

Projet de recherche et développement



Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé

RAPPORT DE RECHERCHE / LIVRABLE

Action 1-2-3b. Modélisation de la carbonatation accélérée de « GBR modèles » (billes de mortier)

Auteur(s) / Organisme(s) :

Marion Vouzelaud, Paulo Claude, Jonathan Mai-Nhu (CERIB)

Ouali Amiri, Farah Kaddah (GeM, Nantes Université, CNRS)

Jena Jeong (IRC, ESTP-Paris)

Philippe Turcry (LaSIE, La Rochelle Université, CNRS)

Thème de rattachement :

GT1.2 : Modélisation du phénomène de carbonatation accélérée

FCARB/R/024

N° lettre de commande :

CERIB : LC/20/FCARB/038

LaSIE : LC/20/FCARB/039

GeM : LC/20/FCARB/040

ESTP : LC/20/FCARB/041

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 Présentation des modèles	6
3.1 CERIB – Modèle SDReaM-crete	6
3.1.1 Présentation des équations	6
3.1.2 Logiciel de résolution	7
3.1.3 Données d'entrée et de sortie	7
3.2 GeM	9
3.2.1 Principales équations	9
3.2.2 Résolution numérique.....	13
3.2.3 Données d'entrée et de sortie	14
3.3 IRC.....	15
3.3.1 Présentation du modèle de Papadakis.....	15
3.3.2 Description du modèle.....	15
3.3.3 Résolution numérique.....	16
3.3.4 Données d'entrée et de sortie	16
3.4 LaSIE.....	17
3.4.1 Principales équations	17
3.4.2 Résolution numérique.....	18
3.4.1 Données d'entrée et de sortie	18
4 Cahier des charges de la modélisation	19
4.1 Données « matériau »	19
4.2 Protocole de carbonatation.....	21
4.3 Scénarios.....	22
4.4 Expression des résultats	22
4.5 Cas particuliers	23
5 Résultats des simulations	24
5.1 Résultats du CERIB.....	24
5.1.1 Scénario 1.....	24
5.1.2 Scénario 2.....	26
5.2 Résultats du GeM (scénario 1)	29
5.3 Résultats de l'IRC (scénario 1)	31
5.4 Résultats du LaSIE (scénario 1).....	34
6 Comparaisons	37
6.1 Comparaison des simulations.....	37

6.2	Confrontation simulations / expérimentations.....	39
7	Conclusion.....	40
8	Références	41

1 Résumé

Résumé

Une campagne expérimentale a été menée par le GT1-1 sur des billes de mortier de trois diamètres différents (15, 20 et 40 mm) soumises à un protocole de carbonatation accélérée. L'objet de ce rapport est la simulation numérique du piégeage du CO₂ de ces billes à l'aide de quatre modèles développés par le CERIB, le GeM, l'IRC (ESTP) et le LaSIE. Les propriétés du mortier, déterminées au préalable par le GT1-2, ont été transmises aux participants à ce benchmark.

Ce rapport inclut une brève description des modèles, les données d'entrée et les scénarios de carbonatation à simuler, les résultats des simulations, une comparaison de ces résultats et une confrontation finale entre résultats des calculs et des résultats expérimentaux.

Si les simulations aboutissent à des quantités de CO₂ fixé après 3 jours de carbonatation assez différentes d'un modèle à l'autre, qui s'expliquent notamment par la différence des cinétiques chimiques, les modèles s'accordent sur une absence de contrôle diffusif de la carbonatation des billes dans les conditions hydriques testées : les billes se carbonatent de manière quasi-uniforme. Devant la grande dispersion des résultats expérimentaux, il est difficile de conclure sur la validité des simulations confrontées à ces mêmes résultats.

Abstract

An experimental campaign was carried out by the working group GT1-1 on mortar spheres of three different diameters (15, 20 and 40 mm) subjected to an accelerated carbonation protocol. The purpose of the study presented in this report is the numerical simulation of the CO₂ uptake by these spheres using four models developed by CERIB, GeM, IRC (ESTP) and LaSIE. The mortar properties, determined beforehand by the working group GT1-2, were sent to the participants in this benchmark.

This report includes a brief description of the models, the input data and the carbonation scenarios to be simulated, the simulation results, a comparison of these results and a final comparison between the calculation results and the experimental results.

Although the model simulations resulted in quite different quantities of fixed CO₂ after 3 days of carbonation, which can be explained by the differences in chemical kinetics, the models agreed on the absence of a diffusive control of the carbonation under the simulated hydric conditions, i.e., the mortar spheres carbonated in an almost uniform manner. Given the wide range of experimental results, it is difficult to draw conclusions about the validity of simulations based on these same results.

2 Introduction

Une campagne expérimentale a été menée par le GT1-1 sur des « GBR modèles », c'est-à-dire des granulats de géométrie sphérique fabriqués avec un mortier. Ces billes de trois diamètres différents (15, 20 et 40 mm) ont été soumises à un protocole de carbonatation accélérée à 15% de CO₂, 20°C et 65% HR, après un préconditionnement permettant une mise à un état hydrique supposé optimal pour le piégeage du CO₂ selon (Sereng, 2020).

Les propriétés du mortier ont été déterminées par le GT1-2. Le résultat de cette campagne de mesures (composition minéralogique, porosité, isotherme, propriétés de transfert) disponible dans le rapport 1-2-3a (Huet et al, 2023) a été transmis aux membres du GT1-2 participant à l'action 1-2-3b pour la réalisation de simulations numériques avec leur modèle de carbonatation respectif.

Les laboratoires suivants ont participé à cette campagne d'expérimentations numériques : CERIB, GeM, IRC, LaSIE.

Les modèles ont déjà été comparés lors du premier benchmark du GT1-2 (action 1-2-1b) et ont été utilisés pour les études paramétriques de l'action 1-2-2.

Il s'agit ici d'évaluer par simulation numérique la quantité de CO₂ fixé par les « GBR modèles » en cours de carbonatation accélérée selon le protocole du GT1-1.

Ce rapport inclut :

- une description des modèles utilisés ;
- les données d'entrée et scénarios simulés ;
- les résultats des simulations.

Le rapport se termine par une analyse des résultats numériques et une confrontation avec les données expérimentales du GT1-1.

3 Présentation des modèles

Les quatre modèles sont présentés ici brièvement. On en trouvera une description plus détaillée disponible dans le rapport FCARB002 du PN FastCarb (Jacquemet et al, 2020).

3.1 CERIB – Modèle SDReaM-crete

Le modèle SDReaM-crete a été développé par J. Mai-Nhu (Mai-Nhu, 2013) pour coupler le phénomène de carbonatation et la pénétration des ions chlorure dans le béton en tenant compte des cycles hydriques avec l'environnement. Ci-après ne sont présentés que les phénomènes hydriques et de carbonatation.

3.1.1 Présentation des équations

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

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

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

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

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

$$\beta_{H_2O} = - \frac{\partial [\text{CH}]}{\partial t} \cdot M_{H_2O} \quad \text{Equation 2}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec $[CO_3^{2-}]_{eq}$ la quantité maximale d'ions carbonate qu'il est possible de former (et qui dépend du taux de CO_2 de l'air, du pH de la solution et de constantes d'équilibres thermodynamiques).

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

$$\varphi \cdot S_r \cdot \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial t} = -\text{div}(\overrightarrow{\Phi_{CO_3^{2-}}}) - \beta_{CaCO_3} + \beta_{CO_3^{2-}} \quad \text{Equation 7}$$

avec $\overrightarrow{\Phi_{CO_3^{2-}}}$ le flux des ions carbonate qui est exprimé comme la somme d'un flux diffusif et d'un flux convectif.

$$\overrightarrow{\Phi_{CO_3^{2-}}} = -D_{CO_3^{2-}(S_r=1)} \cdot S_r \cdot \text{grad}[CO_3^{2-}] + \overrightarrow{v_{water}} \cdot [CO_3^{2-}] \quad \text{Equation 8}$$

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

$$\beta_{CaCO_3} = \frac{1}{\tau_2} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot ([Ca_{(CH)}] + [Ca_{(Aft)}] + [Ca_{(AFm)}] + [Ca_{(FS)}]) + \frac{1}{\tau_2} \cdot [CO_3^{2-}]^n \cdot [Ca_{(C-S-H)}] \quad \text{Equation 9}$$

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

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

$$[H_3O^+] + 2 [Ca^{2+}] = [OH^-] + [Cl^-] + 2 [CO_3^{2-}] \quad \text{Equation 10}$$

Le pH est ensuite extrait grâce à la concentration en ions hydronium $[H_3O^+]$ ($pH = -\log[H_3O^+]$).

La porosité ayant un impact fort sur les phénomènes de transfert, son évolution est calculée en s'appuyant sur les volumes molaires des espèces en présence et de leur quantité (Equation 11).

$$\varphi = \varphi_{initial} - (V_{m_{CaCO_3}} \cdot ([CaCO_3] - ([C-S-H]_{ini} - [C-S-H]))) - V_{m_{CH}} \cdot ([CH]_{ini} - [CH]) + \Delta V_{m_{C-S-H}} \cdot ([C-S-H]_{ini} - [C-S-H]) \quad \text{Equation 11}$$

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

3.1.2 Logiciel de résolution

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

3.1.3 Données d'entrée et de sortie

Le modèle SDReaM-crete compte un certain nombre de paramètres d'entrée étant donné la diversité des phénomènes qu'il peut prendre en compte. Pour la carbonatation, les données d'entrée qui sont à adapter pour chaque simulation sont présentées dans le Tableau 1. Données d'entrée du modèle SDReaM-crete pour modéliser le phénomène de carbonatation. Les données de sorties concernant le phénomène de carbonatation sont présentées dans le Tableau 2.

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

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

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

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

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

3.2 GeM

Les principaux mécanismes susceptibles de conduire à l'initiation de la corrosion des aciers dans le béton, la pénétration des ions chlorure et le processus de carbonatation, font l'objet du modèle développé par (Achour, 2018). Le modèle considère des phénomènes de transferts couplés (humidité, ions et CO₂). Les équations sont écrites à l'échelle macroscopique. Les phénomènes de transport sont modélisés en considérant les interactions entre les ions dans la solution porale et la matrice cimentaire. Les réactions chimiques (dissolution du CO₂ de l'air dans l'eau, dissolution de la portlandite et des CSH, formation de la calcite et du gel de silice) sont intégrées dans le bilan de matière. Les évolutions de la microstructure et de l'état hydrique sont aussi considérées.

3.2.1 Principales équations

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

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

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

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

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

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

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

➤ En phase gazeuse

Le transport de la vapeur d'eau est généralisé par la loi de Fick qui exprime la densité du flux de la vapeur d'eau J_v (kg.m⁻².s⁻¹) par :

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

où ρ_v est la masse volumique de la vapeur d'eau liquide (Kg/m³), R_a est la résistance à l'air et D_{va} est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (m²/s). D'après la loi des gaz parfaits, la masse volumique de la vapeur d'eau dépend de la température et de la teneur volumique en eau comme suit :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

➤ En phase liquide aqueuse

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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



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

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

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

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



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

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



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

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



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

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



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

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

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

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

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

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

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

➤ Sorption de H_2O et réactivité chimique entre la matrice solide et le CO_2

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

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

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

$$\beta_{H_2O} = -\frac{\partial[Ca(OH)_2]}{\partial t} \cdot \frac{M_e}{\rho_e} \quad \text{Equation 42}$$

où $[Ca(OH)_2]$ est la teneur solide de la portlandite en mol/m³. Il reste à combiner les équations précédentes pour obtenir l'équation globale du transfert hydrique :

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

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

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

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

où $S_{Ca(OH)_2}$ est la teneur en portlandite (mol/L), h est une constante égale à $5,6 \times 10^{-4}$ mol/m².s (Ramachandran et Sharma, 1969) et D est un paramètre de transfert considéré comme indépendant de la formulation du matériau et calé sur des données expérimentales, $D =$

$1,5 \times 10^{-14}$ mol/m.s. $R_p(\gamma)$, $R_c(\gamma)$, R_0 sont respectivement le rayon des sphères de portlandite qui diminue au cours de la carbonatation, le rayon de la calcite qui augmente pendant la carbonatation et le rayon initial des amas de cristaux de portlandite.

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

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

où $\overline{V_{CaCO_3}}$ et $\overline{V_{CaOH_2}}$ sont respectivement le volume molaire partiel de la calcite et de la portlandite (m^3/mol). γ est la fraction molaire exprimée par:

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

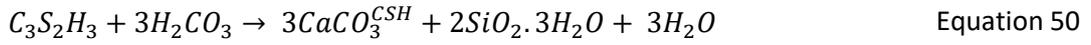
où $S^0_{Ca(OH)_2}$ est la teneur initiale en portlandite. Il reste :

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

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

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

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



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

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

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

➤ Evolution de la porosité

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

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

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

3.2.2 Résolution numérique

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

3.2.3 Données d'entrée et de sortie

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

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

Tableau 4. Données de sorties du modèle du GeM

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

3.3 IRC

3.3.1 Présentation du modèle de Papadakis

Le modèle de Papadakis (1991) est un modèle de carbonatation couplé avec le phénomène de l'hydratation du ciment. C'est un modèle basé sur la conservation de matière pendant la carbonatation. Le modèle représente les réactions chimiques entre le CO_2 et les différents éléments minéraux : deux hydrates (CSH et $Ca(OH)_2$) et deux anhydres (C_2S et C_3S). Le modèle intègre la continuité de l'hydratation des anhydres lors de la carbonatation. Par conséquent, la consommation des minéraux est continuellement complétée par la production des minéraux due à l'hydratation. Le modèle se présente par un système de cinq équations aux dérivées partielles avec 5 variables (CO_2 , CSH, $Ca(OH)_2$, C_2S et C_3S) à obtenir.

3.3.2 Description du modèle

Transport de CO_2 et réactions chimiques

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon(1-f)[CO_2]] \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{CO_2} \frac{\partial [CO_2]}{\partial x} \right) \\ - \{ \varepsilon^0 f_w r_{CH} + 3r_{CSH} + 3r_{C_2S} + 2r_{C_3S} \} \end{aligned} \quad \text{Equation 53}$$

Où ε est la porosité, f est le degré de saturation en eau, r_{CH} , r_{CSH} , r_{C_2S} , r_{C_3S} sont les taux de la réaction chimique de chaque élément avec le CO_2 écrits comme suit :

$$r_i = k_j a_s [j] \bar{V}_j [CO_2] \quad \text{Equation 54}$$

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

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

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

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

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_2S] = -r_{C_2S} - r_{H,C_2S} \quad \text{Equation 57}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_3S] = -r_{C_3S} - r_{H,C_3S} \quad \text{Equation 58}$$

Où $r_{H,CSH}$, r_{H,C_2S} , r_{H,C_3S} sont les taux de réaction de l'hydratation.

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

$$D_{CO_2} = 1,64 * 10^{-6} * \varepsilon_p^{1,8} * \left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{2,2} \quad \text{Equation 59}$$

Hypothèse du modèle

Le modèle tient compte du phénomène d'hydratation avant et pendant la carbonatation, mais néglige l'absorption d'eau lors de l'hydratation. L'eau ne rentre pas en jeu dans le modèle de manière directe. La condition hydrique est parfaite afin d'avoir les réactions chimiques. Le modèle ne prend pas en compte des transferts hydriques. Par conséquent, le phénomène d'hydratation se fait uniformément dans tout le matériau.

3.3.3 Résolution numérique

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

3.3.4 Données d'entrée et de sortie

Tableau 5. Données d'entrée du modèle de Papadakis

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

Tableau 6. Données de sorties du modèle de Papadakis.

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

3.4 LaSIE

Le modèle de carbonatation des matériaux cimentaires a été développé sur la base de modèles antérieurs du LaSIE (Miragliotta, 2000 ; Delmi, 2005), de modèles de la littérature (Thiery, 2005 ; De Larrard et al., 2013) et du retour d'expérience acquis par le laboratoire au cours d'études expérimentales (Younsi, 2011 ; Namoulniara, 2015 ; Boumaaza, 2020). La présentation qui suit se veut synthétique : le lecteur pourra trouver plus de détails dans (Gendron, 2019).

3.4.1 Principales équations

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

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

Avec : φ la porosité (-), S le degré de saturation en eau (-), K_H la constante de Henry (-), $[CO_2]$ la concentration en CO₂ de la phase gazeuse (mol/m³), D_{CO_2} le coefficient de diffusion du CO₂ gazeux (m²/s), r_{CH} et r_{CSH} les vitesses de consommation respectives de la portlandite et des CSH (mol/m³/s), n le nombre de mole de Ca par mole de CSH (-), D_S le coefficient de diffusion de l'humidité calculée en fonction de la perméabilité à l'eau et de l'isotherme de désorption de la vapeur d'eau (m²/s), \bar{v}_H le volume molaire de l'eau liquide (m³/mol), $\Delta \bar{v}_{CH}$ la différence de volume molaire de la portlandite et du CaCO₃ ((m³/mol)), β une constante (-), n_{CH} , n_{CSH} et n_{CaCO_3} le nombre de mole par volume de matériau respectivement de la portlandite, des CSH et du CaCO₃ (mol/m³).

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

On considère que les réactions chimiques sont du premier ordre. Par conséquent, le terme r_{CH} est écrit en fonction de la concentration du CO₂ dissout par unité de volume du matériau, comme suit :

$$r_{CH} = -k_{CH}\varphi SK_H[CO_2] \quad \text{Equation 61}$$

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

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

$$r_{CSH} = -k_{CSH}\phi SkC \quad \text{Equation 62}$$

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

3.4.2 Résolution numérique

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

3.4.1 Données d'entrée et de sortie

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

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

Tableau 8. Données de sorties du modèle du LaSIE.

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

4 Cahier des charges de la modélisation

4.1 Données « matériau »

Le matériau étudié est un mortier fabriqué à partir d'un ciment CEM I 52,5 N CP2 de masse volumique de $3,12 \text{ g/cm}^3$ et d'un sable normalisé de masse volumique de $2,64 \text{ g/cm}^3$. Le Tableau 9 donne la composition chimique et minéralogique d'un ciment CEM I 52,5 N de la même usine, d'après une fiche technique datant de 2012 (usine LafargeHolcim St Pierre La Cour).

Tableau 9. Composition chimique et minéralogique du ciment.

Major oxides (mass %)					Clinker mineralogical composition (mass %)			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
20.4	5.0	2.7	65.2	1.0	71	9	8	9

La composition du mortier est donnée dans le Tableau 10. La fraction volumique de pâte est d'environ 50% et le rapport massique E/C de 0,5. Cette composition est identique au mortier « OPC5 » de la thèse de Fabien Gendron (Gendron, 2019).

Tableau 10. Composition du mortier (g par litre).

Sable	1350
Ciment	624
Eau	312

Le mortier a été fabriqué à l'IUT GCCD de Strasbourg par des étudiants encadrés par S. Braymand du Laboratoire ICube (Braymand, 2021). Des billes de 15, 20 et 40 mm de diamètre, ainsi que des éprouvettes 4x4x16 cm, ont été fabriqués à cette occasion puis conservés en conditions endogènes pendant au moins 1 mois. La Figure 1 donne un aperçu des trois types de billes. Il est à noter que ces billes ne sont pas totalement sphériques mais présentent un méplat.



Figure 1. Vue des billes de mortier de 15, 20 et 40 mm de diamètre.

Une campagne de caractérisation du mortier a été menée par le CERIB, le LaSIE et le centre d'innovation d'Holcim (HIC). Les résultats de la caractérisation sont fournis dans le rapport (Huet et al, 2022). Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** donne les propriétés ainsi déterminées à utiliser comme données d'entrées des modèles.

Tableau 11. Propriétés du mortier.

Propriétés	Unités	Valeurs	Méthode
Porosité	%	22,6	mesures
MVsat	kg/m ³	2293	mesures
MVsec	kg/m ³	2066	mesures
Portlandite	mol/m ³	2122	mesures
C _{3,4} S ₂ H _x	mol/m ³	1698	calculs
Isotherme P ₀	MPa	27	Van Genuchten (calage)
Isotherme m	-	0,4	Van Genuchten (calage)
Perméabilité à l'eau	m ²	2,5.10 ⁻²¹	(Gendron, 2019)

La Figure 2 montre l'isotherme de désorption de vapeur d'eau à 20°C selon le modèle de Van Genuchten dont les paramètres (P₀ et m) ont été déterminés à partir de résultats de mesures.

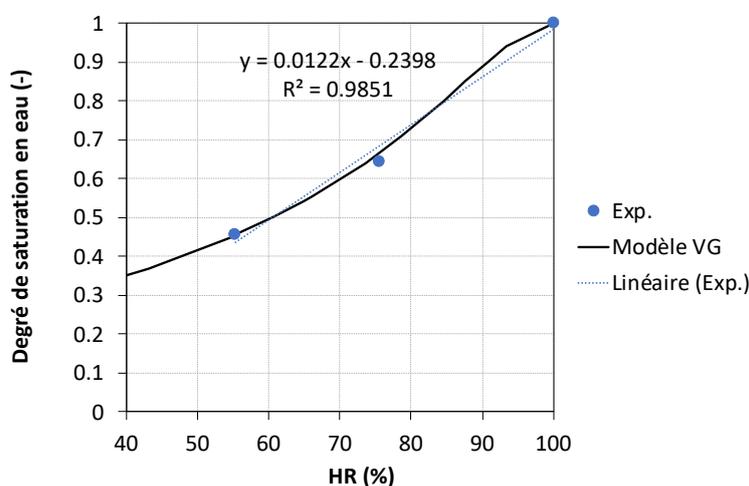


Figure 2. Isotherme de désorption de vapeur d'eau du mortier à 20°C : modèle de Van Genuchten (VG) calé sur les données expérimentales (Exp.) et régression linéaire sur ces mêmes données.

Des essais de diffusion du dioxygène ont été réalisés sur des échantillons du mortier mis à l'équilibre à 20°C et trois humidités relatives (3, 55 et 93% HR). Les valeurs moyennes sont données dans le Tableau 12.

Tableau 12. Coefficients de diffusion du dioxygène (D_{O₂}) à 20°C du mortier mis à l'équilibre à trois humidités relative (HR)

HR (%)	D _{O₂} (m ² /s) Moyenne (coefficient de variation)
93	2,5.10 ⁻⁹ (± 62%)
55	2,9.10 ⁻⁹ (± 21%)
3	2,8.10 ⁻⁸ (± 22%)

4.2 Protocole de carbonatation

Les billes subissent le protocole de carbonatation accélérée suivant :

- **Préconditionnement :** Les billes sont étuvées à 60°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Les billes sont ensuite mises à une teneur en eau égale à 75% de l'absorption d'eau (déterminée pour une masse de référence du matériau étuvé à 60°C). Pour cela, les billes sèches sont placées dans un flacon avec une masse d'eau égale à la masse d'eau permettant d'obtenir la teneur en eau visée. Le flacon reste fermé pendant 7 jours. On suppose à l'issue de ce prétraitement que l'eau est répartie de manière homogène dans la bille.

Le Tableau 13 donne la méthode pour estimer le degré de saturation en eau du matériau après le préconditionnement. Le coefficient d'absorption a été déterminé expérimentalement au LaSIE. La teneur en eau visée après préconditionnement est donc de 4,2% (par rapport à une masse à 60°C). L'isotherme de désorption a été déterminée en exprimant la teneur en eau par rapport à la masse du matériau séché à 60°C et à 105° (Figure 3). L'humidité relative pour atteindre une teneur en eau de 4,2% est d'environ 75% d'après l'isotherme « 60°C ». A cette HR, la teneur en eau est d'environ 6,9% selon l'isotherme « 105°C ». Sachant que la teneur en eau à saturation complète est de 10,7% selon cette isotherme (HR=100%), on en déduit que le degré de saturation en eau après préconditionnement est d'environ $6,9/10,7=0,65$.

Tableau 13. Données utilisées pour estimer le degré de saturation en eau moyen des billes après le préconditionnement

Absorption d'eau	% (/ masse à 60°C)	5,6	D'après des essais d'absorption du LaSIE
Teneur en eau	% (/ masse à 60°C)	4,2	75% de l'absorption
HR pour obtenir la teneur en eau à l'équilibre	%	75	Estimation d'après l'isotherme 60°C
Degré de saturation en eau	-	0,65	Estimation d'après l'isotherme 105°C

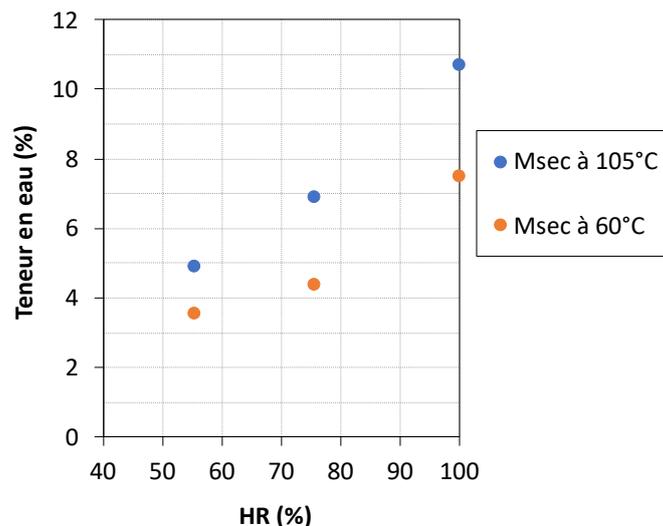


Figure 3. Isothermes de désorption de vapeur d'eau du mortier à 20°C avec les teneurs en eau calculées comme le rapport de la masse du matériau à l'équilibre à HR et de la masse du matériau étuvé à 105°C ou étuvé à 60°C.

- **Carbonatation accélérée** : Les billes sont placées dans une enceinte à 65% HR et 20°C et une concentration en CO₂ de 15%. En considérant le CO₂ comme un gaz parfait, cela correspond à une concentration de 6,22 mol/m³.

4.3 Scénarios

A partir du protocole décrit précédemment, deux scénarios peuvent être simulés :

1. simulation de la carbonatation accélérée seule ;
2. simulation du préconditionnement et de la carbonatation accélérée.

Le premier scénario est le plus simple car il s'agit de simuler la carbonatation en considérant qu'à l'issue du préconditionnement le matériau est à l'équilibre à 75% HR avec un degré de saturation en eau homogène de 0,65.

Dans le deuxième scénario, la phase de préconditionnement, en 2 étapes, est également simulée. L'état avant carbonatation est donc la conséquence des simulations des étapes précédentes. Ce scénario doit permettre de mieux approcher l'état hydrique initial, avec *a priori* une répartition de l'eau moins homogène dans la bille.

Tableau 14. Résumé des deux scénarios

Scénario	Etape	Conditions initiales	Conditions aux limites
1	Carbonatation	Degré de saturation homogène égal à 0,65 (75% HR)	20°C, 65% HR, 15% CO ₂
2	Etuvage	Matériau saturé en eau	60°C et (?) HR
	Mise à la teneur en eau visée	Obtenues à l'issue de l'étuvage	20°C et 75% HR
	Carbonatation	Obtenues à l'issue de l'étape précédente	20°C, 65% HR, 15% CO ₂

A l'issue du préconditionnement, le degré de saturation en eau est d'environ 0,65. Connaissant les masses volumiques du matériau à l'état saturé en eau et à l'état sec (Tableau 11), on en déduit que la masse volumique de la bille après préconditionnement est de 2214 kg/m³.

4.4 Expression des résultats

A partir des teneurs en CH et CSH données dans le Tableau 11, on peut calculer la quantité maximale de CO₂ que peut minéraliser en théorie le mortier :

- 2122 moles de CO₂ par m³ de mortier issues de la carbonatation de la portlandite ;
- 1698 x 3,4 = 5773 moles de CO₂ par m³ de mortier issues de la carbonatation des CSH de stoechiométrie C_{3,4}S₂H_x.
- Au total : 7895 moles par m³ de mortier, c'est-à-dire 347 kg de CO₂ par m³ de mortier.

Pour comparaison avec les résultats expérimentaux du GT1.2, cette quantité doit être exprimée en rapportant la masse de CO₂ fixé à la masse de la bille de mortier avant carbonatation. Sachant que la masse volumique en début de carbonatation accélérée est estimée à 2214 kg/m³, la quantité maximale de CO₂ piégé en théorie est donc de 157 g de CO₂ par kg de mortier.

Pour comparer les simulations numériques, un degré de carbonatation d'une bille de mortier peut également être calculé en rapportant la quantité de CO₂ fixé par la bille à la quantité de CO₂ maximale qu'elle pourrait minéraliser en théorie.

4.5 Cas particuliers

Les données précédentes et scénarios présentés précédemment ont été fournis à chaque participant. On note néanmoins certains cas particuliers.

- Les simulations du CERIB ont été réalisées en considérant 1698 mol/m³ de Ca provenant des CSH (de la forme C_{1,65}SH_x). La quantité de CO₂ que peut fixer le mortier en théorie est donc plus faible que celle prévue dans le cahier des charges, c'est-à-dire 168 kg de CO₂ par m³ de mortier, soit 76 g de CO₂ par kg de mortier (et non 157 g de CO₂ par kg de mortier).
- La concentration initiale du GeM en CSH a été prise égale à 3396 mol/m³ (et non à 1698 mol/m³) car les CSH ont un rapport C/S de 1,7 (et non 3,4). Cela ne change pas la quantité de calcium disponible et donc la quantité de CO₂ qui peut être minéralisé par le matériau.
- Le modèle de l'IRC inclut un modèle d'hydratation. Les quantités initiales de CH et CSH ne correspondent pas exactement aux valeurs du Tableau 11. La concentration initiale en portlandite est égale à 2157 mol/m³ et celle en CSH est de 1456 mol/m³. La quantité de CO₂ que peut fixer le matériau est donc au maximum de 141 g de CO₂ par kg de mortier.
- Le modèle de l'IRC ne prend pas en compte les transferts hydriques.
- Seul le CERIB a réalisé la simulation des deux scénarios proposés. Les autres laboratoires se sont limités à la simulation du scénario 1 (pas de simulation de la phase de préconditionnement).

5 Résultats des simulations

5.1 Résultats du CERIB

5.1.1 Scénario 1

Dans le scénario 1, la bille, dont le degré de saturation en eau est initialement de 0,65 (correspondant à une humidité relative de 75%), est placée pendant 3 jours à 15 % de CO₂, 20°C et 65 % HR. En cours de carbonatation, quel que soit son diamètre, la bille subit un séchage progressif, comme le montre la Figure 4, mais qui ne permet pas d'aboutir à l'équilibre hydrique au bout des 3 jours. La carbonatation est assez homogène dans le cas de la bille de 15 mm : on observe peu de différences entre les concentrations en peau et au cœur de la bille, quel que soit le réactif (Figure 5 à Figure 7). Les différences sont plus importantes pour les billes de 20 et 40 mm. Pour cette dernière, les pentes des profils sont plus marquées, ce qui montre un contrôle plus diffusif de la carbonatation.

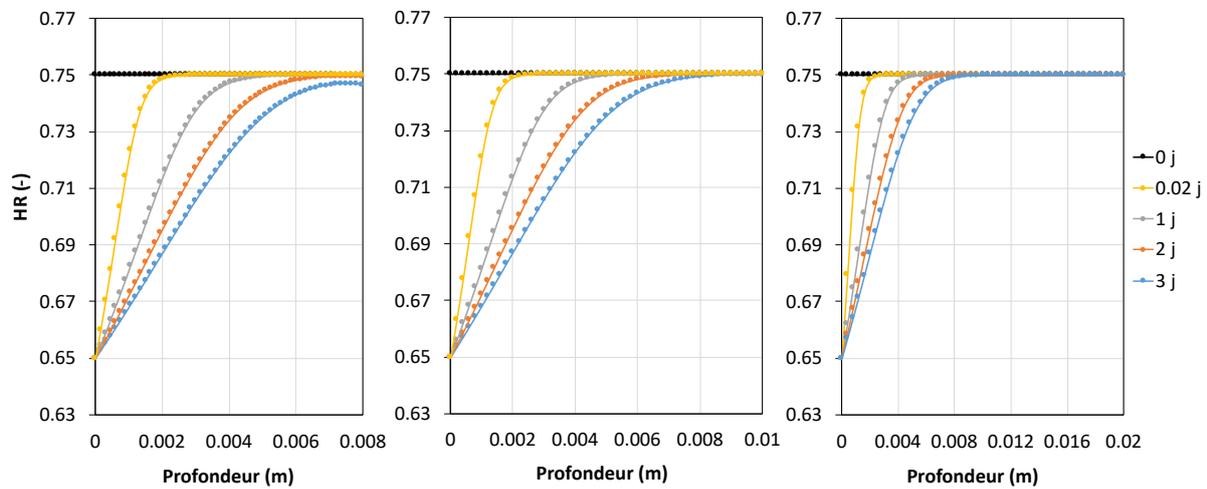


Figure 4. Profils d'humidité relative dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du CERIB – scénario 1).

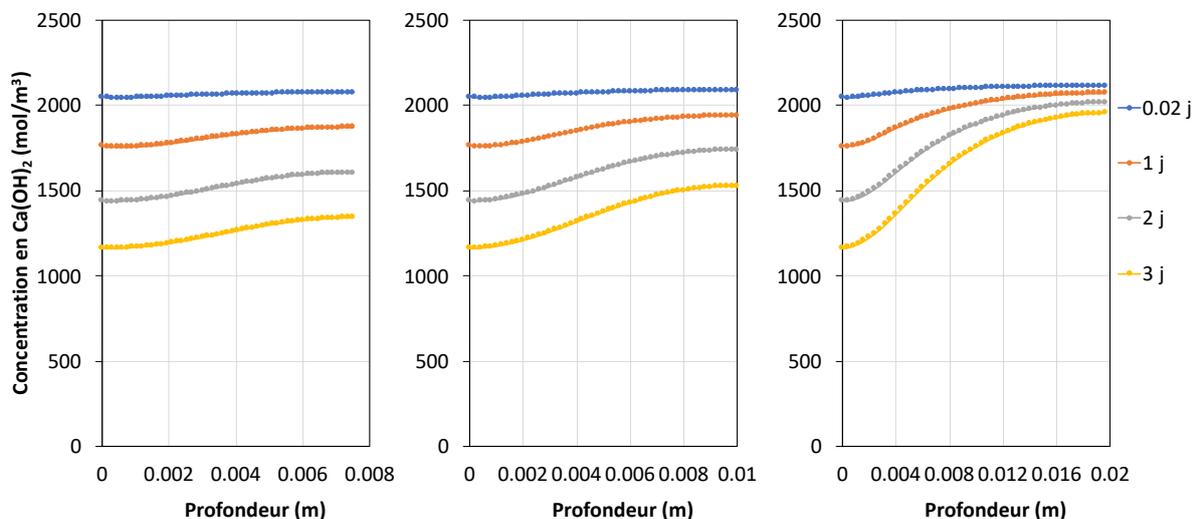


Figure 5. Profils de concentration en portlandite dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du CERIB – scénario 1).

On remarque une contribution élevée de la carbonatation des CSH dans la production de CaCO_3 . Par exemple, en surface des billes, à 3 jours, la diminution de la concentration est d'environ 1000 mol/m^3 pour la portlandite, d'environ 1500 mol/m^3 de Ca des CSH, tandis que la production de CaCO_3 est d'environ 2500 mol/m^3 .

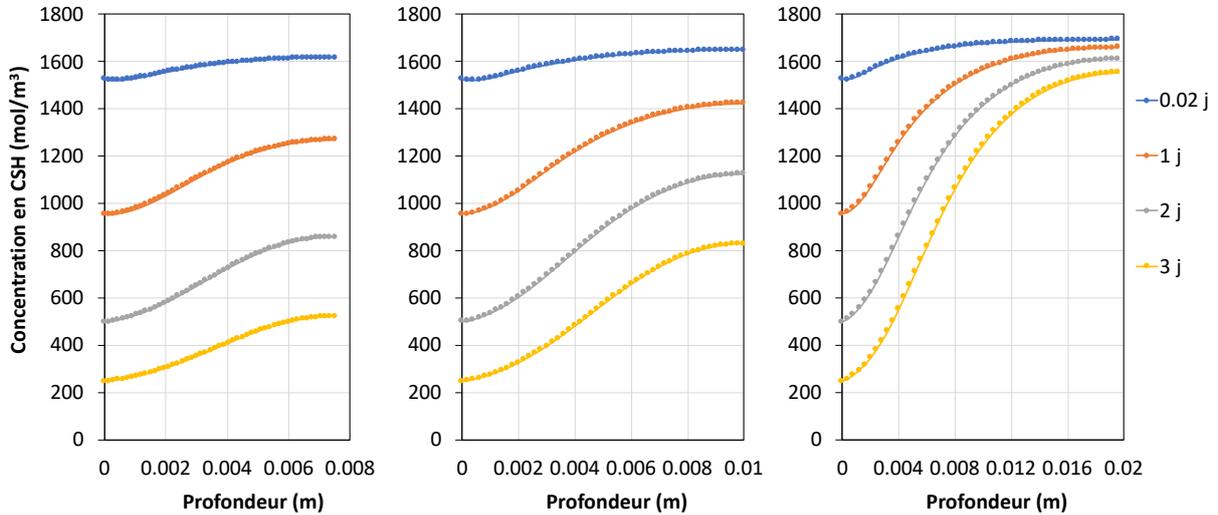


Figure 6. Profils de concentration en Ca des CSH (dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du CERIB – scénario 1).

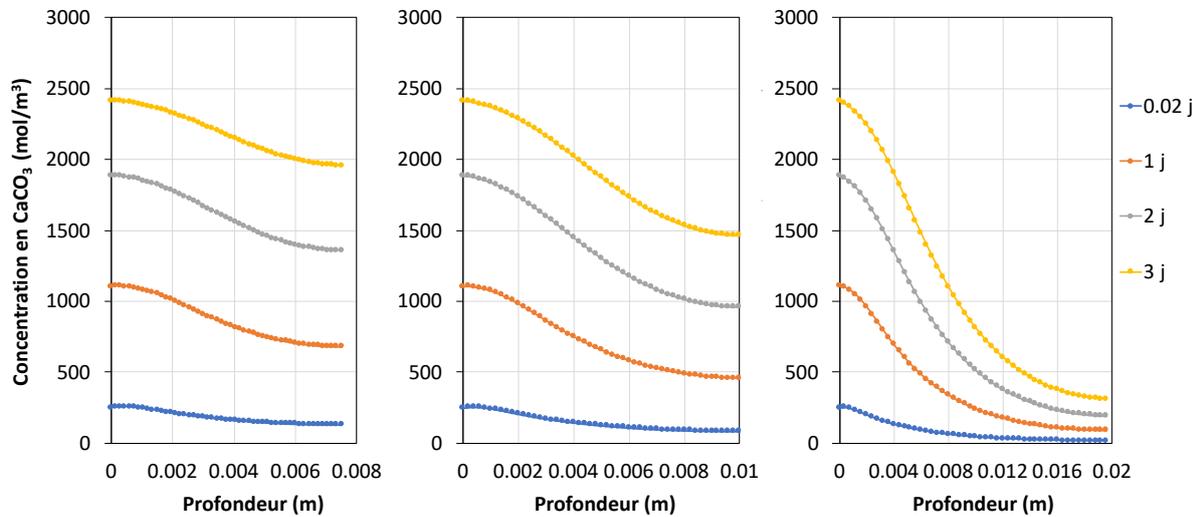


Figure 7. Profils de concentration en CaCO_3 dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du CERIB – scénario 1).

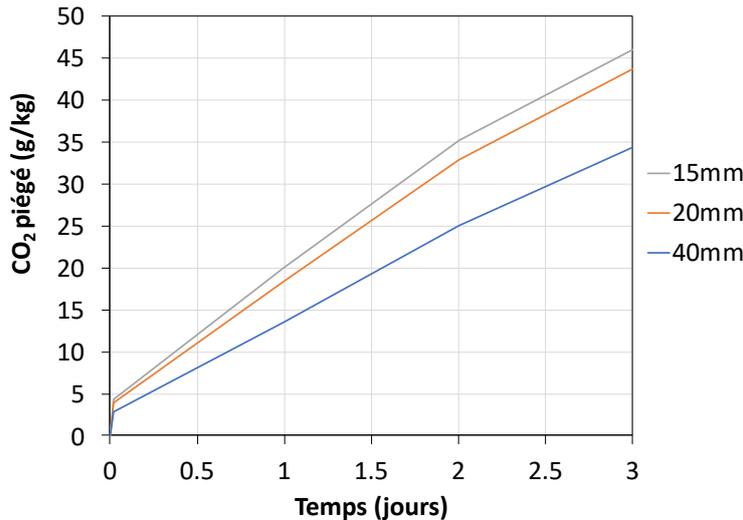


Figure 8. Quantité de CO₂ piégé par les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation rapporté à la masse initiale de la bille (simulations du CERIB – scénario 1).

5.1.2 Scénario 2

Dans ce scénario, plus proche a priori du protocole expérimental, la carbonatation des billes a été simulée en considérant les trois phases suivantes.

1. Étuvage à 60°C et 30% HR pendant 20 jours (durée issue de données expérimentales).
2. Refroidissement à 20°C et 75 % HR pendant 7 jours.
3. Carbonatation à 15 % de CO₂, 20°C et 65 % HR pendant 3 jours.

La Figure 9 montre les profils de HR pour les trois tailles de billes au début de la phase de carbonatation (0 jour). Ces profils sont bien différents de ceux pris dans le scénario 1 pour lesquels l'humidité relative est supposée uniformément à 75%. Les 7 jours à 75% HR de la phase 2 ne permettent pas d'augmenter complètement l'humidité au cœur de la bille de 40 mm, issue de l'étuvage à 60°C et 30% HR.

En cours de carbonatation, un équilibre hydrique entre la bille de 15 mm et l'ambiance à 65% HR est atteint rapidement. Ce n'est pas le cas pour la bille de 40 mm pour laquelle on observe toujours un fort gradient de HR entre la surface et le cœur.

Si on compare l'état hydrique des billes du scénario 1 et celui des billes du scénario 2, on constate que, pour le premier, l'humidité se situe entre 65 et 75%, alors qu'elle se situe entre 45 et 70% pour le second scénario. En conséquence, les profils de carbonatation sont bien différents d'un scénario à l'autre (comparaison des profils de la Figure 7 et des profils de la Figure 12). La carbonatation est plus homogène dans le cas du scénario 2, ce qui vient du fait que la diffusion du CO₂ gazeuse est plus rapide pour ce scénario. Si on prend l'exemple de la bille de 40 mm de diamètre après 3 jours de carbonatation, pour le scénario 1, la concentration de CaCO₃ produit au centre de la bille est d'environ 300 mol/m³ alors que pour le scénario 2 la concentration est supérieure à 1000 mol/m³.

Comme dans le scénario 1, la contribution des CSH au piégeage du CO₂ est toujours très élevée.

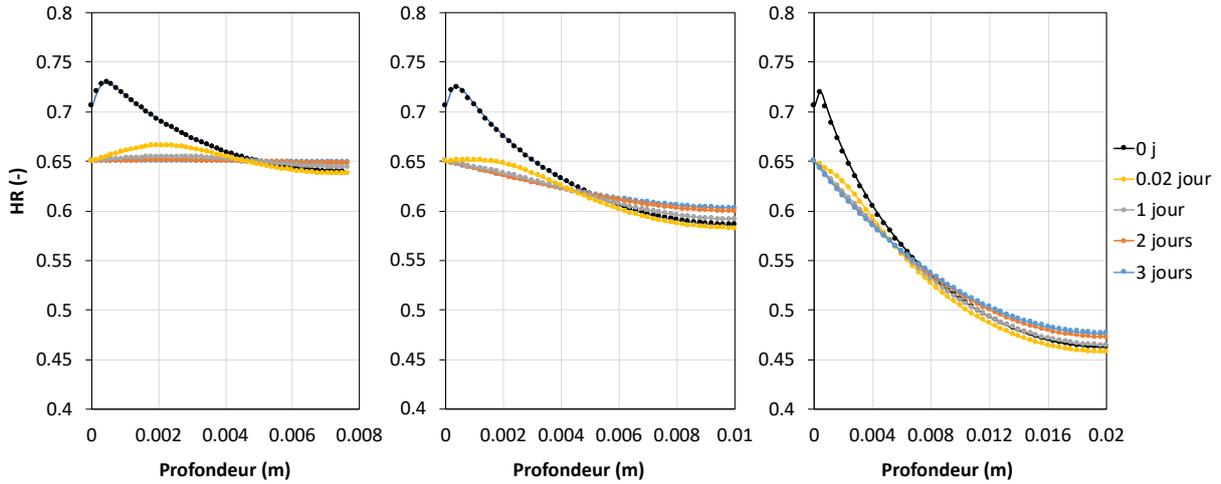


Figure 9. Profils d'humidité relative dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du CERIB – scénario 2).

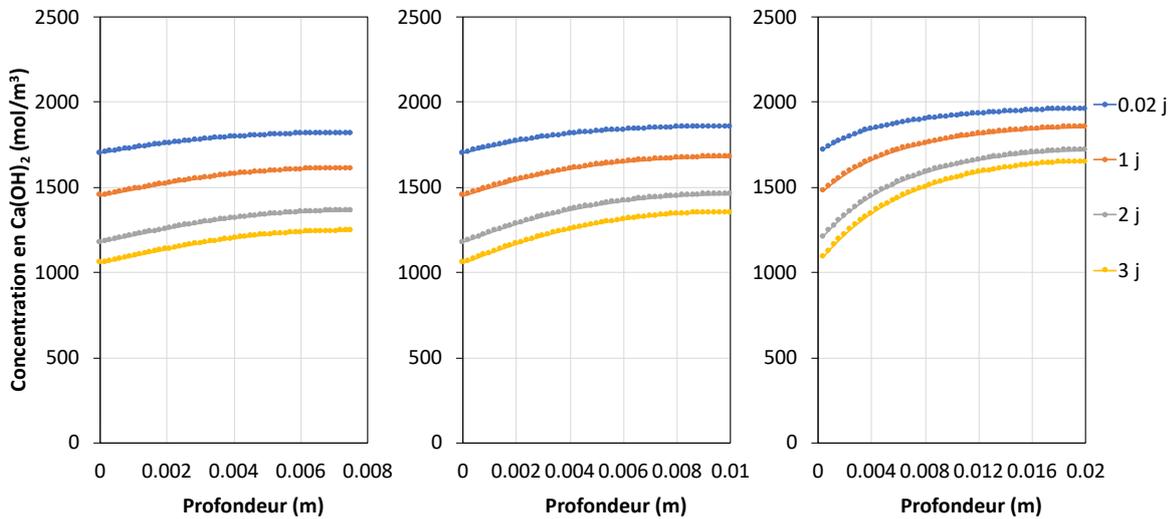


Figure 10. Profils de concentration en portlandite dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du CERIB – scénario 2).

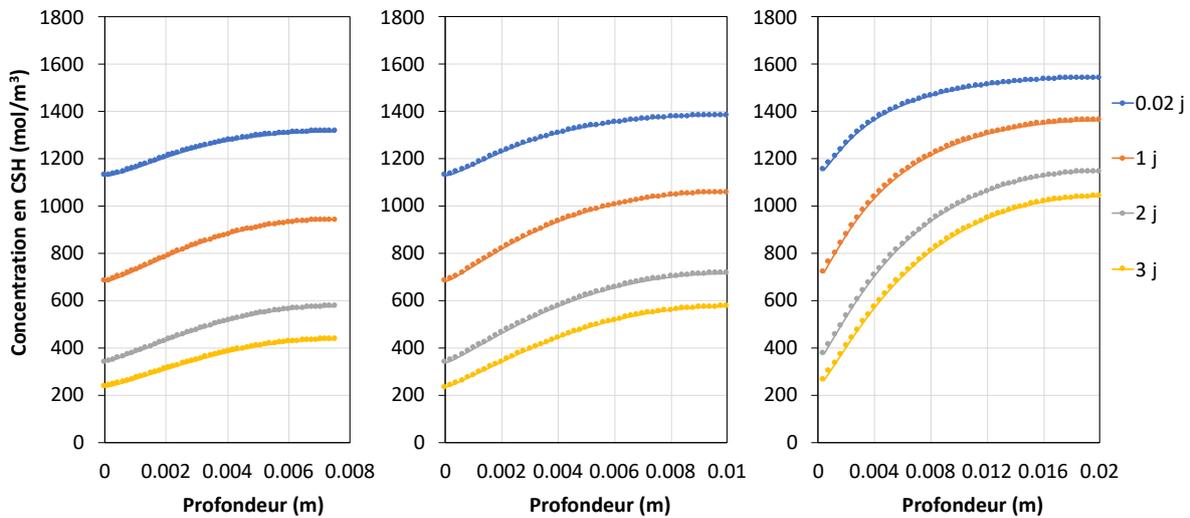


Figure 11. Profils de concentration en CSH dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du CERIB – scénario 2).

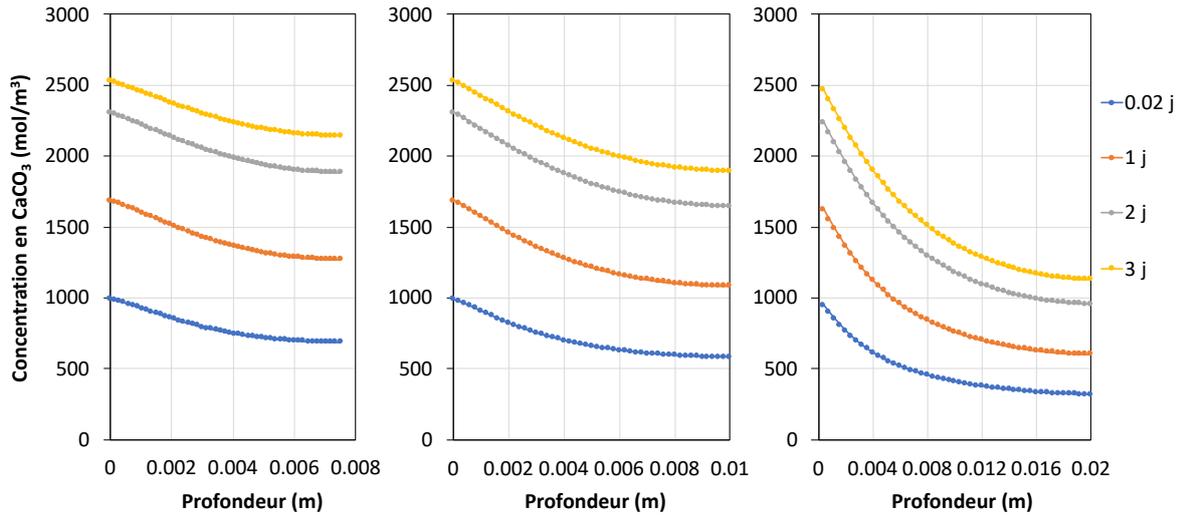


Figure 12. Profils de concentration en CaCO₃ dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du CERIB – scénario 2).

La carbonatation des billes dans le cas du scénario 2 est plus rapide que dans le cas du scénario 1 (comparaison de la Figure 8 et de la Figure 13). Cela étant après 3 jours, il y a peu de différences entre les quantités de CO₂ fixées dans les deux scénarios. En fait, même si le cœur des billes se carbonate plus dans le cas du scénario 2, la contribution de la partie centrale de la bille est faible compte tenu de la géométrie sphérique du système.

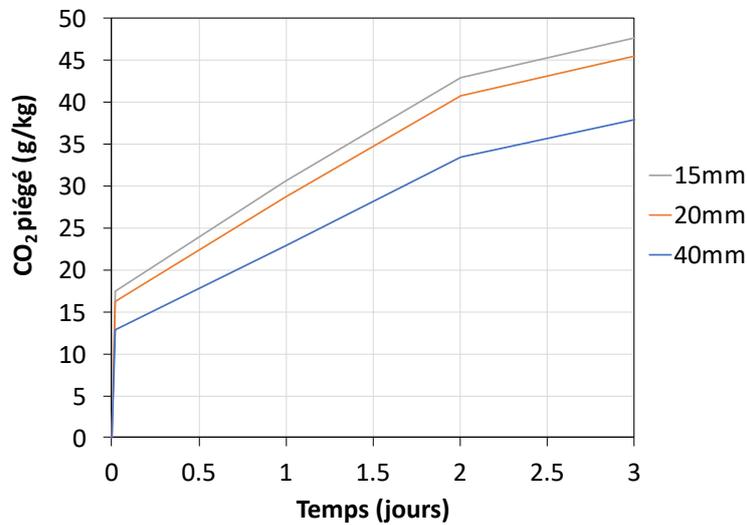


Figure 13. Quantité de CO₂ piégé par les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation rapporté à la masse initiale de la bille (simulations du CERIB – scénario 2).

5.2 Résultats du GeM (scénario 1)

Les figures ci-dessous présentent les résultats du GeM, à savoir les profils de portlandite, CSH et CaCO_3 formé, dans le cas du scénario 1. On note une carbonatation très faible et homogène des CSH. La production de CaCO_3 est donc principalement la conséquence de la carbonatation de la portlandite. On observe aussi sur le profil à court terme de cette dernière (0,2 jour) un front qui disparaît au profit d'une carbonatation homogène dans la bille. On retrouve ce front sur le profil de CaCO_3 .

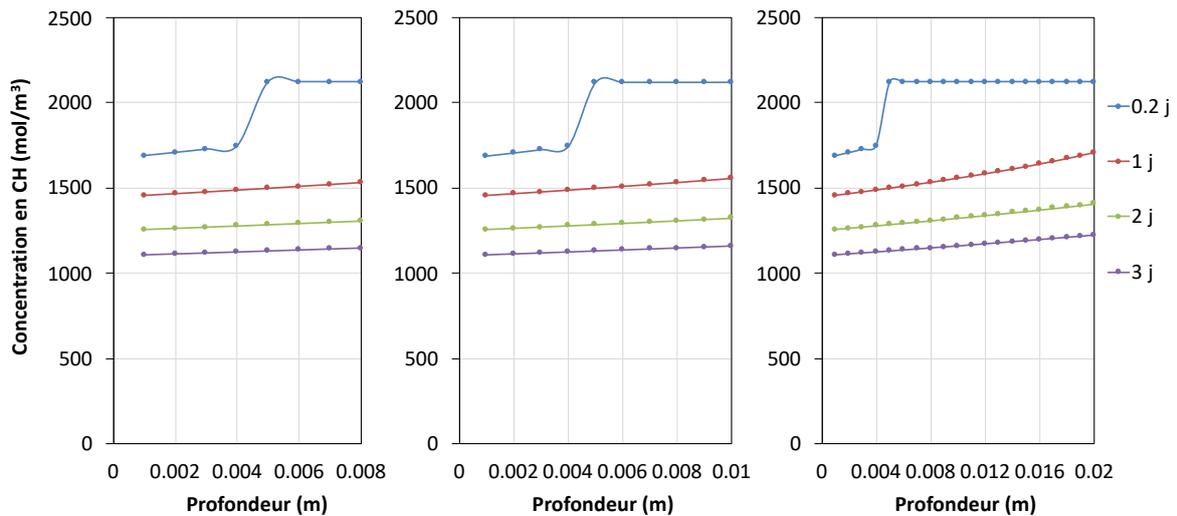


Figure 14. Profils de concentration en portlandite dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du GeM – scénario 1).

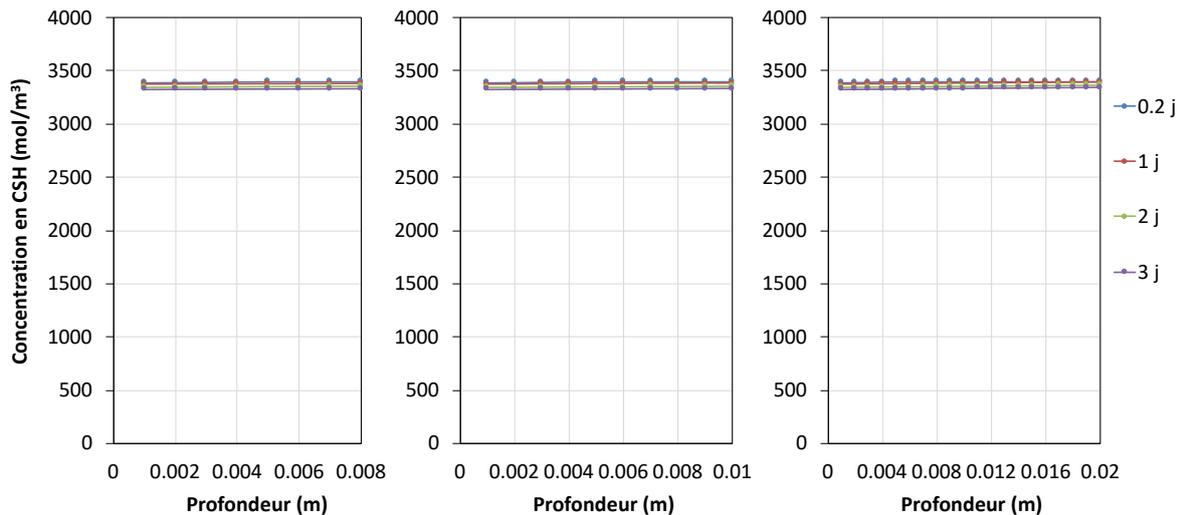


Figure 15. Profils de concentration en CSH dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du GeM – scénario 1).

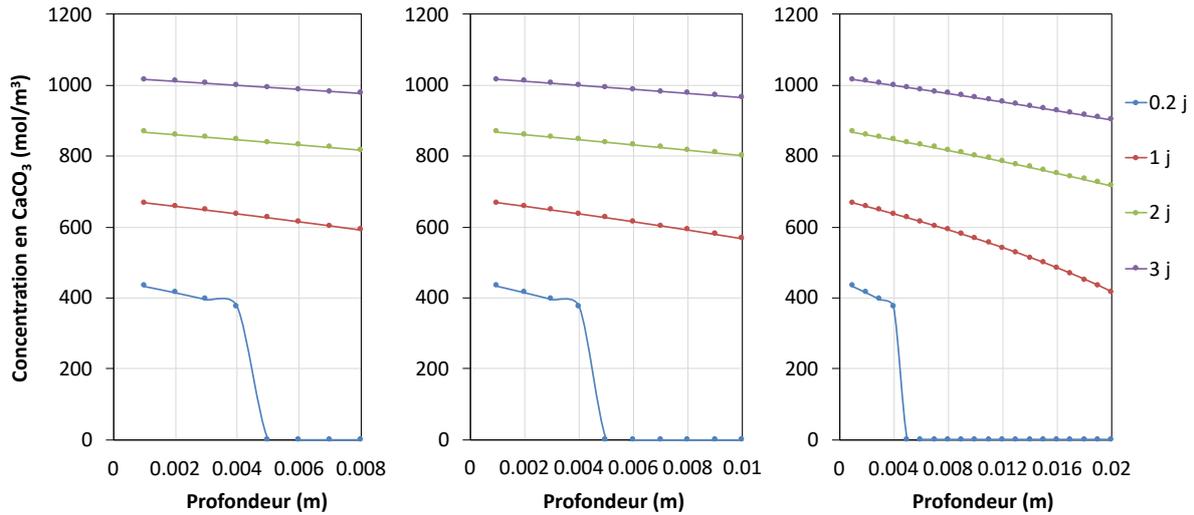


Figure 16. Profils de concentration en CaCO_3 dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du GeM – scénario 1).

Comme le montre la Figure 17, il y a une influence très faible de la taille de la bille sur la quantité de CO_2 piégé. Les profils de degré de saturation en eau n'ont pas été tracés ici. En fait, le degré de saturation, initialement de 0,65 dans toute la bille quelle que soit sa taille, reste constant sur les 3 jours. La carbonatation de la portlandite ne modifie donc pas l'état hydrique du matériau. Le CO_2 diffuse rapidement au cœur de la bille : à 1 jour celle-ci est totalement « saturé » en CO_2 (Figure 18). Il en résulte une carbonatation homogène donc une quasi-absence d'influence du diamètre de la bille.

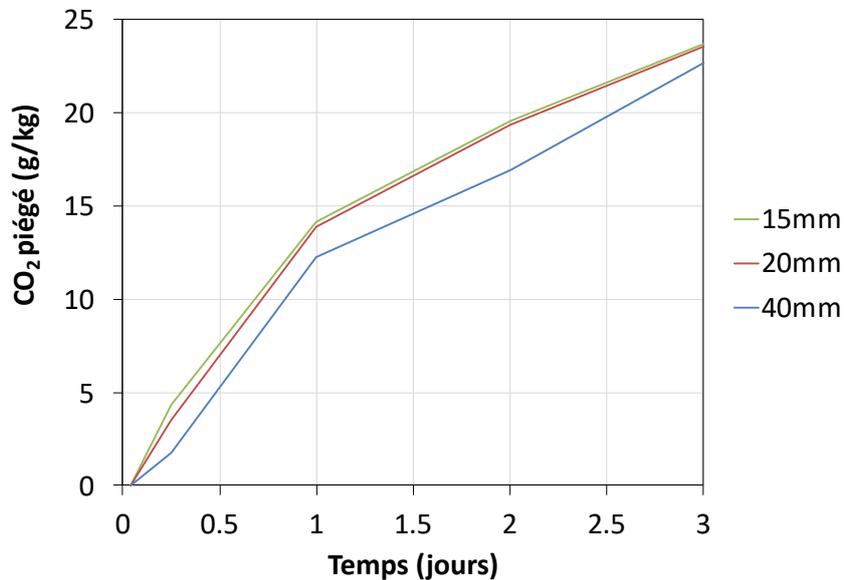


Figure 17. Quantité de CO_2 piégé par les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation rapporté à la masse initiale de la bille (simulations du GeM – scénario 1).

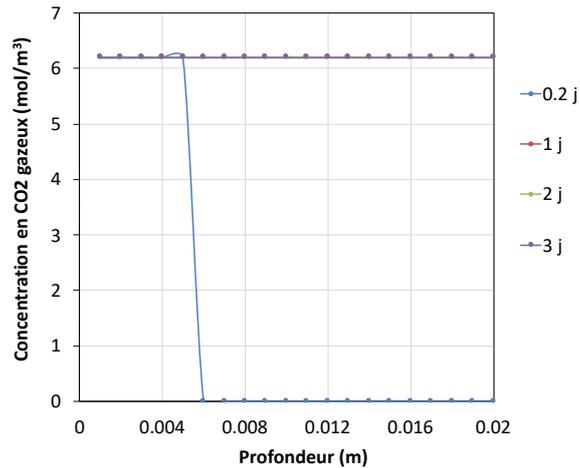


Figure 18. Profils de concentration en CO₂ gazeux dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du GeM – scénario 1).

5.3 Résultats de l'IRC (scénario 1)

Les figures ci-dessous présentent les résultats de l'IRC, à savoir les profils de CO₂ gazeux, portlandite, CSH, CaCO₃ formé et porosité. Dans le cas des petits diamètres, 15 et 20 mm, le CO₂ diffuse assez rapidement jusqu'au centre de la bille. A partir de 1 jour, la carbonatation est donc assez homogène comme en témoignent les profils des réactifs assez plats (Figure 20 à Figure 22). En conséquence, la fixation du CO₂ est quasiment la même pour les deux diamètres (Figure 24). La compétition entre diffusion gazeuse et réactions est plus marquée dans le cas de la bille de 40 mm de diamètre, avec des profils plus pentus. La contribution des CSH à la production de CaCO₃ est élevée (environ 70%). Par exemple, à 3 jours, en peau des billes, la baisse de CH est d'environ 1500 mol/m³, la baisse de CSH d'environ 1000 mol/m³, (soit 3400 mol/m³ de Ca). Cela correspond à une production de l'ordre de 4900 mol/m³ de CaCO₃ (Figure 22). Rappelons aussi que les transferts hydriques ne sont pas pris en compte. Le seul effet de la carbonatation sur le transfert de CO₂ est la baisse de porosité qui est significative (Figure 23).

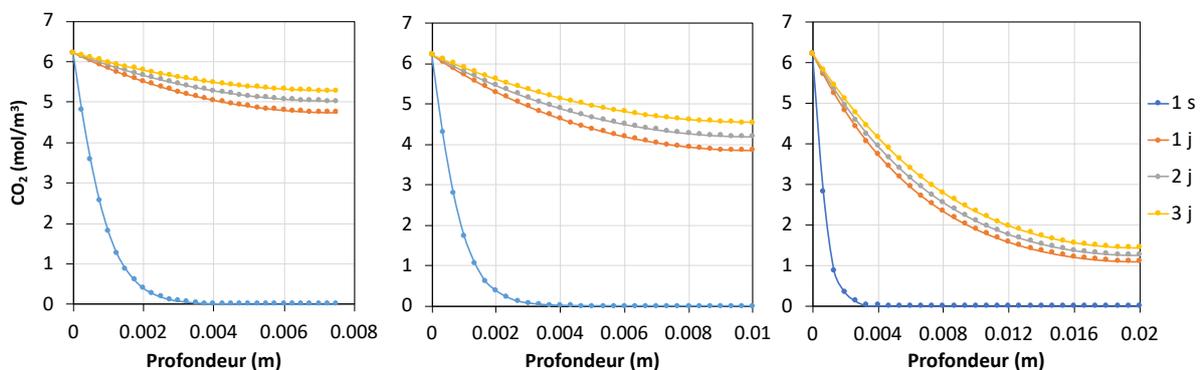


Figure 19. Profils de concentration en CO₂ gazeux dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations de l'IRC – scénario 1).

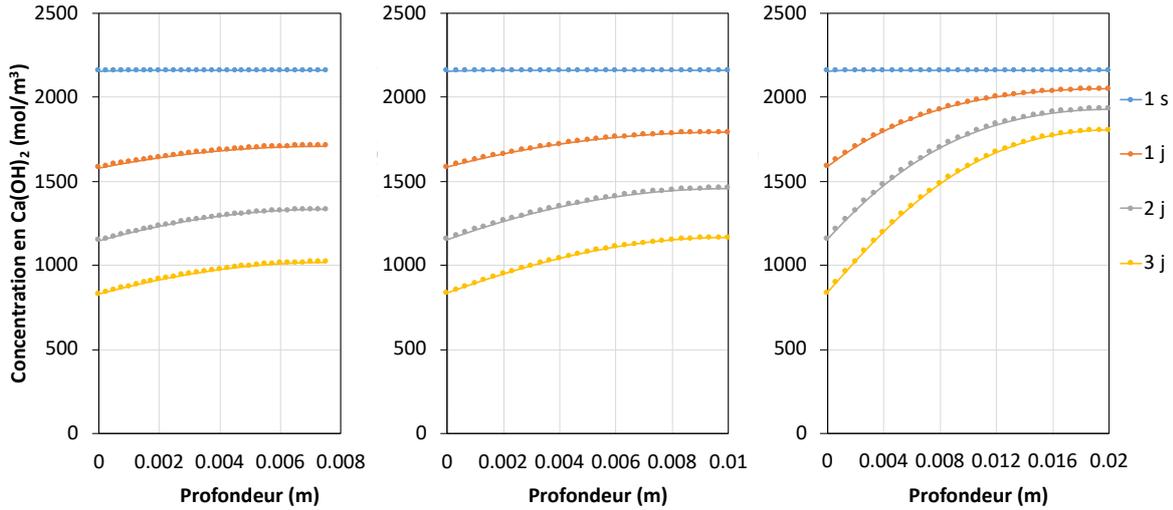


Figure 20. Profils de concentration en portlandite dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations de l'IRC – scénario 1).

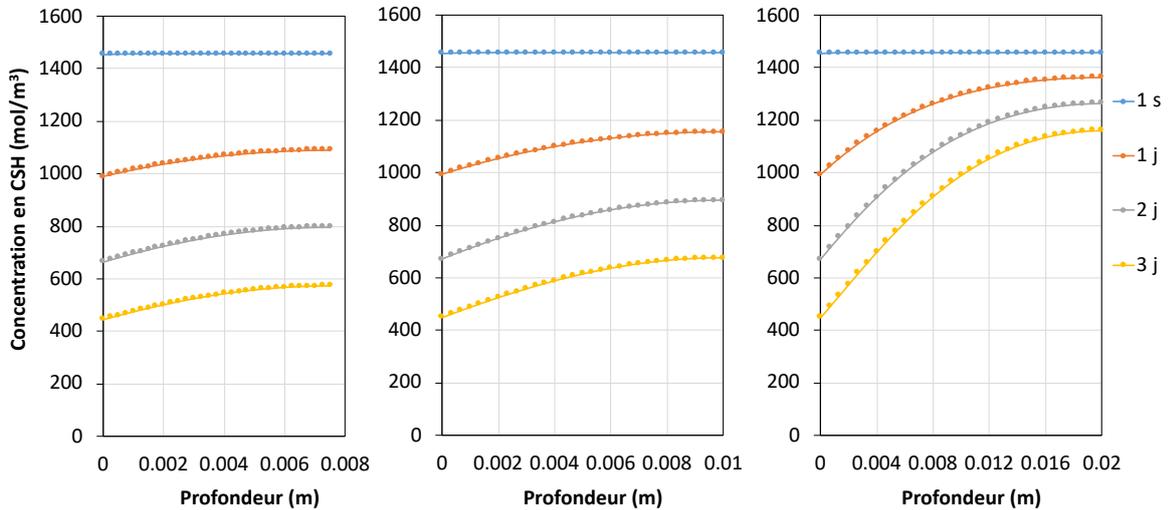


Figure 21. Profils de concentration en CSH dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations de l'IRC – scénario 1).

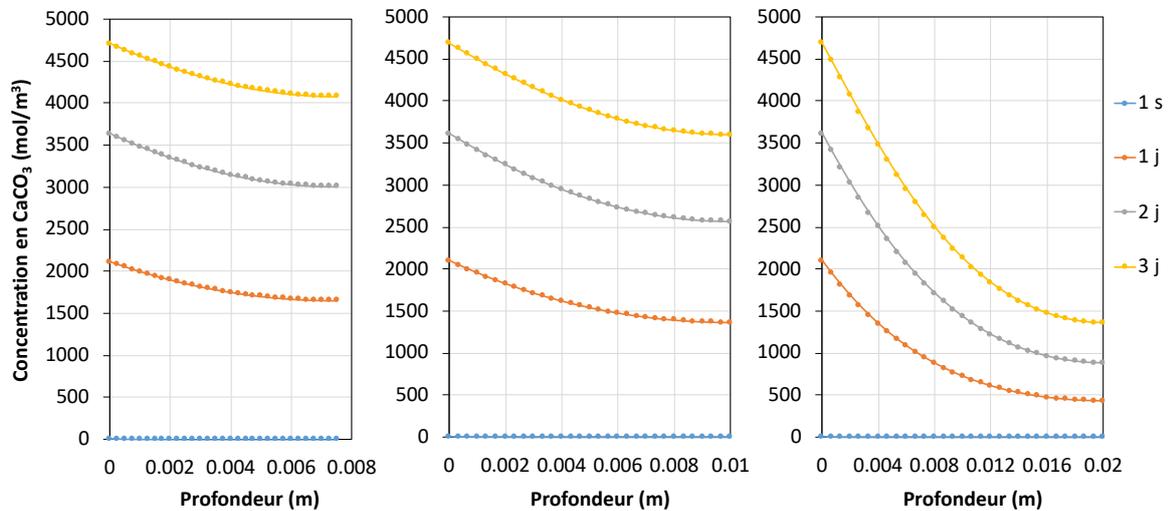


Figure 22. Profils de concentration en CaCO_3 formé par carbonatation (ou CO_2 fixé) dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm (simulations de l'IRC – scénario 1).

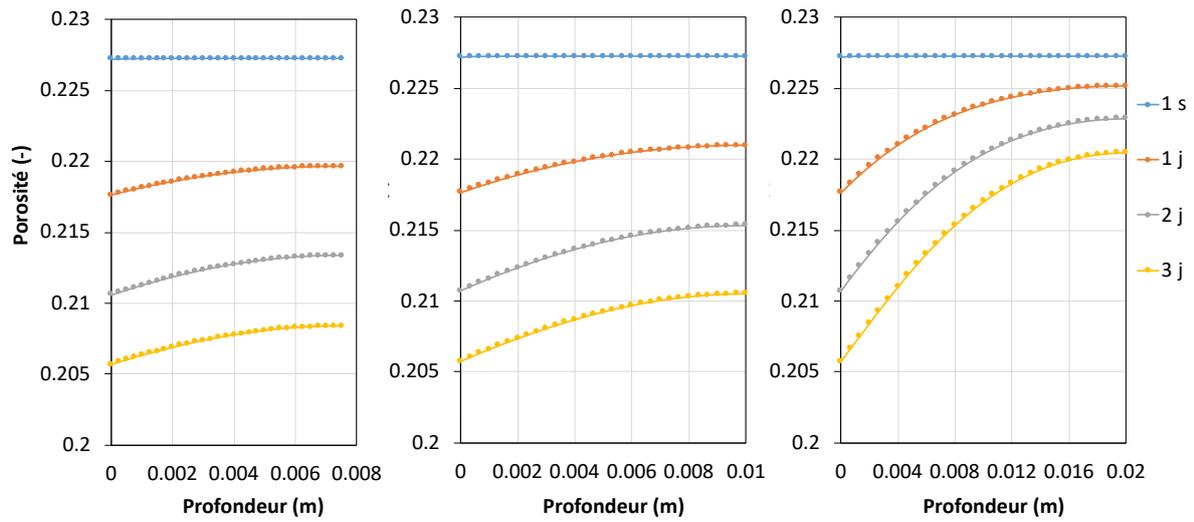


Figure 23. Profils de porosité dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm (simulations de l'IRC – scénario 1).

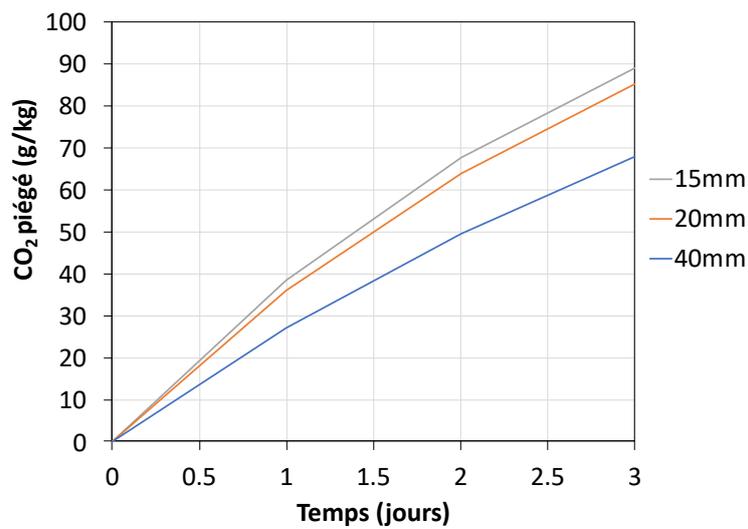


Figure 24. Quantité de CO₂ piégé par les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation rapporté à la masse initiale de la bille (simulations de l'IRC – scénario 1).

5.4 Résultats du LaSIE (scénario 1)

Les résultats des simulations du scénario 1 sont des profils de HR, CH, CSH, CaCO_3 , porosité présentés dans les figures suivantes. L'humidité initiale au sein des billes est de 75% et, en surface, l'humidité ambiante est de 65%. Très rapidement (0,2 jour), l'humidité dans les premiers millimètres diminue vers l'humidité ambiante, mais on observe également plus en profondeur une augmentation au-delà des 75% HR initiaux. Cette augmentation provient de la carbonatation de la portlandite qui génère une augmentation de teneur en eau locale, qui se poursuit en cours de carbonation. Elle est bien visible dans les profils de HR de la bille de 40 mm (Figure 25). Cette augmentation du degré de saturation, en complément de la baisse de porosité, diminue le coefficient de diffusion gazeuse ce qui ralentit l'apport de CO_2 . On note que seule la bille de 40 mm n'est pas carbonatée au coeur après 3 jours (Figure 26 à Figure 28). En outre, plus le diamètre augmente, plus le contrôle de la carbonatation devient diffusif, comme le montrent l'augmentation des pentes de profils avec l'augmentation du diamètre.

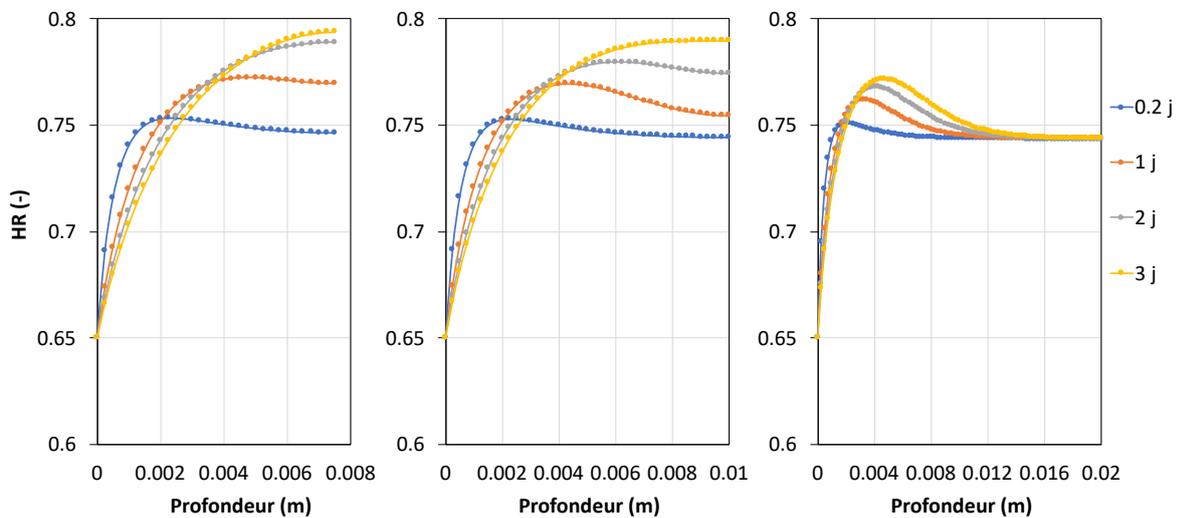


Figure 25. Profils de HR dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du LaSIE – scénario 1).

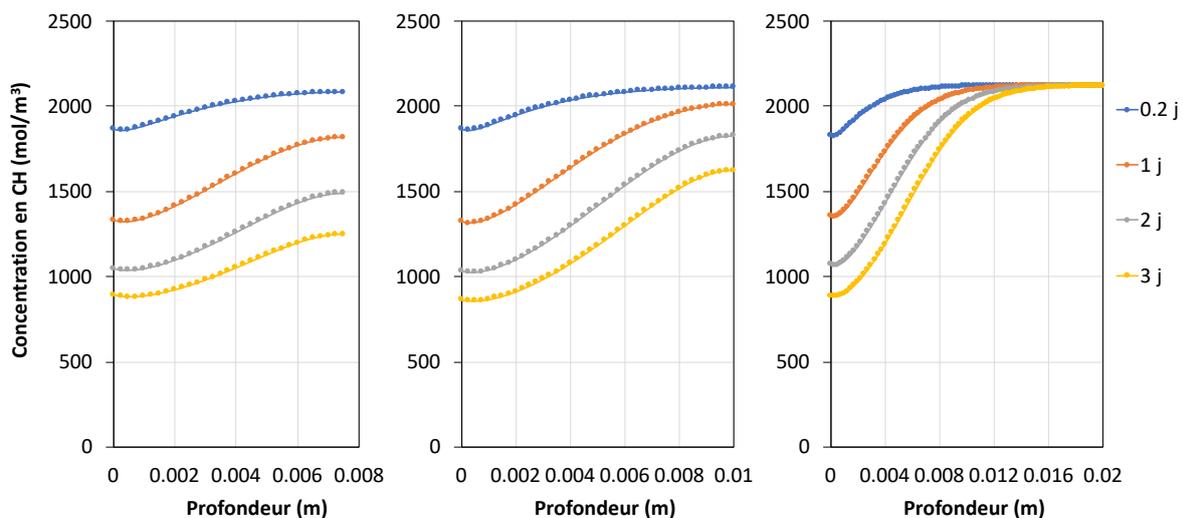


Figure 26. Profils de concentration en portlandite dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du LaSIE – scénario 1).

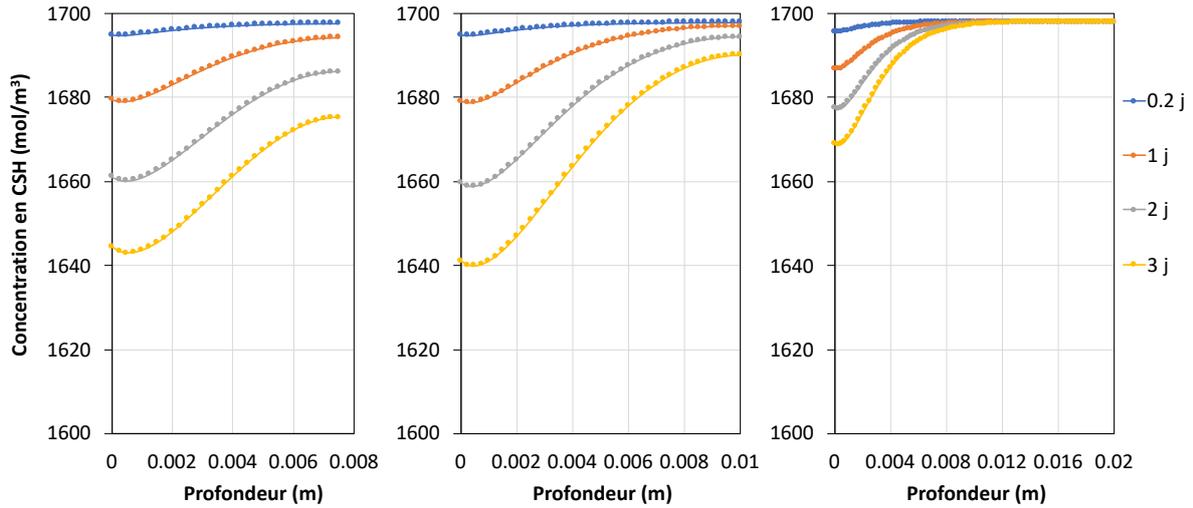


Figure 27. Profils de concentration en CSH dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du LaSIE – scénario 1).

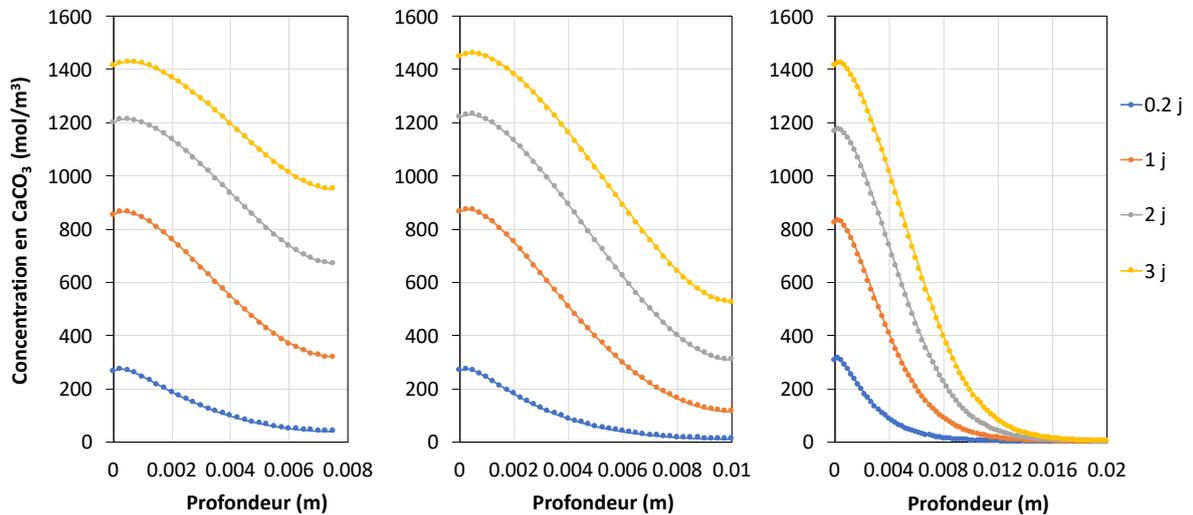


Figure 28. Profils de concentration en CaCO_3 dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du LaSIE – scénario 1).

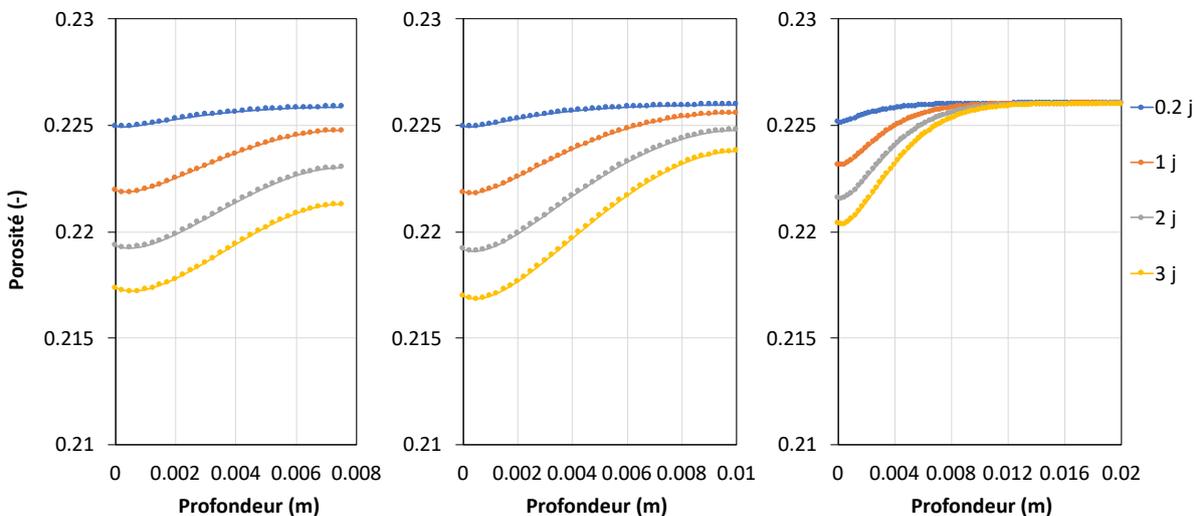


Figure 29. Profils de porosité dans les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation (simulations du LaSIE – scénario 1).

La carbonatation des CSH est relativement faible. La production des carbonates de calcium est le résultat principalement de la carbonatation de la portlandite. A 3 jours, en surface des billes, la baisse de concentration en portlandite est d'environ 1200 mol/m^3 et la baisse de concentration en CSH d'environ 60 mol/m^3 (soit $3,4 \times 60 = 204 \text{ mol/m}^3$ de Ca). Sur les 1400 mol/m^3 de CaCO_3 produit, la quantité provenant des CSH est inférieure à 15% de la quantité totale.

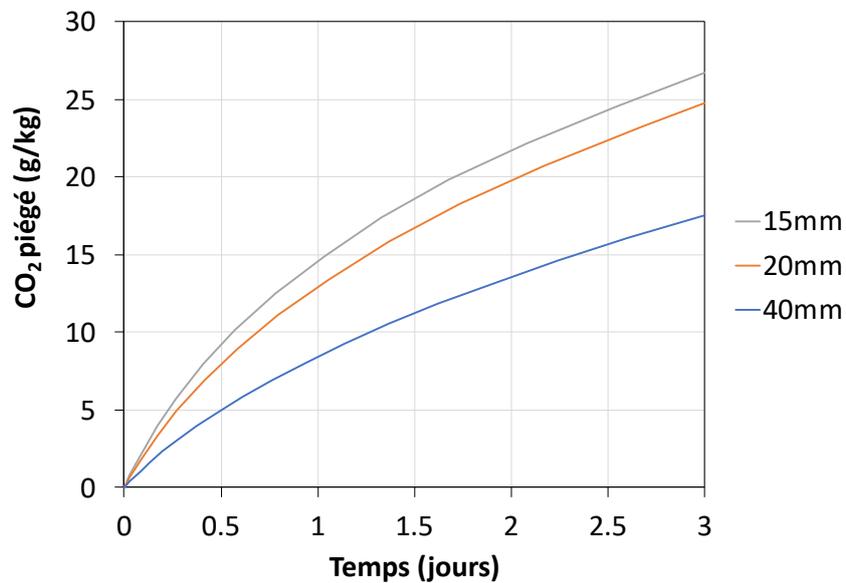


Figure 30. Quantité de CO_2 piégé par les billes de diamètre 15, 20 et 40 mm en cours de carbonatation rapporté à la masse initiale de la bille (simulations du LaSIE – scénario 1).

6 Comparaisons

6.1 Comparaison des simulations

La Figure 31 récapitule les résultats des 4 laboratoires en donnant la quantité de CO₂ piégé par les billes exprimée en g par kg de mortier après 3 jours de carbonatation accélérée dans le cas du scénario 1 (seul scénario testé par l'ensemble des participants).

Les quantités de CO₂ obtenues par l'IRC sont beaucoup plus élevées que celles des autres laboratoires. Une explication pourrait être la différence de coefficient de diffusion gazeuse, sans doute plus élevé dans le cas de l'IRC. Cependant, le CO₂ diffuse rapidement dans tous les cas, ce que montrent les carbonatations assez homogènes pour tous les laboratoires, au moins dans le cas de la bille de 15 mm. Comme montré précédemment avec les simulations de l'IRC et du GeM, le CO₂ gazeux sature rapidement la bille de 15 mm.

Plus probablement, les quantités de CO₂ plus élevées après 3 jours pour l'IRC proviennent de cinétiques de carbonatation des hydrates plus rapides. En particulier, les CSH se carbonatent plus vite pour l'IRC et ils participent à hauteur de 70% de la production du CaCO₃, alors que cette contribution est de 60, 15 et environ 0% respectivement pour le CERIB, le LaSIE et le GeM. Les différences de contribution des CSH au piégeage du CO₂ peuvent d'ailleurs expliquer aussi les différences entre le CERIB, le LaSIE et le GeM observées sur la Figure 31.

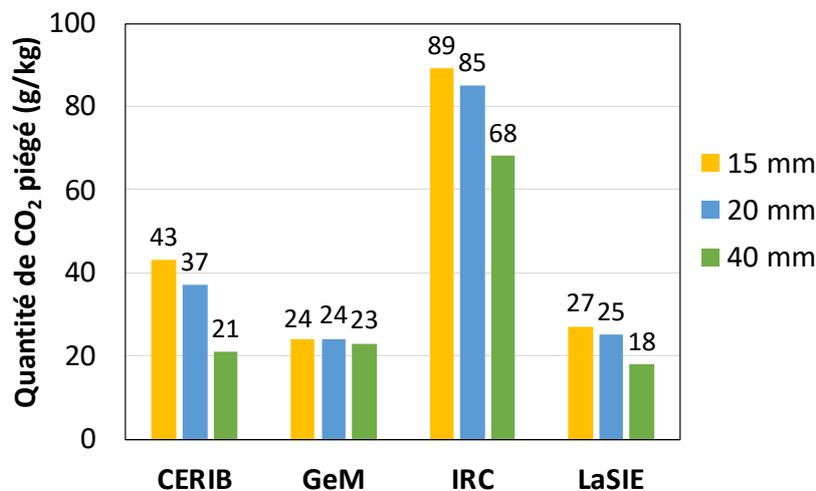


Figure 31. Quantité de CO₂ piégé par les billes de 15, 20 et 40 mm de diamètre après 3 jours de carbonatation rapporté à la masse initiale de la bille (résultats des simulations des 4 laboratoires pour le scénario 1).

Si on rapporte la quantité de CO₂ minéralisé par la bille à la quantité maximale qu'elle pourrait piéger grâce au calcium apporté par les CH et CSH du mortier, on obtient son degré de carbonatation, comme celui donné sur la Figure 32. Les degrés de carbonatation bien différents d'un laboratoire à l'autre proviennent en particulier des hypothèses initiales sur la stœchiométrie des CSH et sur la concentration initiale de ces derniers (cf. section 4.5). La quantité maximale de CO₂ minéralisable est rappelée dans le Tableau 15 pour chaque laboratoire.

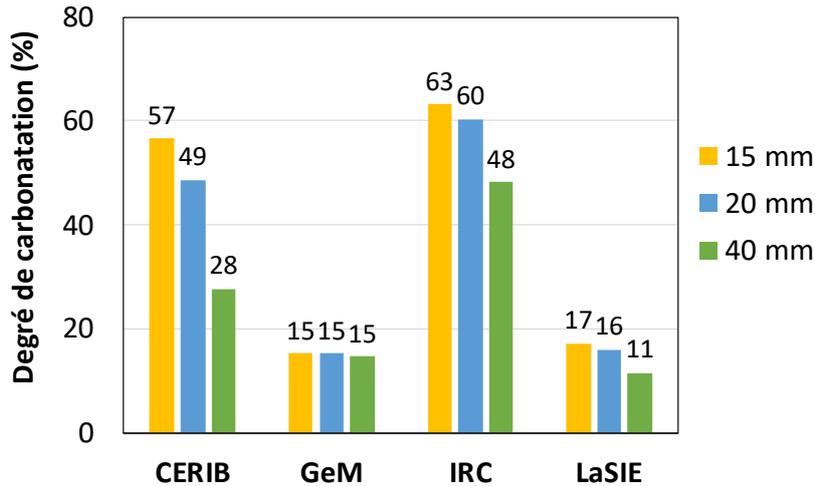


Figure 32. Degré de carbonatation des billes de 15, 20 et 40 mm de diamètre après 3 jours de carbonatation (résultats des simulations des 4 laboratoires pour le scénario 1).

Tableau 15. Quantité de CO₂ que peut fixer le mortier exprimée en g de CO₂ par kg de mortier

CERIB	76
GeM	157
IRC	141
LaSIE	157

Au delà des quantités de CO₂ fixé, les modèles s'accordent pour montrer que la carbonatation des billes n'est pas exclusivement contrôlée par la diffusion gazeuse comme le montre l'absence de front raide sur les profils (Figure 33). Dans cette gamme de teneur en eau initiale, et pour ces conditions d'humidité ambiante, les cinétiques de fixation du CO₂ d'origine chimique contribuent de manière non négligeable à la vitesse de piégeage du CO₂.

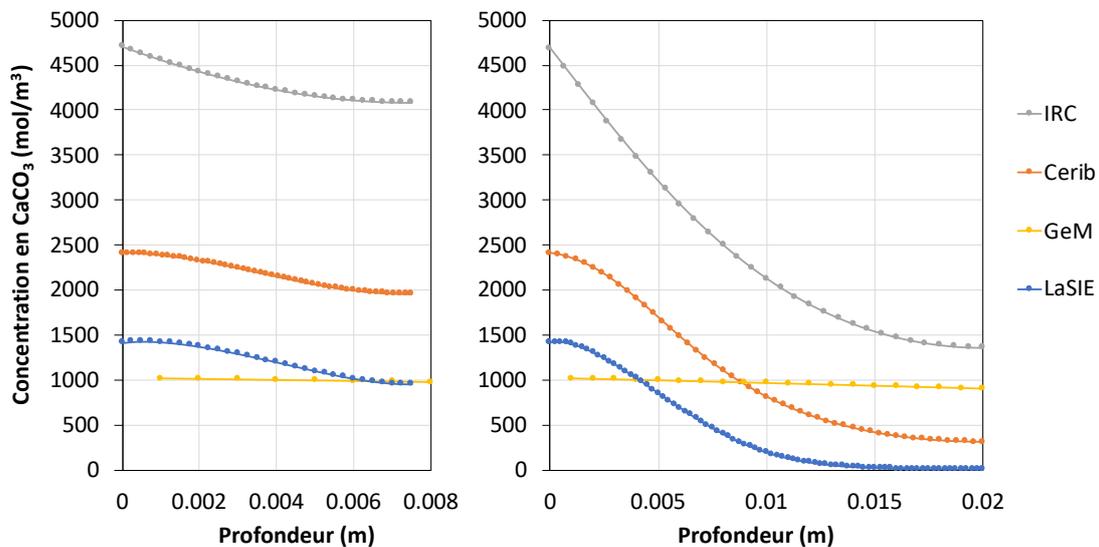


Figure 33. Profils de CaCO₃ formé dans la bille de 15 mm (gauche) et la bille de 40 mm après 3 jours de carbonatation (résultats des simulations des 4 laboratoires pour le scénario 1).

6.2 Confrontation simulations / expérimentations

Des billes de mortier ont été testées par le GT1.1 en suivant le protocole décrit en section 4.2 (préconditionnement hydrique puis mise en carbonatation accélérée). En plus des billes, le mortier a été également testé avec ce protocole après un concassage de prismes 4x4x16 cm sous la forme d'un granulats 0/16 mm.

Les résultats de cette campagne expérimentale à laquelle ont participé 5 laboratoires (GeM, ICube, IRC, LaSIE, UGE) sont assez contrastés (Tableau 16). Il faut noter que les dispositifs expérimentaux étaient très différents d'un laboratoire à l'autre, avec un contrôle plus ou moins efficace de l'humidité relative dans l'enceinte de carbonatation. A titre d'exemple, l'humidité relative dans l'enceinte de carbonatation du LaSIE n'était pas imposée à 65% HR mais uniquement mesurée en continue. Dès le début de l'essai de carbonatation, l'humidité relative montait à des valeurs supérieures à 80%, sous l'effet des quelques billes placées dans l'enceinte (d'un petit volume). A forte humidité, on peut penser que la carbonatation est fortement réduite parce que la teneur en eau en peau des billes est suffisamment haute pour ralentir la diffusion gazeuse (et donc de « bloquer » la carbonatation). Selon nos informations, des problèmes similaires se sont produits à l'ICube.

Par comparaison, il y a finalement moins d'écart entre simulations qu'entre résultats expérimentaux ! Si on écarte les résultats expérimentaux du LaSIE et de ICube pour les raisons évoquées, la quantité de CO₂ déterminée expérimentalement, toute taille confondue, est entre 28 et 43 g/kg, ce qui est grossièrement proche de la plage de 18 à 43 g/kg trouvée par simulations.

Tableau 16. Quantités de CO₂ fixé en g par kg de mortier obtenues expérimentalement après 3 jours de carbonatation accélérée

Laboratoire	Bille 15 mm	Bille 20 mm	Bille 40 mm	Mortier concassé 0/16 mm
GeM	38	28	43	-
ICube	11	5	7	40
IRC	-	-	5	5
LaSIE	4	3	2	35
UGE	29	-	-	33

Les résultats des essais sur mortier concassé sont intéressants, d'une part, car ils sont relativement proches (si on met de côté le résultat de l'IRC). D'autre part, ils donnent une approximation de la quantité de CO₂ que peut fixer le mortier en 3 jours s'il était sous forme de poudre (donc totalement accessible au CO₂ ambiant). Autrement dit, sous cette forme, on soumet le mortier à une carbonatation contrôlée surtout par les cinétiques chimiques. Les valeurs obtenues expérimentalement, entre 33 et 40 g/kg, sont assez proches des valeurs calculées par le CERIB sur les billes de 15 à 20 mm (37 à 43 g/kg) pour lesquelles les simulations montrent une absence de contrôle purement diffusif de la carbonatation.

7 Conclusion

L'action 1.2.3b du PN FastCarb a servi de benchmark pour comparer les modèles de quatre laboratoires (CERIB, GeM, IRC, LaSIE). Les simulations de la carbonatation accélérée de granulats sphériques de mortier ne permettent pas d'obtenir les mêmes quantités de CO₂ fixé après 3 jours. Les différences de résultats proviennent évidemment de la construction des modèles, avec une description plus ou moins fine des phénomènes pris en compte, mais également des données d'entrée, comme les teneurs en hydrates initiales, parfois différentes d'un laboratoire à l'autre.

Tous les modèles s'accordent néanmoins sur le fait que la carbonatation de billes de 15 et 20 mm se fait de manière quasi-uniforme, avec peu de gradients de concentrations des réactifs/produits entre le cœur et la peau des billes. Dans les conditions hydriques étudiées (degré de saturation en eau initial de 0,75 et carbonatation à 65% HR), la diffusion gazeuse dans les billes est suffisamment élevée pour une saturation rapide des billes par le CO₂. Le facteur limitant devient le « terme puits » lié aux réactions chimiques. Dans le cas d'une bille de 40 mm, les profils de concentration sont plus marqués. A l'échelle de la bille, la carbonatation est les résultats d'une compétition entre diffusion et réaction.

Deux scénarios de carbonatation ont été simulés par le Cerib. Dans le premier, la teneur en eau avant carbonatation était considérée homogène dans la bille (teneur en eau moyenne supposée atteinte à l'issue du préconditionnement du GT1.1). Dans le second, la répartition de l'eau dans la bille juste avant carbonatation était le résultat de la simulation du préconditionnement du GT1.1, c'est-à-dire un étuvage à 60°C de 20 jours suivi d'un refroidissement à 20°C de 7 jours. Cette seconde simulation montre que le préconditionnement ne permet pas d'aboutir à une teneur en eau homogène dans la bille, notamment dans le cas du diamètre de 40 mm (le cœur étant toujours dans un état beaucoup plus « sec » que la peau). Il résulte des différences d'états hydriques initiaux entre les deux scénarios que les billes du scénario 1 se carbonatent moins vite que les billes du scénario 2. Cela étant, après 3 jours de carbonatation, les différences de quantité de CO₂ fixé par les billes entre scénarios sont peu élevées. On voit ici l'effet de la géométrie sphérique (pour une même concentration, le CO₂ est piégé en plus grande quantité en peau qu'au cœur !)

Il est difficile de confronter les quantités de CO₂ piégé obtenues par simulations numériques aux résultats expérimentaux, ces derniers étant très dispersés. Des résultats supplémentaires (évolution de la masse, profils de CaCO₃, etc.) faciliteraient les comparaisons.

8 Références

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

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

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

S. Braymand, Concassage des prismes du mortier de référence et des bétons fabriqués par le laboratoire I-Cube -Envoi des matériaux concassés et des sphères de mortier de référence fabriqués par le laboratoire I-Cube aux laboratoires partenaires, Rapport du PN Fastcarb (FCARB/R/008), Mai 2021.

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

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

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

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

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

Huet B, Turcry Ph, Pernin T (2023), Caractérisation expérimentale du mortier des « GBR modèles », rapport de l'action 1.2.3a du projet Fastcarb.

Jacquemet N, Schmitt L, Jeong J, Achour M, Amiri O, Dangla P, Turcry Ph, Pradelle S, Thierry M (2020) Benchmark de modèles français de carbonatation accélérée de pâte de ciment, rapport de l'action 1.2.1 du projet Fastcarb.

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

Millington R (1959) "Gas diffusion in porous media", *Science*, vol. 130, pp 100-1021.

Miragliotta R (2000), « Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués : prise en compte des effets de paroi », Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.

Morandeau A (2013) "Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite », Thèse de doctorat de l'université Paris Est.

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

Namouniara D K (2015), « Etude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker », Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.

Papadakis V G, Ivayenas C G, Fardis M N (1991), Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation, *ACI Materials Journal*.

Papadakis V G (1999), "Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 11, pp. 1727–1736.

Ramachandran P A et Sharma M M (1969), "Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles.," Chem. Eng., vol. 24, no. 1, pp. 1681–1686.

Richards L A (1931) "Capillary conduction of liquids through porous mediums", Physics. 1 (5), pp 318–333, 1931.

Sereng M (2020) Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO₂ : étude de la faisabilité pré-industrielle, Thèse de doctorat, Université Paris-Est.

Thiery M (2005) « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires », Thèse de doctorat, LCPC.

Van Genuchten M T (1980), "A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils1," Soil Science Society of America Journal, vol. 44, no. 5. p. 892.

Younsi A (2011), « Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales », Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.