

Projet de recherche et développement



Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé

RAPPORT DE RECHERCHE / LIVRABLE

Étude théorique de l'effet de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires

Auteur(s) / Organisme(s) :

Anthony SOIVE (CEREMA)

Harifidy RANAIVOMANANA, Ouali AMIRI, Farah KADDAH,
Emmanuel ROZIERE (GeM, Nantes Université, CNRS)

Gaël CORVEC, Philippe TURCRY (LaSIE, La Rochelle Université, CNRS)

Thème de rattachement :

GT1.2 : Modélisation du phénomène de carbonatation accélérée

FCARB/R/017

N° lettre de commande :

CEREMA : LC/20/FCARB/036

GeM : LC/20/FCARB/037

LaSIE : LC/20/FCARB/035

Date : Mai 2023

Site internet : www.fastcarb.fr

Plateforme collaborative : www.omnispace.fr/fastcarb

Président : Raoul de PARISOT

Directeur : Jean-Michel TORRENTI

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

Sommaire

Sommaire	2
1 Résumé	4
2 Introduction	5
3 État de l'art sur les effets de la température sur les mécanismes physico-chimiques gouvernant le processus de carbonatation des matériaux cimentaires	6
3.1 Rappel des mécanismes généraux associés au phénomène de carbonatation	6
3.2 Influence de la température sur les mécanismes physico-chimiques en jeu dans le processus de carbonatation.	11
3.2.1 Influence de la température sur les mécanismes en jeu dans les transferts hydriques..	13
3.2.1.1 Effets de la température sur les mécanismes d'adsorption et de désorption d'eau dans les matériaux cimentaires	13
3.2.1.2 Influence de la température sur les propriétés physiques de l'eau.....	15
3.2.1.3 Modes de transferts hydriques et influence de la température sur les propriétés de transport.....	15
3.2.2 Influence de la température sur la diffusion du CO ₂	17
3.2.2.1 Rappel sur les phénomènes physiques régissant les transferts diffusifs....	17
3.2.2.2 Compréhension de l'effet de la température sur le transport de CO ₂	20
3.2.3 Évolution des propriétés de solubilité du CO ₂ et des phases hydratées.....	21
3.2.3.1 Solubilité du CO ₂ dans l'eau	22
3.2.3.2 Solubilité du CO ₂ dans une solution chargée en ions	22
3.2.4 Extrapolation à la solubilité du CO ₂ dans l'eau interstitielle d'un béton.....	23
3.2.5 Évolution minéralogique des hydrates d'un ciment Portland en fonction de la température	24
3.2.6 Cinétiques de dissolution et précipitation des phases solides	25
4 Passage en revue des différents travaux répertoriés dans la littérature concernant l'influence de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires	27
4.1 Travaux de (Papadakis et <i>al.</i> , 1991).....	27
4.1.1 Objectifs de l'étude	27
4.1.2 Matériaux testés et conditions d'essai.....	27
4.1.3 Analyse des résultats obtenus.....	27
4.2 Travaux de (Uomoto et Takada, 1993).....	28
4.2.1 Objectifs de l'étude	28
4.2.2 Matériaux testés et conditions d'essai.....	28
4.2.3 Analyse des résultats obtenus.....	29
4.3 Travaux de (Liu et <i>al.</i> , 2001)	29
4.3.1 Objectifs de l'étude	29
4.3.2 Matériaux testés et conditions d'essai.....	29
4.3.3 Analyse des résultats obtenus.....	29
4.4 Travaux de (Dheilly et <i>al.</i> , 2002).....	31

4.4.1	Objectifs de l'étude	31
4.4.2	Matériaux testés et conditions d'essai	31
4.4.3	Analyse des résultats obtenus	31
4.5	Travaux de (He, 2010).....	31
4.5.1	Objectifs de l'étude	31
4.5.2	Matériaux testés et conditions d'essai	31
4.5.3	Analyse des résultats obtenus.....	31
4.6	Travaux de (Zhan et <i>al.</i> , 2016)	32
4.6.1	Objectifs de l'étude	32
4.6.2	Matériaux testés et conditions d'essai	32
4.6.3	Analyse des résultats obtenus.....	32
4.7	Travaux de (Shah et Bishnoi, 2018)	33
4.7.1	Objectifs de l'étude	33
4.7.2	Matériaux testés et conditions d'essai	33
4.7.3	Analyse des résultats obtenus.....	34
4.8	Travaux de (Drouet, 2010) (Drouet et <i>al.</i> , 2019).....	34
4.8.1	Objectifs de l'étude	34
4.8.2	Matériaux testés et conditions d'essai	34
4.8.3	Analyse des résultats obtenus.....	34
4.9	Travaux de (Wang et <i>al.</i> , 2019)	36
4.9.1	Objectifs de l'étude	36
4.9.2	Matériaux testés et conditions d'essai	36
4.9.3	Analyse des résultats obtenus.....	36
4.10	Travaux de (Wang et <i>al.</i> , 2021)	38
4.10.1	Objectifs de l'étude	38
4.10.2	Matériaux testés et conditions d'essai	38
4.10.3	Analyse des résultats obtenus	39
5	Modélisation de l'influence de la température sur la carbonatation d'un GBR.....	42
5.1	Modèle.....	42
5.1.1.1	Transferts hydriques.....	42
5.1.1.2	Transfert de chaleur	43
5.1.1.3	Diffusion et dissolution du dioxyde de carbone.....	43
5.1.1.4	Cinétique de dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de carbonatation des silicates de calcium hydratés CSH	43
5.1.1.5	Prise en compte de l'effet de la température	43
5.2	Étude de cas.....	44
5.2.1	Données d'entrée	44
5.2.2	Résultats et discussion	44
6	Conclusion.....	47
7	Références bibliographiques.....	48

1 Résumé

Résumé en français

Les granulats recyclés obtenus par concassage du béton offrent un « puits de carbone » qui pourrait contribuer à réduire les émissions de CO₂ des structures en béton. Pour accélérer ce phénomène de minéralisation du gaz à effet de serre, la carbonatation des granulats de béton recyclés (GBR) pourrait se faire avec des gaz industriels riches en CO₂. Dans le cadre du Projet National Fastcarb, la solution envisagée est d'utiliser les fumées de cimenterie dont la concentration en CO₂ est d'au moins 15% et la température comprise entre 60 et 120°C.

La présente étude a pour objectif de fournir des éléments de compréhension concernant les effets de la température du gaz sur la carbonatation des GBR. Elle s'appuie, d'une part, sur une analyse détaillée des données bibliographiques disponibles sur le sujet et, d'autre part, sur un travail de modélisation.

Le travail bibliographique est divisé en deux parties. Les mécanismes gouvernant le phénomène de carbonatation des matériaux cimentaires sont présentés en premier lieu. Cette première partie est nécessaire afin d'identifier sur quelles propriétés et à quels niveaux du processus la température est susceptible d'agir. Dans la deuxième partie, une discussion des travaux existants dans la littérature relatant des essais de carbonatation menés à différentes températures et sur différentes formulations de matériaux cimentaires est proposée.

Le rapport se termine par une étude de cas réalisée à l'aide d'un modèle de carbonatation. Il s'agit de la comparaison de la fixation du CO₂ à 20°C et à 80°C par un matériau cimentaire, initialement à 20°C et saturé en eau, soumis à une concentration en CO₂ de 15%.

Abstract

Recycled aggregates obtained by crushing concrete provide a "carbon sink" that could help reduce CO₂ emissions from concrete structures. To accelerate the mineralization of CO₂, the carbonation of recycled concrete aggregates could be carried out using industrial gases rich in CO₂. The strategy of the project Fastcarb consists in using cement plant fumes with high CO₂ concentration (at least 15%) and which may reach a temperature from 60 to 120°C.

The present study aims to achieve a better understanding of the temperature effects on the carbonation process of RCA. It is essentially based on a detailed analysis of the available bibliographical data and on modelling work.

The bibliographic study includes two parts. First, the mechanisms governing the carbonation of cementitious materials are presented. This part is necessary in order to identify which properties, and at which process levels temperature is likely to have an effect. In the second part, a discussion on available studies dealing with carbonation tests conducted at different temperatures and on different formulation types is proposed.

The report concludes with a case study using a carbonation model. This compares CO₂ the CO₂ uptake at 20°C and 80°C of a cementitious material, initially at 20°C and water-saturated, subjected to a CO₂ concentration of 15%.

2 Introduction

Les granulats recyclés obtenus par concassage du béton offrent un « puits de carbone » qui pourrait contribuer à réduire les émissions de CO₂ des structures en béton. Pour accélérer ce phénomène de minéralisation du gaz à effet de serre, la carbonatation des granulats de béton recyclés (GBR) pourrait se faire avec des gaz industriels riches en CO₂. Dans le cadre du Projet National Fastcarb, la solution envisagée est d'utiliser les fumées de cimenterie dont la concentration en CO₂ est d'au moins 15% et la température comprise entre 60 et 120°C.

La présente étude a pour objectif de fournir des éléments de compréhension concernant les effets de la température du gaz sur la carbonatation des GBR. Elle s'appuie sur une analyse détaillée des données bibliographiques disponibles sur le sujet.

Le travail bibliographique est divisé en deux parties. Les mécanismes gouvernant le phénomène de carbonatation des matériaux cimentaires sont présentés en premier lieu. Cette première partie est nécessaire afin d'identifier sur quelles propriétés et à quels niveaux du processus la température est susceptible d'agir. Dans la deuxième partie, une discussion des travaux existants dans la littérature relatant des essais de carbonatation menés à différentes températures et sur différentes formulations de matériaux cimentaires est proposée.

Le rapport se termine par une étude de cas réalisée à l'aide d'un modèle de carbonatation. Il s'agit de la comparaison de la fixation du CO₂ à 20°C et à 80°C par un matériau cimentaire, initialement à 20°C et saturé en eau, soumis à une concentration en CO₂ de 15%.

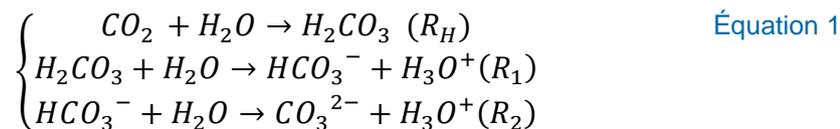
La partie bibliographique a fait l'objet d'un article dans le numéro spécial de la revue AJCE consacré au PN Fastcarb : Ranaivomanana, H., Corvec, G., Soive, A., Turcry, P., Amiri, O. (2022). Effets de la température sur les mécanismes physico-chimiques gouvernant le processus de carbonatation en température. AJCE, 40(3), 20-43.

3 État de l'art sur les effets de la température sur les mécanismes physico-chimiques gouvernant le processus de carbonatation des matériaux cimentaires

3.1 Rappel des mécanismes généraux associés au phénomène de carbonatation

Le dioxyde de carbone CO_2 pénètre par diffusion gazeuse dans le béton par le réseau poreux ou par les fissures. Il réagit alors avec la pâte de ciment hydratée. Cette réaction chimique, appelée réaction de carbonatation transforme les produits d'hydratation notamment la portlandite et les CSH en carbonates de calcium $CaCO_3$. Les différentes réactions chimiques associées à la carbonatation telles que rapportées par (von Greve-Dierfeld et al., 2020) sont respectivement :

a) La dissolution du CO_2 dans l'eau



La réaction (R_H) traduit la dissolution du CO_2 dans l'eau et son hydratation sous forme d'acide carbonique H_2CO_3 . A l'équilibre, la loi de Henry exprime la concentration en H_2CO_3 (mol/l) en fonction de la pression partielle en CO_2 , notée p_{CO_2} .

$$[H_2CO_3] = H \times p_{CO_2} \quad \text{Équation 2}$$

H (mol. $L^{-1}.Pa^{-1}$) étant la constante de Henry pour le CO_2

En appliquant la loi des gaz parfaits, la loi de Henry peut aussi s'exprimer en fonction de la concentration en CO_2 en phase gazeuse :

$$[H_2CO_3] = RTH_0 \times [CO_2] \quad \text{Équation 3}$$

H_0 constante de Henry pour l'eau pure,
 $R = 8.32$ J/mol/K, constante de gaz parfaits
 T (K) : température.

Notons que la constante de Henry diminue avec l'augmentation de la température. Son évolution est discutée dans le Paragraphe 3.2.3.

Les réactions (R_1) et (R_2) désignent les réactions de dissociation respectives de l'acide carbonique H_2CO_3 en ion bicarbonate HCO_3^- et de ce dernier en ion carbonate CO_3^{2-} . Les fractions molaires de l'acide carbonique H_2CO_3 , de l'hydrogénocarbonate HCO_3^- et de l'ion carbonate CO_3^{2-} à l'équilibre en fonction du pH sont données par (Thiery, 2005) (Figure 1). A $20^\circ C$, pour un pH supérieur à 10.3 c'est l'ion CO_3^{2-} qui prédomine. Par contre, pour un pH compris entre 6.3 et 10.3, une prédominance de l'ion HCO_3^- est observée. Etant donné qu'au cours de la carbonatation, le pH de la solution interstitielle du béton passe d'une valeur très basique proche de 13, Thiery souligne l'importance de l'existence de domaines de prédominance disjoints sur le processus de carbonatation.

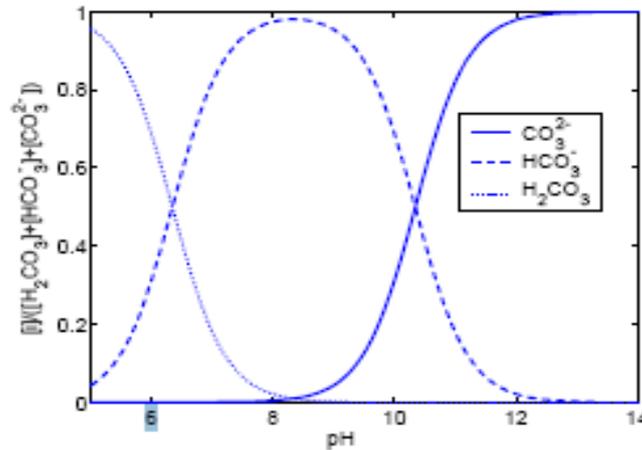
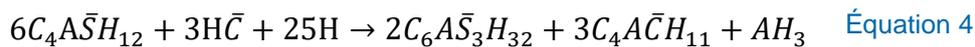


Figure 1 : Fractions molaires des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} à l'équilibre en fonction du pH, d'après (Thiery, 2005).

b) La décomposition des monosulfoaluminates en monocarboaluminates/ettringite

L'équation correspondante décrite par (Hargis et al., 2017) en notation cimentière est la suivante

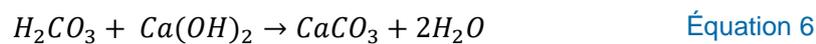


c) La dissolution de la portlandite

Elle est donnée par l'équation suivante :



La réaction de carbonatation de la portlandite s'écrit alors d'après les Équation 1 et Équation 5 :



Cette dernière est synthétisée de façon schématique par (Thiery, 2005) avec la Figure 2 :

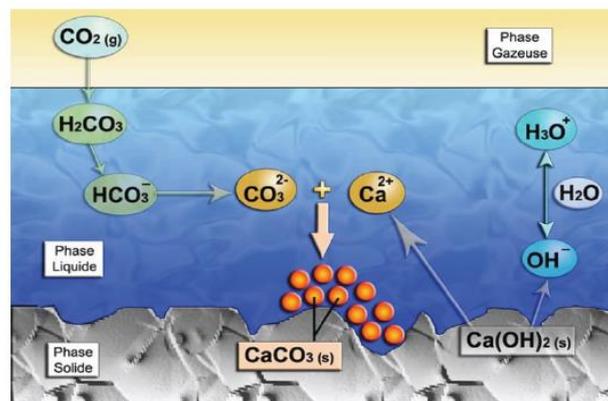
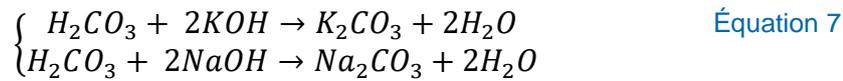
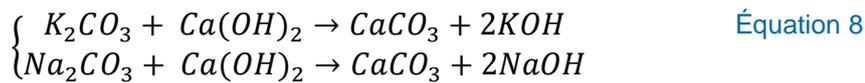


Figure 2 : Mécanisme de carbonatation de la portlandite, d'après (Thiery, 2005)

L'une des conséquences de la consommation de la portlandite est la chute du pH de la solution interstitielle du béton. D'après (Baroghel Bouny et *al.*, 2008), les bases alcalines qui réduisent la solubilité de la portlandite, peuvent également se carbonater :



Cette carbonatation des bases alcalines augmente la solubilité de la chaux qui peut alors se carbonater en plus grande quantité :

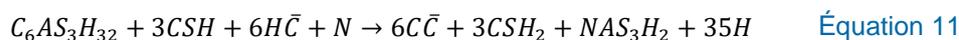
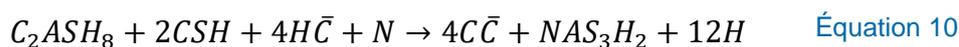
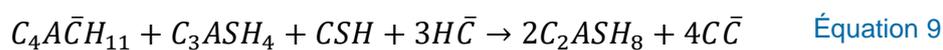


Les réactions de l'Équation 8 libèrent des bases alcalines qui vont réagir à nouveau avec l'acide carbonique suivant les réactions de l'Équation 5 et le processus continue tant qu'il reste de la portlandite accessible.

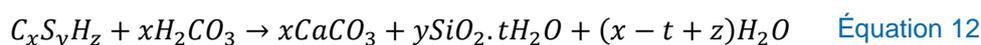
d) La décomposition des monocarboaluminates et de l'ettringite et la décalcification des CSH

Tout d'abord, les CSH se décalcifient jusqu'à un ratio C/S de 1.3, s'accompagnant d'une baisse marginale du pH. On assiste par la suite à une décomposition des monocarboaluminates en strätlingite (C_2ASH_8) qui accapare l'aluminium et la silice relargués par les CSH.

Une fois les monocarboaluminates consommés, la décalcification des CSH se poursuit d'abord jusqu'à un ratio C/S de 0.75 accompagné d'une chute marquée du pH autour de 11, puis jusqu'à un ratio C/S de 0.67 avec une baisse du pH autour de 10 et une décomposition de la strätlingite et de l'ettringite aboutissant à la formation de natrolite (NAS_3H_2). Les réactions de carbonatation des monocarboaluminates, de la strätlingite et de l'ettringite données par (de Weerd et *al.*, 2019) en notation cimentière sont respectivement :



L'étape finale de la décalcification des CSH, qui se produit lorsque le pH passe de 10 à 8.5, aboutit à la formation de carbonate de calcium et de gel de silice amorphe, d'après la réaction suivante :



Cette dernière réaction est ensuite suivie par la décomposition de l'hydrotalcite qui se produit pour une valeur de pH située autour de 8.5.

Il ressort de la description synthétique du processus de carbonatation présentée précédemment que trois mécanismes physico-chimiques y sont impliqués :

- **Les transferts et les équilibres hydriques qui conditionnent d'une part, une présence d'eau suffisante comme milieu réactionnel et d'autre part la pénétration du CO_2 au sein du réseau poreux**

- **Le transport diffusif de CO₂ en phase gazeuse**
- **Les propriétés de solubilité du CO₂ et celles des phases hydratées**

En raison d'un couplage fort entre ces mécanismes, le phénomène de carbonatation est extrêmement complexe à appréhender d'autant plus qu'il faut également considérer l'évolution de la structure poreuse, siège des transferts réactifs. Les paramètres relatifs au matériau jouent donc un rôle considérable vis-à-vis de la progression du front de carbonatation comme le montrent les nombreuses études à ce sujet. (Balayssac et *al.*, 1995) mettent en évidence une diminution de la profondeur carbonatée lorsque le dosage en ciment augmente quelle que soit la durée de cure. Leurs essais ont été réalisés sur bétons à différents E/C variant de 0.48 à 0.65, conservés sous eau pendant respectivement 1, 3 et 28 jours et soumis à un taux de carbonatation atmosphérique (0,03%) pendant une période de 18 mois. L'effet bénéfique de la durée de cure se traduit par une réduction de moitié de la profondeur carbonatée entre 1 et 28 jours de conservation sous eau. Ils constatent qu'un prolongement de la période de cure de 1 à 3 jours permet déjà de réduire de façon significative la profondeur carbonatée. Les mêmes observations concernant l'évolution de la carbonatation en fonction du rapport E/C et des conditions de cure sont rapportées par (Duval, 1992) et (Baroghel Bouny et *al.*, 2008) (Figure 3). La présence d'ajouts dans le ciment (cendres volantes, laitiers de haut fourneau, fumée de silice) influence favorablement la carbonatation du matériau cimentaire à cause de sa faible teneur en portlandite. Cet effet peut cependant être compensé par une diffusivité du CO₂ réduite en raison d'une microstructure plus dense avec une porosité fine (Thiery, 2005). Ces aspects ont fait l'objet de nombreuses investigations (Younsi, 2011 ; von Greve-Dierfeld et *al.*, 2020). Par rapport au PN Fastcarb, l'utilisation des granulats de béton recyclés (GBR) peut également être évoquée. D'après (Silva et *al.*, 2015), lorsque le taux de substitution en granulats recyclés est élevé, la profondeur de carbonatation est également élevée. Ceci peut s'expliquer par le fait que les GBR ont une plus grande capacité d'absorption d'eau que les granulats naturels. Ainsi, pour un même rapport eau/ciment, les bétons formulés à partir de GBR ont une porosité plus élevée que les bétons à base de granulats naturels et présentent une résistance plus faible à la carbonatation. L'utilisation de 100% de GBR grossiers peut entraîner une profondeur carbonatée 2 fois plus importante en comparaison avec un béton à base de granulats naturels.

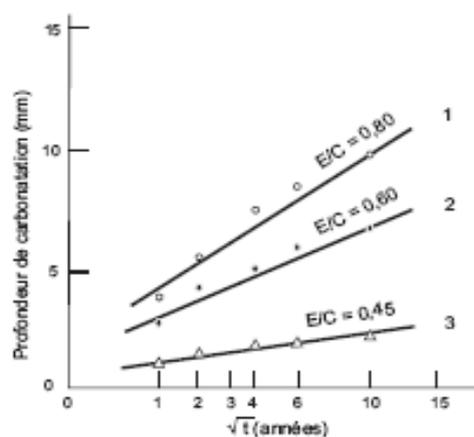


Figure 3 : Évolution de la profondeur carbonatée en fonction du rapport E/C, d'après (Baroghel Bouny et *al.*, 2008)

Outre les paramètres relatifs au matériau, les conditions environnementales (température, humidité relative et pression partielle de CO₂) influent également sur les 3 mécanismes physico-chimiques en jeu dans le processus de carbonatation. Ces aspects, en particulier les effets de la température et de l'humidité relative, seront abordés plus en détails

dans le paragraphe suivant. Toutefois, quelques points pertinents sur la carbonatation en rapport avec les conditions environnementales méritent d'être mis en avant.

En étudiant la carbonatation des pâtes de ciment de rapport E/C=0,6 à différents taux de CO₂ (0,03%, 5%, 100%) et à différentes humidités relatives (50% à 80%), Anstice et al. (Anstice et al., 2005) mettent en évidence une augmentation du degré de carbonatation pour des concentrations élevées en CO₂. Ils ont observé que la masse volumique ainsi que la chute de porosité totale des échantillons carbonatés augmentent avec la concentration en CO₂. Pour des rapports E/C faibles, un taux de CO₂ élevé va engendrer une diminution de la porosité pouvant aboutir à un colmatage du réseau poreux. Ceci aura pour conséquence de freiner la carbonatation. Les travaux de Hyvert (Hyvert, 2008 ; Hyvert et al., 2010) ont permis de mieux comprendre l'effet du taux de CO₂ sur le processus de carbonatation. Les essais de caractérisation (ATD/ATG, DRX, porosimétrie mercure) menés par l'auteur sur divers mortiers carbonatés à différentes concentrations de CO₂ (0,03%, 10%, 25%, 50%) ont montré que la carbonatation des C-S-H est d'autant plus élevée que le niveau de pression partielle de CO₂ est important. Ces observations ont été modélisées sous la forme d'un modèle relativement simple permettant notamment le passage depuis les essais en enceinte de carbonatation vers la carbonatation sous pression partielle naturelle de CO₂. La valeur de pression partielle de CO₂ semble également influencer la formation des polymorphes du carbonate de calcium que sont la vatérite, l'aragonite et la calcite, la calcite étant la forme la plus stable à long terme. En effet, la récente étude menée par (Li et al., 2020) sur des CSH synthétiques de rapport Ca/Si = 1 et carbonatés en considérant différentes valeurs de teneurs en CO₂ (respectivement 0.03%, 3%, 10%, 20%, 50% et 100%) mais à température et humidité relative maintenues constantes (respectivement aux alentours de 20°C et 72% HR), a montré la formation à la fois des 3 polymorphes à l'issue des essais de carbonatation avec une proportion dominante de la vatérite comparée à la calcite et à l'aragonite (Tableau 1).

Tableau 1 : Abondance polymorphique du carbonate de calcium en fonction de la teneur en CO₂, d'après (Li et al., 2020)

Teneurs en CO ₂ (%)	Vatérite (%)	Aragonite (%)	Calcite (%)	Autres (%)
0.03	87.8	0.7	9.4	2.1
3	91.4	1.9	3.5	3.2
10	91.1	1.9	3.7	3.3
20	91.9	1.7	3.5	2.9
50	92.1	1.9	4.1	1.9
100	91.2	1.6	4.1	3.1

Notons également que la formation des 3 polymorphes du carbonate de calcium peut aussi dépendre de la nature du liant mais également de l'humidité relative et de la température (Drouet et al., 2019) (Wang et al., 2021). En effet, Drouet et al. observent à l'issue d'essais de carbonatation accélérée réalisée respectivement sur des pâtes de ciment à base de CEMI et de CEMV, à 3 températures différentes (respectivement 20, 50 et 80°C), à des valeurs d'humidité relative différentes et avec un taux de CO₂ de 50%, la formation des 2 formes métastables du carbonate de calcium que sont la vatérite et l'aragonite quelle que soit la température considérée (Figure 4). Leur présence est d'autant plus marquée au fur et à mesure que l'humidité relative diminue, ce qui semble indiquer selon les auteurs que la transformation polymorphique en calcite est inhibée par une quantité d'eau insuffisante. Toutefois, des observations similaires ont également été signalées par (Wang et al. 2021) sur des échantillons de pâtes de ciment carbonatées à 100°C et avec des taux d'humidité relative très élevés (> 100% HR).

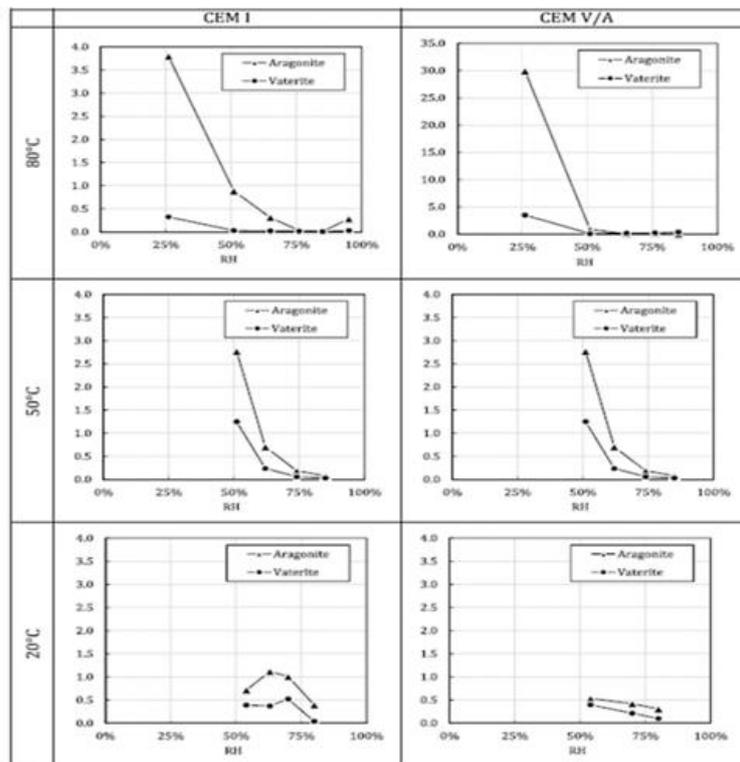


Figure 4. Abondance polymorphique du carbonate de calcium en fonction de la température et de l'humidité relative, d'après (Drouet et al., 2019)

3.2 Influence de la température sur les mécanismes physico-chimiques en jeu dans le processus de carbonatation.

On s'intéresse dans cette section aux effets de la température et de l'humidité relative sur les mécanismes physico-chimiques impliqués dans le processus de carbonatation, mis en avant dans le paragraphe précédent. De manière rigoureuse, quand on cherche à évaluer l'influence de la température sur un phénomène, on compare généralement les effets du phénomène sur un système à l'équilibre à différentes températures, toutes choses égales par ailleurs. Dans le cas d'un milieu poreux, la difficulté d'une telle approche réside dans le fait qu'il faut garantir que toutes les variables qui contrôlent l'état du système, autres que la température, restent inchangées. Dans le cas qui nous intéresse ici, la carbonatation des granulats de béton recyclé, l'état hydrique du matériau, et donc l'environnement, ont une influence majeure sur la vitesse et la capacité de fixation du CO_2 (Boumaaza et al., 2020 ; Sereng et al., 2021). Or, la pression de vapeur saturante de l'eau (P_{vs}), dont dépend l'humidité relative, augmente avec la température. Selon la formule de Rankine, P_{vs} est égale à environ 2 kPa à 20°C et à 45 kPa à 80°C. Ces valeurs nous montrent que la plage de pressions de vapeur à laquelle pourrait se faire la carbonatation d'un GBR est beaucoup plus grande à 80°C qu'à 20°C (au-delà d'une pression de 2 kPa, à 20°C, le GBR est a priori saturé en eau ce qui rend la carbonatation d'un GBR quasiment impossible sur des durées courtes). Cet exemple met en évidence qu'une comparaison du piégeage du CO_2 effectué à deux températures différentes mais pour une même pression de vapeur est, par nature, compliquée à réaliser.

Parmi les travaux de la littérature sur le sujet, les travaux de E. Drouet font aujourd'hui référence (Drouet, 2010 ; Drouet et al., 2019). A l'aide des schémas conceptuels de la Figure 5, l'auteure récapitule l'influence de l'humidité relative et de la température sur la profondeur de carbonatation déterminée après une certaine durée d'exposition au CO_2 . Lorsque le matériau dispose d'une teneur en eau suffisante pour assurer les réactions en solution, la profondeur carbonatée augmente avec la température à cause de l'accélération de la diffusion du CO_2 en phases liquide et gazeuse. Les réactions chimiques devraient également être plus

rapides à haute température, selon la loi d'Arrhenius. Toutefois, au-delà d'une certaine température, la profondeur carbonatée diminue lorsque la température croît. Les raisons souvent évoquées pour expliquer cette tendance sont une teneur en eau insuffisante pour assurer le développement des réactions chimiques et une baisse de solubilité des réactifs.

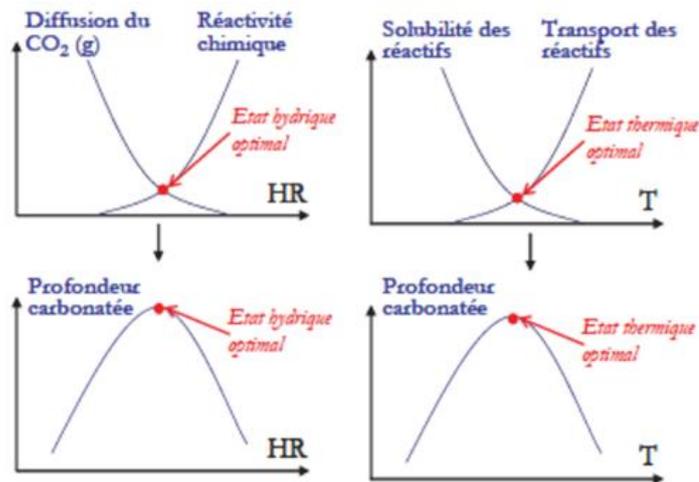


Figure 5. Schéma récapitulatif de l'influence de la température et de l'humidité relative sur la profondeur de carbonatation, d'après (Drouet, 2010)

Si les schémas de la Figure 5 ont le mérite de donner une idée de l'influence de la température, il faut garder à l'esprit qu'une profondeur de carbonatation, évaluée expérimentalement par une baisse de pH, ne rend pas nécessairement compte de la fixation du CO₂ du matériau à proprement parlé. De plus, l'effet de la température est sans aucun doute plus complexe, comme en témoigne le manque de consensus dans la littérature. Cette complexité provient du fait que l'effet de la température est a priori dépendant de l'état initial du matériau (teneur en eau, température, degré de carbonatation, degré d'hydratation, etc.) mais aussi des conditions hydriques ambiantes.

Face à la complexité d'appréhender l'influence de la température sur la carbonatation, nous proposons, dans ce rapport, d'apporter un éclairage sur son influence sur chacun des mécanismes intervenant dans le phénomène en les abordant de manière découplée. Précisons que nous faisons abstraction des transferts thermiques entre le matériau et l'environnement extérieur. Nous supposons que, dans un procédé de carbonatation accélérée de GBR, l'équilibre thermique est rapidement atteint compte tenu de la faible longueur caractéristique du milieu (un grain de diamètre inférieur à 20 mm). C'est bien sûr une hypothèse forte dont la pertinence dépend de la taille du grain ainsi que des conditions hydriques initiales et aux limites. Ajoutons que la mise à l'équilibre hydrique d'un matériau cimentaire est généralement beaucoup plus lente que la mise à l'équilibre thermique.

Dans l'état de l'art présenté ici, nous abordons dans un premier temps l'influence de la température sur les mécanismes associés aux transferts et équilibres hydriques. La deuxième partie est consacrée aux évolutions des processus de diffusion du CO₂ en fonction de la température. Enfin, les évolutions des propriétés de solubilité du CO₂ et des phases hydratées sont discutées dans la troisième partie.

3.2.1 Influence de la température sur les mécanismes en jeu dans les transferts hydriques

3.2.1.1 Effets de la température sur les mécanismes d'adsorption et de désorption d'eau dans les matériaux cimentaires

Les transferts hydriques dans un matériau poreux sont associés aux deux phénomènes que sont l'adsorption et la désorption des molécules d'eau, conditionnées par l'hygrométrie interne du matériau (état initial) et l'environnement hydrique (condition aux limites). L'adsorption désigne le phénomène par lequel les molécules d'un fluide sont retenues à la surface d'un solide. Le processus d'adsorption est accompagné d'une augmentation de masse du solide et d'une diminution de la pression de gaz. Aux basses pressions de vapeur d'eau, la surface des pores adsorbe les molécules jusqu'à former une couche monomoléculaire. Cette monocouche va aux pressions intermédiaires attirer davantage de molécules d'eau. L'adsorption devient alors multicouche. Enfin, pour les valeurs élevées de la pression, l'épaisseur des molécules adsorbées devient égale à la taille du pore. La condensation capillaire prend alors place (Aligizaki, 2006). Le processus inverse pour lequel les molécules adsorbées se détachent du solide poreux s'appelle la désorption.

La notion d'équilibre hydrique est liée à celles d'adsorption et de désorption. Dans le cas d'un pore cylindrique, la condensation capillaire se produit avec formation d'un ménisque, dont le rayon de courbure correspond à celui du film adsorbé au fond du pore pour une pression p_v de la vapeur d'eau à partir de laquelle une formation massive de liquide a lieu. Le pore se remplit et le ménisque se déplace vers l'entrée du pore sans changement de courbure. Le rayon du ménisque et la pression p_v sont liés par l'équation de Kelvin-Laplace (Équation 13) traduisant un état d'équilibre mécanique et thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase liquide. L'équation traduit aussi le fait que, lorsqu'on se trouve à une humidité relative h , rapport de la pression de la vapeur et de la pression de vapeur saturante, il y a de la condensation capillaire dans tous les pores de rayon inférieur à r_k . Cette relation est également valable dans le cas de la désorption, auquel cas les pores les plus gros sont vidangés en premier.

$$\ln \frac{p_v}{p_{vs}} = \ln(h) = -\frac{2\sigma M_v}{\rho_l R T r_k} \quad \text{Équation 13}$$

avec : p_v (Pa) la pression partielle de la vapeur d'eau, p_{vs} (Pa) la pression de vapeur saturante, σ (N/m) la tension interfaciale eau-vapeur, h (-) l'humidité relative, M_v (kg/mol) la masse moléculaire de la vapeur d'eau (kg/mol), ρ_l (kg/m³) la masse volumique de l'eau, r_k (m) le rayon du pore, R (J/mol/kg) la constante des gaz parfaits, T (K) la température. Dans l'Équation 13, on suppose que le rayon du pore est égal au rayon du ménisque (autrement dit que l'angle de mouillage de l'eau capillaire est nul).

L'équilibre hydrique donnée par l'Équation 13 est doublement fonction de la température car non seulement la température intervient directement dans son expression, mais elle conditionne également la valeur de l'humidité relative ambiante h pour une pression p_v donnée (voir Équation 17) avec laquelle l'hygrométrie interne du matériau va s'équilibrer. L'équilibre hydrique est représenté par l'isotherme de sorption désignant la courbe donnant le degré de saturation en eau S_r (ou la teneur en eau w) du matériau en fonction de l'humidité relative de l'ambiance. A cause de la complexité de la structure poreuse des matériaux cimentaires, deux courbes distinctes faisant apparaître un phénomène d'hystérésis (Figure 6) sont obtenues expérimentalement suivant que l'on procède par humidités relatives décroissantes (isotherme de désorption) ou par humidités relatives croissantes (isotherme d'adsorption). L'allure des isothermes de sorption/désorption est impactée par l'évolution de la structure poreuse induite par la carbonatation elle-même (Thiery, 2005 ; Hyvert, 2009 ; Ranaivomanana, 2010 ; Auroy et al., 2018).

Les isothermes de désorption d'eau obtenues à différentes températures par différents auteurs montrent une baisse du degré de saturation à une humidité relative donnée lorsque la température augmente (Brue, 2009 ; Poyet, 2009 ; Poyet et Charles, 2009 ; Drouet, 2010 ;

Ranaivomanana, 2010 ; Drouet et al., 2015) (Figure 7). Le changement de capacité de rétention d'eau du matériau avec la température est une conséquence de l'évolution des propriétés physiques de l'eau données dans le Paragraphe 3.2.1.2. Une autre hypothèse avancée par (Poyet, 2009) pour expliquer la modification de l'isotherme en température concerne la prépondérance de l'évolution thermodynamique des mécanismes de physisorption devant celle des propriétés physico-chimiques de l'eau, bien que les deux soient concomitantes. En effet, le processus exothermique de l'adsorption est entravé par une élévation de la température, provoquant une diminution du nombre de molécules adsorbées mais favorisant a contrario la désorption. L'influence de la température sur les équilibres thermodynamiques est alors décrite à travers la notion de chaleur isostérique d'adsorption correspondant à la variation d'énergie pour un recouvrement constant (teneur en eau constante) de la surface d'adsorbant. L'auteur met en jeu la chaleur isostérique d'adsorption dans la prédiction de l'évolution de l'isotherme de sorption pour différentes températures.

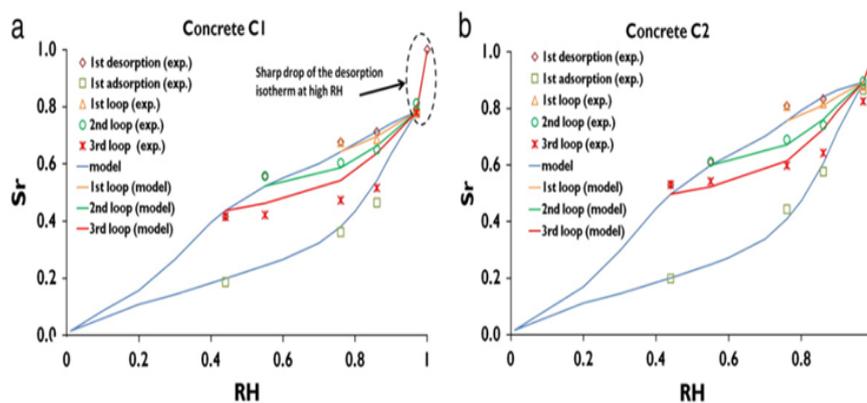


Figure 6. Cycles d'adsorption-désorption sur bétons à base de CEM I (a) et de CEM V, d'après (Ranaivomanana et al., 2011)

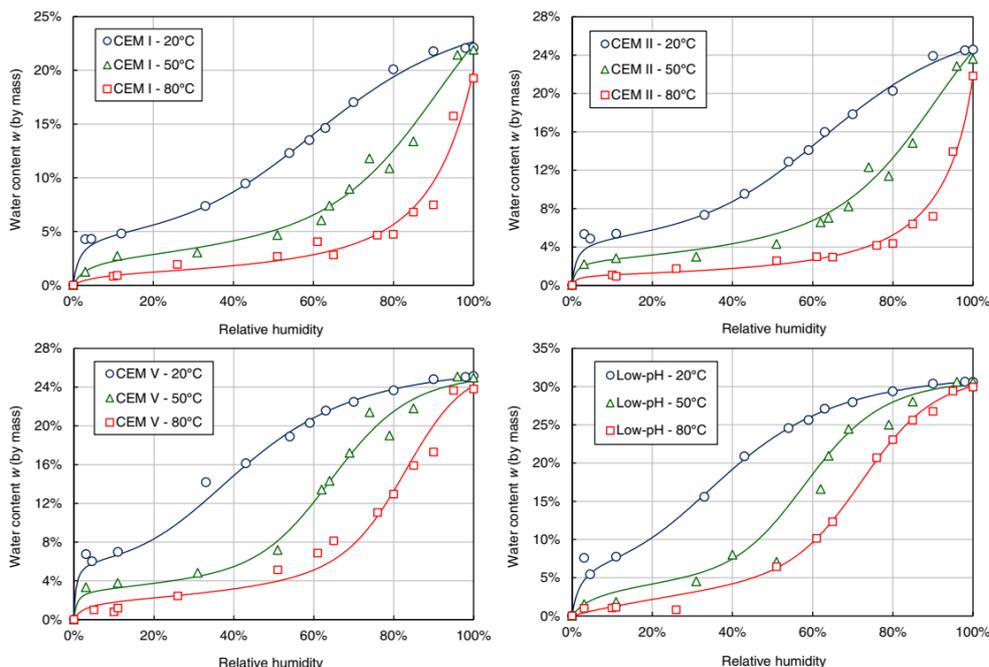


Figure 7. Isothermes de désorption d'eau à différentes températures sur différents types de béton (Drouet et al., 2015)

3.2.1.2 Influence de la température sur les propriétés physiques de l'eau

Selon (Sereda et al., 1980), l'eau se présente sous différentes formes dans la pâte de ciment durcie : l'eau capillaire qui constitue avec l'eau adsorbée la moins liée, c'est-à-dire l'eau évaporable, l'eau liée chimiquement dans les hydrates, l'eau adsorbée sur la surface interne des C-S-H et l'eau fixée entre les feuillets des particules.

La viscosité dynamique de l'eau η_w (Pa.s), sa masse volumique ρ_l (kg/m³), la tension interfaciale eau-vapeur σ (N/m) et la pression de vapeur saturante p_{vs} (Pa) évoluent avec la température. Différentes expressions de ces propriétés en fonction de la température sont proposées dans la littérature. Nous donnons ici celles utilisées par (Ishida et al, 2007 ; Maekawa et al., 2009), valables sur le domaine de température compris entre 273 et 373 K :

$$\eta_w(T) = 3,38 \times 10^{-8} T^4 - 4,63 \times 10^{-5} T^3 + 2,37 \times 10^{-2} T^2 + 5,45T + 4,70 \times 10^2 \quad \text{Équation 14}$$

$$\sigma(T) = 2,66 \times 10^{-4} T^2 + 3,17 \times 10^{-3} T + 9,46 \times 10 \quad \text{Équation 15}$$

$$\rho_l(T) = 1,54 \times 10^{-5} T^3 - 1,85 \times 10^{-2} T^2 + 6,65T + 247 \quad \text{Équation 16}$$

$$p_{vs}(T) = p_0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad \text{Équation 17}$$

Où : p_0 (Pa) et T_0 (K) sont respectivement la pression et la température de référence, ΔH_{vap} (J/mol) est la chaleur d'évaporation de l'eau liquide.

3.2.1.3 Modes de transferts hydriques et influence de la température sur les propriétés de transport

Les différentes formes de l'eau présentées dans le paragraphe précédent conditionnent les modes de transfert hydrique, comme illustré sur la Figure 8 montrant une perméation de la phase liquide tant que la phase capillaire reste continue et une diffusion gazeuse lorsque ce n'est plus le cas. Ces modes de transport vont évoluer avec l'augmentation de la température. Cette évolution n'est pas nécessairement intrinsèque, mais est à traduire comme une conséquence de l'évolution de la microstructure (augmentation de la porosité, endommagement) et de l'amplification de la perméation liquide, liée à une diminution de la viscosité de l'eau, ainsi que celle des transports en phase gazeuse, associée à une agitation thermique des molécules gazeuses.

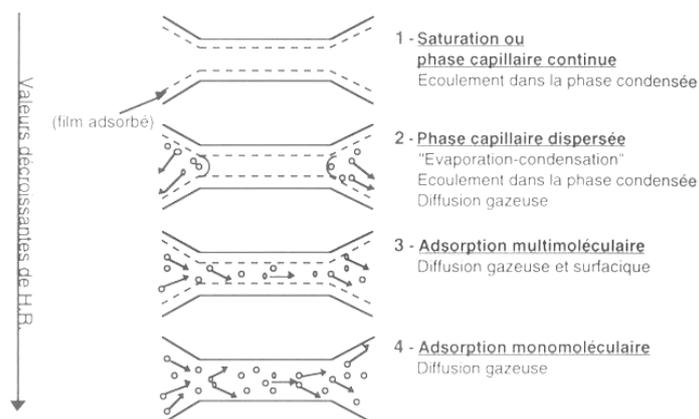


Figure 8. Quatre types de transfert d'humidité dans un pore cylindrique suivant l'humidité relative de l'air ambiant (Baroghel Bouny, 1994)

Une augmentation de la porosité accessible à l'eau avec la température a été mise en évidence par (Poyet, 2009). Une relation d'évolution linéaire de la porosité totale en fonction de la température, issue de (Herbst, 1989) et rapportée par (DalPont, 2004), est donnée par l'Équation 18 :

$$\varphi = \varphi_0 + A_n(T - T_0) \quad \text{Équation 18}$$

où : φ_0 (-) est la porosité déterminée à une température de référence T_0 (K) et A_n (K^{-1}) est une constante qui est dépendante du type de béton. Selon l'auteur, l'augmentation de porosité est la conséquence de la destruction des hydrates du ciment liée à leur déshydratation lors d'une augmentation de température.

(Dal Pont, 2004) rapporte, en citant les travaux de (Schneider et Herbst, 1989), une possible augmentation de la perméabilité intrinsèque avec la température, ce que confirment les résultats expérimentaux de (Haniche et al., 2012) et (Drouet et al., 2015) (Figure 9). Cette augmentation serait une conséquence d'un élargissement des microfissures qui se forment au sein du matériau sous l'effet de la pression de gaz. (Drouet et al., 2015) évoquent également la possibilité d'une contribution plus importante des transports sous forme gazeuse.

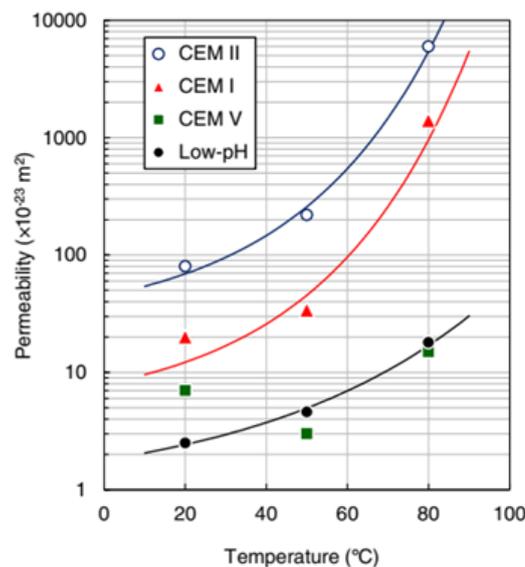


Figure 9. Évolution en fonction de la température de la perméabilité à l'eau de différents bétons, estimée par analyse inverse de résultats d'essais de séchage menés en conditions isothermes (Drouet et al., 2015)

Une relation empirique donnant l'évolution de la perméabilité à l'eau en fonction de la température a été proposée par (Drouet et al., 2015) :

$$K = K_0 \times \exp\left(\exp\left(\frac{T - 293.15}{T_c}\right) - 1\right) \quad \text{Équation 19}$$

L'évolution du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau en fonction de la température peut être décrite, selon (Dal Pont, 2004), d'après la relation suivante, semblable à celle de Millington (cf. Équation 31), qui fait intervenir le degré de saturation en eau et la pression absolue du gaz en plus de la température (Équation 20).

$$D_{eff} = F\varphi(1 - S)^{A_v} \times D_{v0} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{B_v} \times \frac{p_{atm}}{p_g} \quad \text{Équation 20}$$

avec : D_{v0} ($2,58 \times 10^{-5}$ m²/s) coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à la pression atmosphérique p_{atm} (1×10^5 Pa) et à la température de référence de T_0 (273,15 K), S (-) le degré de saturation en eau, A_v (-) et B_v (-) des constantes empirique, F (-) un facteur de forme traduisant les effets de la microstructure du matériau (tortuosité, connectivité, constrictivité, etc.) sur la diffusion et p_g (Pa) la pression absolue du gaz.

3.2.2 Influence de la température sur la diffusion du CO₂

3.2.2.1 Rappel sur les phénomènes physiques régissant les transferts diffusifs

En présence d'un gradient de concentration d'une espèce dans un volume de fluide, un transfert par diffusion est induit de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. La diffusion est le transport d'éléments par l'effet de mouvements aléatoires qui tend à homogénéiser les concentrations des éléments dans le volume. Le flux molaire J (mol/m²/s) de l'espèce i est décrit par la première loi de Fick (Fick, 1855) :

$$J = -D_i \cdot \text{grad}[i] \quad \text{Équation 21}$$

où : D_i (m²/s) est le coefficient de diffusion de l'espèce i et $[i]$ (mol/m³) sa concentration.

La loi de conservation de l'espèce i permet d'obtenir la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = \text{div}(D_i \cdot \text{grad}[i]) \quad \text{Équation 22}$$

Le transport du CO₂ dans la structure poreuse des matériaux cimentaires peut s'effectuer dans les deux fluides présents, la phase gazeuse et la solution interstitielle.

• Mécanismes de la diffusion gazeuse dans un milieu poreux

Dans un milieu poreux, la diffusion des éléments est ralentie, notamment par la tortuosité des pores. Le flux de l'espèce i peut toujours être exprimé par l'Équation 22 en remplaçant le coefficient de diffusion par un coefficient de diffusion effectif (D_e), dépendant du gaz diffusant et des propriétés du milieu poreux. Les processus de diffusion en milieu poreux sont complexes. Plusieurs régimes peuvent être décrits selon l'interaction des molécules avec la phase solide. Selon (Maxwell, 1867; Present, 1958), on définit le libre parcours moyen (λ) comme la distance parcourue par une molécule entre deux collisions avec une autre molécule.

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}P\pi d^2} \quad \text{Équation 23}$$

avec : k (J/K) la constante de Boltzmann, T (K) la température, d (m) le diamètre des molécules et P (Pa) la pression.

Lorsque la taille du pore est bien plus grande que le libre parcours moyen de la molécule, les collisions entre les molécules sont prépondérantes devant les collisions entre les molécules et les parois. Le coefficient de diffusion suit dans ce cas le régime dit libre et s'écrit :

$$D_L = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \quad \text{Équation 24}$$

avec : \bar{v} (m/s) la vitesse moyenne des molécules définie par :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{Équation 25}$$

avec : m (kg) la masse de la molécule.

Ces trois équations montrent que le coefficient de diffusion est proportionnel à la température à la puissance 3/2. Le coefficient de diffusion libre à 100°C (373,15 K) est donc 1,4 fois supérieur à celui à 20°C (293,15 K).

Le régime de Knudsen prédomine lorsque la taille du pore est comparable ou inférieure au libre parcours moyen ; les collisions entre les molécules de gaz et les parois ne sont plus négligeables (Schaaf and Chambre, 1961). Le coefficient de diffusion de Knudsen (D_K), calculé pour un pore cylindrique de rayon r_k [m], est donné par l'équation suivante :

$$D_K = \frac{2}{3} r_k \bar{v} \quad \text{Équation 26}$$

Dans le régime de Knudsen, le coefficient de diffusion gazeuse est proportionnel à $T^{1/2}$. Le coefficient de diffusion à 100°C est 1,1 fois supérieur à celui à 20°C. La température a donc moins d'influence que dans le cas du régime libre.

Le régime est mixte dans le cas de pores de tailles intermédiaires : régime libre et régime de Knudsen coexistent. Un coefficient de diffusion mixte D_m (m^2/s) peut être calculée avec la relation suivante :

$$\frac{1}{D_m} = \frac{1}{D_L} + \frac{1}{D_K} \quad \text{Équation 27}$$

Une autre forme de diffusion, dite diffusion surfacique, est causée par l'adsorption des molécules gazeuses à la surface de la phase solide. Sous l'action du gradient de concentration, les molécules adsorbées passent d'un site d'adsorption à un autre adjacent. A l'aide de la méthode de Maxwell-Stefan (Krishna and Wesselingh, 1997), le flux massique ($kg/m^2/s$) dû à la diffusion surfacique d'un gaz idéal à l'équilibre dynamique s'écrit comme suit :

$$J_s = D_s \frac{\xi_{ms} C_s}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad \text{Équation 28}$$

avec : ξ_{ms} (-) un coefficient de correction de la diffusion surfacique dans le milieu, C_s (kg/m^3) la concentration du gaz adsorbé et D_s (m^2/s) le coefficient de diffusion surfacique qui peut être déterminé par la relation empirique proposé par (Wu et al., 2015) :

$$D_s = \Omega T^{0,5} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad \text{Équation 29}$$

avec : Ω ($m^2/(s.K^{0,5})$) une constante qui se rapporte à la masse moléculaire d'un gaz, E (J/mol) l'énergie d'activation du gaz. La diffusion surfacique est majoritaire dans la microporosité des C-S-H (Liu et al., 2020).

Étant donnée la diversité de la taille des pores dans les matériaux cimentaires, la diffusion libre, la diffusion de Knudsen et la diffusion surfacique doivent coexister. La diffusion est prédite dans l'étude de (Liu et al., 2020) par une modélisation multi-échelles de la structure des matériaux cimentaires secs schématisée sur la Figure 10. Cependant, cela demande une connaissance des caractéristiques de la structure à toutes les échelles et la prise en compte de l'impact du degré de saturation en eau sur la diffusion.

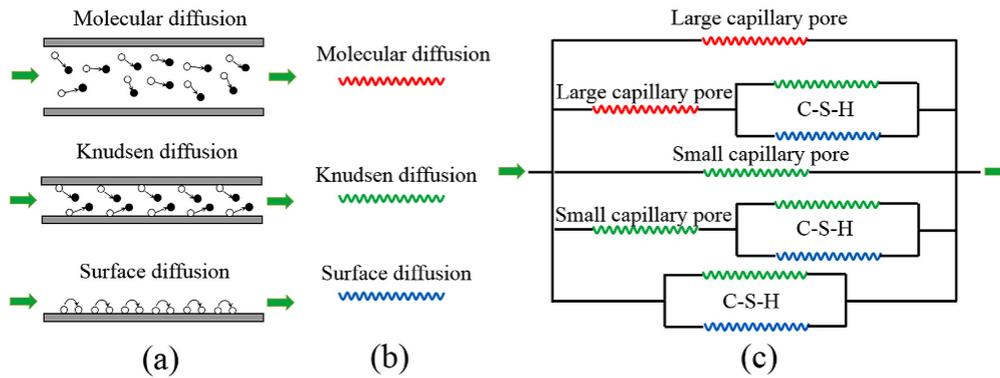


Figure 10. Modélisation des régimes de diffusion dans un matériau cimentaire (Liu et al.) (a) régimes de diffusion (b) leur représentation et (c) le modèle avec la coexistence des régimes.

Les coefficients de diffusion D_L , D_K et D_S concernent des phénomènes de diffusion dans la phase gazeuse à l'échelle du pore. A l'échelle du matériau, le coefficient de diffusion effectif, D_e (m^2/s), peut s'écrire en fonction de la porosité (φ) comme suit :

$$D_e = D_M \varphi F \quad \text{Équation 30}$$

où : D_M (m^2/s) est le coefficient de diffusion macroscopique du matériau et F (-) un facteur de forme. En plus de la structure poreuse, ce dernier dépend aussi du degré de saturation en eau du matériau. En effet, le volume de gaz dans le milieu poreux et sa connectivité diminuent avec le degré de saturation ralentissant ainsi la diffusion. La formule empirique proposée par (Millington, 1959) permet de relier le coefficient de diffusion effectif à la porosité et au degré de saturation en eau :

$$D_e = D_M \varphi^a (1 - S)^b \quad \text{Équation 31}$$

Dans la littérature, différentes valeurs des exposants a (-) et b (-) ont été proposées pour les matériaux cimentaires sur la base de données expérimentales (Boumaaza, 2020 ; Gendron, 2019 ; Achour, 2018 ; Nguyen, 2014 ; Thierry, 2005).

Il a été montré précédemment que la température diminue la capacité de rétention d'eau du matériau à l'équilibre à une humidité relative donnée : son degré de saturation en eau est plus faible à $20^\circ C$ qu'à $80^\circ C$, par exemple, comme le montre la Figure 7. La relation de Millington montre donc que, pour une humidité relative donnée, le coefficient de diffusion effectif, à l'équilibre thermo-hydrigue, doit être plus élevé à haute température qu'à basse température, non seulement parce que D_M est plus élevé, mais aussi parce que S est plus faible.

• Mécanisme de diffusion ionique

En présence d'eau dans le milieu poreux, l'espèce chimique peut diffuser sous forme dissoute (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) dans la solution interstitielle. Les ions concernés par la carbonatation sont en particulier les carbonates (CO_3^{2-}), forme majoritaire du CO_2 dissous à fort pH, et les ions calcium (Ca^{2+}) issus de la dissolution des hydrates. Le coefficient de diffusion ionique de l'espèce en solution (D_i) suit la loi d'Arrhénius :

$$D_i = D_{ref} \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad \text{Équation 32}$$

avec : D_{ref} le coefficient de diffusion à la température T_{ref} (K) et E_a (J/mol) l'énergie d'activation de la diffusion pour les espèces en phase aqueuse, entre 15 et 20 kJ/mol selon (Madé et al., 1994). De même que dans le cas de la diffusion gazeuse, un coefficient de diffusion effectif, à l'échelle du matériau, peut être défini. La forme suivante est souvent utilisée dans la littérature :

$$D_e = D_i \varphi^c S^e \quad \text{Équation 33}$$

avec : c (-) et e (-) des constantes empiriques.

Le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air à 20°C vaut environ $1,6 \times 10^{-5}$ m²/s et le coefficient de diffusion dans l'eau des formes dissoutes du CO_2 à 20°C se situe entre $7 \cdot 10^{-10}$ et $12 \cdot 10^{-10}$ m²/s (Chaussadent, 1999). Le coefficient de diffusion du CO_2 gazeux à 20°C est au moins 13 000 fois supérieur au coefficient de diffusion dans l'eau. L'augmentation de la température réduit l'écart entre les deux, mais la diffusion gazeuse reste tout de même plus de 3000 fois supérieure (Figure 11). La diffusion ionique du CO_2 dans un matériau partiellement saturé devrait rester négligeable même à température élevée.

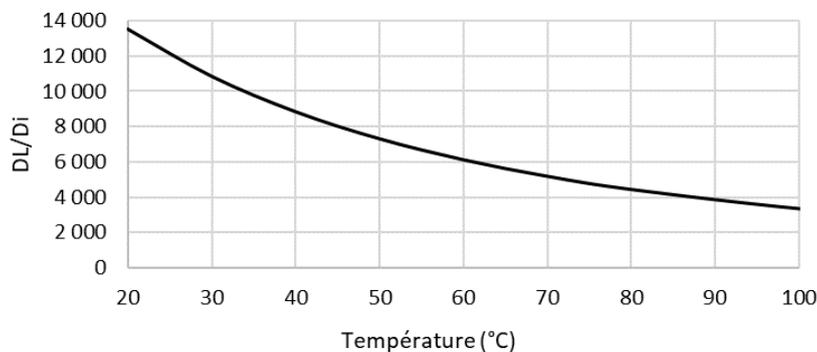


Figure 11. Impact de la température sur le rapport du coefficient de diffusion gazeuse libre et du coefficient de diffusion ionique du CO_2 calculé à partir des équations 24 et 32.

3.2.2.2 Compréhension de l'effet de la température sur le transport de CO_2

A l'équilibre hydrique, et à forte humidité relative (HR), la carbonatation est contrôlée par la diffusion du CO_2 . En effet, le fort degré de saturation en eau ralentit la diffusion gazeuse qui devient le phénomène limitant (Papadakis et al., 1991). Une étude effectuée par (Drouet, 2010) met cela en évidence. Cette étude porte sur la carbonatation réalisée à trois températures différentes et à 50% de CO_2 de cylindres sur des pâtes de ciment préalablement mises à l'équilibre hydrique à différentes humidités relatives. Après une durée donnée d'exposition au CO_2 , la profondeur de carbonatation dans les cylindres a été déterminée par pulvérisation de phénolphtaléine.

La Figure 12 (gauche) montre les profondeurs en fonction de l'humidité relative pour les trois températures. L'auteure fournit également les isothermes de la pâte de ciment pour chaque température (Figure 7, CEM I). Pour chaque couple « HR - température », le degré de saturation en eau est donc connu. Nous avons retracé sur la Figure 12 (droite) les profondeurs en fonction du degré de saturation. Cette représentation des résultats montre une quasi-superposition des profondeurs, quelle que soit la température, pour un degré de saturation donné supérieur à 0,5. Cela nous permet de conclure que la température n'a pas d'effet significatif sur la profondeur de carbonatation qui est surtout dépendante de la saturation en eau. Cette tendance peut s'expliquer par l'expression du coefficient de diffusion effective D_e (équation 19) : la température a peu d'effet sur le coefficient de diffusion du CO_2 dans les pores (D_M , au mieux dépendant de $T^{3/2}$, pour le régime libre). Au contraire, la température affecte fortement le degré de saturation en eau du matériau à l'équilibre à une HR donnée ($(1 - S)^b$).

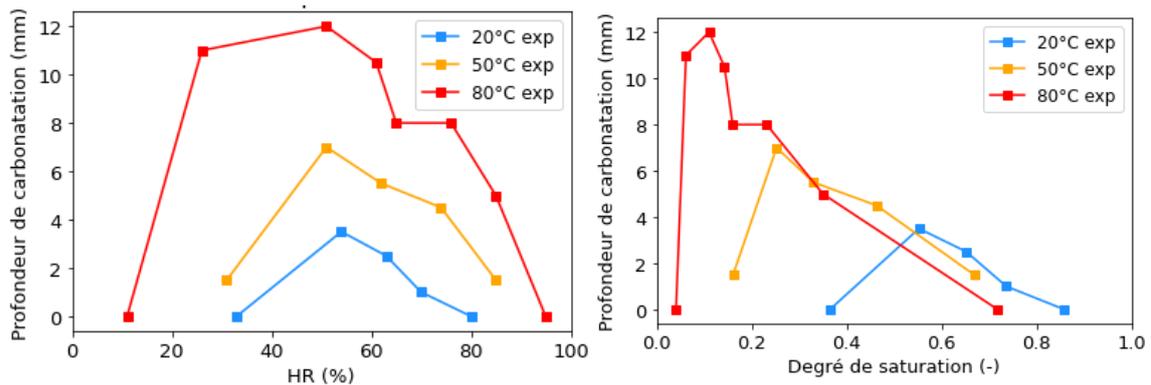


Figure 12. Profondeurs de carbonatation mesurées sur des pâtes de ciment à plusieurs températures (Drouet, 2010) en fonction de l'humidité relative (à gauche) et en fonction du degré de saturation (à droite).

Cependant, les résultats de (Drouet, 2010) dont nous nous sommes servis ici sont focalisés sur la profondeur de carbonatation. Le front, mis en évidence par un changement de pH, n'est sans doute pas le meilleur indicateur de la carbonatation, au sens de la minéralisation du CO_2 comme rappelé en introduction du Paragraphe 3.2. Le front de carbonatation ne correspond pas nécessairement à une délimitation entre une zone non carbonatée et une zone « totalement » carbonatée. Dans l'étude de (Drouet, 2010), on peut observer dans certains cas (Figure 10, gauche) que le front de carbonatation de 5 mm mesuré à 85% HR délimite une zone qui n'a plus de portlandite. Dans d'autres cas (Figure 13, droite), il y a toujours de la portlandite dans l'épaisseur carbonatée de plus de 10 mm mesurée à 51% HR.

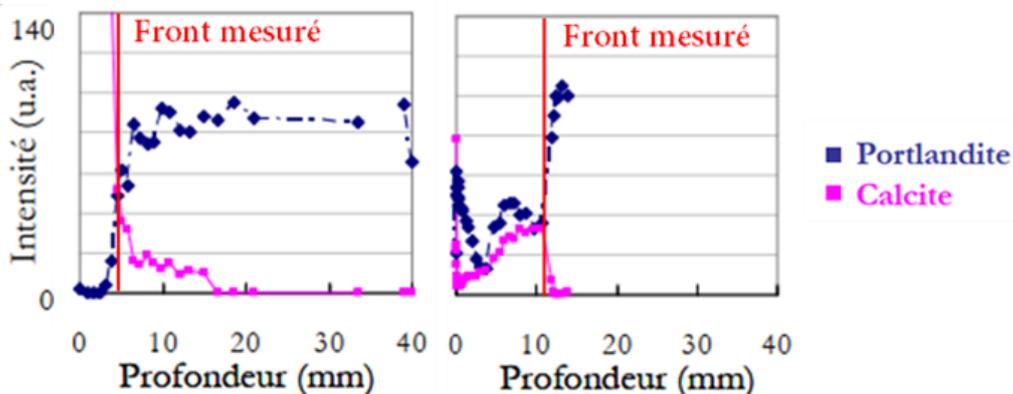


Figure 13. Profil DRX de la portlandite et calcite des des échantillons de pâtes carbonatées à 80°C, à 85% HR (à gauche) et 51% HR (à droite) (Drouet, 2010).

La littérature montre que la température n'accroît pas significativement la diffusion pour un degré de saturation en eau donné. L'augmentation de la température favorise cependant la diminution du degré de saturation, accélérant la diffusion. Il est difficile de conclure sur le meilleur couple température/degré de saturation pour le meilleur piégeage du CO_2 dans les granulats recyclés. A faible degré de saturation, la diffusion ne contraint pas la carbonatation et ce sont les réactions qui contrôlent le système.

3.2.3 Évolution des propriétés de solubilité du CO_2 et des phases hydratées

Les paragraphes précédents soulignent que la vitesse de carbonatation est dépendante du degré de saturation en eau et de la diffusion gazeuse dans le matériau, lesquels dépendent

de la température. Cette vitesse est également dépendante de la cinétique de dissolution du CO₂ gazeux dans la solution interstitielle. Néanmoins, la dissolution d'un soluté sous forme gazeuse dans un liquide est un phénomène qui peut dépendre de nombreux facteurs. Par ailleurs, la température influence la solubilité des hydrates contenus dans le béton.

3.2.3.1 Solubilité du CO₂ dans l'eau

L'évolution de la dissolution du CO₂ dans l'eau est un phénomène connu depuis longtemps et sa quantification a fait l'objet de nombreuses études. Une façon de représenter ce phénomène est de tracer l'évolution de la constante de Henry en fonction de la température. Cette constante, qui peut prendre plusieurs formes, traduit le caractère proportionnel entre la quantité de CO₂ dans l'air et celle du CO₂ dissous :

$$[CO_2]_l = K_H [CO_2]_g = K_H \frac{P_{CO_2}}{RT} = [H_2O]_l \frac{P_{CO_2}}{H} \quad \text{Équation 34}$$

où : [CO₂] (mol/m³) représente la concentration en CO₂ dissous (indice l) ou sous forme de gaz (indice g), P_{CO₂} (Pa) la pression partielle de CO₂ dans l'air, R (J.mol⁻¹.K⁻¹) la constante des gaz parfaits, T (K) la température. K_H et H sont les constantes de Henry respectivement sans unité ou en Pa. La Figure 14 montre une augmentation de H entre 20 et 200°C, d'après (Gillespie et Wilson, 1982). Cela signifie que, sur cette plage de température, pour une pression partielle donnée, la quantité de CO₂ en eau diminue avec la température : le CO₂ gazeux est moins soluble.

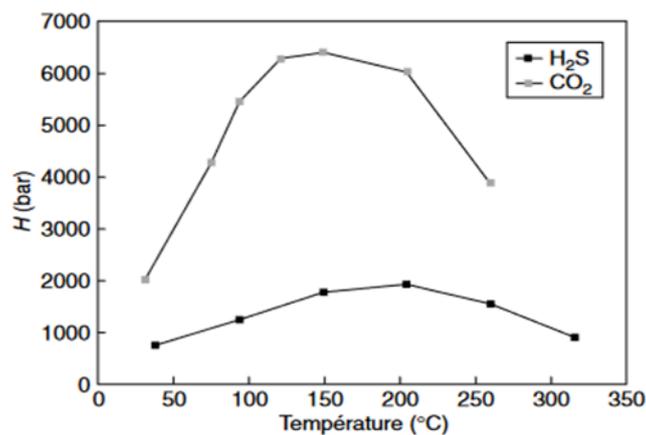


Figure 14. Constante de Henry du CO₂ et du H₂S dans l'eau à sa tension de vapeur (Gillespie et Wilson, 1982).

3.2.3.2 Solubilité du CO₂ dans une solution chargée en ions

Les résultats de la Figure 14 ne sont vrais que dans une gamme de pression partielle de CO₂ réduite. Par ailleurs, l'ajout d'ions dans l'eau pure (augmentation de la force ionique) modifie la solubilité du gaz (Gilbert et al., 2016). En effet, la quantité de CO₂ dissous dans l'eau ne dépend pas linéairement de la pression partielle de CO₂ sous forme gazeuse. En outre, la solubilité du CO₂ diminue lorsque la température et la force ionique augmente. Dans ce dernier cas, différentes solutions contenant des ions Na⁺, Ca⁺⁺, Cl⁻, SO₄⁻ et HCO₃⁻ ont été testées (Gilbert et al., 2016). La Figure 15 montre les relations entre la solubilité du CO₂ et sa fugacité.

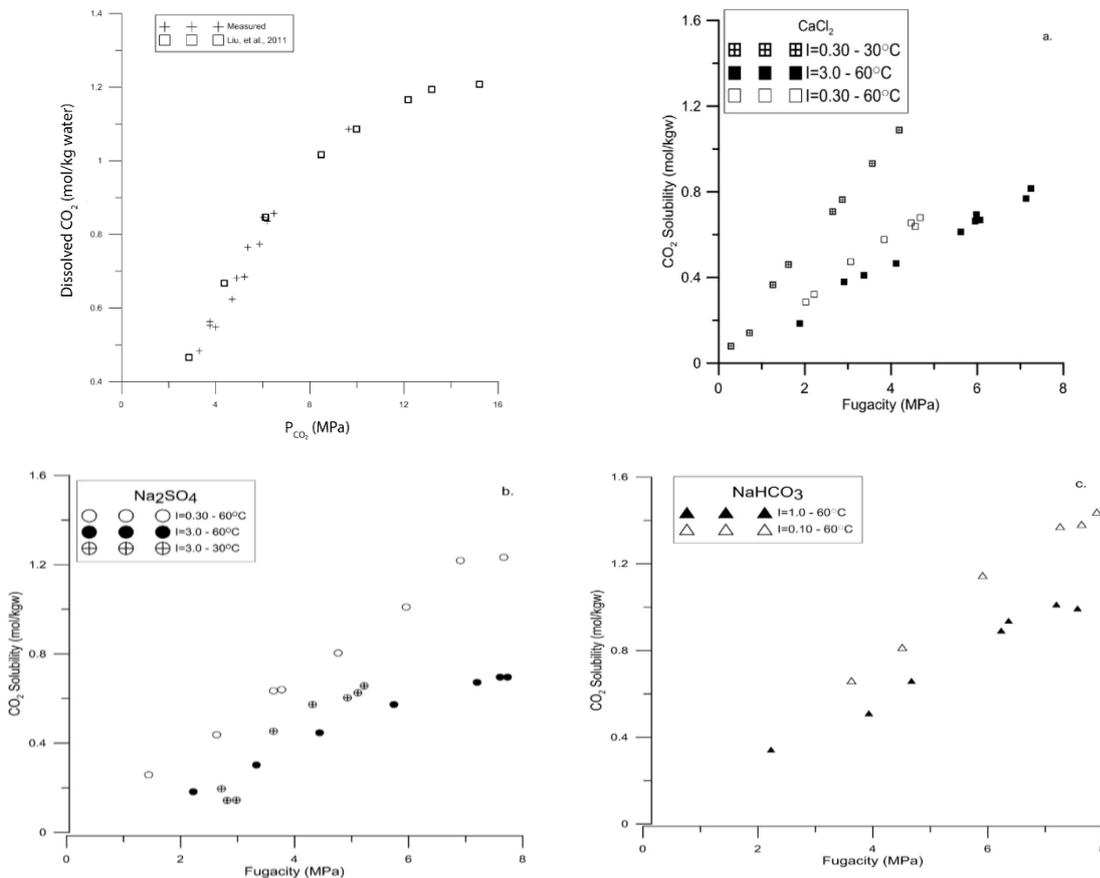


Figure 15. Evolution du CO2 dissous en fonction de la pression partielle de gaz dans l'air (en haut), évolution de la solubilité du CO2 dans l'eau pour différentes compositions ioniques (en bas) (Gilbert et al., 2016).

3.2.4 Extrapolation à la solubilité du CO2 dans l'eau interstitielle d'un béton

Comme dans le cas de la dissolution du CO2 dans l'eau, celle dans la solution interstitielle d'un béton est dépendante de la pression partielle du CO2 dans l'air ainsi que de la température. Néanmoins, la présence d'ions dans la solution interstitielle d'un béton, ainsi que la capacité des hydrates à réagir avec le CO2 dissous dans l'eau (et donc leur capacité à changer l'équilibre thermodynamique entre CO2 gazeux et dissous), peuvent aussi jouer un rôle dans la dissolution du CO2 gazeux.

Or la solubilité des hydrates d'un béton évolue aussi en fonction de la température. La relation de Van't Hoff sur les réactions chimiques en permet une expression (Équation 35).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \tag{Équation 35}$$

où : K (-) est la constante d'équilibre de la réaction, T (K) la température et $\Delta_r H^0$ (J/mol) l'enthalpie standard de réaction. Si, pour la plupart des solides, leur solubilité augmente avec la température, elle diminue pour la Portlandite et, dans une moindre mesure, pour les C-S-H (Figure 16). De même, la solubilité de la calcite, principale forme des carbonates de calcium formés par carbonatation des matériaux cimentaires, diminue avec la température. L'effet de la température sur la solubilité des phases en jeu dans la carbonatation est donc contradictoire. A haute température, la carbonatation est défavorisée par la baisse de solubilité des hydrates, mais favorisée par la baisse de solubilité de la calcite est plus stable en solution.

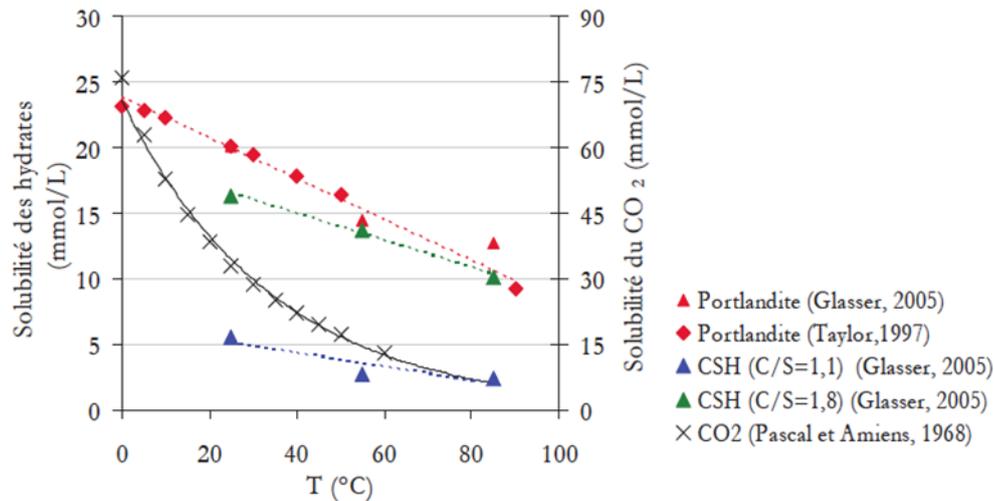


Figure 16. Évolution de la solubilité de la Portlandite et des C-S-H en fonction de la température d'après (Drouet, 2010).

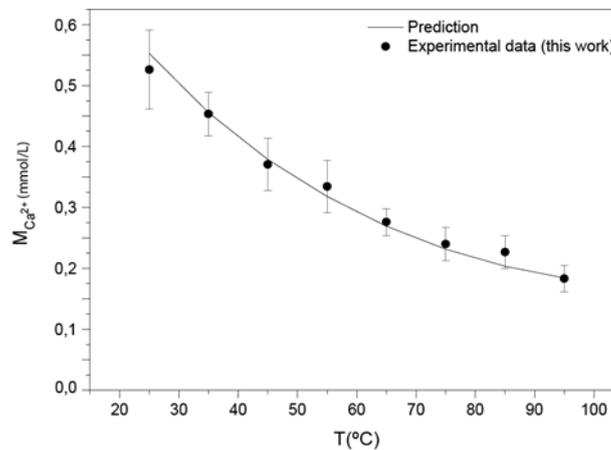


Figure 17. Évolution de la solubilité de la calcite en fonction de la température d'après (Coto et al., 2012)

3.2.5 Évolution minéralogique des hydrates d'un ciment Portland en fonction de la température

Les phases solides d'un béton peuvent également évoluer en fonction de la température. Comme évoqué au paragraphe précédent, étant donné que la composition de la solution interstitielle (et donc la composition minéralogique) peut influencer la solubilité du CO_2 gazeux, les phénomènes sont fortement couplés. Une étude numérique, confirmée par des études expérimentales, montre la formation de katoïte siliceuse (C-A-S-H) lors d'une augmentation de température d'un matériau cimentaire en contact avec une argile (Lalan et al., 2016). Les auteurs expliquent ce phénomène par la dissolution de l'ettringite (Figure 18). Les conséquences sont importantes puisque, en dehors de la diminution du pH dans la solution interstitielle due à l'augmentation du produit de solubilité de l'eau, une augmentation des ions sulfates en solution est observée. Néanmoins, ce phénomène est assez peu présenté dans la littérature.

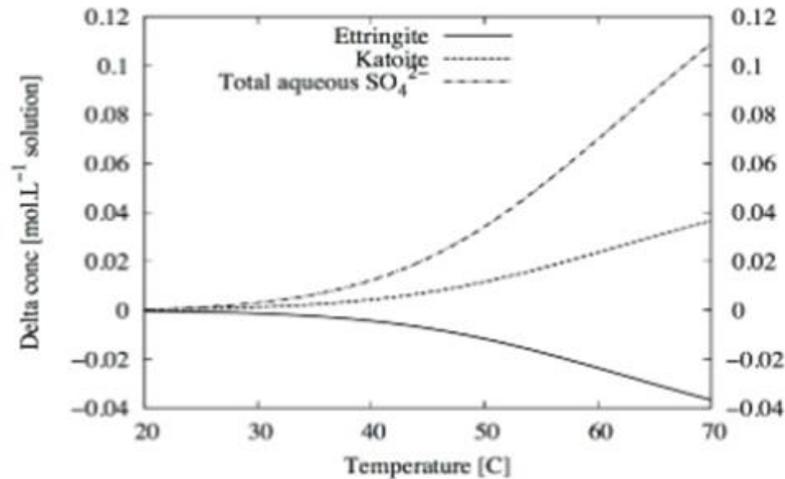


Figure 18. Évolution de la concentration en katoïte et ettringite en fonction de la température d'après (Lalan et al., 2016)

3.2.6 Cinétiques de dissolution et précipitation des phases solides

Concernant les cinétiques de dissolution et précipitation des phases solides, r (mol.s⁻¹), elles sont modélisées, dans de nombreux codes de calcul de spéciation, par une loi proposée par (Lasaga et al., 1994) décrivant une vitesse de réaction qui dépend de l'écart à l'équilibre chimique avec également une dépendance à la température par une loi d'Arrhenius :

$$r = k_{25} A (1 - \Omega^\alpha)^\beta e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right)} \quad \text{Équation 36}$$

où : k_{25} (mol.m⁻².s⁻¹) est la vitesse de la réaction par unité de surface de l'espèce solide à 25°C, A (m²/kg d'eau) la surface spécifique de réaction, Ω (-) l'indice de saturation de la solution interstitielle vis-à-vis de la phase solide, α et β des paramètres de cinétique, E_a (J.mol⁻¹) l'énergie d'activation de la réaction, R (J.mol⁻¹.K⁻¹) la constante des gaz parfaits et T (K) la température. Selon l'équation (25), la surface de réaction A (m²/kg d'eau) est dépendante de la fraction volumique de la phase solide considérée V_f (-), d'un facteur de conversion permettant de calculer la surface de matériau humide C_w (kg d'eau/m³ de milieu solide), ainsi que de la surface spécifique de la phase solide elle-même A_0 (m²/m³ de solide). Ce dernier paramètre est considéré comme une grandeur intrinsèque à chaque minéral dans la plupart des codes de calcul de géochimie (Parkhurst, 1995 ; Van der Lee et al., 2003, Xu et al., 2004).

$$A = V_f A_0 / C_w \quad \text{Équation 37}$$

Ω (-) est l'indice de saturation de la solution interstitielle vis-à-vis de la phase solide. Il est calculé en fonction du produit de solubilité de la réaction, K , ainsi que des activités ioniques des réactifs, a , et des coefficients stœchiométriques, ν :

$$K^{-1} \prod_j a_j^{\nu} \quad \text{Équation 38}$$

La relation d'Arrhenius dans l'Équation 36 montre que les réactions devraient être plus rapides à température élevée. Pour évaluer l'amplitude de cet effet, des valeurs numériques de l'énergie d'activité propres à chaque réactif seraient nécessaires mais ne sont pas disponibles à notre connaissance.

Il faut noter enfin que, dans le cas de la carbonatation des matériaux cimentaires, d'autres phénomènes peuvent être pris en compte, comme la précipitation des carbonates de calcium autour des réactifs solides, qui joue un rôle sur les cinétiques de précipitation et dissolution des hydrates (Galan et al., 2015). La modélisation de ce phénomène, par les seules équations précédemment décrites, n'est pas assurée. Une prise en compte de la diminution de la portlandite accessible et de la diffusion à travers la couche de calcite formée serait nécessaire, comme proposé par (Thiéry et al., 2007).

4 Passage en revue des différents travaux répertoriés dans la littérature concernant l'influence de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires

Cette partie est dédiée à la présentation synthétique des différents travaux répertoriés dans la littérature concernant les effets de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires, complétée par une analyse critique basée sur les éléments évoqués dans la section 2. Il est important de souligner que si le phénomène de carbonatation des matériaux à matrice cimentaire continue à faire l'objet de très nombreuses études depuis des années, les études qui traitent de l'influence de la température restent relativement peu nombreuses puisque, sur les 50 dernières années, on dénombre moins d'une vingtaine de références sur le sujet, les plus récentes et les plus pertinentes en lien avec le projet Fastcarb étant sorties sur la période 2016-2021. Dans cette synthèse qui se veut la plus exhaustive possible, 11 publications sont étudiées. Notons enfin que si toutes les études présentées dans ce rapport semblent indiquer une accélération du processus de carbonatation avec l'augmentation de la température, un recouplement des résultats qui en sont issus ne s'avère pas aisé étant donné la diversité des matériaux testés ainsi que celle des conditions d'essais (température, humidité relative, taux de CO₂), de cure et de l'état hydrique initial des échantillons.

4.1 Travaux de (Papadakis et al., 1991)

4.1.1 Objectifs de l'étude

(Papadakis et al., 1991) proposent une modélisation numérique du phénomène de carbonatation des bétons qui prend en compte les différents processus physico-chimiques en jeu tels que la diffusion du CO₂ en phase gazeuse et sa dissolution dans la solution porale, la dissolution puis la diffusion et enfin la réaction de la portlandite avec le CO₂ dissous qui peut réagir également avec les CSH et les anhydres. Les évolutions de porosité au cours de l'hydratation et de la carbonatation sont également prises en compte. Moyennant quelques hypothèses simplificatrices, (Papadakis et al., 1991) sont finalement parvenus à proposer une expression analytique simple qui décrit l'évolution du front de carbonatation au cours du temps en faisant intervenir les concentrations molaires des différentes matières carbonatables (portlandite, CSH et anhydres), la concentration en CO₂ dans la phase gazeuse ainsi que son coefficient de diffusion. Les auteurs valident leur approche en faisant varier différents paramètres liés à la composition (rapports eau/ciment et granulats/ciment) mais également aux conditions d'exposition (humidité relative et température).

4.1.2 Matériaux testés et conditions d'essai

Les essais destinés à caractériser l'influence de la température sur l'évolution du front de carbonatation ont été menés sur des bétons à base de ciment Portland avec un rapport eau/ciment de 0,65 et un rapport granulats/ciment de 5. Les échantillons sont conservés en cure sous eau à 30°C pendant 90 jours afin d'assurer une hydratation complète. Ils sont par la suite séchés en étuve avant les essais de carbonatation accélérés réalisés avec une humidité relative de 65%, un taux de CO₂ de 50% et 3 températures différentes (22, 30, 42°C).

4.1.3 Analyse des résultats obtenus

L'évolution du front de carbonatation pour les 3 températures d'essai considérées après une exposition au CO₂ pendant 5 jours est présentée sur la Figure 19.

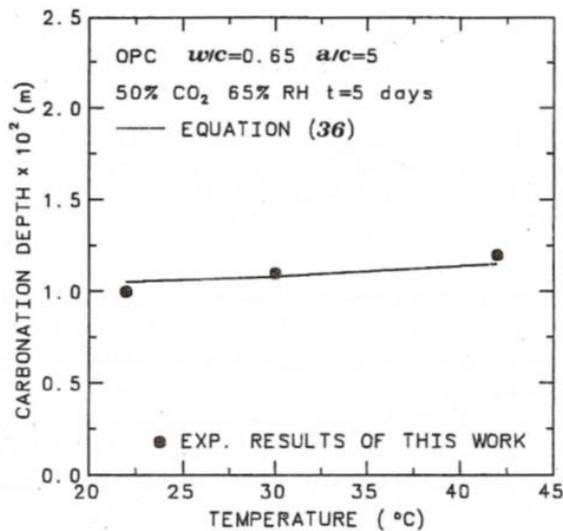


Figure 19 : Évolution du front de carbonatation pour les 3 températures d'essai (22-30-42°C) après 5 jours d'exposition au CO₂, d'après (Papadakis et al., 1991)

Une augmentation de la profondeur de carbonatation avec la température est observée même si elle reste cependant faible à cause, selon les auteurs, d'une diffusion du CO₂ qui serait peu sensible à la température pour la valeur de HR considérée. En réalité, le fait de réaliser l'essai sur un matériau étuvé va certainement entraîner des phénomènes de condensation capillaire au palier d'humidité relative de 65% considérée dans l'étude (Baroghel Bouny, 1994) qui vont ralentir la carbonatation en entravant la diffusion du CO₂ (section 3.2.2). Une autre explication qui peut être avancée concerne la baisse de saturation en eau du matériau avec l'augmentation de la température entravant cette fois la solubilité des hydrates et du CO₂ et qui vient en quelque sorte contrebalancer l'accélération des processus de diffusion en phases aqueuse et gazeuse ainsi que celle des réactions chimiques.

4.2 Travaux de (Uomoto et Takada, 1993)

4.2.1 Objectifs de l'étude

L'étude vise à proposer un modèle analytique de l'évolution du front de carbonatation au cours du temps et qui permet de faire la transition entre la carbonatation naturelle et une carbonatation en condition accélérée. Les auteurs font intervenir dans leur modèle mais de manière totalement découplée l'influence des paramètres suivants que sont la concentration en CO₂, la température, l'humidité relative et le rapport eau/ciment. L'effet de la température est décrit dans le cas présent avec une loi d'Arrhénius.

4.2.2 Matériaux testés et conditions d'essai

Uomoto et Takada ont mené leur campagne expérimentale en testant 3 formulations de béton à base de ciment Portland avec des rapports eau/ciment différents : 0.5, 0.6 et 0.7 et en exerçant 3 taux de CO₂ différents : 0.07%, 1% et 10%. L'humidité relative et la température sont cependant maintenues constantes (20°C et 65%). Afin d'appréhender l'effet de la température, les auteurs se sont basés sur des résultats d'autres chercheurs obtenus avec les conditions d'essais suivantes : plage de taux de CO₂ comprise entre 0.07% et 100%, celle de la température entre 10 et 40°C et celle de l'humidité relative entre 40 et 60%. Notons que les matériaux testés sont a priori totalement saturés en eau avant d'être mis à carbonater puisqu'ils sortent d'une cure sous eau.

4.2.3 Analyse des résultats obtenus

Les résultats utilisés par Uomoto et Takada mettent en évidence qu'il y a un effet thermoactif sur l'évolution du front de carbonatation, ce qui les a d'ailleurs incités à recourir à une loi d'Arrhénius comme évoqué précédemment. Parmi les études citées par les auteurs, (Mori *et al.*, 1972) ont observé que pour un taux de CO₂ de 10% et une humidité relative de 80% HR, le coefficient de carbonatation est doublé lorsque la température passe de 20 à 40°C. Une autre étude réalisée par (Yanagi *et al.*, 1987) avec un taux de CO₂ de 5% et une humidité relative de 60% a montré que le coefficient de carbonatation était 1.7 fois plus rapide lorsque la température varie de 10 à 30°C. Notons cependant qu'au-delà de la thermoactivation, les auteurs ne fournissent aucune explication par rapport aux mécanismes physico-chimiques qui seraient précisément en jeu. On peut à juste titre souligner le rôle que pourrait jouer la teneur en eau dans le cas présent. En effet, comme les échantillons testés sont initialement saturés en eau, leur teneur en eau à l'équilibre pour un palier d'humidité relative compris entre 40 et 60% et pour n'importe quelle température comprise entre 10 et 40°C devrait être plus élevée que celle qu'on obtiendrait si l'on procédait à une humidification en partant d'un état complètement sec, compte tenu des effets d'hystérésis entre les phénomènes d'adsorption et de désorption d'eau (Ranaivomanana, 2010). Ceci devrait être favorable à la solubilité des hydrates et celle du CO₂.

4.3 Travaux de (Liu *et al.*, 2001)

4.3.1 Objectifs de l'étude

Liu *et al.* s'intéressent aux effets des paramètres que sont la teneur en eau, la température, la pression de compactage des échantillons et la durée de cure sur le processus de carbonatation des déchets de poussière de bétons cellulaires autoclavés en vue de les solidifier.

4.3.2 Matériaux testés et conditions d'essai

La composition chimique des poussières de bétons cellulaires autoclavés testés dans la présente étude est donnée dans le Tableau ci-après.

Tableau 2 : Composition chimique des poussières de bétons cellulaires autoclavés testées par (Liu *et al.*, 2001)

Oxyde	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Perte au feu	Balance
% massique	54.7	25.2	2.2	1.5	0.3	14.5	1.1

Les échantillons sont préparés avec des teneurs en eau initiales comprises entre 20 et 100%. Les essais de carbonatation dont la durée est comprise entre 0,5 et 48h sont réalisés respectivement à 20, 40, 60, 80 et 100°C dans une enceinte contenant un réservoir d'eau dans lequel du CO₂ sous forme gazeuse (à pression atmosphérique) est d'abord injecté de manière continue avant de repasser en phase gazeuse et de réagir ensuite avec les échantillons. Les auteurs ne précisent pas cependant si l'humidité relative dans l'enceinte est maintenue constante pendant les essais.

4.3.3 Analyse des résultats obtenus

Les résultats obtenus (Figure 20) montrent que le pourcentage de CO₂ fixé augmente avec la température jusqu'à 60°C puis diminue par la suite. La raison avancée par Liu *et al.*

est la diminution de la solubilité du CO₂ et celle des hydrates à cause une teneur en eau qui commencerait à devenir insuffisante au-delà de cette température.

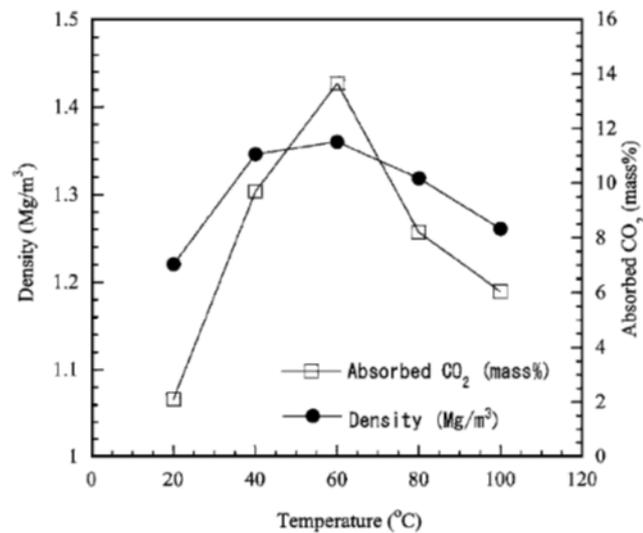


Figure 20 : Évolution de la quantité de CO₂ fixée en fonction de la température, d'après (Liu et al., 2001)

Les résultats obtenus mettent également en évidence qu'à la température de 60°C, la carbonatation est optimale pour une valeur de teneur en eau initiale aux alentours de 50% (Figure 21). Ceci confirme l'existence d'un couplage fort entre l'état hydrique du matériau et la température sur le processus carbonatation comme déjà évoqué auparavant.

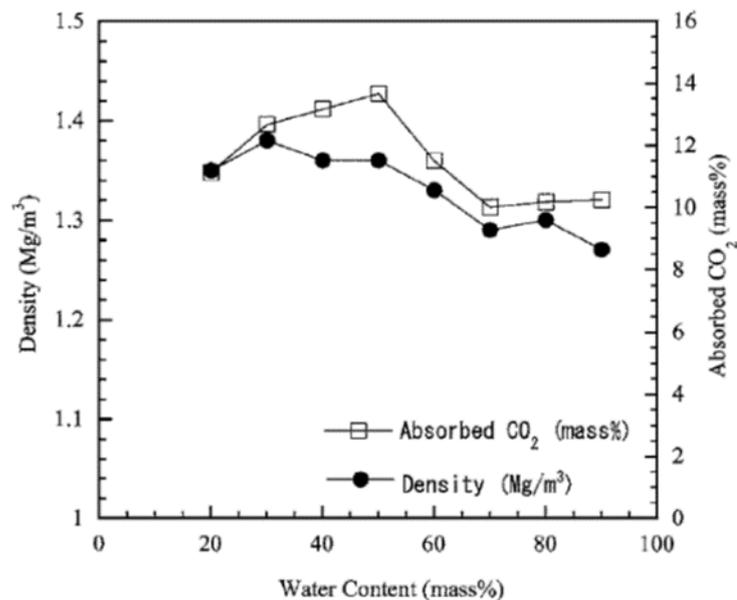


Figure 21 : Évolution de la quantité de CO₂ fixée en fonction de la teneur en eau initiale des échantillons testés, d'après (Liu et al., 2001)

4.4 Travaux de (Dheilly et al., 2002)

4.4.1 Objectifs de l'étude

L'étude s'intéresse à l'influence des conditions d'essai (température, humidité relative, concentration en CO₂) sur la carbonatation de la chaux.

4.4.2 Matériaux testés et conditions d'essai

Les essais de carbonatation sont réalisés sur du Ca(OH)₂ de synthèse en considérant 2 valeurs d'humidité relative (30 et 60%), 3 températures (10, 20, 40°C) et un taux de CO₂ de 0,03%. Les échantillons sont complètement secs avant d'être mis à carbonater.

4.4.3 Analyse des résultats obtenus

Les auteurs observent que plus la température augmente, plus les cinétiques de carbonatation ralentissent et expliquent les résultats obtenus par la baisse de solubilité du CO₂. Ces résultats semblent en contradiction avec ceux de Papadakis et al. (Paragraphe 4.1) qui ont également séché leurs échantillons avant de les carbonater. Toutefois, il faut noter que les concentrations en CO₂ utilisées sont différentes et qu'une investigation au niveau des propriétés microstructurales aurait permis de mieux analyser les résultats.

4.5 Travaux de (He, 2010)

4.5.1 Objectifs de l'étude

L'étude s'intéresse à l'influence des conditions d'essai (température et humidité relative) sur la carbonatation des bétons contenant des cendres volantes.

4.5.2 Matériaux testés et conditions d'essai

L'étude est menée sur des bétons ayant un rapport eau/ciment de 0,56 et formulés avec un liant binaire à base de ciment Portland et de cendres volantes. Différents taux de substitution en cendres volantes sont considérés : 0%, 10%, 20% et 25%. Le mode de cure des échantillons n'est pas clairement expliqué mais il semble que ces derniers sont partiellement saturés avant d'être mis à carbonater. Les conditions adoptées pour les essais de carbonatation sont respectivement un taux de CO₂ de 20%, une plage de température allant de 10 à 30°C et une plage d'humidité relative allant de 50 à 70%.

4.5.3 Analyse des résultats obtenus

Les résultats obtenus (Figure 22) mettent en évidence une augmentation assez linéaire de la profondeur carbonatée de l'ordre de 10% lorsque la température varie de 10 à 30°C, et ce, quel que soit le taux de substitution en cendres volantes. Les raisons avancées par l'auteur pour expliquer ces résultats, en accord avec ceux de Papadakis et al. (Paragraphe 4.1) et ceux de Uomoto et Takeda (Paragraphe 4.2), concernent l'accélération de la diffusion du CO₂ et celle des cinétiques de réaction avec la température.

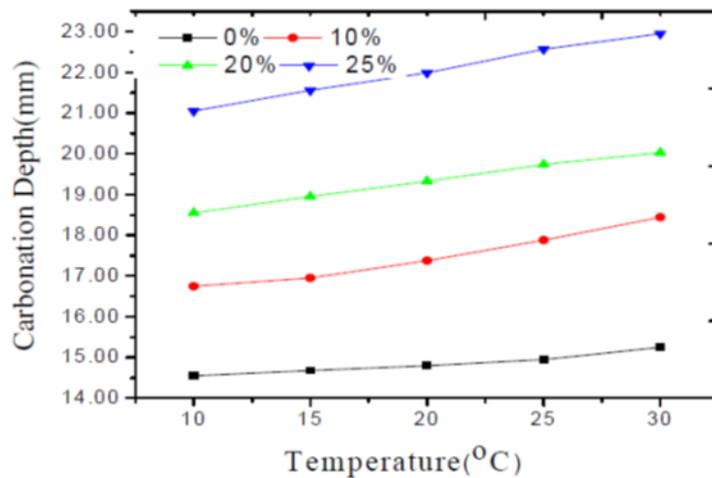


Figure 22 : Évolution de la profondeur carbonatée en fonction de la température et du taux de substitution en cendres volantes, d'après (He, 2010)

4.6 Travaux de (Zhan et al., 2016)

4.6.1 Objectifs de l'étude

L'étude s'intéresse à l'influence des conditions d'une cure par carbonatation de blocs de béton contenant des granulats recyclés sur le développement de leur résistance mécanique. L'impact d'une cure supplémentaire en environnement très humide à l'issue de celle par carbonatation est également investigué.

4.6.2 Matériaux testés et conditions d'essai

Les essais ont été réalisés sur des blocs de béton à base de ciment Portland avec un rapport eau/ciment de 0,55 et un rapport granulats/ciment égal à 3. Il s'agit de granulats recyclés inférieurs à 5 mm et issus du broyage de mortiers préalablement confectionnés en laboratoire avec un rapport eau/ciment de 0,6. Des bétons de référence formulés en utilisant des granulats naturels ont également été coulés. Leur rapport granulats/ciment est également de 3 tandis que leur rapport eau/ciment est plus faible (0,32). A l'issue du coulage et avant leur mise en cure par carbonatation, les échantillons sont préalablement séchés à une température de 25°C et sous une humidité relative de 50% HR pendant 2h pour les matériaux contenant des granulats naturels et pendant 4h pour ceux à base de granulats recyclés, ceci afin d'atteindre des valeurs de teneurs en eau « optimales » vis-à-vis de leur carbonatation (respectivement 7,6% et 3,8% d'après une précédente étude réalisée par les mêmes auteurs).

La cure par carbonatation est réalisée dans une enceinte alimentée en continu par du CO₂ gazeux et dans laquelle la pression de gaz peut être régulée. Concernant les conditions de cure, différentes valeurs de température allant de 20 à 80°C ont été testées, l'humidité relative étant maintenue à 60% HR et avec une pression de CO₂ de 0.1 bar.

4.6.3 Analyse des résultats obtenus

Les auteurs définissent la notion de « CO₂ curing degree » pour quantifier les effets des différentes conditions de cure. Il s'agit du ratio massique entre la quantité de CO₂ réellement fixée et la quantité maximale de CO₂ que peut fixer le ciment indépendamment de la nature des granulats. Les résultats obtenus (Figure 23) montrent qu'une augmentation de la température de cure n'influe que très peu les valeurs du CO₂ curing degree (32,1% à 37,6% pour les bétons de référence et 52,6% à 55,0% pour les bétons à base de granulats recyclés). Une évolution peu significative est également observée en termes de résistance mécanique. Les auteurs expliquent leurs résultats par le fait que le pH de la solution interstitielle reste élevé

à cause de la diminution de la solubilité du CO₂ et entraîne ainsi une baisse de la dissolution des silicates de calcium. Zhan et *al.* évoquent également la possibilité d'un relargage d'une partie de l'eau libre comme milieu réactionnel à cause de la chaleur dégagée par les réactions de carbonatation. Notons cependant que cette chaleur dégagée n'est pas du tout quantifiée et n'est pas évoquée dans des études antérieures.

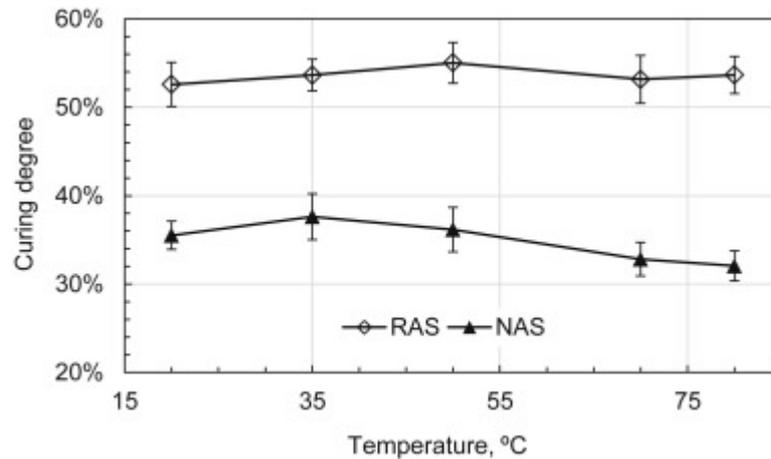


Figure 23 : Évolution du « CO₂ curing degree » en fonction de la température, d'après (Zhan et *al.*, 2016)

4.7 Travaux de (Shah et Bishnoi, 2018)

4.7.1 Objectifs de l'étude

L'étude s'intéresse à la carbonatation des matériaux cimentaires contenant des additions (cendres volantes, laitier, argile calcinée, calcaire) en prenant en compte l'influence de différents paramètres liés aux conditions d'essais (température, humidité relative, concentration en CO₂).

4.7.2 Matériaux testés et conditions d'essai

Les essais ont été réalisés sur des bétons à base ciment Portland ou de liants binaires et/ou ternaires tels que présentés dans le Tableau 3. Ils sont formulés avec un rapport eau/ciment de 0,35. Après démoulage, les échantillons sont mis en cure dans de l'eau saturée en chaux pendant 120 jours puis sont conditionnés à une température de 27°C et sous une humidité relative de 60% qui sera celle mis en œuvre lors des essais de carbonatation réalisés respectivement à 27 et 45°C et avec un taux de CO₂ de 3%.

Tableau 3 : Types de liants utilisés par (Shah et Bishnoi, 2018)

Formulation	Liants
U1	Ciment Portland (OPC)
B1	OPC + cendres volantes
B2	OPC + laitier
T1 et T2	OPC + argile calcinée + calcaire
T3	OPC + laitier + cendres volantes

4.7.3 Analyse des résultats obtenus

Les auteurs concluent d'après les résultats obtenus (Figure 24) que l'influence de la température sur le coefficient de carbonatation reste modérée quelle que soit la formulation considérée. L'explication avancée est la concomitance de 2 effets antagonistes avec, d'une part, la diffusion du CO₂ ainsi que les cinétiques de réactions qui devraient augmenter avec le séchage plus rapide des matériaux et, d'autre part, la baisse avec l'augmentation de la température de la solubilité du CO₂ ainsi que celle de la portlandite

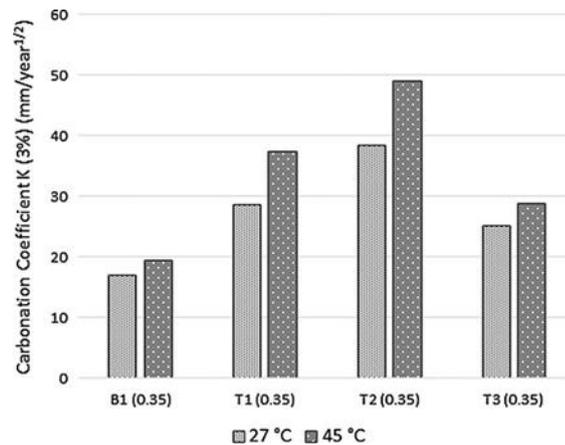


Figure 24 : Évolution du coefficient de carbonatation des échantillons de béton à base de liants binaires et ternaires carbonatés respectivement à une température de 27°C et de 45°C, d'après (Shah et Bishnoi, 2018)

4.8 Travaux de (Drouet, 2010) (Drouet et al., 2019)

4.8.1 Objectifs de l'étude

Les travaux menés par Drouet s'intéressent aux effets de la température sur la carbonatation de pâtes de ciment. La plage de température étudiée va de 20 jusqu'à 80°C.

4.8.2 Matériaux testés et conditions d'essai

Les essais de carbonatation sont réalisés sur 2 pâtes de ciment formulées respectivement avec du CEMI et du CEMV et ayant un rapport eau/ciment de 0,4. Le taux de CO₂ est fixé à 50% tandis que 3 valeurs de température sont considérées : 20, 50 et 80°C. Concernant l'humidité relative, différentes valeurs allant de 11 à 95% sont testées. Les échantillons sont immergés pendant 3 mois dans une solution alcaline pour s'affranchir d'une pré-carbonatation et sont par la suite conditionnés aux mêmes valeurs de température et d'humidité relative que celles appliquées durant les essais de carbonatation.

4.8.3 Analyse des résultats obtenus

Les résultats obtenus (Figure 25) montrent que la température entraîne une accélération de la carbonatation, mise en évidence à l'aide d'une profondeur de carbonatation déterminée après une durée donnée, mais qui ne se traduit pas de la même manière pour les 2 pâtes de ciment CEMI et CEMV. Pour la pâte de ciment CEMI, la profondeur de carbonatation évolue linéairement avec l'augmentation de la température entre 20 et 80°C tandis qu'elle passe par un maximum situé aux alentours de 50°C pour la pâte de ciment CEMV. Les auteurs expliquent ces résultats par la différence au niveau de l'assemblage minéralogique pour les 2 pâtes (moins de portlandite pour le CEMV ainsi qu'un rapport C/S plus faible).

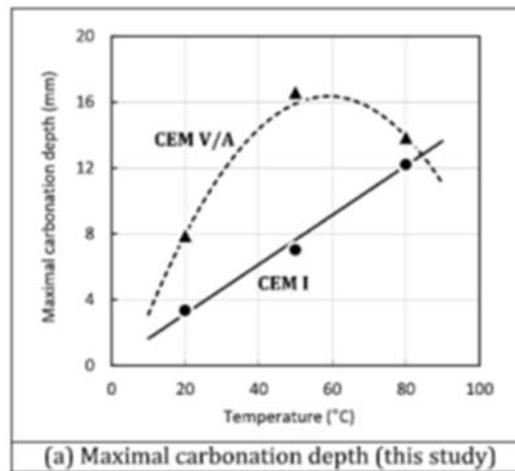


Figure 25 : Évolution de la profondeur carbonatée en fonction de la température pour une pâte de ciment CEM I et une pâte de ciment CEMV de même rapport eau/ciment, d'après (Drouet et al., 2019)

D'autre part, Drouet et al. constatent que quelle que soit la température considérée, la formation des 2 formes métastables du carbonate de calcium que sont la vaterite et l'aragonite. Concernant l'effet de l'humidité relative sur la profondeur de carbonatation, les résultats obtenus (Figure 26) semblent montrer pour les 2 types de pâtes de ciment étudiées, l'existence d'une valeur optimale pour les 3 températures mises en œuvre lors des essais et qui est située aux alentours de 50% HR à l'exception de la pâte de ciment CEMV à 20°C pour laquelle l'optimum est plus faible (~33% HR). Drouet et al. expliquent ces résultats par le fait que pour la pâte de ciment CEM I que les modifications de propriétés de rétention d'eau induites par l'augmentation de la température affecteraient peu sa carbonatation tandis que ce ne serait pas le cas pour la pâte de ciment CEMV.

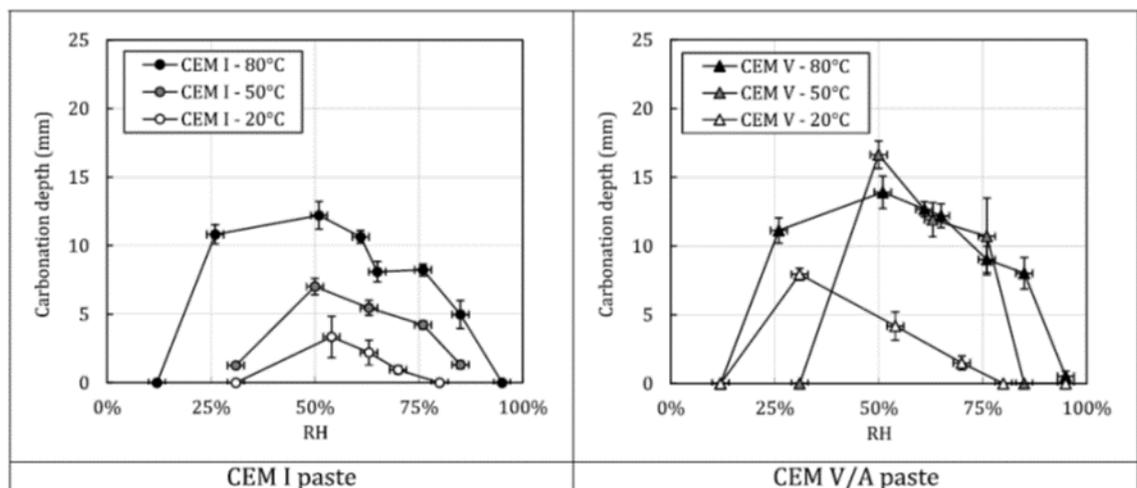


Figure 26 : Évolution de la profondeur carbonatée en fonction de l'humidité relative pour une pâte de ciment CEM I et une pâte de ciment CEMV de même rapport et testées à différentes températures, d'après (Drouet et al., 2019)

4.9 Travaux de (Wang et al., 2019)

4.9.1 Objectifs de l'étude

L'article s'intéresse à la carbonatation en température de pâte de ciment (entre 20 et 300°C) dans le contexte de recherches sur le potentiel de fixation du CO₂ provenant de fumées de cimenteries par les granulats recyclés issus matériaux de démolition.

4.9.2 Matériaux testés et conditions d'essai

La campagne expérimentale est réalisée sur pâtes de ciment à faible teneur en carbonate de calcium, formulées avec un rapport eau/ciment de 0,7 et conservées en cure sous eau pendant 90 jours afin de s'assurer d'une hydratation complète. Les échantillons testés sont soit sous forme de prismes de dimensions 2mm x 10mm x 10 mm, soit sous forme de poudre obtenue après un broyage sous une atmosphère sous azote pour s'affranchir d'une pré-carbonatation. Étant donné l'importance du rôle joué par l'eau vis-à-vis des réactions de carbonatation, 2 états hydriques différents sont considérés lors des essais : échantillons complètement secs (préalablement séchés à 105°C pendant 24h pour évacuer toute l'eau libre puis maintenus à une humidité relative égale à 0% HR dans l'enceinte de carbonatation, échantillons séchés superficiellement (initialement saturés en sortie de cure puis soumis lors de la carbonatation à des cycles d'immersion-séchage). Les valeurs de température mises en œuvre dans l'étude varient de 20 à 300°C. La durée des essais est de 1h sauf pour ceux réalisés à une température de 100°C pour laquelle la durée est étendue à 2h (température optimale vis-à-vis de la carbonatation d'après les résultats de l'étude).

4.9.3 Analyse des résultats obtenus

Afin d'interpréter leurs résultats, les auteurs utilisent la notion de degré de carbonatation qui correspond au rapport entre la quantité de dioxyde de carbone fixée dans la zone carbonatée et la quantité théorique de dioxyde de carbone nécessaire pour former du carbonate avec les ions calcium disponibles. Les évolutions du degré de carbonatation en fonction de la température obtenues sur les échantillons prismatiques et pour les 2 états hydriques considérés dans cette étude sont données sur la Figure 27.

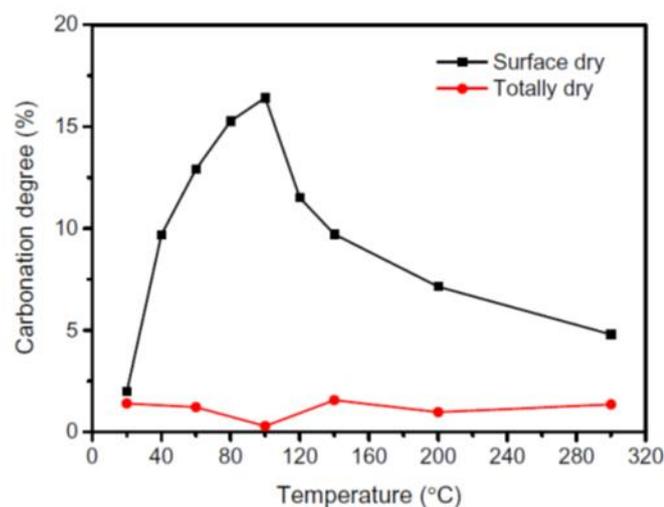


Figure 27 : Évolution du degré de carbonatation d'échantillons de pâtes de ciment en fonction de la température après 1h de carbonatation (Wang et al., 2019)

L'importance du rôle joué par l'état hydrique du matériau vis-à-vis du processus de carbonatation est ici mise en évidence par le fait que sur les échantillons totalement secs,

aucune évolution du degré de carbonatation n'est observée quelle que soit la température considérée à la différence de ceux séchés superficiellement. Pour ces derniers, le degré de carbonatation augmente jusqu'à atteindre une valeur de 16,4% à une température de 100°C avant de diminuer par la suite. Les auteurs expliquent ce résultat par le fait qu'au-delà de 100°C, l'eau liquide aura tendance à s'évaporer totalement pendant un très court laps de temps, limitant ainsi le développement des réactions de carbonatation. Les résultats d'analyse thermogravimétrique réalisés par les auteurs sur les échantillons carbonatés respectivement à 20, 60 et 100°C (Figure 28) mettent en évidence une formation significative de carbonates de calcium avec l'augmentation de la température d'essai et sont en accord avec les évolutions du degré de carbonatation montrées précédemment. Les carbonates de calcium formés sont identifiés par diffraction de rayons X comme étant de la vaterite. Ce résultat semble être en accord avec les observations de Drouet et *al.* (Paragraphe 4.8).

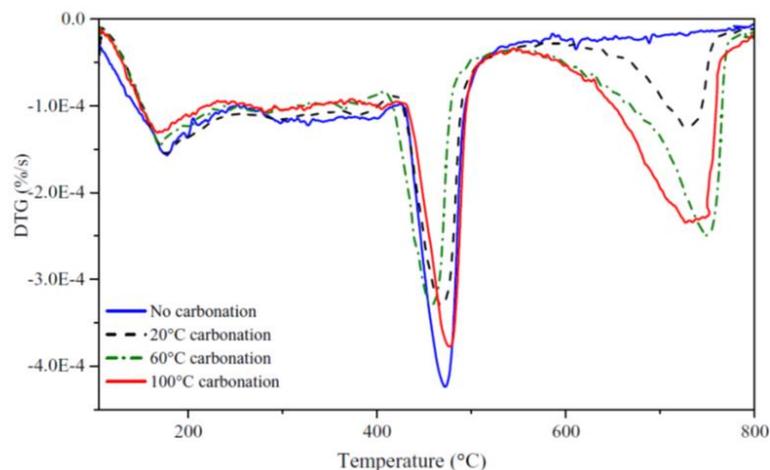


Figure 28 : Résultats d'analyse thermogravimétrique sur des échantillons de pâtes de ciment carbonatées à différentes températures, d'après (Wang et *al.*, 2019)

A la température optimale de 100°C obtenue précédemment, les auteurs ont évalué sur les échantillons prismatiques et ceux en poudre (totalement secs et séchés superficiellement) l'impact de la durée des essais sur l'évolution du degré de carbonatation (Figure 29).

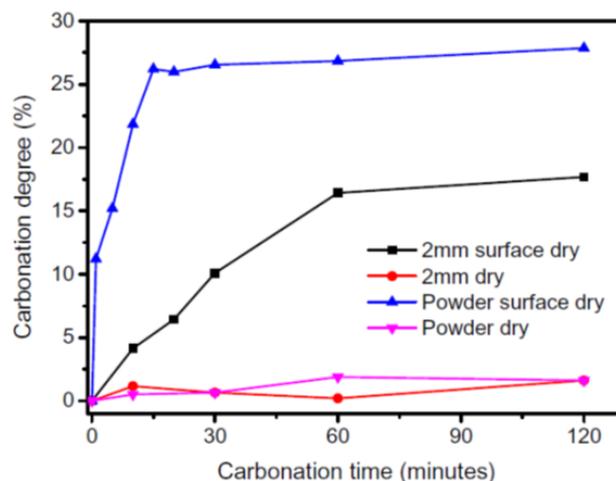


Figure 29 : Évolution du degré de carbonatation en fonction de la durée de carbonatation après 2h de carbonatation (Wang et *al.*, 2019).

Sur les échantillons totalement secs, aucune évolution du degré de carbonatation n'est évidemment constatée. Sur les échantillons séchés superficiellement (prismes et poudre), le degré de carbonatation évolue pendant un certain temps puis semble se stabiliser par la suite. Selon les auteurs, l'évolution observée correspond à la durée d'évaporation de l'eau liquide qui est plus rapide sur les échantillons en poudre. D'autre part, le degré de carbonatation est plus élevé sur ces derniers comparés aux prismes en raison d'une surface de contact, et donc de réaction, plus élevée.

D'autre part, les auteurs ont mis en évidence que la contribution de la portlandite à la formation de carbonates de calcium diminue progressivement avec le temps à l'inverse de celle des autres hydrates (Figure 30). 2 hypothèses sont avancées ici. La première est liée à l'évaporation de l'eau liquide qui réduit progressivement la dissolution de la portlandite contrairement aux CSH bénéficiant d'une plus grande surface de réaction en raison de leur structure fibrillaire. L'autre raison évoquée par les auteurs concerne la dense couche de carbonate de calcium qui se formerait autour de la portlandite et qui ralentirait sa dissolution. Cet effet de ralentissement serait en revanche moins marqué pour les CSH.

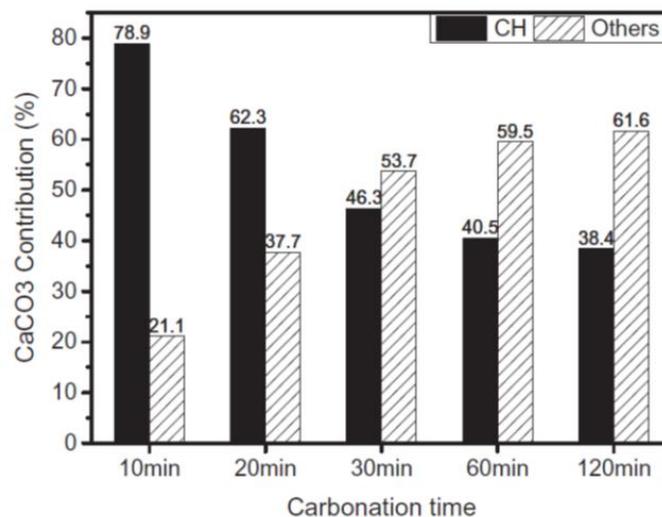


Figure 30 : Contributions respectives de la portlandite et des CSH à la formation de carbonates de calcium (Wang et al., 2019)

4.10 Travaux de (Wang et al., 2021)

4.10.1 Objectifs de l'étude

Il s'agit d'une étude proche et complémentaire de celle évoquée précédemment (section 4.9) dédiée à la caractérisation des effets d'une température élevée sur le processus de carbonatation de pâte de ciment Portland.

4.10.2 Matériaux testés et conditions d'essai

Les essais de carbonatation sont réalisés sur différentes pâtes de ciment Portland à résistance initiale élevée et formulées respectivement avec des rapports eau/ciment de 0,4, 0,55 et 0,7. Les échantillons sont conservés en cure sous eau pendant plus de 90 jours afin de s'assurer d'une hydratation complète. A l'issue de cette cure, les échantillons sont mis dans 2 états hydriques : totalement saturé (conservation dans de l'eau saturée en chaux) et totalement sec (séchage en dessiccateur à 105°C jusqu'à masse constante sous atmosphère d'azote pour éviter une pré-carbonatation). Une plage de température allant de 20 à 300°C et un taux de CO₂ de 25% sont considérés pour les essais de carbonatation dont la durée est de 1h. Toutefois, la valeur de l'humidité relative n'est pas précisée par les auteurs car elle ne

semble pas être contrôlée. Or étant donné le rôle important que joue cette dernière vis-à-vis de la carbonatation, et plus particulièrement avec la possibilité pour la vapeur d'eau de se condenser sous certaines conditions avec l'augmentation de la température, une autre campagne d'essais a également été menée par les auteurs à une température de 100°C sur des échantillons initialement secs ou initialement saturés, et en considérant différentes valeurs d'humidité relative allant de 0 jusqu'à environ 600% (sursaturation en vapeur d'eau), maintenues grâce à un système générant de la vapeur d'eau mis en place dans l'enceinte de carbonatation.

4.10.3 Analyse des résultats obtenus

Concernant les effets de la température sur le processus de carbonatation, les résultats obtenus montrent que les échantillons initialement secs ne se carbonatent pratiquement pas à la différence de ceux initialement saturés et pour lesquelles une augmentation de taux de carbonatation est observée entre 20 et 100°C suivi d'une diminution entre 100 et 300°C (Figure 31). Rappelons que le degré de carbonatation désigne le rapport entre la quantité de CO₂ fixé et la quantité de CO₂ nécessaire pour carbonater les ions calcium disponibles.

Ces résultats mettent clairement en évidence le rôle joué par l'eau dans le processus de carbonatation. En effet, pour les échantillons initialement secs, la carbonatation ne peut avoir lieu car l'eau qui est le milieu réactionnel est indisponible. Dans le cas des échantillons initialement saturés, l'existence d'une température optimale vis-à-vis de la carbonatation s'explique par le fait qu'au-delà de cette valeur les effets de la baisse de la solubilité des hydrates et du CO₂ ainsi que celle de la saturation en eau du matériau deviennent prépondérants par rapport à l'accélération des processus de diffusion en phases aqueuse et gazeuse. Autrement dit, le degré de carbonatation tend à la baisse car la teneur en eau commence à devenir insuffisante pour que les réactions chimiques puissent continuer d'être assurées. Notons toutefois qu'il n'est pas précisé dans l'étude si la valeur de la température optimale est liée à la formulation du matériau qui conditionne sa structure poreuse ainsi que ses propriétés de transport, même s'il est fort probable que ce soit le cas. En effet, les auteurs ne spécifient pas à quelle formulation, parmi celles étudiées, correspondent les résultats présentés sur la Figure 31. Enfin, la formation de vatérite est signalée par les auteurs pour les essais réalisés à 100°C. Cette observation est tout à fait en accord avec les résultats obtenus précédemment par Drouet et *al.* (section 4.8).

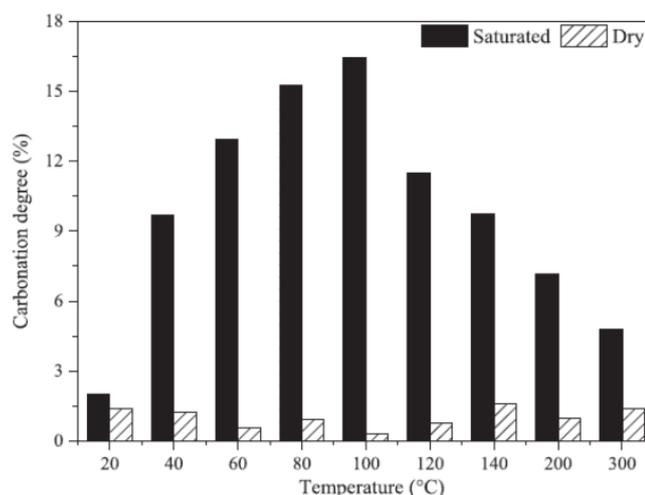


Figure 31 : Évolution du degré de carbonatation en fonction de la température d'après (Wang et *al.*, 2021)

Concernant, les effets de l'humidité relative pour les essais de carbonatation réalisés à une température de 100°C, les résultats obtenus par Wang et *al.* sur les échantillons

initialement secs montrent une nette augmentation du degré de carbonatation entre 0 et 30% HR, puis semble se stabiliser autour d'un palier de 45% entre 30 et 200% HR avant de décroître progressivement (Figure 32). Quant aux échantillons initialement saturés, à 0% HR, une valeur du degré de carbonatation d'environ 16% est observée suivie d'une augmentation jusqu'à atteindre une valeur maximale de 38% pour une valeur de 75% HR avant de décroître progressivement.

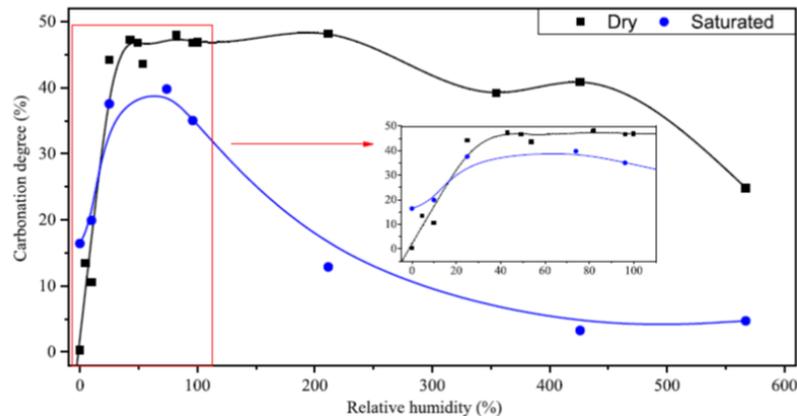


Figure 32 : Évolution du degré de carbonatation en fonction de l'humidité relative pour une température de 100°C d'après (Wang et al., 2021)

Par commodité, les auteurs ont proposé dans la suite de leur étude d'utiliser plutôt la notion de teneur en vapeur d'eau (comprise entre 0 et 100%) à la place de l'humidité relative. Ainsi, ils ont mis en évidence que la contribution de la portlandite à la formation de carbonates de calcium augmente progressivement en fonction de la teneur en vapeur d'eau sans pour autant surpasser celle des autres hydrates, principalement les CSH, qui reste tout le temps prédominante (Figure 33). Wang et al. expliquent ces résultats par le fait que la portlandite étant plus dense que les CSH, ces derniers (plus poreux) sont donc plus facilement accessibles à la vapeur d'eau dont la pénétration est d'ailleurs favorisée par la température. Ce n'est qu'en augmentant la teneur en vapeur d'eau que l'on peut atteindre une quantité d'eau liquide suffisante dans la porosité interne de la portlandite et assurer la dissolution de cette dernière. Les auteurs ont également mis en évidence que la teneur en vapeur d'eau influe non seulement sur la nature mais également sur la cristallographie des carbonates de calcium formé (Figure 34).

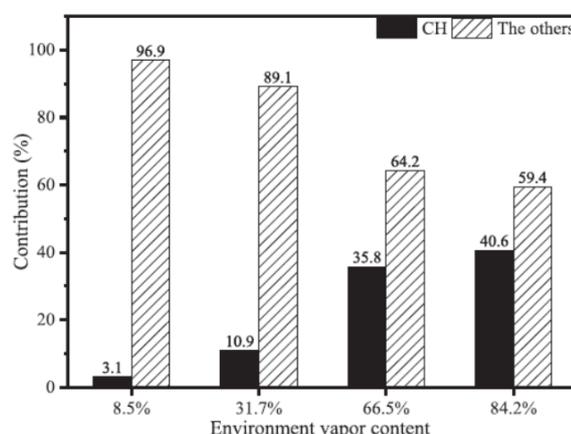


Figure 33 : Contributions respectives de la portlandite et des CSH à la formation de carbonates de calcium en fonction de la teneur en vapeur d'eau d'après (Wang et al., 2021)

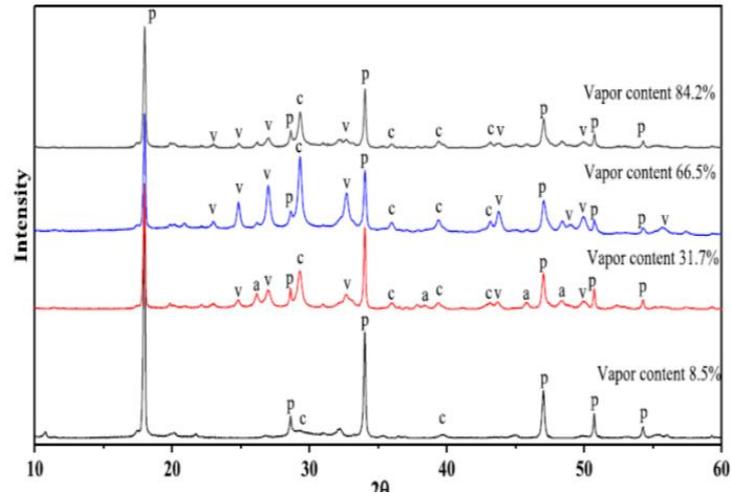


Figure 34 : Nature des carbonates de calcium formés en fonction de la teneur en vapeur d'eau d'après (Wang et al., 2021)

5 Modélisation de l'influence de la température sur la carbonatation d'un GBR

Dans cette section, l'influence de la température sur la carbonatation d'un matériau cimentaire est étudiée à l'aide du modèle développé au cours de la thèse de F. Kaddah (Kaddah, 2022).

5.1 Modèle

Le modèle est celui proposé initialement par (Achour et al, 2018). Ce modèle traduit, dans des conditions isothermes à 20°C, le transfert couplé d'ions chlorure et de dioxyde de carbone dans un béton non saturé. Le travail présenté ici a permis d'améliorer le modèle en intégrant les effets de la température dans les différentes équations. L'intégration d'une équation de transfert de chaleur permet maintenant de modéliser l'évolution de la température aux différents points de maillage en fonction du temps. À partir de l'évolution obtenue, l'effet de la température est pris en compte dans le transfert hydrique, la diffusion du CO₂, la carbonatation de la portlandite et des CSH.

Les données d'entrée du modèle sont les conditions environnantes (température, humidité relative et concentration en CO₂), ainsi que les caractéristiques initiales du matériau avant carbonatation (porosité, perméabilité intrinsèque, degré de saturation en eau, isothermes de sorption-désorption de la vapeur d'eau et teneurs en hydrates). Le modèle fournit en sortie les profils des teneurs en minéraux (portlandite, CSH, carbonates de calcium, gel de silice), le profil de température et le profil hydrique du matériau.

Dans la suite sont présentées les principales équations du modèle. Une présentation plus complète du modèle de (Achour et al, 2018) est disponible dans le rapport FCARB/R/002 « Benchmark de modèles français de carbonatation accélérée de pâte de ciment ».

5.1.1.1 Transferts hydriques

Le transfert d'eau dans un matériau cimentaire est décrit comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_e W)}{\partial t} + \text{div}\left(\rho_e * \frac{K_e * K_{re}}{\mu_e} \frac{\partial P_c}{\partial W} \text{grad}(W) + \rho_e * \frac{K_e * K_{re}}{\mu_e} \frac{\partial P_c}{\partial T} \text{grad}(T)\right) & \quad \text{Équation 39} \\ + R_a D_{va} \frac{M_v}{RT} P_{vs} \frac{\partial \text{HR}(W)}{\partial W} \text{grad}(W) + \frac{M_v}{R} \text{HR}(W) \frac{\partial \left(\frac{P_{vs}}{T}\right)}{\partial T} \text{grad}(T) & \\ + \frac{\partial[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{\rho_e \partial t} = 0 & \end{aligned}$$

avec : ρ_e masse volumique de l'eau liquide (kg/m³), W la teneur volumique en eau (kg/m³), K_e la perméabilité intrinsèque (m²), K_{re} la perméabilité relative à l'eau du matériau (-), μ_e la viscosité dynamique de l'eau liquide (Pa.s), R_a la résistance à l'air, D_{va} le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (m²/s), HR l'humidité relative (-), M_v la masse molaire de la vapeur d'eau (kg/mol), R la constante des gaz parfaits (J/mol.K), P_c la pression capillaire (Pa), P_{vs} la pression de vapeur saturante (Pa).

Les deux paramètres, $\rho_e * \frac{K_e * K_{re}}{\mu_e} \frac{\partial P_c}{\partial T}$ et $\frac{M_v}{R} \text{HR}(W) \frac{\partial \left(\frac{P_{vs}}{T}\right)}{\partial T}$, représentent respectivement la diffusion de l'eau liquide et la conductivité de la vapeur d'eau sous l'effet d'une variation de température.

5.1.1.2 Transfert de chaleur

Différentes approches de modélisation sont proposées dans la littérature pour prédire l'évolution du champ de température dans les matériaux poreux. L'approche la plus couramment utilisée consiste à considérer une seule équation de conservation de la quantité de chaleur avec des paramètres moyennés pour chacune des phases constituant le matériau pour tenir compte de son caractère multiphasique. Le flux de chaleur dans ce travail s'écrit comme suit :

$$\rho_c C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(\lambda_{\text{eff}} \text{grad} T) = 0 \quad \text{Équation 40}$$

Avec : ρ_c la masse volumique de matériau cimentaire (kg/m^3), C_p la capacité thermique de matériau cimentaire, λ_{eff} la conductivité effective du milieu considéré (W/m/K).

5.1.1.3 Diffusion et dissolution du dioxyde de carbone

L'augmentation de la température entraîne une accélération de la diffusion du CO_2 dans la matrice cimentaire. Le choix a été fait d'utiliser l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de la dépendance à la température du coefficient de diffusion du CO_2 .

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \varphi^a (1 - S_1)^b \quad \text{Équation 41}$$

Avec : D_0 le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air, φ la porosité, S_1 le degré de saturation en eau, a et b des constantes. L'énergie d'activation E_a est de 15 à 20 kJ/mol pour la diffusion gazeuse du CO_2 , d'après (Drouet, 2010).

5.1.1.4 Cinétique de dissolution de Ca(OH)_2 et de carbonatation des silicates de calcium hydratés CSH

La cinétique de dissolution de la portlandite empêchée par le CaCO_3 déjà formé peut s'écrire comme suit :

$$\delta_{\text{Ca(OH)}_2}^0 = \frac{\varphi * s}{\tau_{\text{Ca(OH)}_2}} n_{\text{Ca(OH)}_2}^i V_{\text{Ca(OH)}_2} K_H \frac{(1 - \alpha)}{[1 - (1 - \alpha)^3]} [\text{CO}_2] \quad \text{Équation 42}$$

Où : $\delta_{\text{Ca(OH)}_2}^0$ est la vitesse de progression de la réaction de dissolution du Ca(OH)_2 , $\tau_{\text{Ca(OH)}_2}$ est le temps de dissolution caractéristique de la portlandite, $n_{\text{Ca(OH)}_2}^i$ est le nombre de moles initial de la portlandite (mol/L), $V_{\text{Ca(OH)}_2}$ est le volume molaire de la portlandite (L/mol), $[\text{CO}_2]$ est la concentration de CO_2 en phase gazeuse, et α est la fraction molaire de Ca(OH)_2 restant.

Le taux de consommation des CSH est calculé par l'équation suivante :

$$\delta_{\text{CSH}}^0 = \varphi S \frac{K_H}{\tau_{\text{CSH}}} [\text{CO}_2] \quad \text{Équation 43}$$

5.1.1.5 Prise en compte de l'effet de la température

En cas d'une carbonatation non isotherme dans un environnement dont la température est supérieure à 20°C , l'effet de la température est pris en compte dans les paramètres suivants : le taux de saturation (S), la concentration de gaz carbonique ($[\text{CO}_2]$), la constante de Henry (K_H), le temps caractéristique de la réaction chimique de dissolution de la portlandite ($\tau_{\text{Ca(OH)}_2}$) ainsi que le temps caractéristique de la réaction chimique de carbonatation du silicate de calcium hydraté (τ_{CSH}). Les temps caractéristiques de la réaction de dissolution de la portlandite et de la carbonatation du CSH ont été calibrés à partir des résultats expérimentaux aux deux températures étudiées.

5.2 Étude de cas

5.2.1 Données d'entrée

Des simulations de la carbonatation d'un mortier à 20°C et à 80°C ont été réalisées pour évaluer l'effet de la température. Les données d'entrée sont précisées dans le Tableau 4. Il est à noter que le mortier est initialement à 20°C et saturé en eau. La carbonatation se fait pour une concentration ambiante de 15% de CO₂ (ordre de grandeur de la concentration en CO₂ des fumées de cimenterie).

Il est à noter également que la condition limite (de type Dirichlet) concernant le transfert d'humidité est un degré de saturation en eau de 0,65 pour les deux températures. En toute rigueur, le degré de saturation devrait être différent pour les deux températures car l'isotherme de désorption de vapeur d'eau dépend de la température.

Tableau 4 : Données d'entrée du modèle (Kaddah, 2022)

Paramètre	Valeur	
Concentration extérieure en CO ₂ (%)	15	
Température extérieure (°C)	20	80
Température initiale du mortier (°C)	20	
Degré de saturation initial du mortier (-)	1	
Degré de saturation initial en surface (-)	0,65	
Concentration ambiante en CO ₂ (%)	15	
Concentration initiale en CH (mol/L)	5,61	
Concentration initiale en CSH (mol/L)	2,4	
Porosité (-)	0,4	
Masse volumique initiale du mortier (kg/m ³)	1965	

A partir des quantités de CH et CSH disponibles dans le matériau (respectivement 5,61 et 2,4 mol/L) et de la masse volumique du matériau, il est possible de calculer la quantité maximale de CO₂ en kg que peut fixer une tonne de matériau. Cette quantité s'élève à 308 kg/t, sachant que pour 1 mole de CSH on dispose de 3,4 moles de CaO.

5.2.2 Résultats et discussion

Les profils de CO₂ fixé à 20 °C et 80°C calculés pour quatre durées de carbonatation (1 heure, 24 heures, 1 mois et 6 mois) sont données sur la Figure 35.

A court terme, la quantité de CO₂ fixée en peau de l'échantillon est plus élevée 20°C qu'à 80°C (Figure 35a et b). A proximité de la surface, la carbonatation est surtout contrôlée par la consommation du CO₂ par les hydrates et non par la diffusion gazeuse. Or les termes puits sont proportionnels au degré de saturation qui est plus faible en surface à 80°C qu'à 20°C (Équation 42). De fait, le matériau sèche plus rapidement à la température élevée, comme le montrent les profils de degré de saturation en eau sur la Figure 36.

L'équilibre hydrique est quasiment atteint en 24 heures à 80°C (Figure 36b), alors qu'il n'est pas atteint en 1 mois à 20°C (Figure 36c). La désaturation plus rapide à 80°C du cœur de l'échantillon explique pourquoi le CO₂ est piégé beaucoup plus en profondeur à cette température dès 24 heures (Figure 35b). En dehors de l'effet intrinsèque de la température sur le coefficient de diffusion (modélisé ici avec la loi d'Arrhenius), ce dernier est fortement dépendant de la saturation en eau (Équation 41).

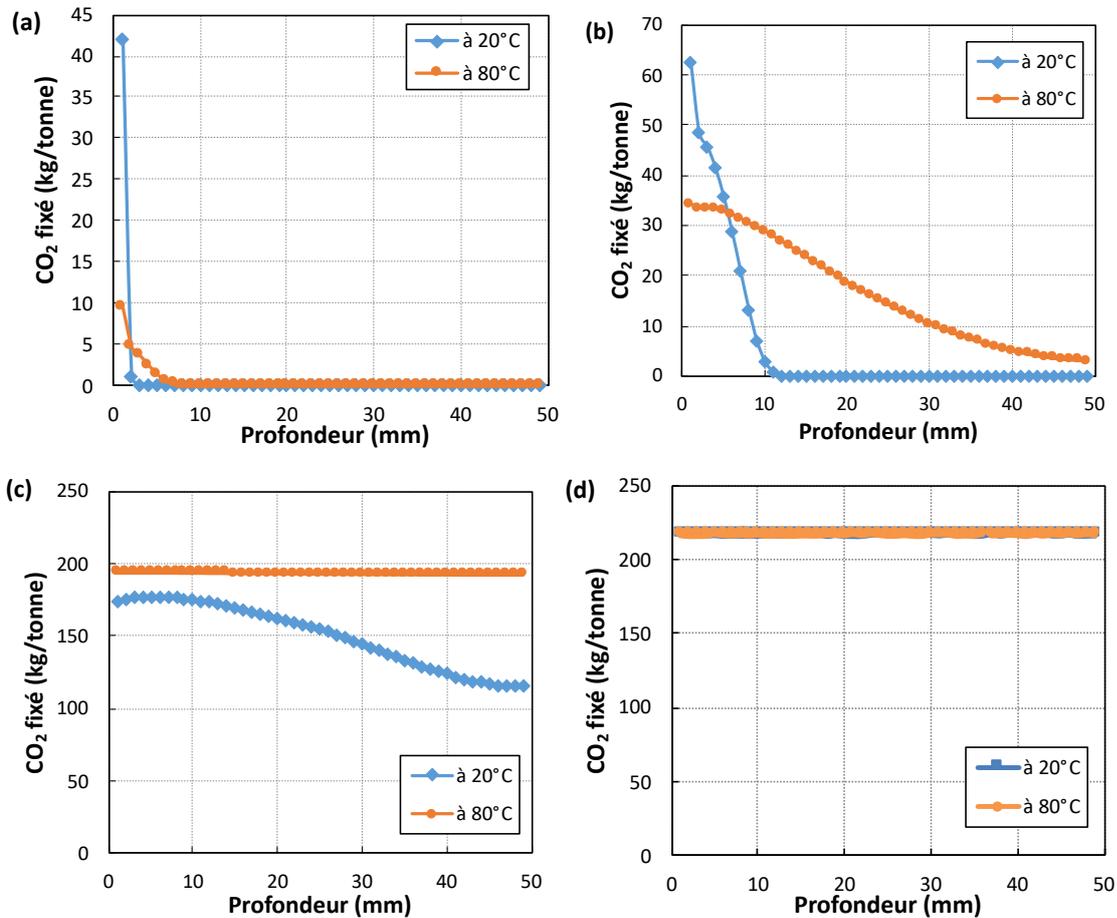


Figure 35 : Profils de CO₂ fixé à 20°C et à 80°C calculés pour différentes durées de carbonatation accélérée : 1 heure (a), 24 heures (b), 1 mois (c), 6 mois (d).

A 6 mois, l'épaisseur de 50 mm semble totalement carbonatée dans les deux conditions (Figure 35d). En réalité, la quantité de 220 kg/t est bien inférieure à la capacité de fixation de 308 kg/t calculée précédemment. Dans le modèle, les termes puits sont des fonctions décroissantes des degrés de carbonatation des hydrates (CH et CSH). A 6 mois, le degré de carbonatation est de l'ordre de 70% (220/308). Après 6 mois, le piégeage du CO₂ devrait continuer de manière uniforme dans l'échantillon. On remarque d'ailleurs ce phénomène pour la température de 80°C entre 1 et 6 mois avec une augmentation lente de la quantité de CO₂ piégée dans toute l'épaisseur.

La carbonatation est significativement plus rapide à 80°C qu'à 20°C dans les premiers jours. Cela étant, aux premières échéances, le degré de carbonatation de l'ensemble de l'échantillon reste faible. A 24 heures, à la température de 80°C, l'échantillon a piégé environ 16 kg/t pour un potentiel de 308 kg/t (Figure 37).

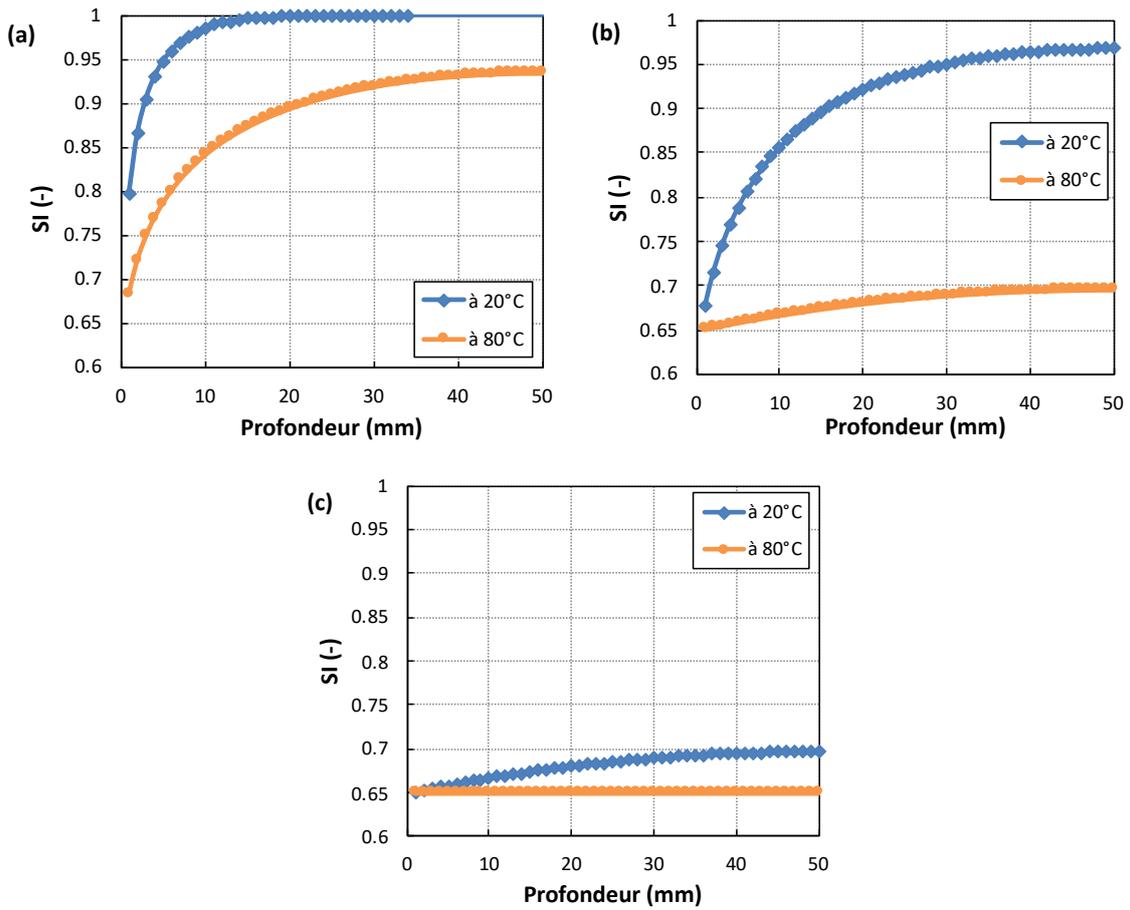


Figure 36 : Profils de degré de saturation en eau à 20°C et à 80°C calculés pour différentes durées de carbonatation accélérée : 1 heure (a), 24 heures (b), 1 mois (c), 6 mois (d).

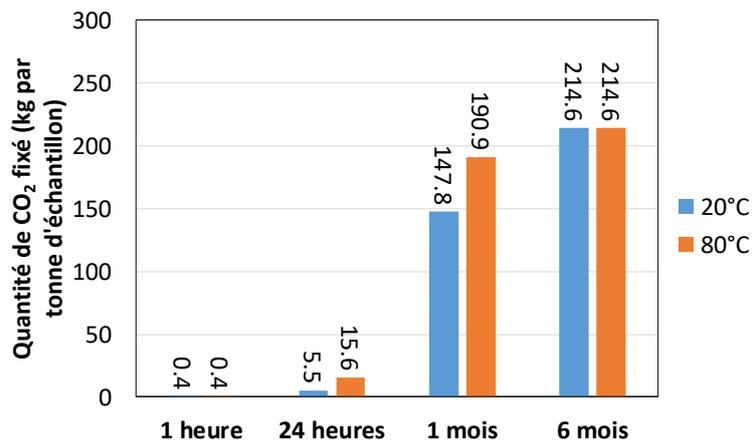


Figure 37 : Quantité cumulée de CO₂ en kg par tonne d'échantillon à 20°C et à 80°C pour différentes durées de carbonatation accélérée.

6 Conclusion

Résumer l'effet de la température sur la carbonatation par une activation de la diffusion et des réactions chimiques, contrebalancée par une baisse de solubilité de la portlandite et du CO₂ dans l'eau (von Greve-Dierfeld et al., 2020), ne rend sans doute pas bien compte de la complexité des phénomènes. Dans l'état de l'art présenté ici, nous nous sommes intéressés aux effets de la température sur les principaux mécanismes physico-chimiques qui gouvernent la carbonatation pour aboutir aux conclusions suivantes.

- Concernant les transferts et les équilibres hydriques, il s'avère que la température modifie les propriétés physiques de l'eau, les isothermes de sorption de vapeur d'eau, ainsi les propriétés de transport. Une augmentation de température doit favoriser les transferts hydriques qui, étant dépendants de l'état hydrique initial du matériau, conditionnent la pénétration du CO₂ et la disponibilité de l'eau pour les réactions de carbonatation.
- Pour un degré de saturation en eau donné, le coefficient de diffusion du CO₂ gazeux n'augmente pas significativement avec la température, quel que soit le régime de diffusion (libre, Knudsen ou mixte). En revanche, l'augmentation de la température favorise la baisse du degré de saturation en eau du matériau à l'équilibre à une humidité relative donnée, augmentant ainsi la diffusivité du CO₂ du matériau.
- La température joue un rôle sur l'évolution des propriétés de solubilité du CO₂ et des phases hydratées. Néanmoins, ce rôle est difficile à quantifier dans le cas de la solubilité du CO₂ étant donné que les interactions entre la solubilité du CO₂, celle des hydrates et la température sont fortement couplées. En effet, une augmentation de température diminue la solubilité du CO₂ gazeux dans l'eau mais également la solubilité de la portlandite et des CSH rendant les ions calcium moins disponibles. A contrario, la précipitation de la calcite est favorisée. Par ailleurs, la solubilité du CO₂ gazeux est lui-même dépendant de la concentration ionique en solution. Ainsi, outre le fait que les interactions chimiques jouent un rôle dans la solubilité du CO₂, la composition chimique de la solution interstitielle est également un élément à prendre en compte. Un autre aspect est la déstabilisation de certains hydrates comme l'ettringite, libérant des ions sulfate en solution, à température élevée. Si ce phénomène n'est que partiellement lié à la solubilité du CO₂ gazeux, la carbonatation du matériau pourrait être impactée par les transformations physico-chimiques liées à l'augmentation de température.

Les éléments phénoménologiques exposés dans cet état de l'art, ainsi que les relations donnant l'évolution de certaines propriétés en fonction de la température, peuvent servir à intégrer l'influence de la température dans des modèles physico-chimiques existants. Citons (Bary et Sellier, 2004 ; Thiery, 2005 ; Mai-Nhu et al., 2012 ; Gendron, 2019 ; Seigneur et al. 2020). L'utilisation de la modélisation pourrait permettre de mieux comprendre l'effet de la température sur le piégeage du CO₂ par les granulats de béton recyclés grâce à des expérimentations numériques. Pour illustrer cela, un modèle physico-chimique (Kaddah, 2022) a été appliquée au cours de ce travail sur une étude de cas. Sur la base de quelques hypothèses (évolution du coefficient de diffusion décrite par une relation de type Arrhénius, effet de la température sur l'isotherme non prise en compte), cette étude montre qu'un matériau, initialement à 20°C et saturé en eau, devrait piéger du CO₂ plus rapidement à 80°C qu'à 20°C. La principale explication de cette différence de vitesse de carbonatation est le séchage plus rapide à 80°C qu'à 20°C, qui favorise la diffusion gazeuse du CO₂ (en plus de l'effet intrinsèque de la température sur le coefficient de diffusion).

Pour finir, rappelons que la modélisation des couplages entre transferts hydriques, transferts de CO₂ et réactions est une nécessité pour prédire correctement le phénomène de la carbonatation. Cet état de l'art devrait permettre également de mieux interpréter les résultats expérimentaux sur la carbonatation des granulats recyclés à température élevée. Les dix articles synthétisés dans ce document montrent d'ailleurs la difficulté à tirer des lois universelles sur l'influence de la température sur la carbonatation.

7 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 l'École Centrale de Nantes.
- Aligizaki, K. (2006). Pore structure of cement-based materials, testing, interpretation and requirements, *Modern Concrete Technology* 12.
- Auroy, M., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J.-M., Charpentier, T., Moskura M., Bourbon, X. (2018). Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. *Cement and Concrete Research*, 109.
- Baroghel Bouny, V. (1994). Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, analyse, interprétations. Thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Bary, B., A. Sellier, A. (2004). Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete, *Cement and Concrete Research*, 34, 2004,1859-1872.
- Boumaaza, M., Huet, B., Pham, G., Turcry, Ph., Aït-Mokhtar, A., Gehlen, C. (2018). A new test method to determine the gaseous oxygen diffusion coefficient of cement pastes as a function of hydration duration, microstructure, and relative humidity, *Materials and Structures*, 51.
- Boumaaza, M., Huet, B., Turcry, Ph., Aït-Mokhtar, A. (2020). The CO₂-binding capacity of synthetic anhydrous and hydrates: Validation of a test method based on the instantaneous reaction rate, *Cement and Concrete Research*, 135.
- Brue, F. (2009). Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons, Thèse de doctorat de l'École Centrale de Lille.
- Chaussadent, T., (1999). État des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé, Études et recherches des Laboratoire des ponts et chaussées. Laboratoire central des ponts et chaussées, Paris.
- Coto, B., Martos, C., Peña, J.L., Rodríguez, R., Pastor, G., (2012), Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description, *Fluid Phase Equilibria*, 324, 1– 7
- Dheilly, R.M., Tudo, J., Sebarbi, Y., Quéneudec, M., (2002), Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)₂, *Construction and Building Materials*, 16, 155-161.
- Drouet, E., (2010) Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques, Thèse de doctorat de l'École Normale Supérieure de Cachan.
- Drouet, E., Poyet S., Torrenti, J.M. (2015). Temperature influence on water transport in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 76, 37-50.
- Dal Pont, S. (2004). Lien entre la perméabilité et l'endommagement dans les bétons à haute température, Thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Fick, A. (1855). Uber Diffusion. *Ann. Phys. Chem.* 170, 59–86.
- Galan, I., Glasser F.P., Baza, D., Andrade, C. (2015). Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. *Cement and Concrete Research*, 74.
- Gendron, F. (2019). Carbonatation des matériaux cimentaires : Étude de la diffusion du CO₂. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Gilbert, K., Bennett, P.C., Wolfe, W., Zhang, T., Romanak, K.D. (2016). CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻: The effects of electrostricted water and ion hydration thermodynamics. *Appl. Geochem.* 67, 59-67.
- Haniche, R., Debicki, G., Bouamrane, A., Delhomme, F. (2012). Transfert de gaz dans des bétons exposés à de hautes températures (20-200°C), Colloque Transfert 2012, Ecole Centrale de Lille.

- Houst, Y.F. (1996). The role of moisture in the carbonation of cementitious materials, *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 2 Jahrgang, Heft 1, 1996.
- Ishida, T., Maekawa, K., Kishi T. (2007). Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history, *Cement and Concrete Research*, 37, pp 565-578.
- Kaddah, F. (2022). « Étude multi-échelles de la carbonatation des granulats de béton recyclé : nouvelles méthodes de caractérisation et modélisation », Thèse de doctorat l'Ecole Centrale de Nantes.
- Krishna, R., Wesselingh, J.A. (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science* 52, 861–911. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00458-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00458-7).
- Lalan, P., Dauzères, A., De Windt, L., Bartier, D., Sammaljärvi, J., Barnichon, J-D., Techer, I., Detilleu, V. (2016). Impact of a 70°C temperature on an Ordinary Portland Cement paste /claystone interface: an in situ experiment. *Cement and Concrete Research*, 83, 164-178.
- Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J., Burch, T. E., Nagy, K. L. (1994). Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2361-2386.
- Leemann, A., Moro, F. (2017). Carbonation of concrete: the role of CO₂ concentration, relative humidity and CO₂ buffer capacity, *Materials and Structures*, 50, n°30.
- Liu, L., Ha, J., Hashida, T. (2001). Development of a CO₂ solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste, *Journal of Materials Science Letters*, 20, 1791 – 1794.
- Liu, C., Liu, Z., Zhang, Y. (2020). A multi-scale framework for modelling effective gas diffusivity in dry cement paste: Combined effects of surface, Knudsen and molecular diffusion. *Cement and Concrete Research* 131. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106035>.
- Madé, B., Clément, A., Fritz, B. (1994). Modeling mineral/solution interactions: The thermodynamic and kinetic code KINDISP. *Computers & Geosciences* 20, 1347–1363. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0098-3004(94)90059-0)
- Maekawa, K., Ishida, T., Kishi, T. (2009). Multi-scale modeling of structural concrete.
- Mai-Nhu, J., Sellier, A., Duprat, F., Rougeau, P., Capra, B., Hyvert, N., & Francisco, Ph. (2012). Probabilistic approach for durable design of concrete cover: application to carbonation, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 16, 264-272.
- Maxwell, J.C., 1867. On the Dynamical Theory of Gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 157, 49–88.
- Millington, R.J. (1959). Gas diffusion in porous media. *Science*, 130, 100-102.
- Mitsugi, S., Owaki, E., Masuda, H., Shimamoto, R. (2021). Accelerated Concrete Carbonation and Resulting Rebar Corrosion Under a High Temperature Condition in Nuclear Power Plants, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 19, 382-394.
- Papadakis, V.G, Vayenas, C.G, Fardis, M.N. (1991). Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation, *ACI Materials Journal*, 88, 4, 363-373.
- Parkhurst, David L. (1995). User's guide to PHREEQC: a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. Lakewood, Denver, CO: U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey ; Earth Science Information Center, Open-File Reports Section.
- Poyet S, (2009). Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete, *Cement and Concrete Research*, 39, 1052-1059.
- Poyet, S., Charles, S. (2009). Temperature dependence of the sorption isotherms of the cement-based materials, heat of sorption and Clausius-Clapeyron formula, *Cement and Concrete Research*, 39, 11, pp 1060-1067.
- Present, R.D. (1958). Kinetic theory of gases. McGraw-Hill, New York.

- Ranaivomanana, H. (2010). Transferts dans les milieu poreux réactifs non saturés: application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation, Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- Ranaivomanana, H., Verdier, J., Sellier, A., Bourbon, X. (2011). Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption-desorption process for cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 41, 817-827.
- Roy, S. K., Poh, K. B., Northwood, D. O. (1999). Durability of concrete- Accelerated carbonation and weathering studies, *Building and environment*, 34, pp 597-606.
- Schaaf, S. A., Chambre, P.L. (1961). Flow of rarefied gases.
- Schneider, U., Herbst, H.J. (1989). Permeabilitaet und porositaet von Beton bei hohen temperaturen, *Deutscher Ausschuss fuer Stahlbeton*, pp 23-52.
- Seigneur, N., Kangni-Foli, E., Lagneau, V., Dauzères, A., Poyet, S., Le Bescop, P., L'Hôpital, E., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B. (2020). Predicting the atmospheric carbonation of cementitious materials using fully coupled two-phase reactive transport modelling, *Cement and Concrete Research*, 130.
- Serada, P. J., Feldman, R. F., Ramachandran, V. S. (1980). Structure formation and development in hardened cement pastes, Sub-Theme VI-1, in *Proceedings of the Seventh International Congress on Chemistry of Cement*, pp.VI-1/3-VI-1/44.
- Sereng, M., Djerbi, A., Metalssi, O. O., Dangla, P., Torrenti, J.-M. (2021). Improvement of recycled aggregates properties by means of CO₂ uptake. *Applied Sciences*, 11.
- Shah, V., Bishnoi, S. (2018) Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete, *Construction and Building Materials*, 178, 219-232.
- Thiéry, M. (2005). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse de l'ENPC.
- Thiéry, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, G., (2007), Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, *Cement and Concrete Research*, 37, 1047-1058.
- Uomoto, T., Takada, Y., (1993) Factors affecting concrete carbonation ratio. *Concrete Library of JSCE*, 21.
- Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., (2003), Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC, *Computers & Geosciences*, 29, 265-275.
- von Greve-Dierfeld, S., Lothenbach, B., Vollpracht, A., Wu, B., Huet, B., Andrade, C., Medina, C., Thiel, C., Gruyaert, E., Vanoutrive, H., Saéz del Bosque, I.F., Ignjatovic, I., Elsen, J., Provis, J.L., Scrivener, K., Thienel, K.-C., Sideris, K., Zajac, M., Alderete, N., Cizer, Ö., Van den Heede, P., Hooton, R.D., Kamali-Bernard, S., Bernal, S.A., Zhao, Z., Shi, Z., De Belie, N. (2020). Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC, *Materials and Structures*, 53.
- Wang, D., Noguchi, T., Nozaki, T. (2019). Increasing efficiency of carbon dioxide sequestration through high temperature carbonation of cement-based materials, *Journal of Cleaner Production*, 238, 117980.
- Wang, D., Noguchi, T., Nozaki T. (2021). Investigation of the carbonation performance of cement-based materials under high temperatures, *Construction and Building Materials*, 272, 121634.
- Wu, K., Li, X., Wang, C., Yu, W., Chen, Z. (2015). A Model for Surface Diffusion of Adsorbed Gas in Nanopores of Shale Gas Reservoirs. *Offshore Technology Conference, OTC*, Houston, Texas, USA. <https://doi.org/10.4043/25662-MS>.

Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., Pruess, K. (2004). TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive geochemical Transport in Variable Saturated Geologic Media, United States. <https://doi.org/10.2172/834237>

Zhan, B. J., Xuan, D. X., Poon, C. S., Shi C. J. (2016). Effect of curing parameters on CO₂ curing of concrete blocks containing recycled aggregates, Cement and Concrete Composites, 71, 122-130.