé, la perméabilité à l'eau liquide dépend de l'état hydrique. La perméabilité relative K_{re} vient corriger la perméabilité K_e de l'état saturé en fonction des variations du taux de saturation S_e . (Mualem, 1976) a proposé une forme empirique de la détermination de la perméabilité relative pour les matériaux cimentaires :

$$K_{re} = (S_e)^{1/2} [1 - (1 - (S_e)^{1/m})^m]^2 \quad \text{Equation 21}$$

Cette fonction suppose que la phase liquide est continue dans le matériau poreux. Elle dépend du matériau étudié. L'estimation du paramètre m est délicate, le recours à une calibration selon chaque matériau à partir de l'essai de sorption et de désorption est nécessaire.

A l'échelle macroscopique, la pression capillaire est définie par la loi de Laplace qui traduit l'équilibre mécanique entre les forces de pression et les forces de tension s'exerçant sur l'interface liquide – gaz :

$$P_c = \frac{2\sigma \cos\theta}{r(w)} \quad \text{Equation 22}$$

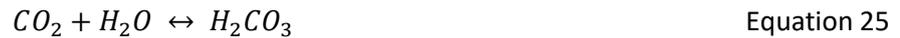
où σ , θ et $r(w)$ sont respectivement la tension interfaciale (N/m), l'angle de contact entre le liquide et le gaz et le rayon du ménisque formé à l'interface de l'eau – gaz qui dépend de la teneur en eau w . La pression capillaire P_c est définie aussi à l'échelle macroscopique comme étant la différence entre la pression de l'eau P_e et du gaz P_g :

$$P_c = P_g - P_e \quad \text{Equation 23}$$

Dans ce travail, l'effet de la température n'est pas considéré. De plus, on formule l'hypothèse que la pression du mélange gazeux reste constante dans le matériau. La densité du flux massique de l'eau liquide J_e ($\text{Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) s'écrit en considérant que la pression du gaz et la température sont constantes :

$$J_e = \rho_e V_e = \rho_e \frac{K_e K_{re} \partial P_c}{\mu_e} \frac{\partial w}{\partial w} \text{grad} w \quad \text{Equation 24}$$

Le CO_2 s'hydrate dans l'eau des pores et forme l'acide carbonique H_2CO_3 selon la réaction:



La concentration de l'acide est donnée par la loi de Henry en fonction de la concentration en CO_2 en phase gazeuse :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_H [\text{CO}_2] \quad \text{Equation 26}$$

où K_H est la constante d'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau du béton. Sous la présence des ions hydroxydes dans l'eau, l'acide se comporte comme un diacide faible qui se dissocie en deux phases désignées par les équations suivantes:



Chacune de ces 2 réactions est caractérisée aussi par une constante d'équilibre K_1 et K_2 :

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 [\text{OH}^-] [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{Equation 29}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 [\text{OH}^-] [\text{HCO}_3^-] \quad \text{Equation 30}$$

La principale conséquence de la dissolution du dioxyde de carbone est la chute du pH de la solution interstitielle du béton. Pour compenser cette chute du pH, la portlandite se dissout et joue un rôle tampon.



$$K_p = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad \text{Equation 32}$$

où K_p est la constante d'équilibre associée à la dissolution de la portlandite. Les ions calcium ainsi libérés réagissent avec les ions CO_3^{2-} pour former de la calcite (CaCO_3).



$$K_c = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Equation 34}$$

où K_c est la constante d'équilibre associée à la formation de la calcite. L'Equation 35 traduit l'autoprotolyse de l'eau et l'Equation 36 traduit son équilibre chimique caractérisée par la constante d'équilibre K_e .



$$K_e = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] \quad \text{Equation 36}$$

D'après toutes ces équations le processus de carbonatation est synthétisé par l'équation globale suivante :



Le transport du dioxyde de carbone est considéré diffusif à travers la phase gazeuse :

$$J_{CO_2} = -D_{CO_2}(\varepsilon, S_e) grad[CO_2] \quad \text{Equation 38}$$

(Thiery, 2005) a calé l'expression empirique du calcul du coefficient de diffusion du dioxyde de carbone en comparant ces résultats numériques avec ceux des essais expérimentaux de (Papadakis, 1999) :

$$D_{CO_2} = D_{CO_2}^0 \varepsilon^{2.74} (1 - S_e)^{4.2} \quad \text{Equation 39}$$

En présence de la convection, le flux ionique des ions i se détermine dans un milieu non saturé isotherme par l'équation de Nernst – Planck modifiée :

$$J_i = -D_{einsat,i} \left[gradc_i + c_i grad(\ln Y_i) + \frac{c_i z_i F}{RT} grad\Psi \right] + c_i V_e \quad \text{Equation 40}$$

où $D_{e,i}$, F , et Ψ sont respectivement le coefficient de diffusion effectif dans le milieu saturé, la constante de Faraday (96485.3 C/mol) et le potentiel électrostatique (V). V_e est la vitesse d'eau liquide. Y_i et z_i sont respectivement l'activité ionique et la valence de l'ion i .

➤ *Sorption de H₂O et réactivité chimique entre la matrice solide et le CO₂*

Concernant le mouvement convectif de l'eau et le mouvement diffusif de la vapeur d'eau et en appliquant la loi de conservation de masse, le transfert hydrique du matériau béton est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{\partial(\rho_e w)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_v w_v)}{\partial t} = -div(J_e + J_v) + \beta_{H_2O} \quad \text{Equation 41}$$

où w_v est la teneur volumique en vapeur d'eau qui est plus faible que celle de l'eau liquide et β_{H_2O} est un terme source qui représente la libération de l'eau liquide pendant la carbonatation des hydrates. En l'absence de données sur la quantité d'eau libérée par la carbonatation des C-S-H, nous considérons uniquement la libération d'eau provoquée par la carbonatation de la portlandite.

$$\beta_{H_2O} = -\frac{\partial[CaOH_2].M_e}{\rho_e} \quad \text{Equation 42}$$

où $[CaOH_2]$ est la teneur solide de la portlandite en mol/m³. Il reste à combiner les équations précédentes pour obtenir l'équation globale du transfert hydrique:

$$\frac{\partial(\varphi \rho_e S_e)}{\partial t} = -div \left(\rho_e \frac{K_e K_{re}}{\mu_e} \frac{\partial P_c}{\partial S_e} grad S_e + R_a D_{va} grad \rho_v \right) - \frac{\partial[CaOH_2].M_e}{\rho_e} \quad \text{Equation 43}$$

➤ **Prise en compte de la passivation des cristaux de portlandite par la calcite**

La réaction de dissolution de la portlandite est lente. En effet la dissolution dépend de l'accessibilité des cristaux de portlandite qui est réduite lorsque la calcite les recouvre et vient freiner la diffusion des espèces Ca^{2+} , CO_3^{2-} et OH^- . En assimilant les amas de cristaux de la portlandite à des sphères, (Thiéry, 2005) propose d'écrire la cinétique de dissolution de la portlandite avec l'équation ci-dessous.

$$\delta_p^0 = \frac{\partial S_{Ca(OH)_2}}{\partial t} = -X_p^0 \frac{1}{1 + \frac{h}{D} \frac{R_p(\gamma)}{R_c(\gamma)} (R_c(\gamma) - R_p(\gamma))} \quad \text{Equation 44}$$

où $S_{Ca(OH)_2}$ est la teneur en portlandite (mol/L), h est une constante égale à $5,6 \times 10^{-4}$ mol/m².s (Ramachandran et Sharma, 1969) et D est un paramètre de transfert considéré comme indépendant de la formulation du matériau et calé sur des données expérimentales, $D = 1,5 \times 10^{-14}$ mol/m.s. $R_p(\gamma)$, $R_c(\gamma)$, R_0 sont respectivement le rayon des sphères de portlandite qui diminue au cours de la carbonatation, le rayon de la calcite qui augmente pendant la carbonatation et le rayon initial des amas de cristaux de portlandite.

$$R_p(\gamma) = R_0(1 - \gamma)^{1/3} \quad \text{Equation 45}$$

$$R_c(\gamma) = R_0 \left(1 - \gamma + \frac{\overline{V_{CaCO_3}}}{\overline{V_{CaOH_2}}} \gamma \right)^{1/3} \quad \text{Equation 46}$$

où $\overline{V_{CaCO_3}}$ et $\overline{V_{CaOH_2}}$ sont respectivement le volume molaire partiel de la calcite et de la portlandite (m³/mol). γ est la fraction molaire exprimée par:

$$\gamma = 1 - \frac{S_{Ca(OH)_2}}{S^0_{Ca(OH)_2}} \quad \text{Equation 47}$$

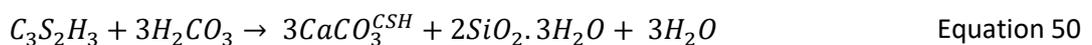
où $S^0_{Ca(OH)_2}$ est la teneur initiale en portlandite. Il reste:

$$X_p^0 = -h S_p(\gamma) \ln \left(\frac{[Ca^{2+}] \cdot [OH^-]}{K_p} \right) \quad \text{Equation 48}$$

$$S_p(\gamma) = \frac{3}{R_0} (1 - \gamma)^{2/3} S^0_{Ca(OH)_2} \overline{V_{CaOH_2}} \quad \text{Equation 49}$$

où $S_p(\gamma)$ est la surface des sphères de portlandite par unité de volume de matériau poreux.

Les silicates de calcium hydratés issus de l'hydratation du ciment sont aussi susceptibles de se carbonater. Cette carbonatation produit de la calcite plus ou moins cristallisée (notée ici $CaCO_3^{CSH}$) par rapport à la calcite créée après carbonatation de la portlandite, ainsi que du gel de silice ($SiO_2 \cdot 3H_2O$) qui sera noté SH dans la suite.



La cinétique de carbonatation des CSH (δ_{CSH}^0) est calculée par l'équation suivante :

$$\delta_{CSH}^0 = \frac{\partial S_{CSH}}{\partial t} = -\varepsilon S_e \frac{K_H}{\tau_{CSH}} [CO_2] \quad \text{Equation 51}$$

où S_{CSH} est la teneur en CSH (mol/L) et τ_{CSH} est le temps caractéristique de la réaction de carbonatation des CSH. Il est calibré à partir des travaux de (Grandet, 1975) ($\tau_{CSH} \approx 3000$ s).

➤ *Evolution de la porosité*

la loi d'évolution de la porosité est exprimée en fonction de l'état de carbonatation de la portlandite et des CSH. L'évolution de la porosité est exprimée par :

$$\Delta\varepsilon = \bar{V}_{CaCO_3} S_{CaCO_3} - \bar{V}_{CaOH_2} (S_{CaOH_2}^0 - S_{CaOH_2}) + \Delta\bar{V}_{CSH} (S_{CSH}^0 - S_{CSH}) \quad \text{Equation 52}$$

où \bar{V}_{SF} , S_{SF}^0 , S_{SF} , S_{CSH}^0 , S_{CSH} et $\Delta\bar{V}_{CSH}$ sont respectivement le volume molaire (m³/mol), la teneur initiale et instantanée du sel de Friedel, la teneur initiale et instantanée des CSH et la variation du volume liée à la carbonatation d'une mole de CSH qui est égale à $2,3 \times 10^{-6}$ m³/mol (Tiéry, 2005).

3.2.2 Résolution numérique

Dans la littérature, la technique des volumes finis est la plus utilisée pour la résolution du problème de transfert associé à des réactions physico-chimiques puisqu'elle respecte les équations de bilan. La résolution numérique est menée pour un problème de transfert unidirectionnel. Pour le transfert hydrique, nous considérons le schéma d'Euler implicite puisque ce schéma est inconditionnellement stable. Les autres équations sont discrétisées suivant un schéma d'Euler explicite dont la stabilité doit être vérifiée à chaque itération selon le schéma UPWIND (Leveque, 1998)

3.2.3 Données d'entrée et de sortie

Tableau 3. Données d'entrée du modèle du GeM.

Paramètre	Unité
Porosité du béton	-
Quantité de calcium carbonatable CH	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable CSH	mol/m ³ de béton
Durée de vie souhaitée	Années (ou jours dans ce cas précis)
Enrobage ou diamètre du granulat	mm
Amplitude pour la variation de HR annuelle	%
Humidité moyenne annuelle	%
Coefficients des isothermes de désorption	-
Perméabilité à l'eau liquide	m ²
Concentration en CO ₂ de l'environnement	Pa

Tableau 4. Données de sorties du modèle du GeM

Paramètre	Unité
Porosité du béton	-
Quantité de calcium carbonatable CH	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable CSH	mol/m ³ de béton
Quantité de gel de silice	mol/m ³ de béton
Concentration des ions en solution	mol/m ³ de béton
Degré de saturation du béton	-
pH du béton	-
Quantité de CO ₂ absorbée par la matrice cimentaire	kgCO ₂ /T de béton

3.3 IRC

3.3.1 Présentation du modèle de Papadakis

Le modèle de Papadakis (1991) est un modèle de carbonatation couplé avec le phénomène de l'hydratation pendant la carbonatation. C'est un modèle basé sur la conservation de la masse (concentration molaire) pendant la carbonatation. Le modèle représente les réactions chimiques entre le CO_2 et les différents éléments minéraux tels que deux hydrates (CSH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de grains anhydres (C_2S et C_3S). De plus, le modèle est capable d'intégrer la continuité de l'hydratation des produits anhydres (C_2S et C_3S) lors de la carbonatation. Par conséquent, la consommation des minéraux est continuellement complétée par la production des minéraux due à l'hydratation. Donc le modèle se présente par un système d'équations aux dérivées partielles dont nous avons 5 paramètres (CO_2 , CSH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2S et C_3S) à obtenir :

1. Diffusion de gaz CO_2
2. Balance de masse de CSH
3. Balance de masse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
4. Balance de masse de C_2S
5. Balance de masse de C_3S

3.3.2 Description du modèle

Transport de CO_2 et réactions chimiques

Le transport de CO_2 en phase gazeuse se fait par la diffusion. Le coefficient de la diffusion de CO_2 tient compte de la porosité de la pâte de ciment et de l'humidité relative ainsi que le degré de saturation dans les pores, qui dépend aussi de l'humidité relative.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon(1-f)[\text{CO}_2]] \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{CO}_2} \frac{\partial [\text{CO}_2]}{\partial x} \right) \\ - \{ \varepsilon^0 f_w r_{\text{CH}} + 3r_{\text{CSH}} + 3r_{\text{C}_2\text{S}} + 2r_{\text{C}_3\text{S}} \} \end{aligned} \quad \text{Equation 53}$$

Où ε est la variation de la porosité, f est le degré de saturation dans les pores, r_{CH} , r_{CSH} , $r_{\text{C}_2\text{S}}$, $r_{\text{C}_3\text{S}}$ sont le taux de la réaction chimique de chaque élément avec le CO_2 comme suit :

$$r_i = k_j a_s [j] \bar{V}_j [\text{CO}_2] \quad \text{Equation 54}$$

Où k_j est le taux de réactivité avec le CO_2 . a_s est la surface spécifique en contact avec l'eau. \bar{V}_j est le volumique molaire du minéral [j]. La diffusion de CO_2 est en équilibre avec la consommation de CSH, de CH, de C_2S et de C_3S due à la réaction chimique avec le gaz. L'estimation de la quantité des minéraux consommés est basée sur le taux de la réaction cinétique et la surface spécifique en contact avec l'eau.

La variation de la concentration molaire de chaque minérale est en équilibre avec la production de chaque minéral (CSH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et la consommation des grains anhydres (C_2S et C_3S) dû au phénomène d'hydratation et également à la carbonatation.

$$\frac{\partial}{\partial t} [\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{solide} + \text{liquid})] = r_{H,CH} - \{\varepsilon^0 f_w r_{CH}\} \quad \text{Equation 55}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\text{CSH}] = +r_{H,CSH} - r_{CSH} \quad \text{Equation 56}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\text{C}_2\text{S}] = -r_{C_2\text{S}} - r_{H,C_2\text{S}} \quad \text{Equation 57}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\text{C}_3\text{S}] = -r_{C_3\text{S}} - r_{H,C_3\text{S}} \quad \text{Equation 58}$$

Où $r_{H,CSH}$, $r_{H,C_2\text{S}}$, $r_{H,C_3\text{S}}$ sont le taux de reaction de l'hydratation pendant la carbonatation.

Le coefficient de diffusion D_{CO_2} , dépend de la porosité de la pâte de ciment (non du béton) et de l'humidité relative comme ci-dessous.

$$D_{\text{CO}_2} = 1,64 * 10^{-6} * \varepsilon_p^{1,8} * \left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{2,2} \quad \text{Equation 59}$$

Hypothèse du modèle

Le modèle tient compte du phénomène d'hydratation avant et pendant la carbonatation. Le modèle ne tient pas compte de l'absorption d'eau lors de l'hydratation. L'eau ne rentre pas en jeu dans le modèle de manière directe. Donc, la condition hydrique serait parfaite afin d'avoir les réactions chimiques (consommation/précipitation). Le modèle ne tient pas compte des transferts hydriques. Par conséquent, le phénomène d'hydratation se fait uniformément dans tout le matériau. Pour la carbonatation, l'hypothèse du modèle est qu'il y a une continuation de l'hydratation des anhydres au cours de la carbonatation. Donc la consommation des anhydres est due à la fois à l'hydratation et à la carbonatation de ceux-ci.

3.3.3 Résolution numérique

La résolution numérique du modèle a été réalisée via la méthode des éléments finis (Comsol MultiPhysics). Bien que le modèle soit présenté sous la forme d'un système d'équations aux dérivées partielles non linéaires, on ne rencontre pas de problème de convergence.

3.3.4 Données d'entrée et de sortie

Tableau 5. Données d'entrée du modèle de Papadakis

Paramètre	Unité
Taux de réaction chimique avec CO ₂ pour chaque minéral	m/sec
Surface spécifique qui est en contact avec l'eau	1/m
Volumique molaire pour chaque minéral	m ³ /mol
Quantité de CH	mol/m ³ de béton
Quantité de CSH	mol/m ³ de béton
Quantité de C ₂ S	mol/m ³ de béton
Quantité de C ₃ S	mol/m ³ de béton
HR	%
Concentration en CO ₂	mol/m ³

Tableau 6. Données de sorties du modèle de Papadakis.

Paramètre	Unité
Porosité du béton	%
Quantité de CH	mol/m ³ de béton
Quantité de CSH	mol/m ³ de béton
Quantité de C ₂ S	mol/m ³ de béton
Quantité de C ₃ S	mol/m ³ de béton
Diffusion de CO ₂	mol/m ³ de béton
Quantité de CO ₂ absorbée par le béton	kgCO ₂ /T de béton

3.4 LaSIE

Le modèle de carbonatation des matériaux cimentaires a été développé sur la base de modèles antérieurs du LaSIE (Miragliotta, 2000 ; Delmi, 2005), de modèles de la littérature (Thiery, 2005 ; De Larrard et al., 2013) et du retour d'expérience acquis par le laboratoire à travers ses études expérimentales (Younsi, 2011 ; Namoulniara, 2015 ; Boumaaza, 2020). La présentation qui suit se veut synthétique : le lecteur pourra trouver plus de détails dans l'annexe du rapport FCARB/R/002 « Benchmark de modèles français de carbonatation accélérée de pâte de ciment » et dans (Gendron, 2019).

3.4.1 Principales équations

Le modèle, mis en équations avec le système (Equations 60), considère le couplage entre les transferts réactifs du CO₂ et de l'eau. Les deux principales équations de conservation sont celles du CO₂ à l'état gazeux et de l'eau (équation écrite avec pour variable le degré de saturation en eau S). Ces équations sont couplées à celles de consommation des hydrates, CSH et portlandite, par le CO₂. Une dernière équation modélise l'évolution de la porosité (φ) en cours de carbonatation. Les propriétés de transfert, perméabilité à l'eau et coefficients de diffusion gazeuse, varient en fonction de la porosité. Le modèle ne prend pas en compte les espèces ioniques et leur mouvement dans la phase liquide.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\varphi(1 - S + SK_H)[CO_2]) = \text{div}(D_{CO_2}\text{grad}[CO_2]) - r_{CH} - \frac{1}{n}r_{CSH} \\ \frac{\partial}{\partial t} (\varphi S) = \text{div}(D_S\text{grad}S) + r_{CH} \bar{v}_H \\ \varphi = \Delta \bar{v}_{CH} (n_{CH}^0 - n_{CH}) + \frac{\beta (n_{CSH}^0 - n_{CSH})^2}{n_0 n_{CSH}} + \varphi_0 \\ \frac{\partial n_{CH}}{\partial t} = r_{CH} \\ \frac{\partial n_{CSH}}{\partial t} = r_{CSH} \\ \frac{\partial n_{CaCO_3}}{\partial t} = r_{CH} + n \cdot r_{CSH} \end{array} \right. \quad \text{Equations 60}$$

Avec : φ la porosité (-), S le degré de saturation en eau (-), K_H la constante de Henry (-), $[CO_2]$ la concentration en CO₂ de la phase gazeuse (mol/m³), D_{CO_2} le coefficient de diffusion du CO₂ gazeux (m²/s), r_{CH} et r_{CSH} les vitesses de consommation respectives de la portlandite et des CSH (mol/m³/s), n le nombre de mole de Ca par mole de CSH (-), D_S le coefficient de diffusion de l'humidité calculée en fonction de la perméabilité à l'eau et de l'isotherme de désorption de

la vapeur d'eau (m^2/s), \bar{v}_H le volume molaire de l'eau liquide (m^3/mol), $\Delta\bar{v}_{CH}$ la différence de volume molaire de la portlandite et du CaCO_3 (m^3/mol), β une constante (-), n_{CH} , n_{CSH} et n_{CaCO_3} le nombre de mole par volume de matériau respectivement de la portlandite, des CSH et du CaCO_3 (mol/m^3).

Dans le système d'équations, l'indice ou exposant « 0 » renvoie aux valeurs initiales des variables, c'est-à-dire avant carbonatation.

On considère que les réactions chimiques sont du premier ordre. Par conséquent, le terme r_{CH} est écrit en fonction de la concentration du CO_2 dissout par unité de volume du matériau, comme suit :

$$r_{CH} = -k_{CH}\varphi SK_H[\text{CO}_2] \quad \text{Equation 61}$$

k_{CH} est un coefficient proposé par (De Larrard et al., 2013), qui modélise le fait que le couche de CaCO_3 formé sur la surface de la portlandite en cours de carbonatation ralentit peu à peu la consommation de cet hydrate.

La vitesse de consommation des CSH est écrite de la même manière:

$$r_{CSH} = -k_{CSH}\varphi Sk_C \quad \text{Equation 62}$$

Contrairement au cas de la portlandite, le coefficient de cinétique k_{CSH} est pris constant.

3.4.2 Résolution numérique

Le système d'équations est résolu à l'aide de la méthode des éléments finis pour l'intégration spatiale et du schéma implicite d'Euler pour l'intégration temporelle (plateforme open-source Python FEniCS).

3.4.3 Données d'entrée et de sortie

Tableau 7. Données d'entrée du modèle du LaSIE.

Paramètre	Unité
Porosité	-
Quantité de calcium carbonatable CH	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable CSH	mol/m ³ de béton
Perméabilité à l'eau liquide	m ²
Degré de saturation en eau	-
Constantes de l'isotherme de désorption (Van Genuchten)	-
Humidité relative ambiante	-
Concentration en CO ₂ ambiante	%
Diamètre du granulats	m

Tableau 8. Données de sorties du modèle du LaSIE.

Paramètre	Unité
Porosité	-
Quantité de calcium carbonatable CH	mol/m ³ de béton
Quantité de calcium carbonatable CSH	mol/m ³ de béton
Quantité de carbonates de calcium formés CaCO ₃	mol/m ³ de béton
Degré de saturation en eau	-
Quantité de CO ₂ absorbée par la matrice cimentaire	kgCO ₂ /T de béton

4 Comparaison des modèles sur un cas test

Les quatre modèles ont déjà fait l'objet d'une comparaison lors d'un benchmark (rapport FCARB/R/002). Ce benchmark portait sur la prédiction de la carbonatation atmosphérique d'une pâte de ciment sur une durée d'un an. Nous proposons dans cette section une nouvelle comparaison des modèles dans le cas de la carbonatation accélérée d'un grain de géométrie sphérique. L'objectif est de mieux comprendre le « comportement » des modèles et leurs principales différences.

Note : Le modèle du CERIB (constantes cinétiques des réactions chimiques) a été modifié entre le 1^{er} benchmark de Fastcarb et celui utilisé ici.

4.1 Cas test

Le cas test porte sur un matériau dont les propriétés avant carbonatation sont les suivantes :

- porosité : 20% ;
- teneur en portlandite : 1000 mol/m³ ;
- teneur en CSH : 800 mol/m³ ;
- perméabilité à l'eau : 5.10⁻²⁰ m² ;
- isotherme de désorption de la vapeur d'eau (Figure 2);
- masse volumique : 2000 g/cm³.

Le matériau est initialement à l'équilibre hydrique dans une ambiance à 20°C et 65% HR.

Il s'agit de simuler la carbonatation d'un grain sphérique de diamètre soumis dans la même ambiance à une concentration en CO₂ de 15%. Deux cas sont considérés : un grain de 10 mm de diamètre et un grain de diamètre de 1 mm. Ce second cas doit permettre de comparer les termes « puits » des modèles, sachant qu'à cette échelle le terme diffusif devient a priori très faible.

Le résultat attendu est l'évolution au cours du temps de la quantité de CO₂ fixée par carbonatation, exprimée en g de CO₂ par kg de matériau, jusqu'à 7 jours.

Rappelons que dans le cas du modèle de l'IRC les propriétés initiales du matériau ne peuvent pas être imposées car c'est un modèle d'hydratation. Les données d'entrée pour l'IRC concernant le matériau sont la composition du ciment et la teneur en eau (qui sont choisis pour approcher la composition et la porosité du cas test).

4.2 Résultats des simulations

La Figure 1 donne les résultats des simulations numériques, pour le diamètre de 10 mm et le diamètre de 1 mm.

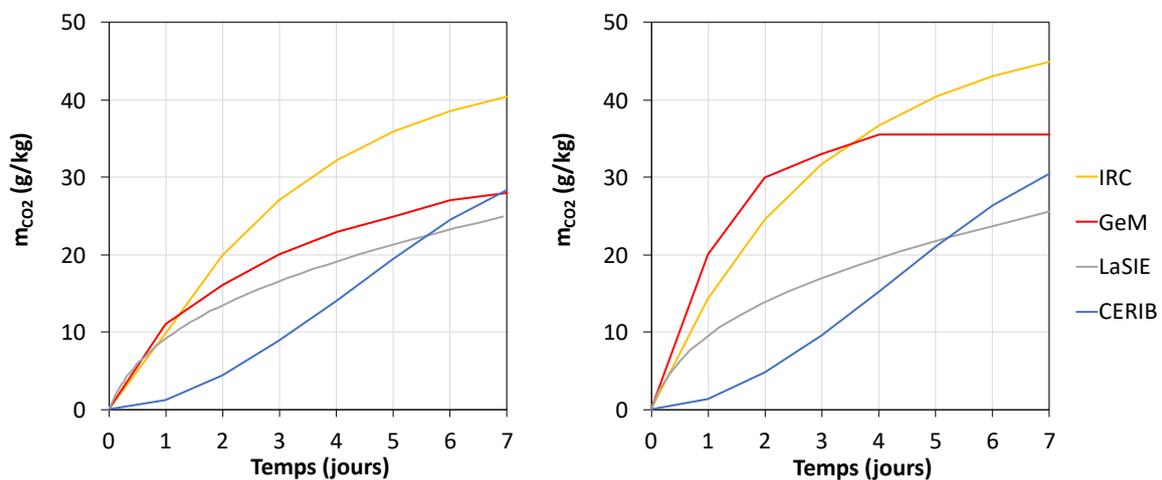


Figure 1 - Évolution au cours du temps de la quantité de CO₂ fixée par carbonatation d'un grain sphérique de diamètre de 10 mm (à gauche) et de 1 mm (à droite).

Ce cas test met en évidence des différences significatives entre les résultats obtenus avec les quatre modèles, notamment en termes de cinétique de fixation du CO₂. La vitesse initiale de fixation obtenue avec le modèle du CERIB est très différente de celles obtenues avec les autres modèles.

Pour tous les modèles, la quantité de CO₂ fixée après 7 jours de carbonatation est dans l'ordre de grandeur observé expérimentalement, c'est-à-dire de quelques dizaines de g de CO₂ par kg de matériau.

4.3 Analyse des différences entre modèle

Un premier élément qui pourrait expliquer les différences entre les modèles est le terme diffusif contrôlé en grande partie par le coefficient de diffusion du CO₂ gazeux. Chaque modèle de carbonatation intègre en effet un modèle de coefficient de diffusion différent. Le CERIB, le GeM et le LaSIE utilise l'expression proposée par (Millington, 1959) :

$$D_{CO_2} = D_0 \varphi^a (1 - S)^b \quad \text{Equation 63}$$

avec : D_0 le coefficient de diffusion du CO₂ dans l'air (m²/s) et a et b des constantes.

En revanche, les trois laboratoires n'utilisent pas les mêmes exposants a et b :

- le CERIB utilise les valeurs proposées par (Bary et Sellier, 2004), d'après le modèle initial de (Millington, 1959), $a=1,2$ et $b=3,3$;
- le GeM utilise les valeurs proposées par (Thiery, 2005), après calage sur des données expérimentales de (Papadakis et al, 1991), $a=2,74$ et $b=4,2$;
- le LaSIE utilise des valeurs obtenues par calage sur des données expérimentales obtenues par des essais de diffusion (Boumaaza, 2020 ; Gendron, 2019), $a=3$ et $b=2,2$.

Le modèle de l'IRC est celui proposé par (Papadakis et al, 1991) qui s'écrit en fonction de l'humidité relative ambiante (section 3.3.1).

Pour comparer ces quatre modèles de diffusivité à une humidité relative de 65%, il nous faut connaître l'isotherme de désorption de la vapeur d'eau exprimant le degré de saturation en fonction de l'humidité (HR). La Figure 2 montre les isothermes du CERIB, du GeM et du LaSIE. Ces deux derniers utilisent l'isotherme du cas test, construite avec le modèle de Van Genuchten. L'isotherme du CERIB est une fonction polynomiale approchant l'isotherme du cas test ($S = 0,4747 \cdot HR^3 - 0,1857 \cdot HR^2 + 0,6205 \cdot HR + 0,1286$).

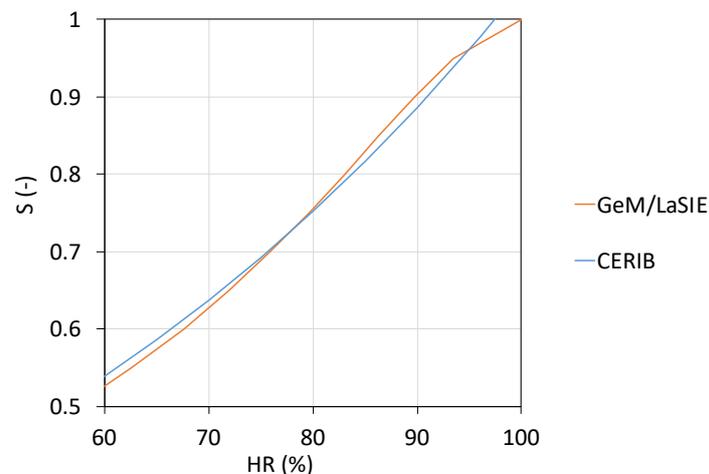


Figure 2 - Isotherme de désorption de la vapeur d'eau.

Sur la Figure 3 sont donnés les coefficients de diffusion calculés pour 65% HR. Les diffusivités initiales sont significativement différentes. Le coefficient de diffusion du GeM est le plus faible, ce qui fournit une explication à la plus grande sensibilité de ses résultats au diamètre du grain. En effet, le passage de 10 à 1 mm provoque un changement de cinétique dans la fixation du CO_2 surtout marqué pour le GeM (Figure 1). Pour les autres laboratoires, ce changement de diamètre modifie assez peu la vitesse de carbonatation. A ces échelles et cette teneur en eau, les termes « diffusif » et « puits » de ces modèles sont sans aucun doute d'un même ordre de grandeur. Le terme « diffusif » est même peut-être plus grand que le terme « puit » : la vitesse

de fixation du CO₂ du grain, rapidement saturé en CO₂, dépend surtout des cinétiques chimiques.

Au final, en dehors du coefficient de diffusion pour des diamètres supérieurs à 10 mm, ce sont les termes « puits » des modèles qui sont écrits de manières différentes qui expliquent les différences sur la fixation du CO₂.

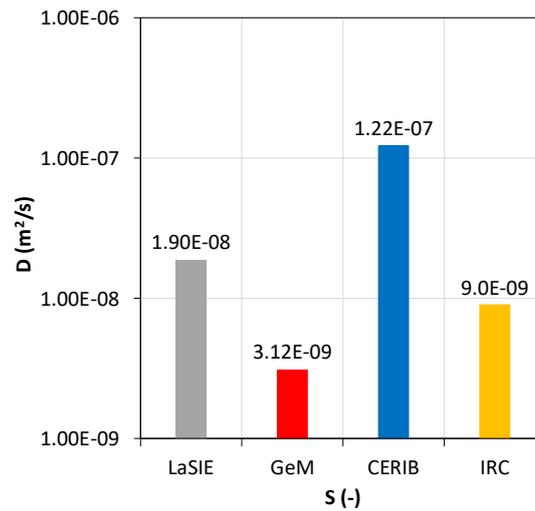


Figure 3 - Coefficient de diffusion du CO₂ gazeux des quatre modèles pour 65% HR.

5 Etude paramétrique : paramètres étudiés et plages de données

L'étude paramétrique à l'aide des quatre modèles présentés précédemment porte sur les variables suivantes :

- les propriétés initiales du matériau : sa porosité, sa teneur en produits carbonatables (i.e. portlandite et CSH) ;
- son degré de saturation initial (le matériau est supposé à l'équilibre hydrique dans une ambiance à HR contrôlée)
- le diamètre du grain.

Une même isotherme et une même perméabilité (identiques à celles du cas test) sont pris pour chaque simulation.

Le Tableau 9 donne les valeurs à simuler pour chaque paramètre.

Tableau 9. Valeurs des variables

Variable	Valeurs
Porosité initiale (%)	15 ; 20 ; 25
Teneur en portlandite (mol/m ³)	500 ; 1000 ; 1500
Degré de saturation en eau (-)	0,3 ; 0,6 ; 0,9
Diamètre du grain (mm)	1 ; 4 ; 10 ; 40

Pour limiter le nombre de simulations, la teneur en CSH est fixée à partir de celle de la portlandite, en prenant un rapport molaire CSH/CH de 0,8 (on suppose que 1 mole de CSH compte 3,4 moles de Ca).

L'humidité relative est fixée en fonction du degré de saturation en eau initiale grâce à l'isotherme, en supposant un équilibre hydrique initiale.

Au total, cette étude paramétrique repose sur $3 \times 3 \times 3 \times 4 = 108$ simulations numériques.

Quelques variations et compléments ont été apportées à ce programme :

- d'autres valeurs peuvent être simulées en plus de celles du Tableau 9 ;

- dans le cas de l'IRC, la teneur en produits carbonatables étant une sortie du modèle d'hydratation, cette quantité est modifiée en changeant la quantité ou la composition du ciment ;
- l'influence de l'état de carbonatation initiale a été évaluée par simulation d'une période de carbonatation à 0,04% de CO₂ précédant la carbonatation à 15% de CO₂ ;
- quelques simulations supplémentaires ont également été réalisées pour évaluer l'influence de la concentration en CO₂.

Note : Le programme prévu initialement n'a pas été suivi par tous les participants à l'étude.

6 Résultats des simulations

Dans cette section sont données les évolutions dans le temps des quantités de CO₂ fixées par carbonatation accélérée en fonction des variables d'entrée (porosité, degré de saturation, teneur en éléments carbonatables et diamètre du grain).

*Note : Les résultats du GeM sont présentés et analysés dans la section **Erreur ! Source du renvoi introuvable.***

6.1 CERIB

➤ Porosité = 15 %

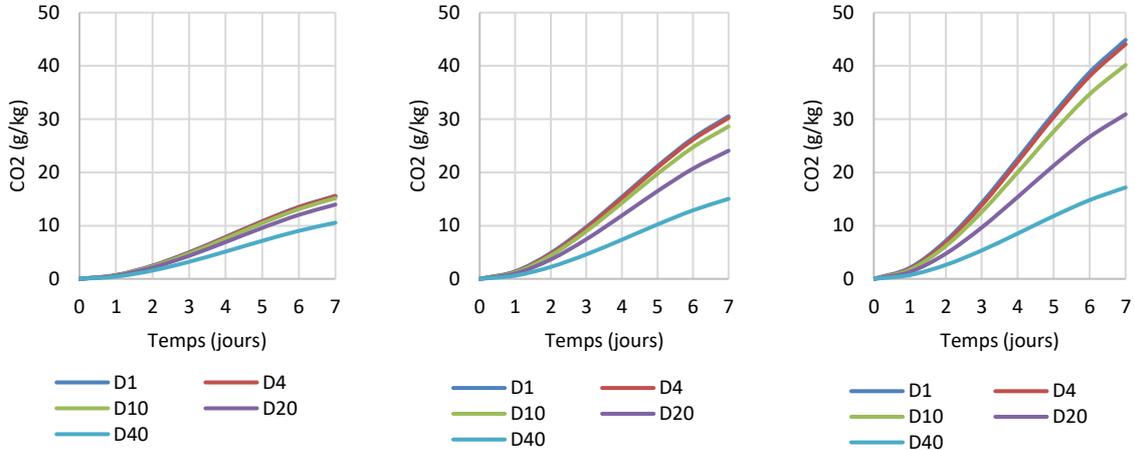


Figure 4 - $S=0.3$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

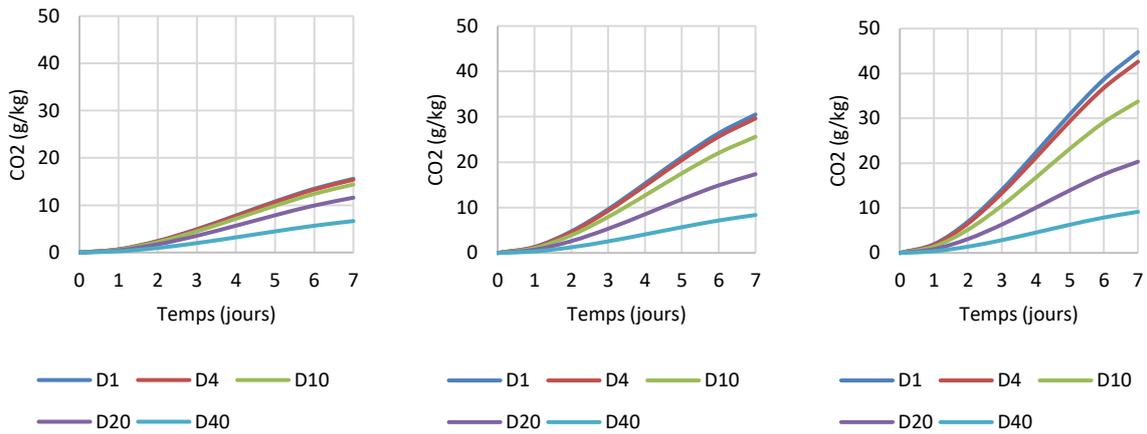


Figure 5 - $S=0.6$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

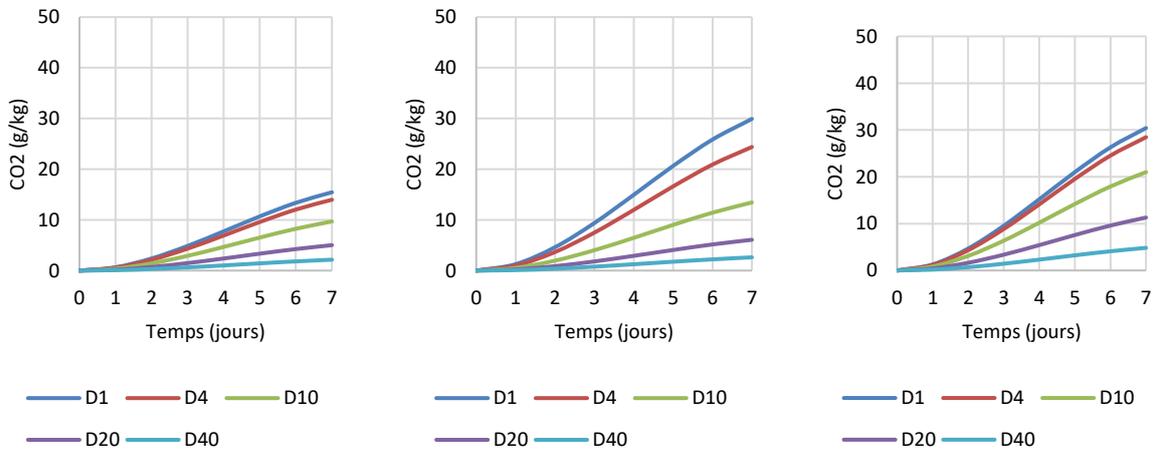


Figure 6 - $S=0.9$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

➤ Porosité = 20 %

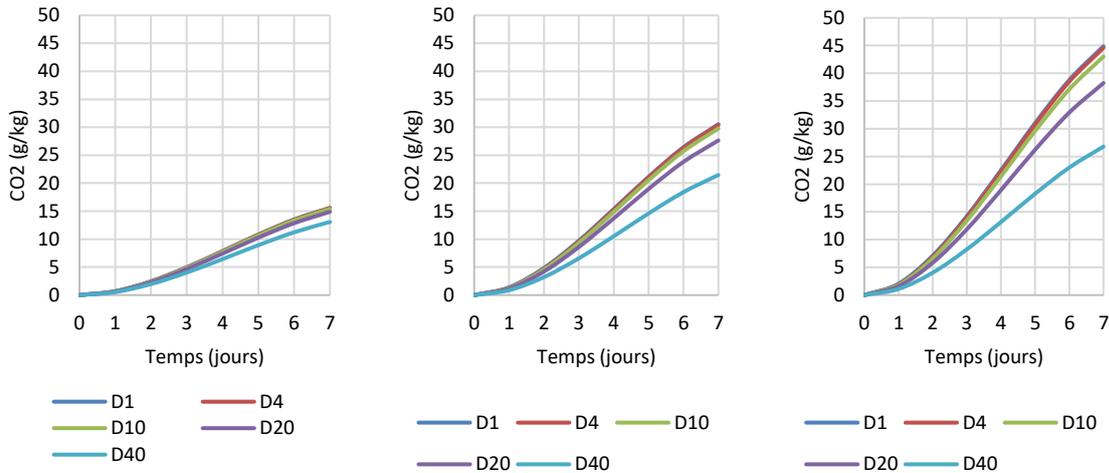


Figure 7 - S=0.3 – CH=500 mol/m³ (gauche) ; 1000 mol/m³ (milieu) ; 1500 mol/m³ (droite).

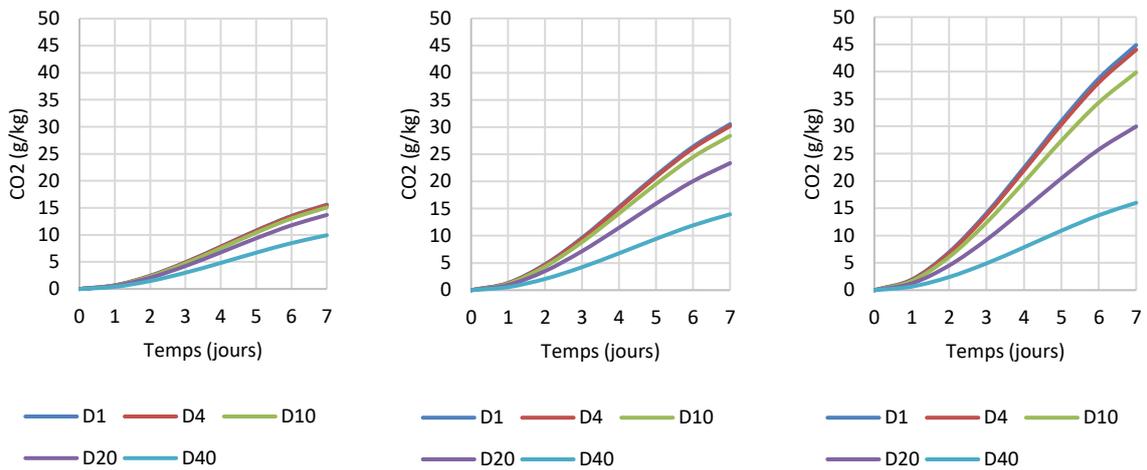


Figure 8 - S=0.6 – CH=500 mol/m³ (gauche) ; 1000 mol/m³ (milieu) ; 1500 mol/m³ (droite).

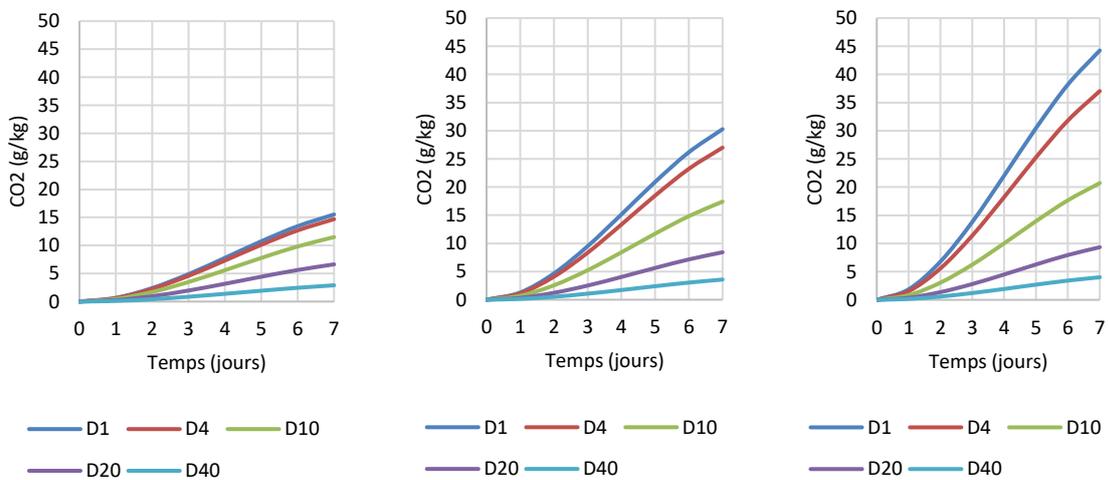


Figure 9 - S=0.9 – CH=500 mol/m³ (gauche) ; 1000 mol/m³ (milieu) ; 1500 mol/m³ (droite).

➤ Porosité = 25 %

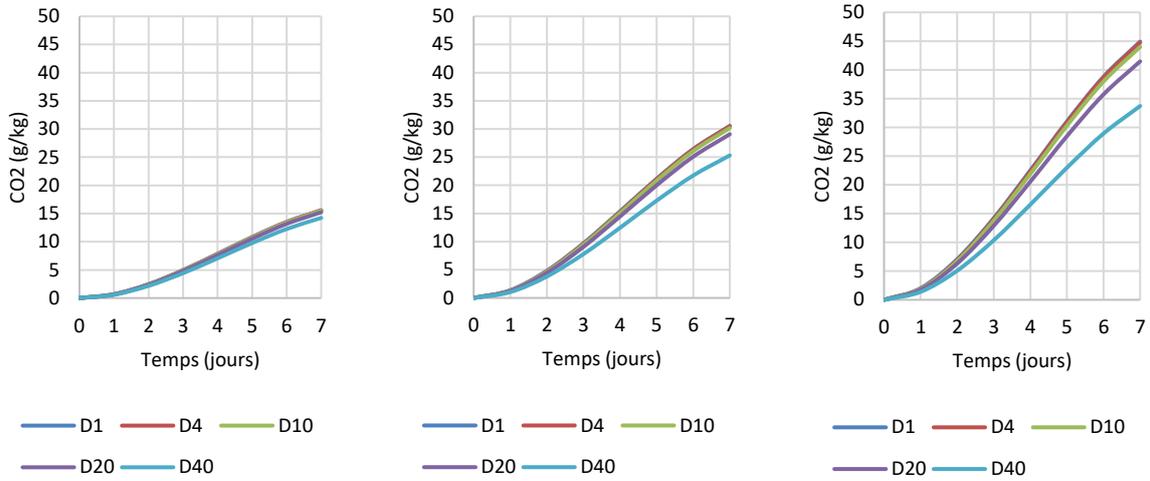


Figure 10 - $S=0.3$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

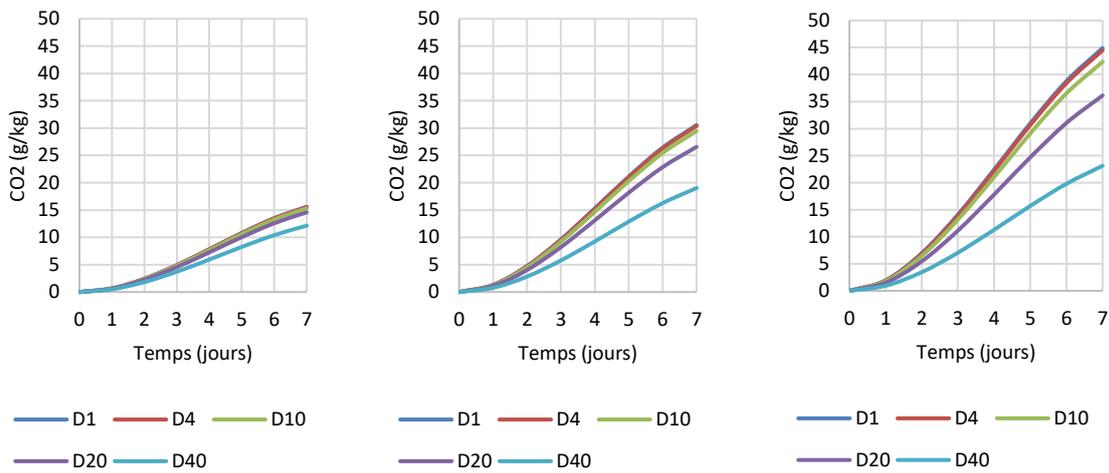


Figure 11 - $S=0.6$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

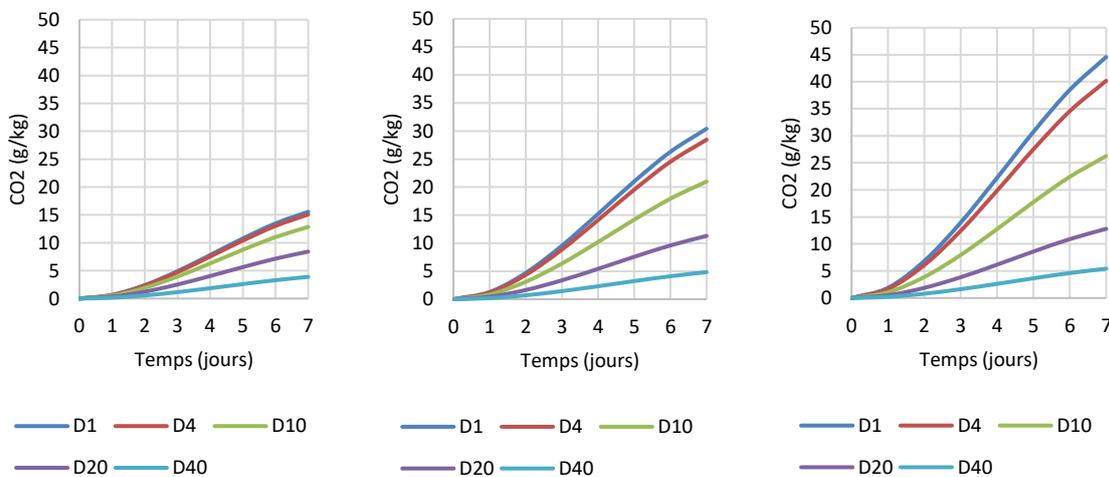


Figure 12 - $S=0.9$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

6.2 IRC

Rappelons que la teneur en produits carbonatables et la porosité sont des sorties du modèle de l'IRC. Ces quantités sont modifiées en changeant la quantité ou la composition du ciment.

Tableau 10. Valeurs des teneurs initiales obtenues pour la portlandite et les CSH

Variable	Valeurs
Teneur en portlandite (mol/m^3)*	1000 ; 1550
Teneur en CSH (mol/m^3)*	450 ; 700

➤ Teneur en portlandite 1000 (mol/m^3) ; teneur en CSH (450 mol/m^3)

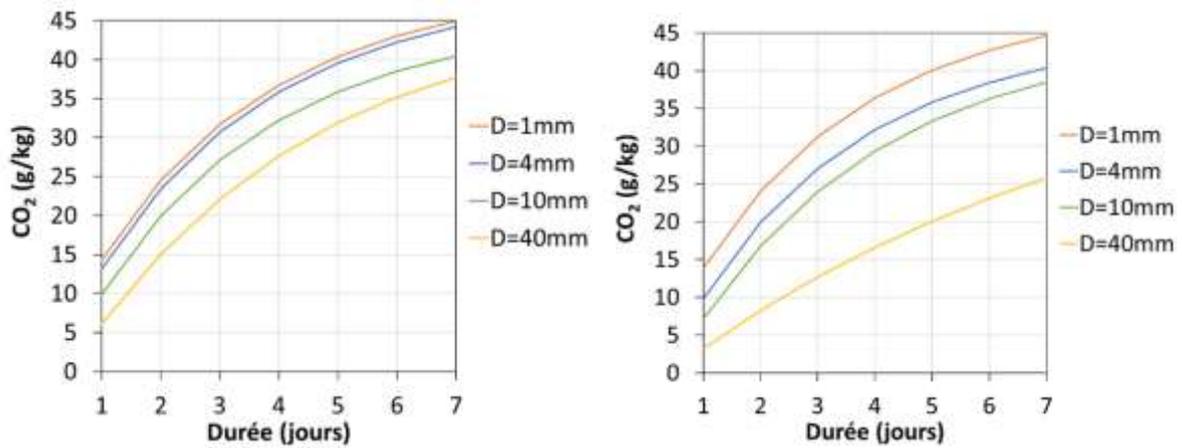


Figure 13 - $S=0.6$ (droite) ; $S= 0.8$ (gauche)

➤ Teneur en portlandite 1550 (mol/m^3) ; teneur en CSH (700 mol/m^3)

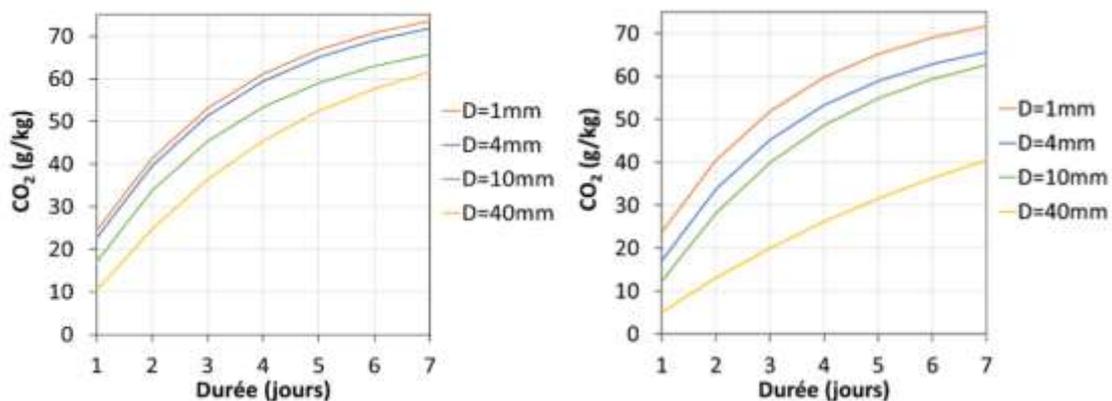


Figure 14 - $S=0.6$ (droite) ; $S= 0.8$ (gauche)

6.3 LaSIE

➤ Porosité = 15%

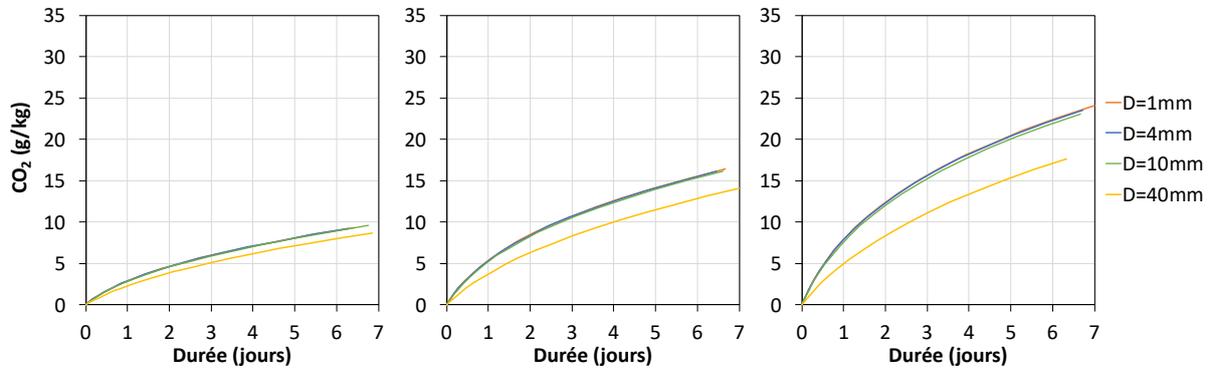


Figure 15. $S=0.3$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

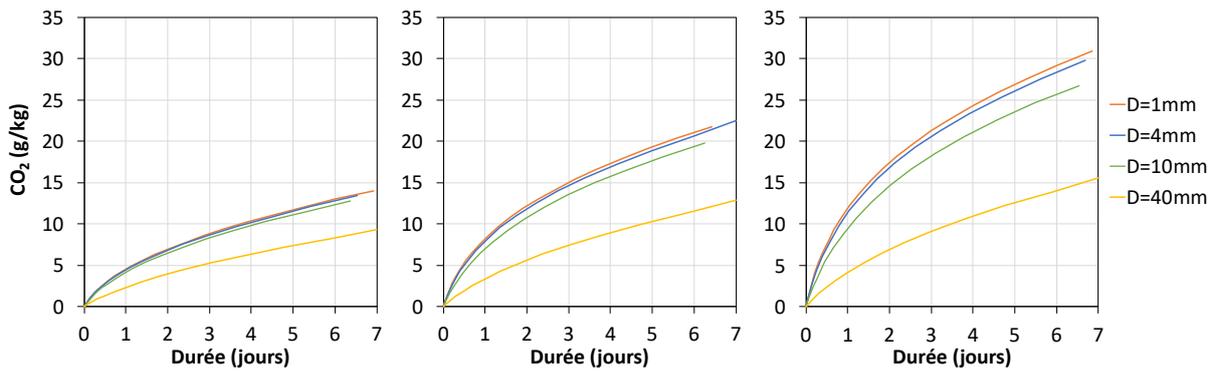


Figure 16. $S=0.6$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

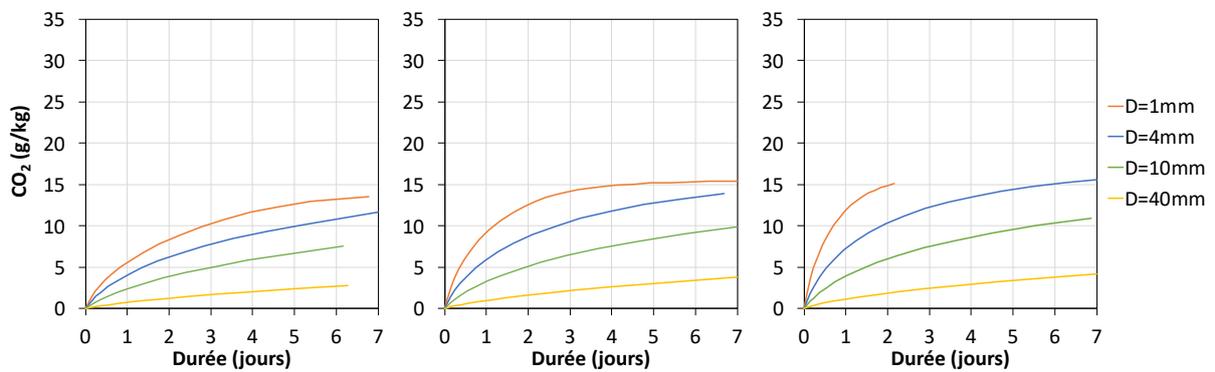


Figure 17. $S=0.9$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

➤ Porosité = 20%

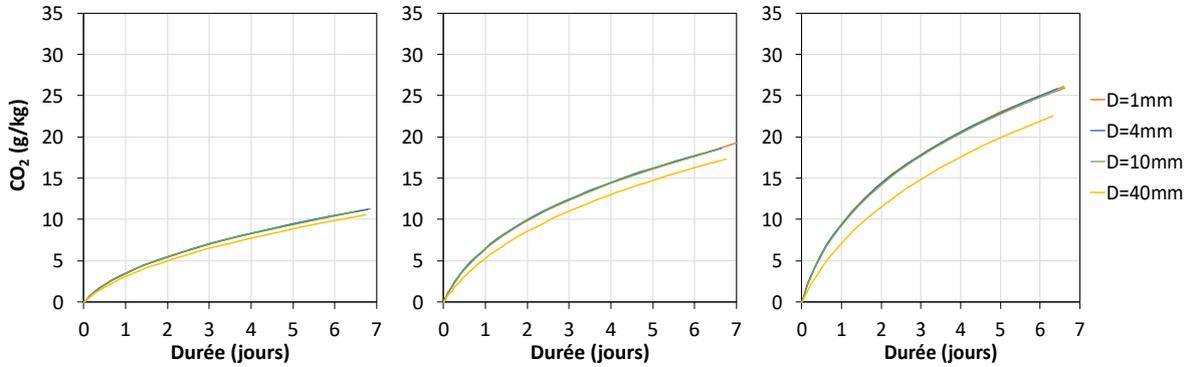


Figure 18. $S=0.3$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

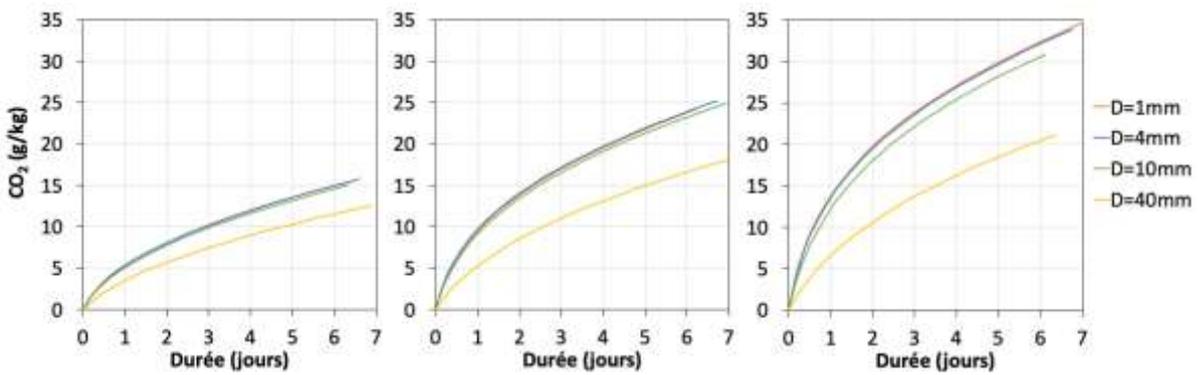


Figure 19. $S=0.6$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

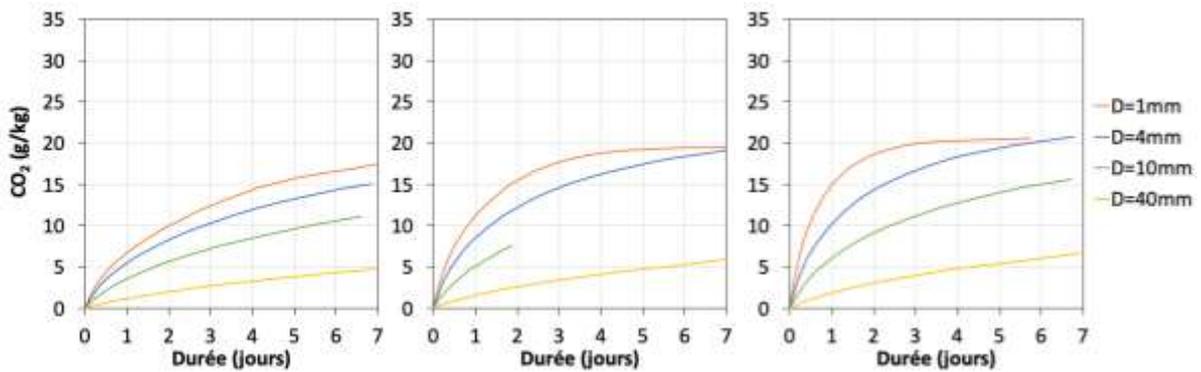


Figure 20. $S=0.9$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

➤ Porosité = 25%

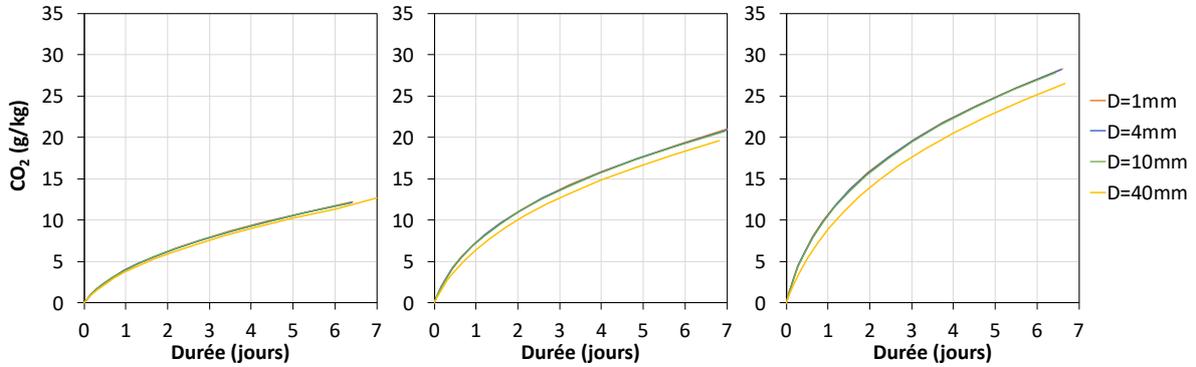


Figure 21. $S=0.3$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

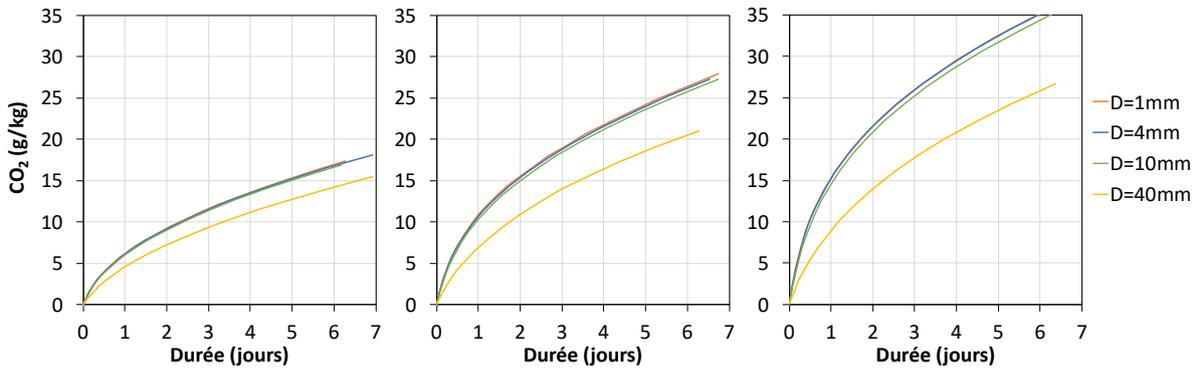


Figure 22. $S=0.6$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

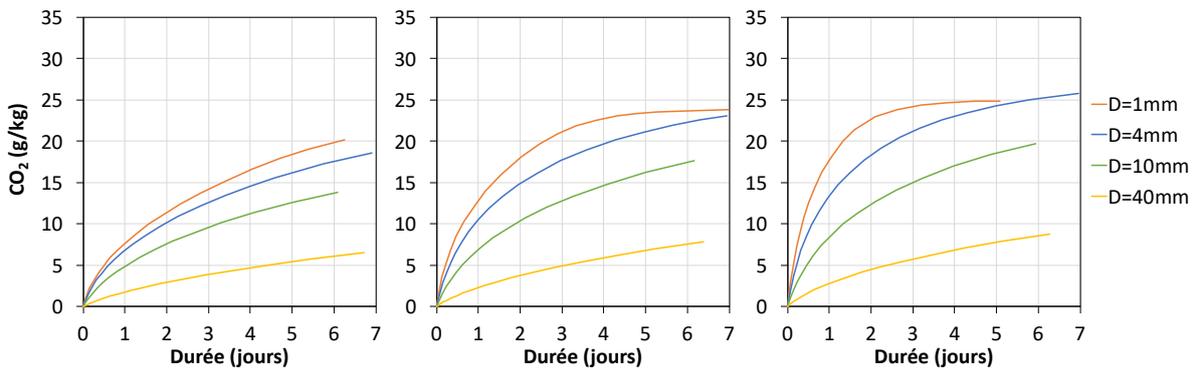


Figure 23. $S=0.9$ – $CH=500 \text{ mol/m}^3$ (gauche) ; 1000 mol/m^3 (milieu) ; 1500 mol/m^3 (droite).

7 Analyse des résultats et étude de sensibilité

7.1 CERIB

Pour analyser les tendances, les résultats sont présentés en termes de quantité de CO₂ fixé à 7 jours en fonction du diamètre pour des valeurs initiales de porosité, de degré de saturation.

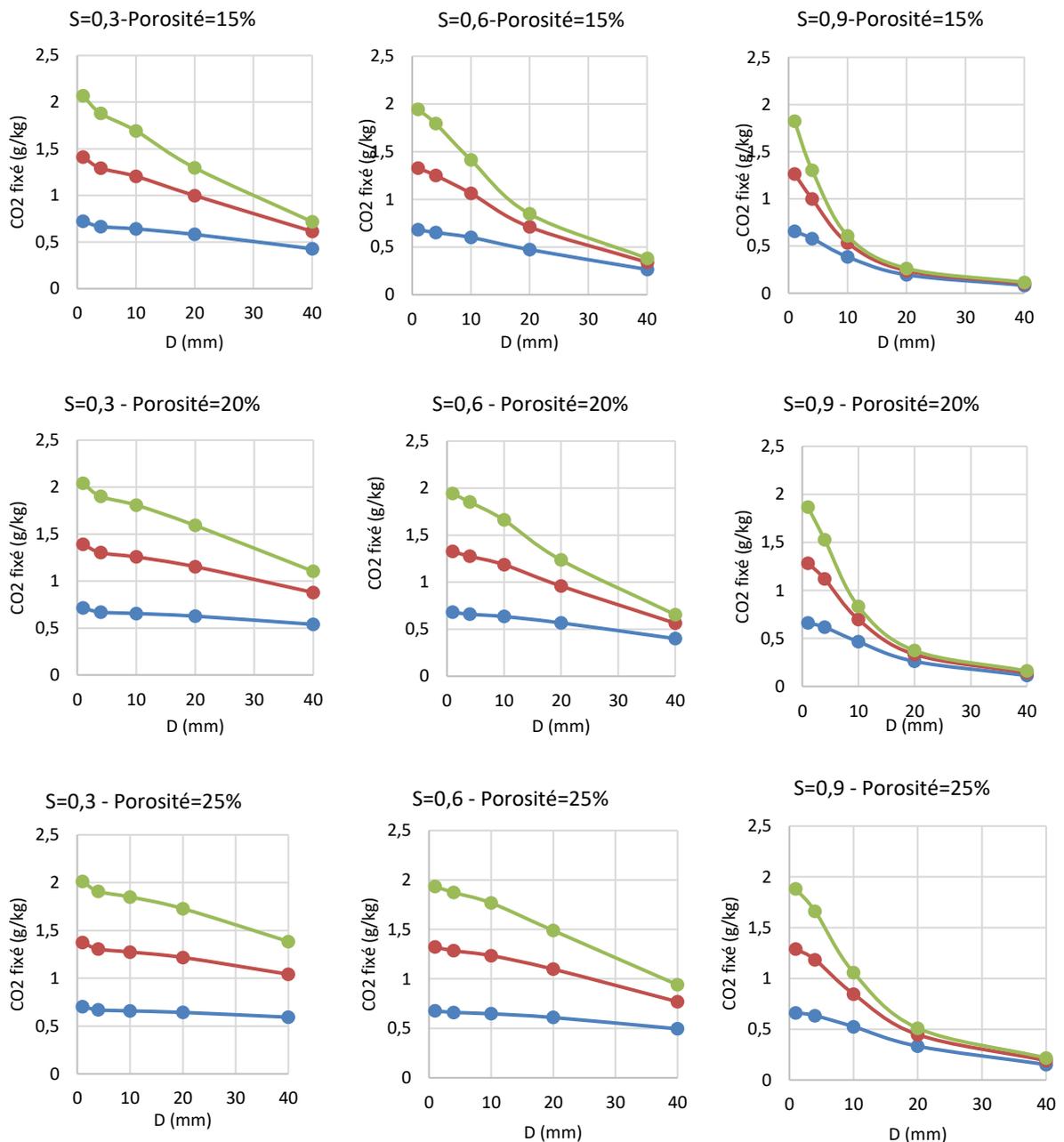


Figure 24. Masses de CO₂ fixé par kg de granulat après 1 jour de carbonatation accélérée (CO₂=15%) en fonction du diamètre pour différentes porosités et degrés de saturation en eau et trois concentrations en portlandite : 500 mol/m³ (bleu), 1000 mol/m³ (rouge), 1500 mol/m³ (vert).

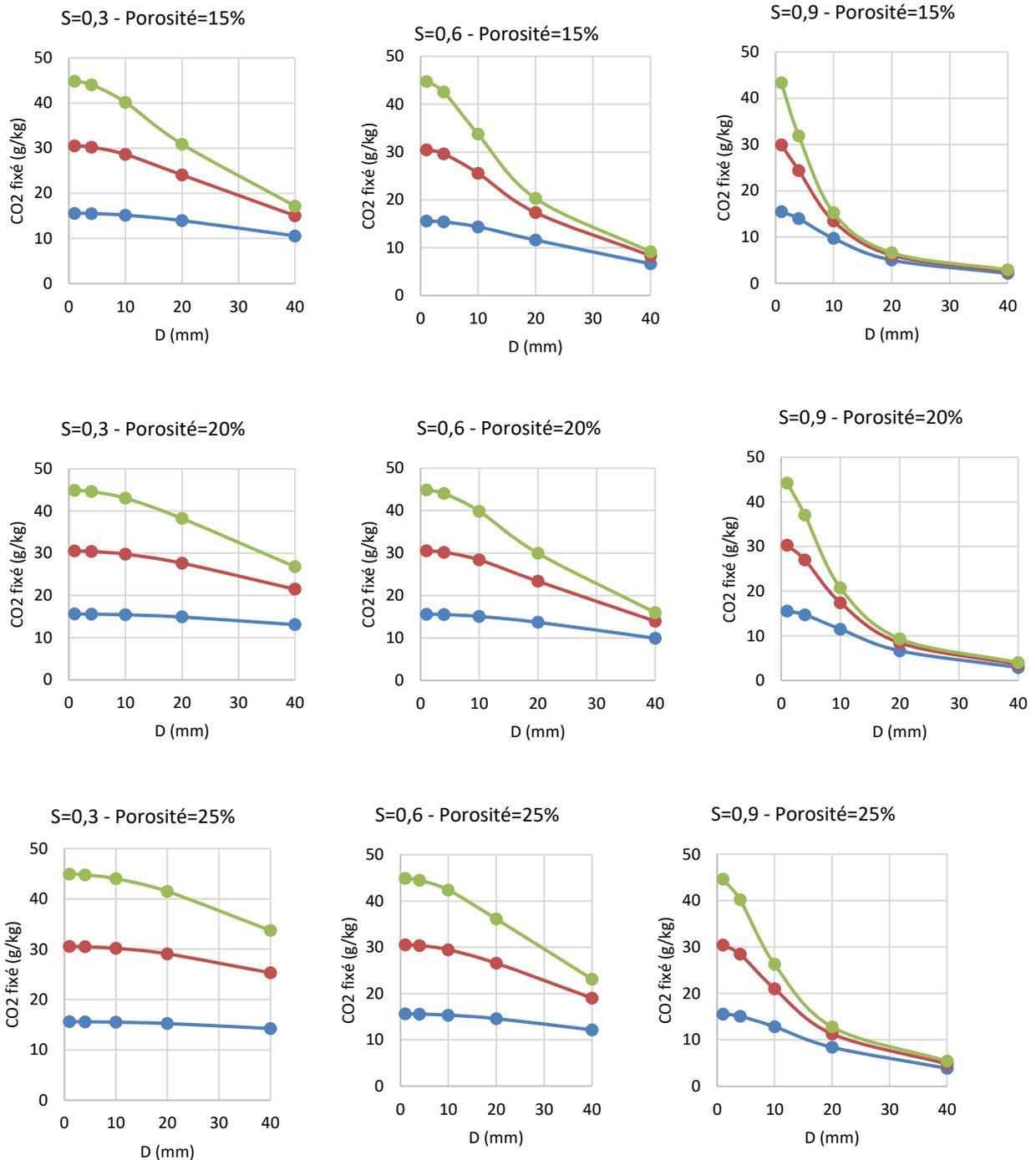


Figure 25. Masses de CO₂ fixé par kg de granulat après 7 jour de carbonatation accélérée (CO₂=15%) en fonction du diamètre pour différentes porosités et degrés de saturation en eau et trois concentrations en portlandite : 500 mol/m³ (bleu), 1000 mol/m³ (rouge), 1500 mol/m³ (vert).

➤ Analyse et commentaires

Les résultats présentés montrent logiquement qu'une augmentation de la quantité de portlandite augmente la quantité de dioxyde de carbone fixée par les granulats. Les granulats les plus petits absorbent également plus de CO₂ ce qui peut être expliqué par leur plus grande surface spécifique. Ce phénomène a aussi été observé expérimentalement. Ceci est moins

marqué lorsque le taux de saturation des granulats est faible du fait de la meilleure diffusion du CO₂ dans l'air que dans l'eau. De la même manière, une porosité plus grande favorise la pénétration du CO₂ et augmente la quantité de CO₂ fixée par les granulats indépendamment du taux de saturation et du diamètre du granulat.

➤ Influence de la carbonatation naturelle

Une série de simulations a été réalisée en considérant un temps de stockage des granulats à l'air libre (sur une plateforme de concassage par exemple) avant mise en carbonatation accélérée pendant 7 jours à 15 % de CO₂. Les résultats présentés ici montrent l'influence de ce temps de stockage (de 180 jours) sur la quantité de CO₂ stockée au cours de la phase de carbonatation par rapport à des granulats n'ayant pas subi de carbonatation naturelle.

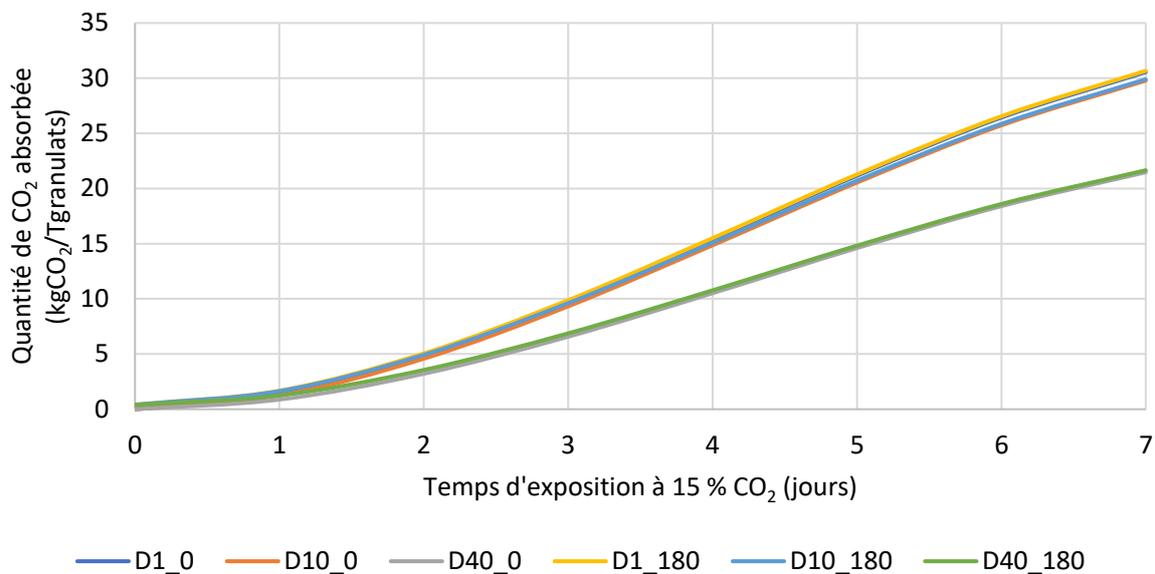


Figure 26 – évaluation de l'influence d'un temps de stockage de 180 jours avant mise en carbonatation pendant 7 jours à 15 % CO₂. Porosité = 20 %, Portlandite = 1000 kg/m³, Sr = 0,3.

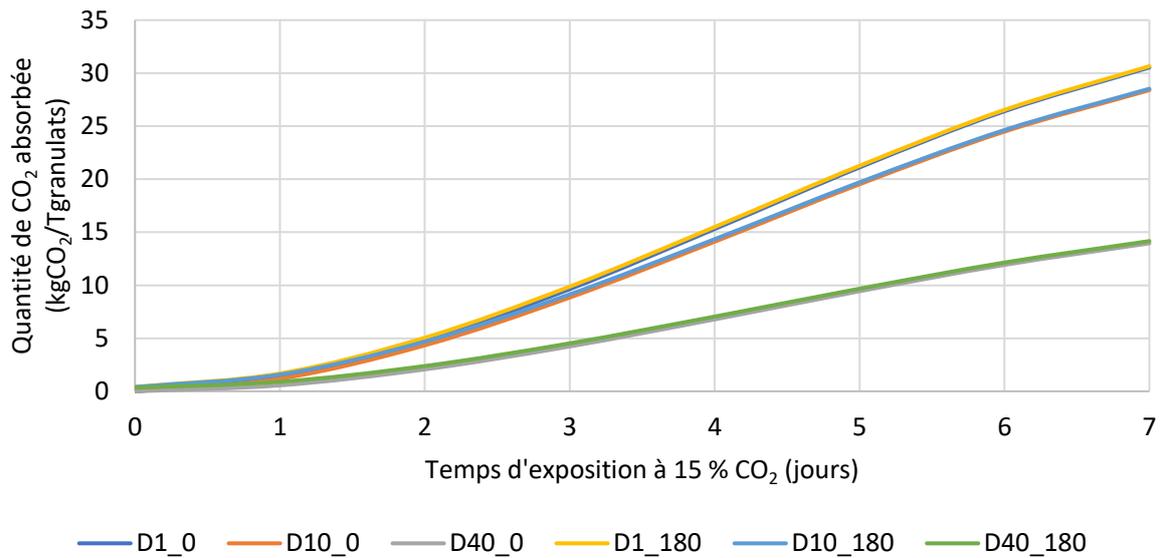


Figure 27 - évaluation de l'influence d'un temps de stockage de 180 jours avant mise en carbonatation pendant 7 jours à 15 % CO₂. Porosité = 20 %, Portlandite = 1000 kg/m³, Sr = 0,6.

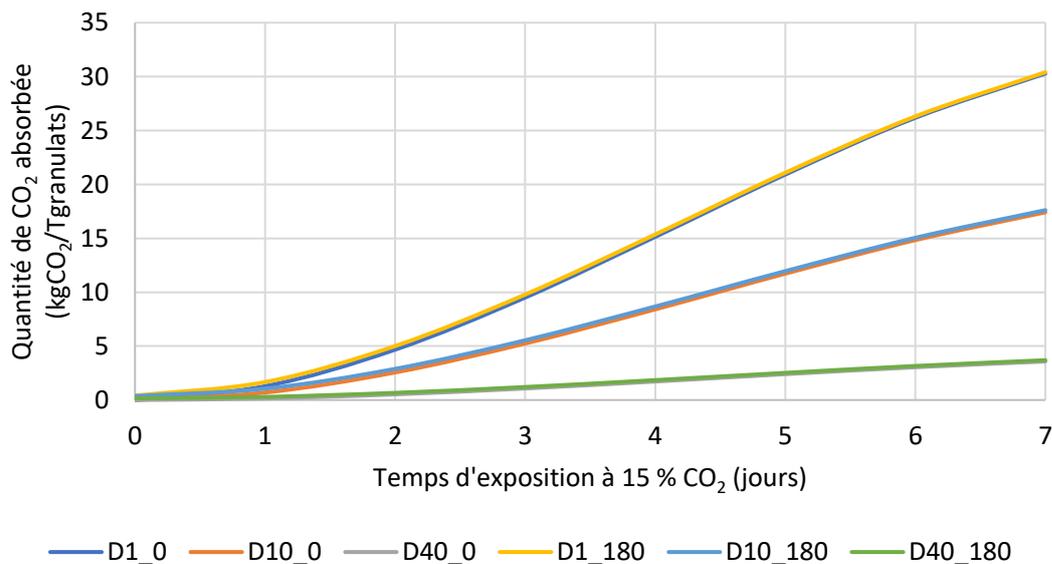


Figure 28 - évaluation de l'influence d'un temps de stockage de 180 jours avant mise en carbonatation pendant 7 jours à 15 % CO₂. Porosité = 20 %, Portlandite = 1000 kg/m³, Sr = 0,9.

Un temps de stockage a une influence négligeable sur la quantité de CO₂ stockée par les granulats de béton recyclé. Toutefois, il faut modérer ces résultats car le modèle SDReaM-crete utilisé pour faire ces simulations présente une cinétique de carbonatation très lente dans les premiers jours de carbonatation. Ce phénomène pourrait masquer l'influence réelle d'une période de stockage sur la capacité des GBR à capter le CO₂.

7.2 LaSIE

Les figures ci-dessous donnent les masses de CO₂ fixé par le granulat après 1 et 7 jours de carbonatation accélérée pour l'ensemble des valeurs des paramètres testés.

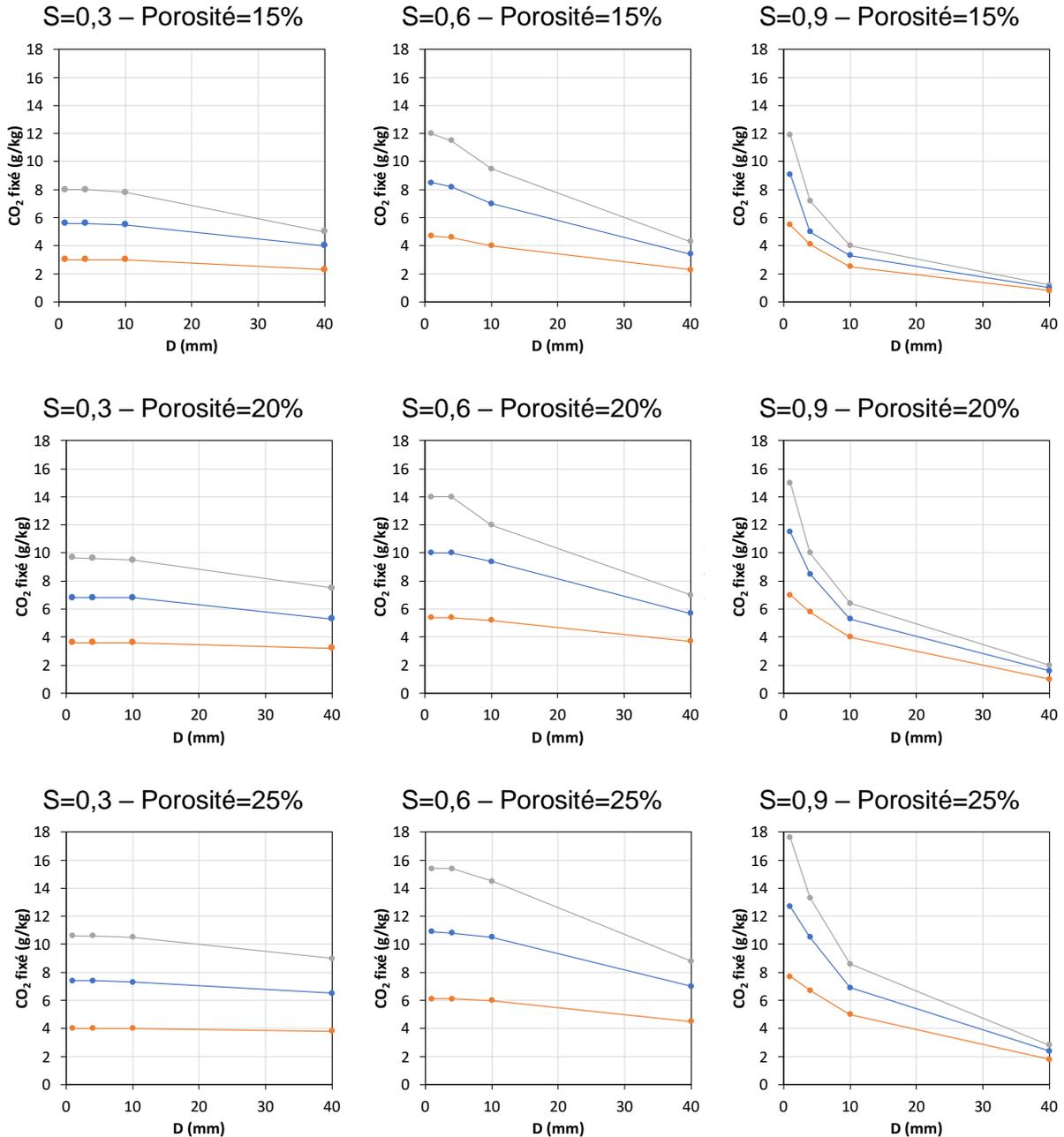


Figure 29. Masses de CO₂ fixé par kg de granulat après 1 jour de carbonatation accélérée (CO₂=15%) en fonction du diamètre pour différentes porosités et degrés de saturation en eau et trois concentrations en portlandite : 500 mol/m³ (orange), 1000 mol/m³ (bleu), 1500 mol/m³ (gris).

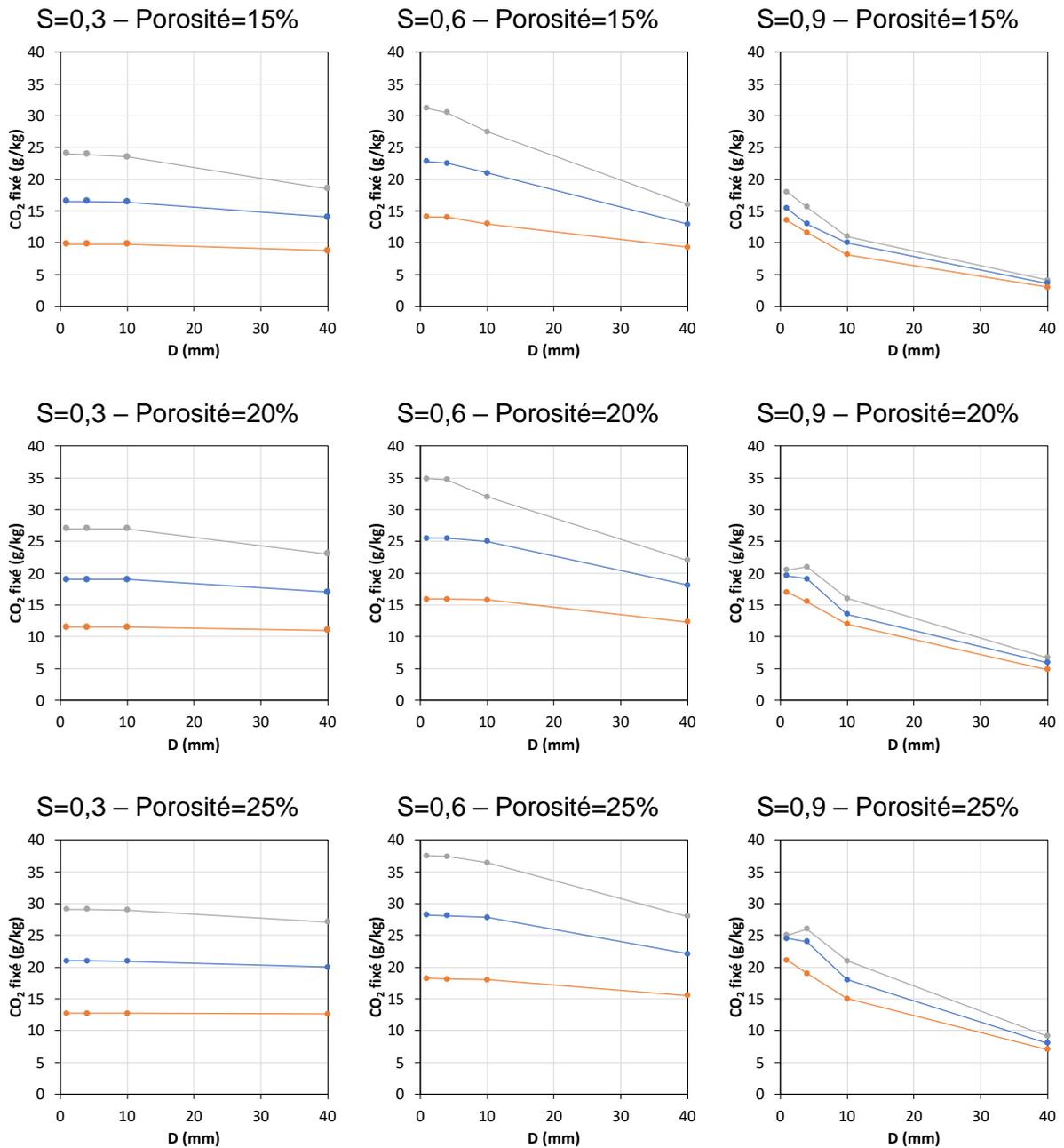


Figure 30. Masses de CO₂ fixé par kg de granulat après 7 jours de carbonatation accélérée (CO₂=15%) en fonction du diamètre pour différentes porosités et degrés de saturation en eau et trois concentrations en portlandite : 500 mol/m³ (orange), 1000 mol/m³ (bleu), 1500 mol/m³ (gris).

Les résultats précédents mettent en évidence l'influence de chaque paramètre sur la durée de carbonatation testée. Il s'agit d'une durée totale de 7 jours : les quantités observées ne correspondent pas aux quantités maximales que pourrait fixer le matériau à long terme dans les mêmes conditions (comme le suggèrent les courbes en section 6.3, dans la plupart des cas, la carbonatation n'est pas terminée à 7 jours).

➤ *Porosité*

L'augmentation de la porosité provoque une augmentation de la quantité de CO₂ fixé. Cet effet est relativement faible (par comparaison à l'effet de la quantité d'éléments carbonatables notamment).

➤ *Quantité d'éléments carbonatables*

La quantité de CO₂ fixé augmente avec la teneur en éléments carbonatables, quantité exprimée ici par la concentration en portlandite (la quantité de CSH est proportionnelle à celle de CH). L'augmentation relative de CO₂ fixé n'est cependant pas égale à l'augmentation relative de teneur en éléments carbonatables. A 7 jours, le passage de 500 à 1500 mol/m³ de portlandite ne triple pas la quantité de CO₂ fixée (on passe par exemple d'environ 15 à 35 g/kg dans le cas d'une porosité de 20%, d'un degré de saturation de 0,6 et d'un diamètre de 1 mm).

Si l'effet de ce paramètre est bien marqué dans la plupart des cas aux deux durées, on remarque qu'à 7 jours les quantités de CO₂ fixée dépendent beaucoup moins de la teneur en CH pour $S = 0,9$. En fait, comme le montrent les courbes de l'évolution temporelle en section 6.3, la carbonatation dans ces conditions hydriques ralentit fortement dans les premiers jours. Ce phénomène s'explique par le fait que la carbonatation de la portlandite provoque un re-saturation en eau de la porosité, qui tend à bloquer la diffusion du CO₂ (le transfert hydrique est trop lent pour évacuer cet excès d'eau).

➤ *Degré de saturation en eau*

Analysons cet effet selon la plage du degré de saturation. Entre 0,3 et 0,6, l'effet de S est relativement simple : quelles que soient les conditions (durée, porosité, teneur en CH et diamètre), le matériau fixe plus de CO₂ à 60% de saturation qu'à 30%. Les termes « puits » du modèle sont proportionnels à S , ce qui traduit assez bien les observations expérimentales.

Entre 0,6 et 0,9, l'effet de S est plus complexe, car il est couplé aux autres paramètres, en particulier le diamètre du grain et la durée. A 1 jour, les grains les plus petits (1 et 4 mm) se carbonatent plus à 90% qu'à 60% de saturation. Pour un sable, la diffusion est très rapide, même à une teneur en eau élevée : la vitesse de carbonatation est contrôlée par les cinétiques

chimiques (donc par S.) A cette même échéance, la carbonatation des grains plus gros (≥ 10 mm) est dépendante du gradient de concentration en CO_2 gazeux et donc de son coefficient de diffusion (beaucoup plus faible pour $S = 0,9$). A 7 jours, la quantité fixée est, dans presque tous les cas, supérieure pour $S = 0,6$ que pour $S = 0,9$. Ce changement de tendance pour les petits diamètres s'explique par le fait que la carbonatation à un degré de 0,9 est fortement ralentie par la production d'eau liée à la carbonatation de la portlandite, comme évoqué plus haut. Notons néanmoins que les petits grains avec peu d'éléments carbonatables ($\text{CH} = 500 \text{ mol/m}^3$), la fixation reste plus élevée à 90% qu'à 60%, à 7 jours comme à 1 jour. Pour les diamètres les plus gros, on observe à 7 jours une influence prédominante du terme « diffusif » et donc une carbonatation moins avancée.

➤ *Diamètre*

De manière générale, la quantité de CO_2 fixé à 1 ou 7 jours est fonction décroissante du diamètre. L'influence du diamètre dépend néanmoins fortement du degré de saturation en eau. Pour S entre 0,3 et 0,6, le diamètre a peu d'effet sur la quantité de CO_2 fixé entre 1 et 10 mm. C'est un résultat intéressant, car la carbonatation à ces teneurs en eau a quasiment la même vitesse pour un sable et un gravillon de moins de 10 mm. Un gradient de CO_2 faible, associé à un coefficient de diffusion élevé, fait que la vitesse de carbonatation est contrôlée surtout par les cinétiques chimiques. Il faut nuancer un peu cette tendance pour $S = 0,6$ et la plus forte teneur en CH (1500 kg/m^3), paramètres pour lesquels le grain se carbonate plus à 1 qu'à 10 mm. L'influence du diamètre est surtout marquée pour le plus fort degré de saturation en eau, ce qui témoigne du contrôle de la carbonatation par la diffusion gazeuse.

➤ *Profils de carbonatation*

La Figure 31 permet d'illustrer la compétition entre diffusion gazeuse et cinétiques chimiques qui contrôle le couplage entre les paramètres (diamètre, degré de saturation, teneur en produits carbonatables). Dans le cas où le coefficient de diffusion est élevé ($S = 0,3$), la carbonatation est quasiment uniforme : le cœur de grain se carbonate à la même vitesse que la peau. A l'inverse, pour $S = 0,9$, le profil de CO_2 fixé est marqué (même si le « front de carbonatation » n'est pas totalement « raide ») : la peau est bien plus carbonatée que le cœur. On remarque d'ailleurs que la peau à 90% de saturation est plus carbonatée que la peau à 30% à une échéance donnée, ce qui est la conséquence de la dépendance des cinétiques chimiques au degré de saturation.

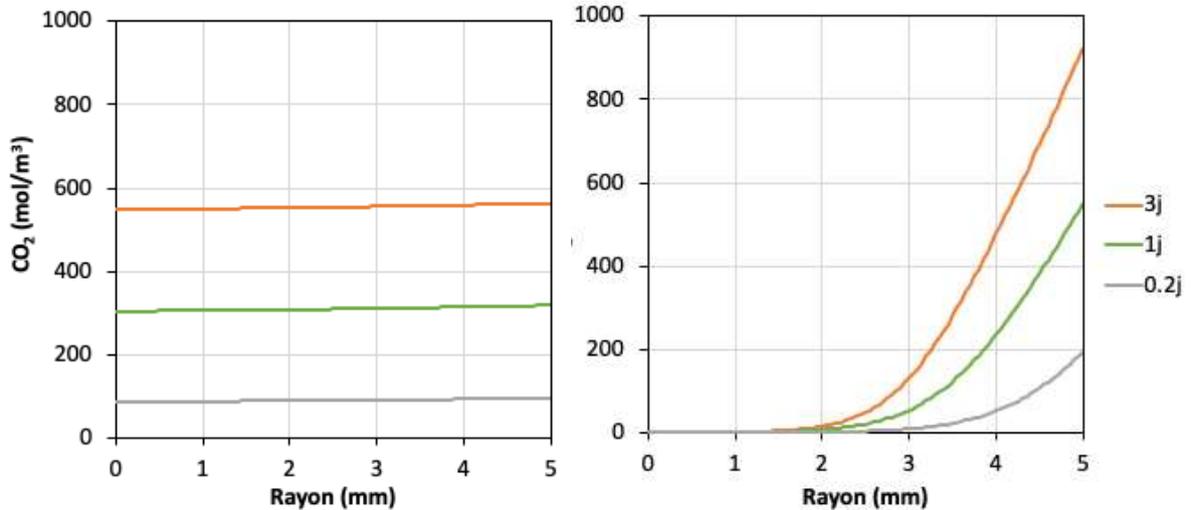


Figure 31. Profil de CO₂ fixé dans un grain de diamètre de 10 mm de porosité 20% et concentration en CH 1000 mol/m³ pour S = 0,3 (gauche) et 0,9 (droite).

➤ Effet d'une carbonatation naturelle

Pour évaluer l'effet d'une carbonatation initiale du grain, quelques simulations ont été réalisées dans le cas d'un grain de diamètre 4 mm composé d'un matériau de porosité de 20%, de concentration en CH de 1000 mol/m³ et de degré de saturation en eau de 0,6.

La Figure 32 compare la fixation du CO₂ sur 6 mois dans le cas d'une carbonatation naturelle à 0,04% de CO₂ et dans le cas d'une carbonatation accélérée à 15% de CO₂ réalisée sur le même matériau initial (HR ambiante de 65%).

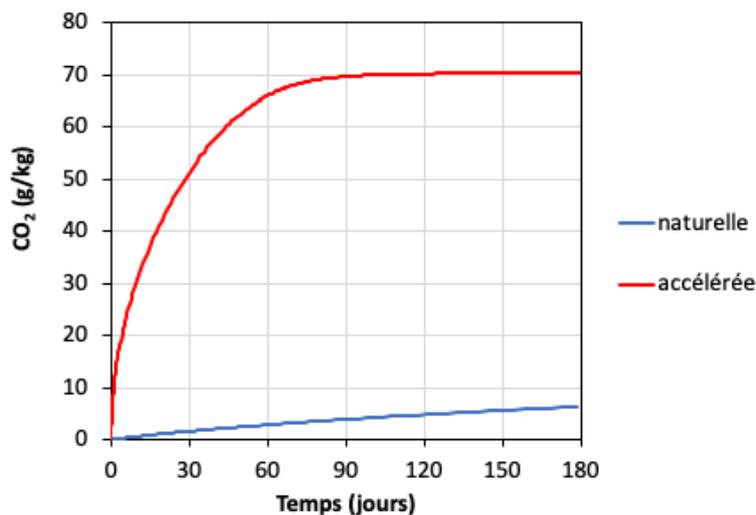


Figure 32. Quantité de CO₂ fixé par le granulat de diamètre 4 mm en carbonatation naturelle à 0,04% de CO₂ ou accélérée à 15% de CO₂ (porosité = 20%, S = 0,6, CH = 1000 mol/m³).

En carbonatation naturelle, le grain fixe environ 2 g de CO₂ par kg en 30 jours et 4 g en 90 jours. Par comparaison, en carbonatation accélérée, le grain fixe environ 26 g en 7 jour. Il est intéressant de constater qu'en conditions accélérées, il faut tout de même 90 jours pour « finaliser » la carbonatation du granulat, c'est-à-dire fixer environ 70 g/kg. Au maximum, le matériau devrait fixer 82 g/kg (quantité calculée à partir des concentrations en CH et CSH de 1000 et 800 mol/m³, respectivement, et de la masse volumique du granulat de 2000 kg/m³).

Pour estimer la quantité de CO₂ que pourrait fixer le granulat en carbonatation accélérée après une durée donnée de carbonatation naturelle, nous pouvons utiliser la courbe de fixation en carbonatation accélérée à partir de la quantité fixée en conditions naturelles. Cela revient à supposer que la vitesse de carbonatation accélérée dépend uniquement du degré de carbonatation. En d'autres termes, nous supposons que la carbonatation d'un grain de 4 mm saturé à 60% d'eau est contrôlée par les termes « puits » principalement (ce que montre le peu d'effet de la taille en dessous de 10 mm pour ce degré de saturation). La Figure 33 montre les cinétiques de fixation pour 7 jours de carbonatation accélérée précédée d'une carbonatation naturelle de 30 ou 90 jours. A la fin du protocole, on obtient environ 25,5 g de CO₂ fixé dans le premier cas et 27 g dans le second. On fixe légèrement moins de CO₂ pendant les 7 jours en accélérée après 90 jours en conditions naturelles qu'après 30 jours (à cause du degré de carbonatation plus avancé). Cette différence réduit un peu l'écart initiale (2 g). Au final, cet exemple montre que l'état initial a peu d'influence sur la quantité de CO₂ fixé (du moins pour cette taille de grain et ce degré de saturation).

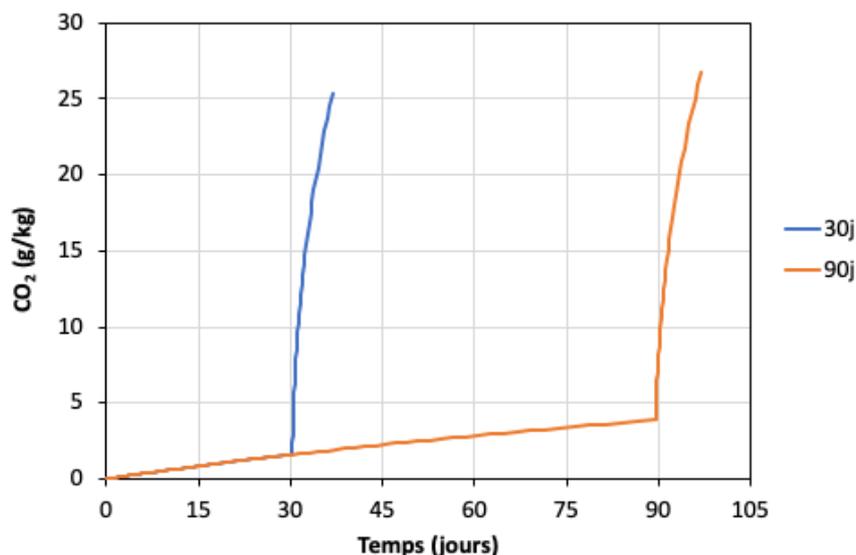


Figure 33. Quantité de CO₂ de CO₂ fixé après 30 ou 90 jours de carbonatation naturelle suivis d'une carbonatation accélérée de 7 jours.

7.3 GeM

- *Etude de l'influence de la porosité*

Pour cette étude, 4 valeurs de porosité ont été considérées. Les autres paramètres utilisés sont donnés dans le tableau ci-dessous :

D (mm)	5
S (-)	0,6
HR (%)	65
CO ₂ (%)	15
CH (mol/m ³)	1000
CSH (mol/m ³)	800
Porosité (%)	20 ; 15 ; 10 ; 5
KI (m ²)	5,00E-20

L'évolution de la concentration en CO₂ en fonction du temps est donnée dans la figure ci-dessous :

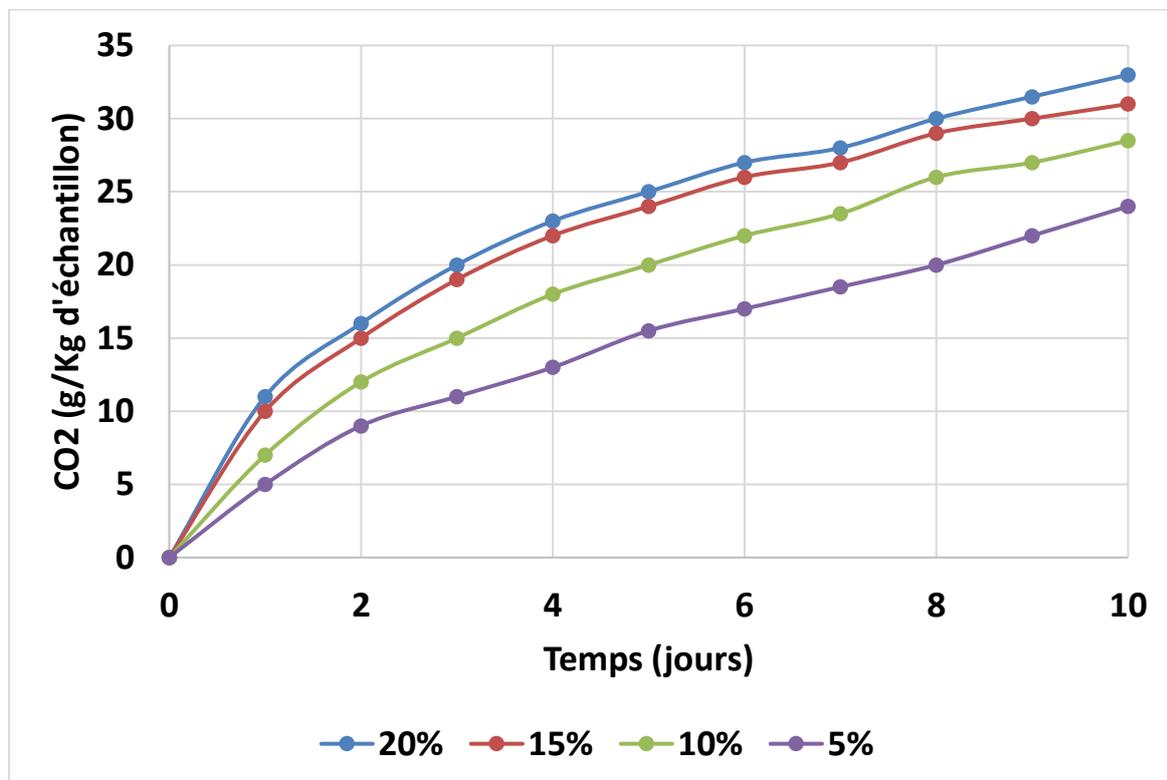


Figure 34. Quantité de CO₂ fixé par le granulat de diamètre 5 mm en carbonatation accélérée à 15% de CO₂ : effet de la porosité

L'augmentation de la porosité provoque une augmentation proportionnelle de la quantité de CO₂ fixée notamment entre les porosités extrêmes 5% et 20% en fonction du temps.

L'influence de la porosité devient moins prononcée à partir d'une porosité de 15%. Ce résultat est attendu vu la prise de compte de la porosité sous forme de constante dans la démarche de modélisation utilisée. Il serait intéressant d'intégrer l'évolution temporelle de la porosité et son effet sur la fixation de CO₂ par les granulats.

- *Etude de l'influence du degré de saturation*

Pour cette étude, 3 valeurs de degré de saturation ont été considérées. Les autres paramètres utilisés sont donnés dans le tableau ci-dessous :

D (mm)	5 et 0.5
S (-)	0,6 ; 0,3 ; 0,1
HR (%)	65
CO ₂ (%)	15
CH (mol/m ³)	1000
CSH (mol/m ³)	800
Porosité (%)	20
KI (m ²)	5,00E-20

L'évolution de la concentration en CO₂ en fonction du temps est donnée dans les figures ci-dessous respectivement pour des granulats de 5mm et 0.5mm.

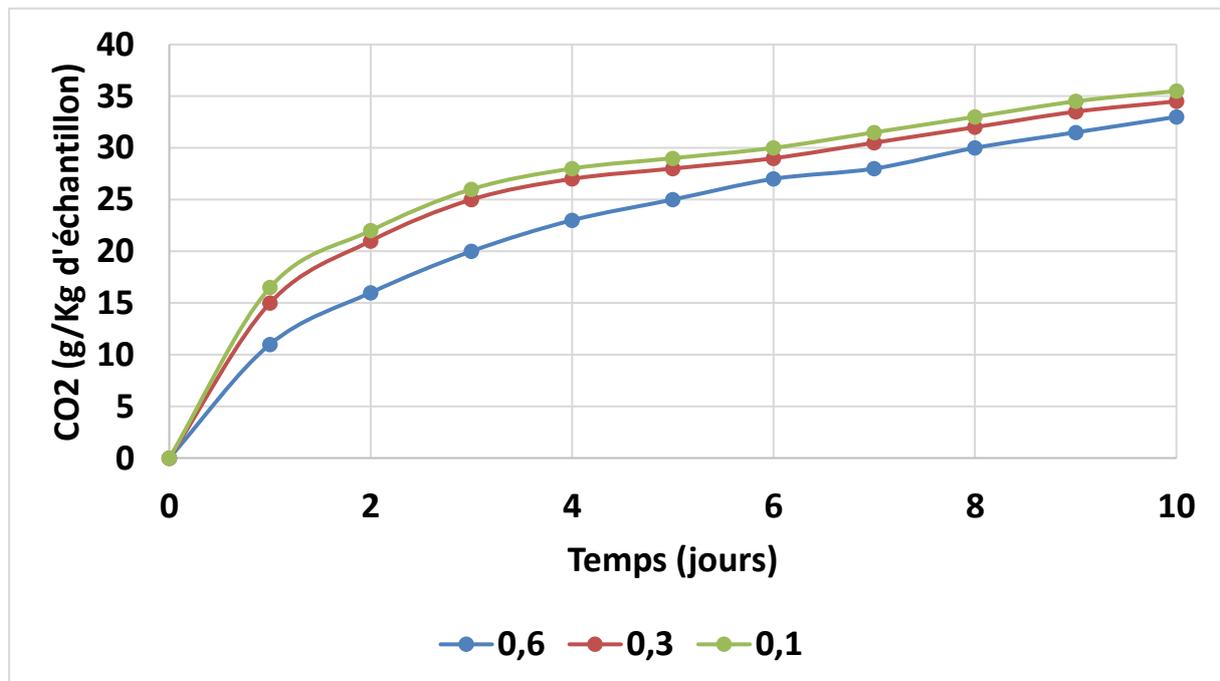


Figure 35. Quantité de CO₂ fixé par le granulat de diamètre 5 mm en carbonatation accélérée à 15% de CO₂ : effet du degré de saturation

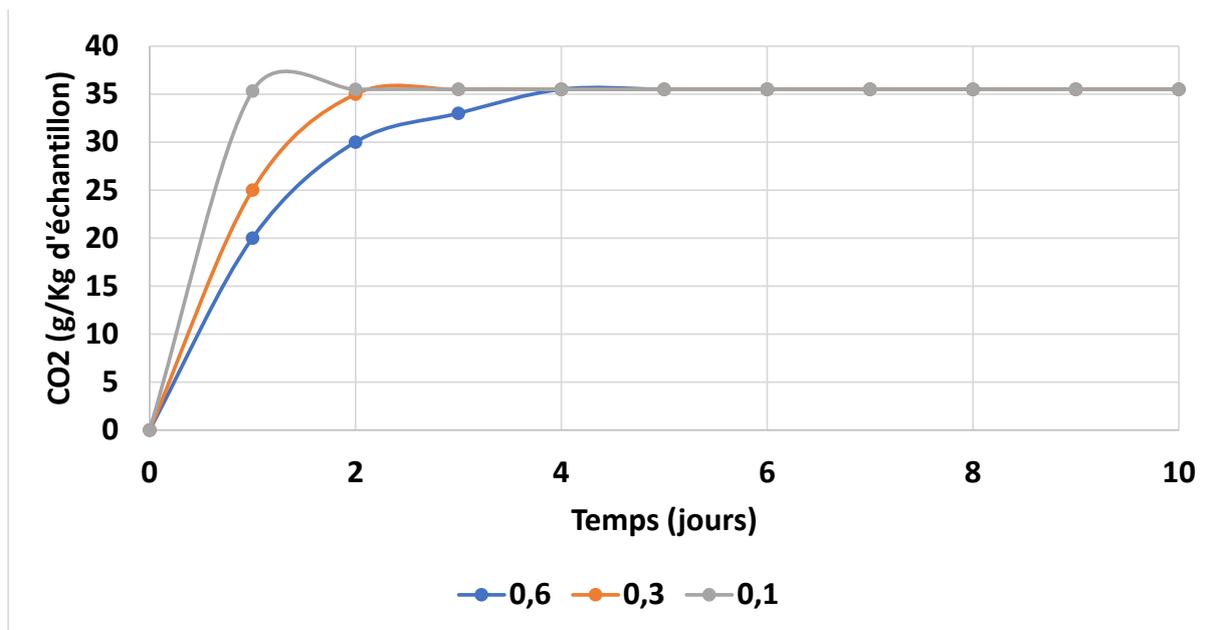


Figure 36. Quantité de CO₂ fixé par le granulats de diamètre 0,5 mm en carbonatation accélérée à 15% de CO₂ : effet du degré de saturation

Pour les grains de diamètre 5 mm, nous constatons que la quantité de CO₂ fixée est légèrement supérieure sur la plage de S entre 0,1 et 0,3 par rapport à 0,6. Ceci s'explique diffusion CO₂ est plus rapide dans le premier cas.

Pour les grains de diamètre 0,5 mm, l'augmentation de la quantité du CO₂ est plus rapide dans les 4 premiers jours avec la même tendance que précédemment. Mais au-delà de cette échéance, la quantité de CO₂ fixée devient constante quelle que soit la saturation. Ces résultats suscitent plusieurs commentaires (ou questionnements) concernant la variation temporelle de :

- La variation temporelle de l'épuisement (ou consommation) des produits carbonatés notamment la portlandite ;
- La valeur de la teneur du degré de saturation irréductible qui assure continuité de phase liquide qui régule le transfert hydrique ;
- La pertinence du modèle de calcul du coefficient de diffusion avec la prise en compte de la teneur en eau ;
- La nécessité de tester le modèle en considérant les cycles d'humidification et de séchage pour mieux cerner la teneur en eau irréductible.

- **Influence des diamètres des granulats**

Pour cette étude, 4 valeurs de diamètre des granulats ont été considérées. Les autres paramètres utilisés sont donnés dans le tableau ci-dessous :

D (mm)	0,5; 5; 10; 20
S (-)	0,6
HR (%)	65
CO ₂ (%)	15
CH (mol/m ³)	1000
CSH (mol/m ³)	800
Porosité (%)	20
Kl (m ²)	5,00E-20

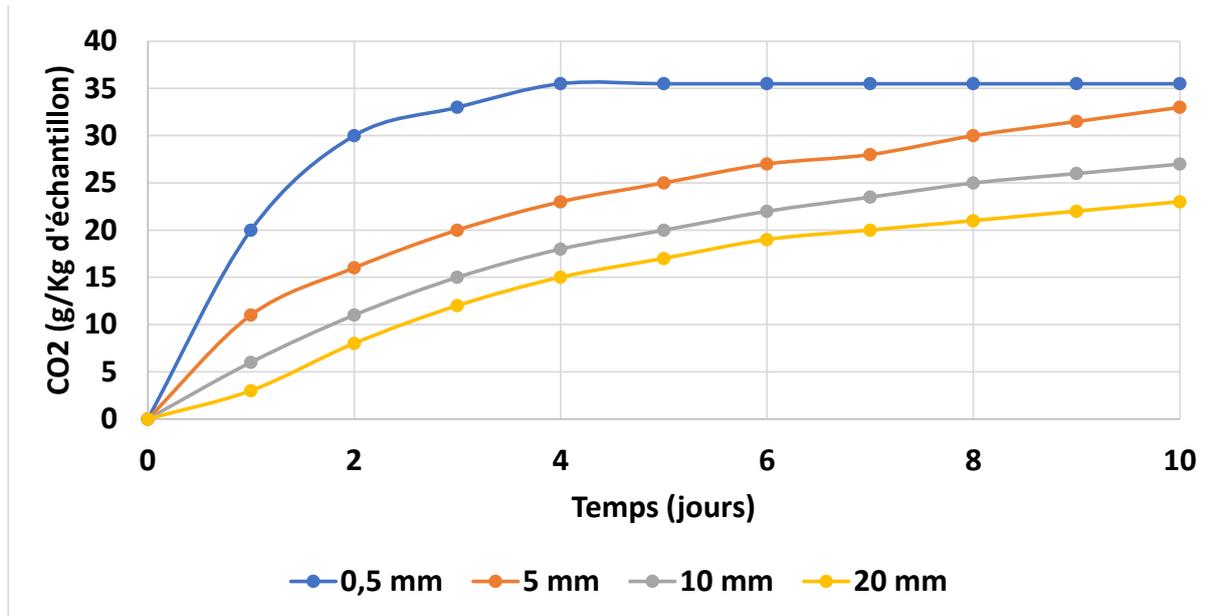


Figure 37. Quantité de CO₂ fixé par le granulats de diamètre (0.5 ; 5 ; 10 et 20mm) en carbonatation accélérée à 15% de CO₂ pour une saturation de 0.6 : effet du diamètre

On peut aussi extraire l'évolution de la quantité de CO₂ fixé en fonction du diamètre pour les échéances 1j, 2j et 10j.

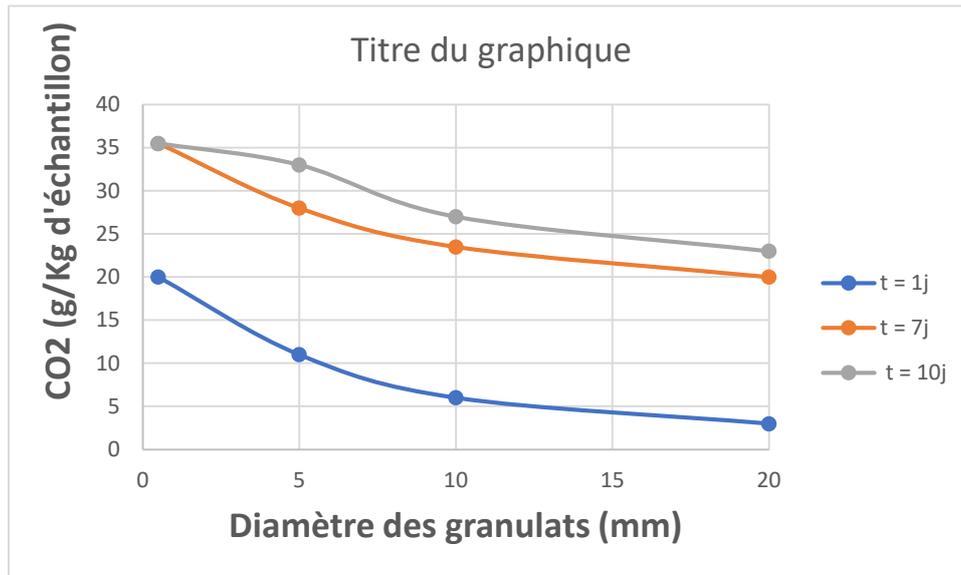


Figure 38. Quantité de CO₂ fixé par en fonction du diamètre des granulats à 1j, 7j et 10j en carbonatation accélérée à 15%

De manière générale, la quantité de CO₂ fixé à 1 ou 10 jours est fonction décroissante du diamètre. On peut faire le constat d'un effet marqué de la diffusion gazeuse sur le contrôle.

- **Influence de la concentration en dioxyde de carbone**

Pour cette étude les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau ci-dessous :

D (mm)	5
S (-)	0,6
HR (%)	65
CO ₂ (%)	5 ; 15 ; 30
CH (mol/m ³)	1000
CSH (mol/m ³)	800
Porosité (%)	20
Kl (m ²)	5,00E-20

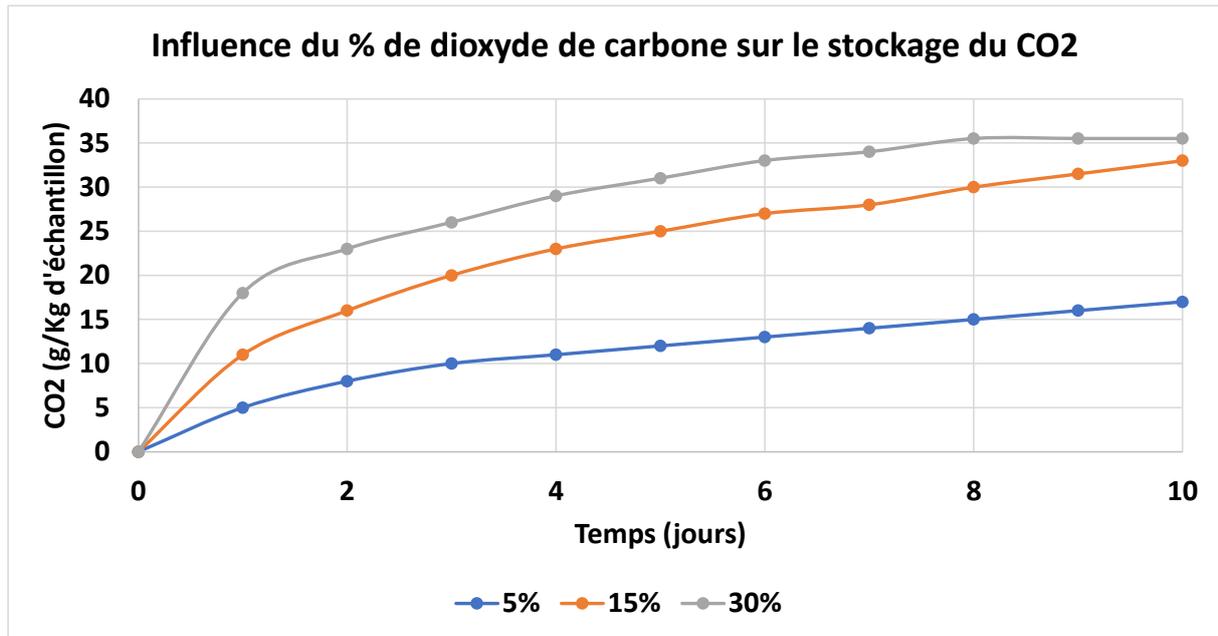


Figure 39. Quantité de CO₂ fixé par le granulats de diamètre 5 mm en carbonatation accélérée à 5%, 15% et 30% de CO₂

Nous constatons une forte influence de la concentration ambiante en CO₂ sur la quantité de CO₂ fixé par les granulats notamment pour les valeurs extrêmes 5% et 30%. La différence entre 15% et 30% est moins marquée au fur à mesure que le temps augmente. On pourrait alors penser que la quantité des produits carbonatés ne sont proportionnels au taux de carbonatation accéléré et il semblerait que la valeur de 15% CO₂ est le taux optimum pour un degré de saturation de 0,6.

7.4 IRC

Les figures ci-dessous présentent les masses de CO₂ fixé par le granulat après 1 et 7 jours de carbonatation accélérée pour l'ensemble des valeurs des paramètres testés.

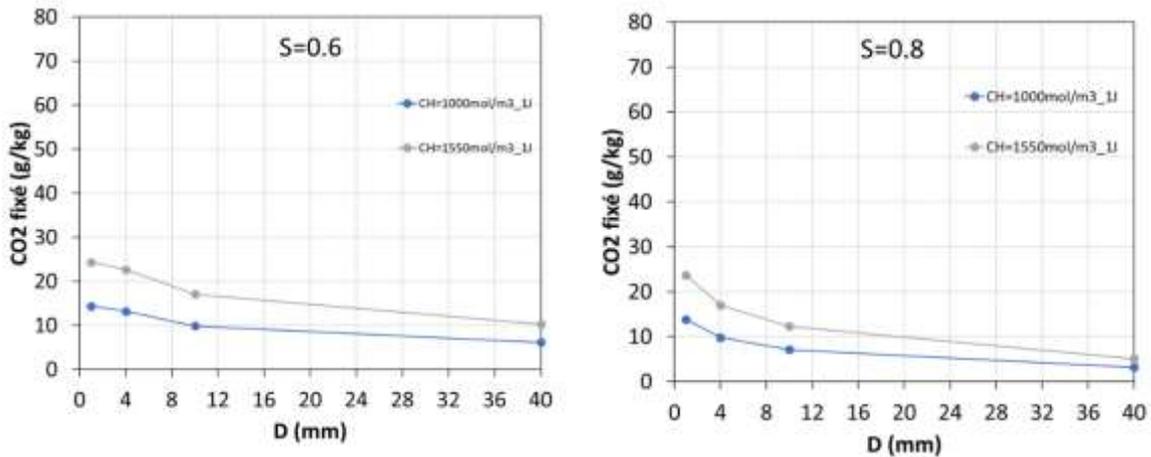


Figure 40. Masses de CO₂ fixé par kg de granulat **après 1 jour de carbonatation accélérée** (CO₂=15%) en fonction du diamètre pour les degrés de saturation en eau et les concentrations en portlandite : 1000 mol/m³ (bleu), 1550 mol/m³ (gris).

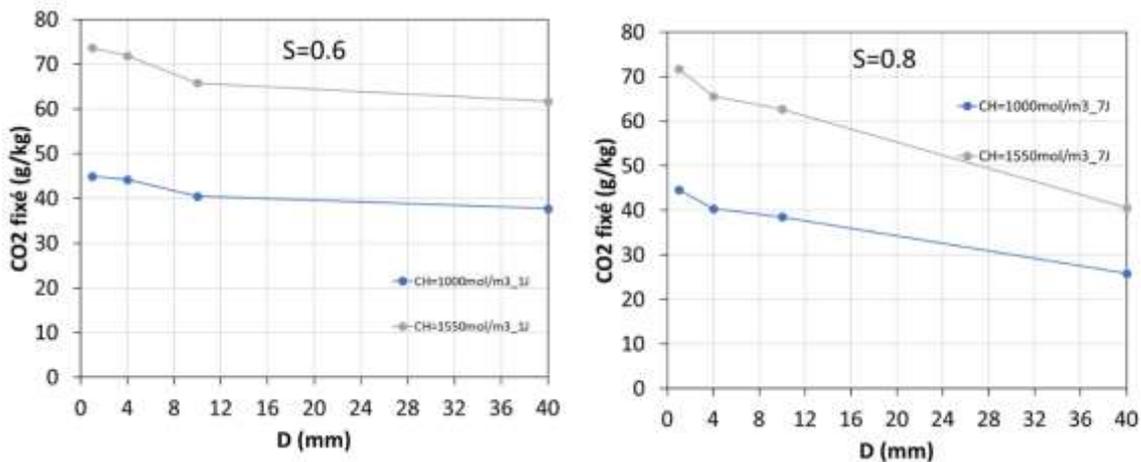


Figure 41. Masses de CO₂ fixé par kg de granulat **après 7 jour de carbonatation accélérée** (CO₂=15%) en fonction du diamètre pour les degrés de saturation en eau et les concentrations en portlandite : 1000 mol/m³ (bleu), 1550 mol/m³ (gris).

Le diamètre du granulat, le taux de saturation ainsi que la quantité des produits carbonatables comme la concentration du portlandite et du CSH jouent un rôle primordial sur la quantité de CO₂ fixé et également la cinétique de fixation.

➤ Porosité

Comme le modèle de Papadakis est un modèle de carbonatation couplé avec l'hydratation, on obtient l'évolution du gradient de porosité à travers le granulat pendant 7 jours de carbonatation. Le taux de saturation n'influence pas sur le gradient de porosité. Mais, la quantité des produits carbonatables joue un rôle majeur sur le gradient de porosité dans la durée de carbonatation.

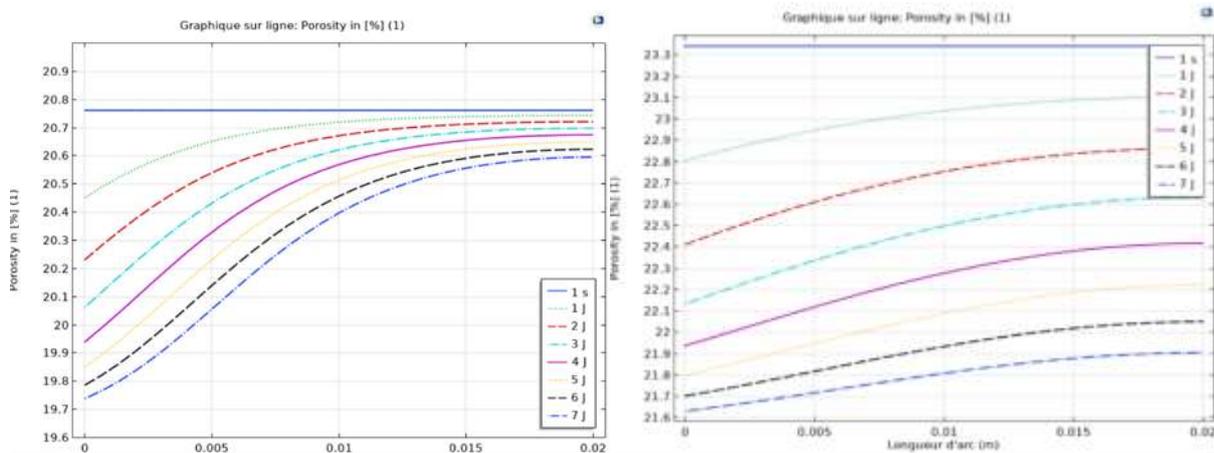


Figure 42. Porosité obtenue dans le granulat de 40 mm pendant la durée de carbonatation accélérée ($\text{CO}_2=15\%$) en fonction de la concentration de portlandite : 1550 mol/m^3 (gauche) et 1000 mol/m^3 (droite).

➤ Consommation de la portlandite dans le granulat

Pour la simulation numérique, nous avons considéré un huitième- sphère avec des conditions aux limites de symétrie. La concentration de portlandite dans le granulat de 40 mm est présentée selon le degré de saturation en eau sur les figures ci-dessous.

Selon les résultats numériques, la consommation de portlandite est plus rapide avec le taux de saturation 0.6. C'est pourquoi nous avons trouvé la quantité de CO_2 fixé $\sim 40\text{g/kg}$ pour $S=0.6$ et $\sim 25\text{g/kg}$ pour $S=0.8$.

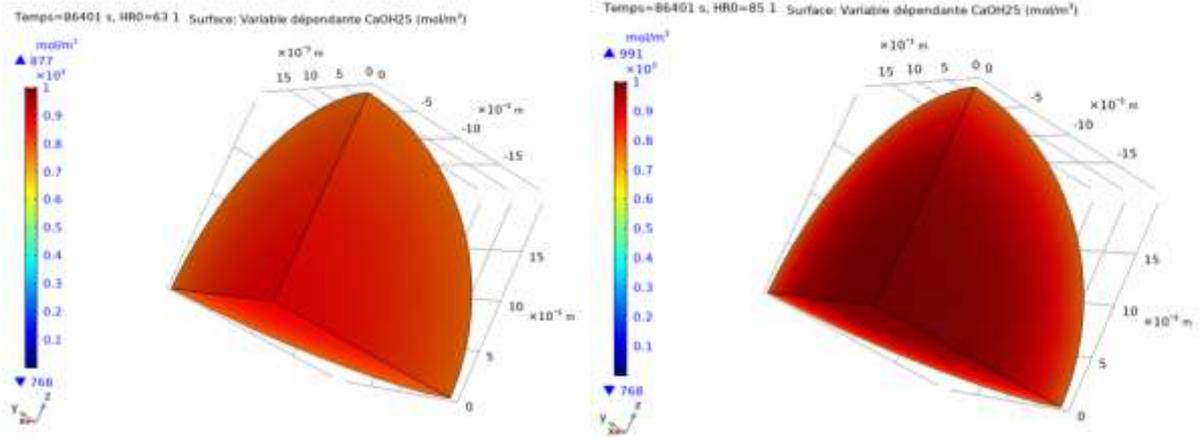


Figure 43. Concentration de portlandite (1000 mol/m^3) dans le granulat de 40 mm après 1 jour de carbonatation accélérée ($\text{CO}_2=15\%$) en fonction du degré de saturation en eau : $S=0.6$ (gauche), $S=0.8$ (droite).

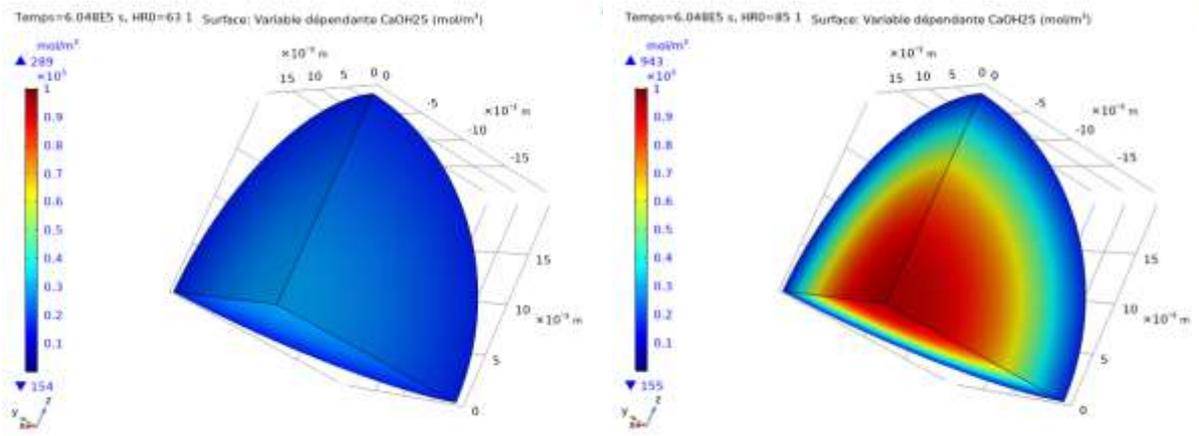


Figure 44. Concentration de portlandite (1000 mol/m^3) dans le granulat de 40 mm après 7 jour de carbonatation accélérée ($\text{CO}_2=15\%$) en fonction du degré de saturation en eau : $S=0.6$ (gauche), $S=0.8$ (droite).

8 Conclusion

Les modèles utilisés dans cette campagne de simulations numériques (CERIB, GeM, IRC, LaSIE) sont différents et, par conséquent, un GBR sphérique et homogène se carbonate à des vitesses différentes selon le modèle pour une série de paramètres donnée. Les quantités de CO₂ fixées après 7 jours de carbonatation à 15% de CO₂ sont néanmoins du même ordre de grandeur, quelques dizaines de g par kg (Figure 45). La différence entre ces modèles peut être considérée à l'image de la variabilité de comportement des GBR, sans doute dans des états très divers, selon leur origine et après le concassage.

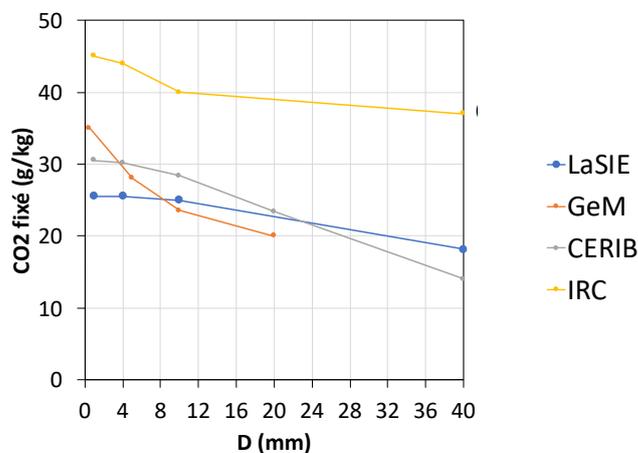


Figure 45. Comparaison sur un exemple des masses de CO₂ fixé par kg de GBR après 7 jours de carbonatation (CO₂ = 15%) en fonction du diamètre pour un béton de porosité de 20% de teneur en portlandite de 1000 mol/m³ et d'un degré de saturation en eau initial de 0,6.

Malgré la diversité des résultats, quelques enseignements peuvent être tirés de l'étude :

- A faible teneur en eau (degré de saturation inférieur à 0,6), la taille du GBR (entre 1 et 40 mm) a peu d'influence sur la vitesse de carbonatation : le contrôle de la carbonatation est d'ordre chimique et non diffusif et la carbonatation du GBR est homogène.
- A forte teneur en eau, la taille du GBR devient un paramètre majeur dans la carbonatation. La fixation du CO₂ se fait surtout « en peau » du GBR.
- Les autres paramètres testés (porosité, teneur en éléments carbonatés, concentration en CO₂ ambiante) ont l'effet attendu sur la carbonatation : la vitesse de piégeage du CO₂ est fonction croissante de ces paramètres (l'effet dépend du modèle).
- Les modèles utilisés ne montrent pas d'influence notable d'une carbonatation naturelle de 6 mois sur la capacité de fixation du CO₂ par carbonatation accélérée des GBR.

En annexe, l'ensemble des résultats numériques du CERIB et du LaSIE, qui pourraient servir pour la construction de modèles empiriques, sont donnés sous forme de tableaux.

9 Références bibliographiques

Achour M (2018) « Modélisation du couplage carbonatation – chlorures et étude multi-échelle de l'influence des granulats sur la diffusivité dans les bétons », Thèse de doctorat, Université de Nantes.

Bary B et Sellier A (2004), "Coupled moisture - Carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 10, pp. 1859–1872.

Boumaaza M (2020), « Étude expérimentale de la diffusivité du gaz et de la capacité de fixation de CO₂ des matériaux cimentaires », Thèse de doctorat de La Rochelle Université et de l'Université Technique de Munich.

Chen Z Q et Shi M H (2005), "Study of heat and moisture migration properties in porous building materials," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 61–71.

De Larrard T, Bary B, Adam E, Kloss F (2013) Influence of aggregate shapes on drying and carbonation phenomena in 3D concrete numerical samples *Computational Materials Science*, vol. 72, pp. 1-14

Delmi M (2005), « Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et les bétons », Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.

Francy O (1998), "Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau," Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.

Gendron F (2019), « Carbonatation des matériaux cimentaires : étude de la diffusion du CO₂ », Thèse de doctorat de La Rochelle Université.

Grandet J (1975), "Contribution à l'étude de la prise et de la carbonatation des mortiers au contact des matériaux poreux.," Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse

Hirao H, Yamada K, Takahashi H, Zibara H (2005) « Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates », *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 3, pp 77-84.

Hyvert N (2009) « Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton », thèse de doctorat de l'université de Toulouse.

Leveque R (1998), "Finite difference methods for differential equations," Draft version use AMath, pp. 1998–2005.

Millington R (1959), "Gas diffusion in porous media," in *Science*, vol. 130, pp. 100–102.

Mualem Y (1976), "A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media," *Water Resour. Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 513–522.

Mai-Nhu J, Sellier A, Rougeau P, Duprat F, Salta M (2012) « Numerical tool for durability assessment of concrete structures subjected to aggressive environment », *International Conference Durable Structures*.

Mai-Nhu J (2013) « Corrosion des armatures du béton : couplage carbonation/chlorures en présence de cycles hydriques », Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III.

- Millington R (1959) "Gas diffusion in porous media", Science, vol. 130, pp 100-1021.
- Miragliotta R (2000), « Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués : prise en compte des effets de paroi », Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.
- Morandea A (2013) "Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite », Thèse de doctorat de l'université Paris Est.
- Namouniara D K (2015), « Etude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker », Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.
- Papadakis V G (1999), "Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash," Cem. Concr. Res., vol. 29, no. 11, pp. 1727–1736.
- Ramachandran P A et Sharma M M (1969), "Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles.," Chem. Eng., vol. 24, no. 1, pp. 1681–1686.
- Richards L. A. (1931) "Capillary conduction of liquids through porous mediums", Physics. 1 (5), pp 318–333, 1931.
- Schmitt L (2018 a) « Durabilité des structures en béton soumises à la corrosion : optimisation par une approche probabiliste », RUGC 2018, Saint Etienne.
- Schmitt L, Mai-Nhu J, Duprat F, De Larrard T, Rougeau P (2018 b) « Interest of using a model combining carbonation/chloride ingress and depassivation to better anticipate the rehabilitation of concrete structures », ICCRRR 2018, Cape Town.
- Thiery M (2005) « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires », Thèse de doctorat, LCPC.
- Van Genuchten M T (1980), "A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils¹," Soil Science Society of America Journal, vol. 44, no. 5. p. 892.
- Vu N T (2011) "Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probabiliste", Thèse de doctorat de l'université de Toulouse.
- Wang X (2012) "Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonates", Thèse de doctorat.
- Younsi A (2011), « Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales », Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.

10 Annexes

Les résultats numériques du LaSIE et du CERIB sont donnés dans la suite avec la nomenclature suivante :

D (mm) : diamètre du GBR

S (-) : degré de saturation en eau initial

NAT (jours) : durée de carbonatation naturelle avant carbonatation accélérée

C (%) : concentration en CO₂ pendant la carbonatation accélérée

Porosité (-) : porosité initiale

CH (mol/m³) : concentration en portlandite initiale

CSH (mol/m³) : concentration en CSH initiale

CO₂ 1j (g/kg) : masse de CO₂ fixée après 1 jour de carbonatation accélérée par kg de GBR

CO₂ 7j (g/kg) : masse de CO₂ fixée après 7 jours de carbonatation accélérée par kg de GBR

CERIB

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,3	0	7	15	0,15	500	400	0,72	15,59
4	0,3	0	7	15	0,15	500	400	0,67	15,52
10	0,3	0	7	15	0,15	500	400	0,64	15,15
20	0,3	0	7	15	0,15	500	400	0,58	13,95
40	0,3	0	7	15	0,15	500	400	0,43	10,55
1	0,3	0	7	15	0,15	1000	800	1,41	30,53
4	0,3	0	7	15	0,15	1000	800	1,29	30,23
10	0,3	0	7	15	0,15	1000	800	1,20	28,62
20	0,3	0	7	15	0,15	1000	800	1,00	24,06
40	0,3	0	7	15	0,15	1000	800	0,61	15,02
1	0,3	0	7	15	0,15	1500	1200	2,07	44,86
4	0,3	0	7	15	0,15	1500	1200	1,88	44,07
10	0,3	0	7	15	0,15	1500	1200	1,69	40,16
20	0,3	0	7	15	0,15	1500	1200	1,30	30,91
40	0,3	0	7	15	0,15	1500	1200	0,72	17,17

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,3	0	7	15	0,2	500	400	0,71	15,59
4	0,3	0	7	15	0,2	500	400	0,67	15,56
10	0,3	0	7	15	0,2	500	400	0,65	15,41
20	0,3	0	7	15	0,2	500	400	0,63	14,89
40	0,3	0	7	15	0,2	500	400	0,54	13,07
1	0,3	0	7	15	0,2	1000	800	1,39	30,54
4	0,3	0	7	15	0,2	1000	800	1,30	30,43
10	0,3	0	7	15	0,2	1000	800	1,26	29,78
20	0,3	0	7	15	0,2	1000	800	1,15	27,65
40	0,3	0	7	15	0,2	1000	800	0,88	21,47
1	0,3	0	7	15	0,2	1500	1200	2,04	44,89
4	0,3	0	7	15	0,2	1500	1200	1,90	44,60
10	0,3	0	7	15	0,2	1500	1200	1,81	43,03
20	0,3	0	7	15	0,2	1500	1200	1,59	38,24
40	0,3	0	7	15	0,2	1500	1200	1,10	26,79

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,3	0	7	15	0,25	500	400	0,70	15,59
4	0,3	0	7	15	0,25	500	400	0,67	15,58
10	0,3	0	7	15	0,25	500	400	0,66	15,50
20	0,3	0	7	15	0,25	500	400	0,64	15,23
40	0,3	0	7	15	0,25	500	400	0,59	14,23
1	0,3	0	7	15	0,25	1000	800	1,37	30,55
4	0,3	0	7	15	0,25	1000	800	1,31	30,49
10	0,3	0	7	15	0,25	1000	800	1,27	30,17
20	0,3	0	7	15	0,25	1000	800	1,22	29,07
40	0,3	0	7	15	0,25	1000	800	1,04	25,31
1	0,3	0	7	15	0,25	1500	1200	2,01	44,91
4	0,3	0	7	15	0,25	1500	1200	1,91	44,77
10	0,3	0	7	15	0,25	1500	1200	1,85	44,00
20	0,3	0	7	15	0,25	1500	1200	1,73	41,47
40	0,3	0	7	15	0,25	1500	1200	1,38	33,71

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,6	0	7	15	0,15	500	400	0,68	15,58
4	0,6	0	7	15	0,15	500	400	0,65	15,39
10	0,6	0	7	15	0,15	500	400	0,60	14,38
20	0,6	0	7	15	0,15	500	400	0,47	11,60
40	0,6	0	7	15	0,15	500	400	0,27	6,66
1	0,6	0	7	15	0,15	1000	800	1,33	30,50
4	0,6	0	7	15	0,15	1000	800	1,25	29,64
10	0,6	0	7	15	0,15	1000	800	1,06	25,58
20	0,6	0	7	15	0,15	1000	800	0,71	17,36
40	0,6	0	7	15	0,15	1000	800	0,34	8,35
1	0,6	0	7	15	0,15	1500	1200	1,94	44,78
4	0,6	0	7	15	0,15	1500	1200	1,79	42,60
10	0,6	0	7	15	0,15	1500	1200	1,41	33,75
20	0,6	0	7	15	0,15	1500	1200	0,85	20,32
40	0,6	0	7	15	0,15	1500	1200	0,38	9,16

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,6	0	7	15	0,2	500	400	0,68	15,59
4	0,6	0	7	15	0,2	500	400	0,66	15,51
10	0,6	0	7	15	0,2	500	400	0,63	15,08
20	0,6	0	7	15	0,2	500	400	0,57	13,69
40	0,6	0	7	15	0,2	500	400	0,40	9,94
1	0,6	0	7	15	0,2	1000	800	1,33	30,53
4	0,6	0	7	15	0,2	1000	800	1,28	30,19
10	0,6	0	7	15	0,2	1000	800	1,19	28,39
20	0,6	0	7	15	0,2	1000	800	0,96	23,36
40	0,6	0	7	15	0,2	1000	800	0,56	13,95
1	0,6	0	7	15	0,2	1500	1200	1,94	44,87
4	0,6	0	7	15	0,2	1500	1200	1,85	44,03
10	0,6	0	7	15	0,2	1500	1200	1,66	39,87
20	0,6	0	7	15	0,2	1500	1200	1,23	29,96
40	0,6	0	7	15	0,2	1500	1200	0,65	15,99

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,6	0	7	15	0,25	500	400	0,68	15,59
4	0,6	0	7	15	0,25	500	400	0,66	15,55
10	0,6	0	7	15	0,25	500	400	0,65	15,33
20	0,6	0	7	15	0,25	500	400	0,61	14,58
40	0,6	0	7	15	0,25	500	400	0,49	12,14
1	0,6	0	7	15	0,25	1000	800	1,32	30,54
4	0,6	0	7	15	0,25	1000	800	1,28	30,38
10	0,6	0	7	15	0,25	1000	800	1,24	29,46
20	0,6	0	7	15	0,25	1000	800	1,10	26,56
40	0,6	0	7	15	0,25	1000	800	0,77	19,02
1	0,6	0	7	15	0,25	1500	1200	1,93	44,89
4	0,6	0	7	15	0,25	1500	1200	1,87	44,49
10	0,6	0	7	15	0,25	1500	1200	1,77	42,36
20	0,6	0	7	15	0,25	1500	1200	1,49	36,13
40	0,6	0	7	15	0,25	1500	1200	0,94	23,12

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,9	0	7	15	0,15	500	400	0,66	15,45
4	0,9	0	7	15	0,15	500	400	0,58	13,98
10	0,9	0	7	15	0,15	500	400	0,39	9,69
20	0,9	0	7	15	0,15	500	400	0,20	5,02
40	0,9	0	7	15	0,15	500	400	0,08	2,15
1	0,9	0	7	15	0,15	1000	800	1,26	29,91
4	0,9	0	7	15	0,15	1000	800	1,00	24,37
10	0,9	0	7	15	0,15	1000	800	0,53	13,44
20	0,9	0	7	15	0,15	1000	800	0,24	6,08
40	0,9	0	7	15	0,15	1000	800	0,10	2,61
1	0,9	0	7	15	0,15	1500	1200	1,83	43,30
4	0,9	0	7	15	0,15	1500	1200	1,30	31,85
10	0,9	0	7	15	0,15	1500	1200	0,61	15,22
20	0,9	0	7	15	0,15	1500	1200	0,26	6,60
40	0,9	0	7	15	0,15	1500	1200	0,12	2,89

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,9	0	7	15	0,2	500	400	0,66	15,53
4	0,9	0	7	15	0,2	500	400	0,62	14,70
10	0,9	0	7	15	0,2	500	400	0,46	11,49
20	0,9	0	7	15	0,2	500	400	0,26	6,64
40	0,9	0	7	15	0,2	500	400	0,11	2,90
1	0,9	0	7	15	0,2	1000	800	1,28	30,28
4	0,9	0	7	15	0,2	1000	800	1,12	27,00
10	0,9	0	7	15	0,2	1000	800	0,70	17,41
20	0,9	0	7	15	0,2	1000	800	0,33	8,42
40	0,9	0	7	15	0,2	1000	800	0,14	3,58
1	0,9	0	7	15	0,2	1500	1200	1,87	44,26
4	0,9	0	7	15	0,2	1500	1200	1,53	37,05
10	0,9	0	7	15	0,2	1500	1200	0,83	20,72
20	0,9	0	7	15	0,2	1500	1200	0,37	9,34
40	0,9	0	7	15	0,2	1500	1200	0,16	4,01

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,9	0	7	15	0,25	500	400	0,66	15,56
4	0,9	0	7	15	0,25	500	400	0,63	15,08
10	0,9	0	7	15	0,25	500	400	0,53	12,84
20	0,9	0	7	15	0,25	500	400	0,33	8,42
40	0,9	0	7	15	0,25	500	400	0,15	3,89
1	0,9	0	7	15	0,25	1000	800	1,29	30,42
4	0,9	0	7	15	0,25	1000	800	1,19	28,46
10	0,9	0	7	15	0,25	1000	800	0,85	21,00
20	0,9	0	7	15	0,25	1000	800	0,45	11,29
40	0,9	0	7	15	0,25	1000	800	0,19	4,83
1	0,9	0	7	15	0,25	1500	1200	1,88	44,59
4	0,9	0	7	15	0,25	1500	1200	1,66	40,18
10	0,9	0	7	15	0,25	1500	1200	1,06	26,27
20	0,9	0	7	15	0,25	1500	1200	0,51	12,79
40	0,9	0	7	15	0,25	1500	1200	0,22	5,43

LaSIE

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,3	0	7	15	0,15	500	400	3	9,8
4	0,3	0	7	15	0,15	500	400	3	9,8
10	0,3	0	7	15	0,15	500	400	3	9,8
40	0,3	0	7	15	0,15	500	400	2,3	8,7
1	0,3	0	7	15	0,15	1000	800	5,6	16,5
4	0,3	0	7	15	0,15	1000	800	5,6	16,5
10	0,3	0	7	15	0,15	1000	800	5,5	16,4
40	0,3	0	7	15	0,15	1000	800	4	14
1	0,3	0	7	15	0,15	1500	1200	8	24
4	0,3	0	7	15	0,15	1500	1200	8	23,9
10	0,3	0	7	15	0,15	1500	1200	7,8	23,5
40	0,3	0	7	15	0,15	1500	1200	5	18,5

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,3	0	7	15	0,2	500	400	3,6	11,5
4	0,3	0	7	15	0,2	500	400	3,6	11,5
10	0,3	0	7	15	0,2	500	400	3,6	11,5
40	0,3	0	7	15	0,2	500	400	3,2	11
1	0,3	0	7	15	0,2	1000	800	6,8	19
4	0,3	0	7	15	0,2	1000	800	6,8	19
10	0,3	0	7	15	0,2	1000	800	6,8	19
40	0,3	0	7	15	0,2	1000	800	5,3	17
1	0,3	0	7	15	0,2	1500	1200	9,65	27
4	0,3	0	7	15	0,2	1500	1200	9,6	27
10	0,3	0	7	15	0,2	1500	1200	9,5	27
40	0,3	0	7	15	0,2	1500	1200	7,5	23

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m3)	CSH (mol/m3)	CO2 1j (g/kg)	CO2 7j (g/kg)
1	0,3	0	7	15	0,25	500	400	4	12,7
4	0,3	0	7	15	0,25	500	400	4	12,7
10	0,3	0	7	15	0,25	500	400	4	12,7
40	0,3	0	7	15	0,25	500	400	3,8	12,6
1	0,3	0	7	15	0,25	1000	800	7,4	21
4	0,3	0	7	15	0,25	1000	800	7,4	21
10	0,3	0	7	15	0,25	1000	800	7,3	20,9
40	0,3	0	7	15	0,25	1000	800	6,5	20
1	0,3	0	7	15	0,25	1500	1200	10,6	29,1
4	0,3	0	7	15	0,25	1500	1200	10,6	29,1
10	0,3	0	7	15	0,25	1500	1200	10,5	29
40	0,3	0	7	15	0,25	1500	1200	9	27,1

LaSIE

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m ³)	CSH (mol/m ³)	CO ₂ 1j (g/kg)	CO ₂ 7j (g/kg)
1	0,6	0	7	15	0,15	500	400	4,7	14,1
4	0,6	0	7	15	0,15	500	400	4,6	14
10	0,6	0	7	15	0,15	500	400	4	13
40	0,6	0	7	15	0,15	500	400	2,3	9,3
1	0,6	0	7	15	0,15	1000	800	8,5	22,8
4	0,6	0	7	15	0,15	1000	800	8,2	22,5
10	0,6	0	7	15	0,15	1000	800	7	21
40	0,6	0	7	15	0,15	1000	800	3,4	12,9
1	0,6	0	7	15	0,15	1500	1200	12	31,2
4	0,6	0	7	15	0,15	1500	1200	11,5	30,5
10	0,6	0	7	15	0,15	1500	1200	9,5	27,5
40	0,6	0	7	15	0,15	1500	1200	4,3	16

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m ³)	CSH (mol/m ³)	CO ₂ 1j (g/kg)	CO ₂ 7j (g/kg)
1	0,6	0	7	15	0,2	500	400	5,4	15,9
4	0,6	0	7	15	0,2	500	400	5,4	15,9
10	0,6	0	7	15	0,2	500	400	5,2	15,8
40	0,6	0	7	15	0,2	500	400	3,7	12,3
1	0,6	0	7	15	0,2	1000	800	10	25,5
4	0,6	0	7	15	0,2	1000	800	10	25,5
10	0,6	0	7	15	0,2	1000	800	9,4	25
40	0,6	0	7	15	0,2	1000	800	5,7	18,1
1	0,6	0	7	15	0,2	1500	1200	14	34,9
4	0,6	0	7	15	0,2	1500	1200	14	34,7
10	0,6	0	7	15	0,2	1500	1200	12	32
40	0,6	0	7	15	0,2	1500	1200	7	22

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m ³)	CSH (mol/m ³)	CO ₂ 1j (g/kg)	CO ₂ 7j (g/kg)
1	0,6	0	7	15	0,25	500	400	6,1	18,2
4	0,6	0	7	15	0,25	500	400	6,1	18,1
10	0,6	0	7	15	0,25	500	400	6	18
40	0,6	0	7	15	0,25	500	400	4,5	15,5
1	0,6	0	7	15	0,25	1000	800	10,9	28,2
4	0,6	0	7	15	0,25	1000	800	10,8	28,1
10	0,6	0	7	15	0,25	1000	800	10,5	27,8
40	0,6	0	7	15	0,25	1000	800	7	22,1
1	0,6	0	7	15	0,25	1500	1200	15,4	37,5
4	0,6	0	7	15	0,25	1500	1200	15,4	37,4
10	0,6	0	7	15	0,25	1500	1200	14,5	36,4
40	0,6	0	7	15	0,25	1500	1200	8,8	28

LaSIE

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m ³)	CSH (mol/m ³)	CO ₂ 1j (g/kg)	CO ₂ 7j (g/kg)
1	0,9	0	7	15	0,15	500	400	5,5	13,5
4	0,9	0	7	15	0,15	500	400	4,1	11,6
10	0,9	0	7	15	0,15	500	400	2,5	8,1
40	0,9	0	7	15	0,15	500	400	0,8	3
1	0,9	0	7	15	0,15	1000	800	9,1	15,4
4	0,9	0	7	15	0,15	1000	800	5	13
10	0,9	0	7	15	0,15	1000	800	3,3	10
40	0,9	0	7	15	0,15	1000	800	1	3,6
1	0,9	0	7	15	0,15	1500	1200	11,9	18
4	0,9	0	7	15	0,15	1500	1200	7,2	15,6
10	0,9	0	7	15	0,15	1500	1200	4	11
40	0,9	0	7	15	0,15	1500	1200	1,2	4,1

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m ³)	CSH (mol/m ³)	CO ₂ 1j (g/kg)	CO ₂ 7j (g/kg)
1	0,9	0	7	15	0,2	500	400	7	17
4	0,9	0	7	15	0,2	500	400	5,8	15,5
10	0,9	0	7	15	0,2	500	400	4	12
40	0,9	0	7	15	0,2	500	400	1	4,8
1	0,9	0	7	15	0,2	1000	800	11,5	19,6
4	0,9	0	7	15	0,2	1000	800	8,5	19,1
10	0,9	0	7	15	0,2	1000	800	5,3	13,5
40	0,9	0	7	15	0,2	1000	800	1,6	5,9
1	0,9	0	7	15	0,2	1500	1200	15	20,5
4	0,9	0	7	15	0,2	1500	1200	10	21
10	0,9	0	7	15	0,2	1500	1200	6,4	16
40	0,9	0	7	15	0,2	1500	1200	2	6,7

D (mm)	S (-)	NAT (jours)	ACC (jours)	C (%)	Porosité (-)	CH (mol/m ³)	CSH (mol/m ³)	CO ₂ 1j (g/kg)	CO ₂ 7j (g/kg)
1	0,9	0	7	15	0,25	500	400	7,7	21,1
4	0,9	0	7	15	0,25	500	400	6,7	19
10	0,9	0	7	15	0,25	500	400	5	15
40	0,9	0	7	15	0,25	500	400	1,8	7
1	0,9	0	7	15	0,25	1000	800	12,7	2,4
4	0,9	0	7	15	0,25	1000	800	10,5	2,3
10	0,9	0	7	15	0,25	1000	800	6,9	18,4
40	0,9	0	7	15	0,25	1000	800	2,4	8,1
1	0,9	0	7	15	0,25	1500	1200	17,6	25
4	0,9	0	7	15	0,25	1500	1200	13,3	26
10	0,9	0	7	15	0,25	1500	1200	8,6	21
40	0,9	0	7	15	0,25	1500	1200	2,8	9,1