

Piégeage du CO₂ par carbonatation de granulats recyclés : modélisation de l'influence de la taille et de l'état hydrique à l'échelle d'un grain

Paulo CLAUDE¹, Philippe TURCRY², Marion VOUZELAUD¹, Jonathan MAI-NHU¹, Thomas PERNIN¹, Bruno HUET³, Sandrine BRAYMAND⁴

¹ Cerib, Epernon

² LaSIE, UMR 7356 CNRS, La Rochelle Université

³ Holcim Innovation Center, Saint Quentin Fallavier

⁴ ICUBE, UMR 7357 CNRS, Université de Strasbourg

RESUME Au cours du Projet National Fastcarb, la carbonatation accélérée des granulats de béton recyclés (GBR), issus du concassage de déchets de démolition, a été envisagée comme un procédé de piégeage du CO₂ provenant de sources industrielles, telles que les fumées des cimenteries. En complément d'expérimentations en laboratoire, des simulations numériques de la carbonatation de granulats sphériques, GBR « modèles », ont été réalisées pour mieux comprendre les cinétiques du phénomène de transfert à l'échelle du grain. Sur la base d'un modèle physico-chimique, les simulations donnent accès aux profils de teneur en eau et de CO₂ minéralisé par la matrice cimentaire. Deux scénarios de carbonatation ont été étudiés : i) GBR à l'équilibre hydrique avec l'ambiance avant carbonatation, ii) GBR soumis à un préconditionnement en étuve avant carbonatation. Les simulations ont été faites pour deux tailles de GBR (15 et 40 mm). Les simulations montrent que ces deux scénarios ne permettent pas d'attendre le même état hydrique avant carbonatation. Cependant, après 3 jours de carbonatation, des quantités de CO₂ piégées proches sont obtenues quel que soit le scénario.

Mots-clefs Piégeage du CO₂, Carbonatation, Granulats recyclés, Modélisation

I. INTRODUCTION

Beaucoup de travaux de la littérature considèrent les granulats de béton recyclés (GBR) produits par concassage de déchets de démolition comme des puits de carbone, e.g. (C. S. Poon et al, 2023). De fait, dès qu'ils sont mis en contact avec une atmosphère contenant du CO₂, les GBR subissent un phénomène de carbonatation : le CO₂ ambiant diffuse dans la matière poreuse, réagit avec les oxydes de calcium apportés par la matrice cimentaire et se retrouve ainsi minéralisé sous forme de carbonate de calcium, d'une grande stabilité thermodynamique notamment lorsqu'il s'agit de calcite.

Au cours du Projet National Fastcarb, la carbonatation accélérée de GBR par les fumées de cimenterie, riches en CO₂, a été proposée comme un procédé de piégeage de ce gaz à effet de serre, « low tech » car sans préparation particulière du gaz ni des GBR (Torrenti et al, 2022). Les études d'impact environnemental du projet (Analyse de Cycle de Vie) montrent néanmoins qu'il est indispensable de maximiser la quantité de CO₂ par tonne des GBR, sans quoi l'efficacité du procédé au regard d'un gain environnemental serait faible. Dans le cas des gravillons recyclés, par exemple, les émissions du transport de la matière vers le site de traitement amoindrissent fortement le bilan global du calcul de la séquestration du CO₂ (Guyard et al, 2022).

Pour être bien maîtrisé à l'échelle industrielle, un procédé de carbonatation accélérée des GBR doit d'abord être étudié et compris en laboratoire. En ce sens, des travaux expérimentaux ont été menés pendant le Projet National sur des granulats « modèles » (éprouvettes concassées, billes de mortier). En complément, la carbonatation des GBR a été étudiée à l'aide de modèles, initialement développés pour prédire la durabilité des ouvrages en béton armé.

Nous présentons ici les résultats de simulations numériques de la carbonatation de billes de mortier dont le but est de comprendre l'effet d'un préconditionnement thermique avant la mise en carbonatation accélérée. L'intérêt de la modélisation est d'avoir accès aux profils des réactifs de la carbonatation, ce qui est difficile expérimentalement à cette échelle et pour cette géométrie. La plupart des données d'entrée des simulations sont issues d'une campagne de caractérisation du mortier étudié. Le modèle utilisé est celui du CERIB et du LMDC (SDReaM-crete) développé par (Mai-Nhu, 2013) puis (Schmitt, 2019) et validé par (Claude, 2023) avec de nombreuses comparaisons à des résultats expérimentaux. Deux scénarios de carbonatation d'un grain sphérique, avec ou sans préconditionnement, sont étudiés et comparés dans la suite.

II. MODELE ET PROGRAMME DE SIMULATIONS

A. Modèle de carbonatation

Le modèle SDReaM-crete a été développé pour coupler le phénomène de carbonatation et la pénétration des ions chlorure dans le béton en tenant compte des cycles hydriques. Ci-après ne sont présentés que les phénomènes de carbonatation et de transfert hydrique.

L'équation de (Richard, 1931) est utilisée pour décrire les mouvements d'eau dans le béton :

$$\left[\rho_l \cdot \varphi \cdot \frac{\partial S_r}{\partial h} + \frac{P_{vsat} \cdot M_{H_2O}}{RT} \cdot \varphi \cdot \left(1 - S_r - h \frac{\partial S_r}{\partial h} \right) \right] \frac{\partial h}{\partial t} = \text{div} \left(\rho_l^2 \frac{k_l}{\eta_l} \cdot k_{rl} \cdot \frac{RT}{M_{H_2O}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} h + \frac{M_{H_2O}}{RT} \cdot P_{vsat} \cdot R_d \cdot D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} h \right) + \beta_{H_2O} \quad \text{Equation 1}$$

Où S_r est le taux de saturation en eau qui dépend de l'humidité relative (h), ρ_l la masse volumique de l'eau (kg/m³), φ la porosité (-), M_{H_2O} la masse molaire de l'eau (kg/mol), k_l la perméabilité à l'eau liquide (m²), η_l la viscosité dynamique de l'eau (Pa.s), k_{rl} la perméabilité relative à l'eau liquide estimée à partir du modèle de (Mualem, 1976) et Van Genuchten (1980), D le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau hors milieu poreux (m²/s).

L'Equation 2 modélise la quantité d'eau libérée lors de la carbonatation de la portlandite (CH). Le modèle néglige l'eau libérée par les autres hydrates de la matrice cimentaire (Morandeau, 2013).

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

R_d représente la résistance à la diffusion dans un milieu partiellement saturé en eau proposée par (Millington, 1959) dont les exposants empiriques ont été obtenus par (Thiéry, 2005) :

$$R_d = \varphi^{1.2} \cdot (1 - S_r)^{2.3} \quad \text{Equation 3}$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varphi \cdot (1 - S_r) \cdot \frac{P_{CO_2}}{RT} \right) = -\text{div} \overrightarrow{\Phi_{CO_2}} - \beta_{CO_3^{2-}} \quad \text{Equation 4}$$

Avec $\overrightarrow{\Phi_{CO_2}}$ le flux de CO_2 considéré comme uniquement diffusif. Il est donné par la loi de Fick en fonction de la pression partielle de CO_2 (P_{CO_2}) et du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air (D_0) :

$$\overrightarrow{\Phi_{CO_2}} = -D_0 \cdot R_d \cdot \text{grad} \frac{P_{CO_2}}{RT} \quad \text{Equation 5}$$

$\beta_{CO_3^{2-}}$ représente la vitesse de formation des ions carbonate (Equation 6).

$$\beta_{CO_3^{2-}} = \frac{\partial[CO_3^{2-}]}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1} \cdot ([CO_3^{2-}]_{eq} - [CO_3^{2-}]) \quad \text{Equation 6}$$

Avec τ_1 une constante de temps et $[CO_3^{2-}]_{eq}$ la quantité maximale d'ions carbonate qui dépend de la concentration de CO_2 de l'air, du pH de la solution et de constantes d'équilibres.

L'équation de conservation de masse des ions carbonates s'écrit comme suit :

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

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

$$\overrightarrow{\Phi_{CO_3^{2-}}} = -D_{CO_3^{2-}(S_r=1)} \cdot S_r^6 \cdot \text{grad} [CO_3^{2-}] + \overrightarrow{v_{water}} \cdot [CO_3^{2-}] \quad \text{Equation 8}$$

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).

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

τ_2 représente la constante de cinétique de carbonatation des calciums contenus dans les hydrates. La cinétique est considérée similaire pour l'ensemble des espèces carbonatables, à l'exception des C-S-H dont la concentration des calciums est pondérée par un facteur $n > 1$ (cinétique plus lente). 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 :

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

Dans cette étude, la concentration en ions chlorure est considérée égale à 0, et seuls les ions calcium (et leurs consommations) sont considérés. Les ions alcalins ne sont pas pris en compte non plus,

entraînant des différences de pH entre le modèle et la réalité, mais ne modifiant pas la chute de pH provoquée par la carbonatation des ions calcium. Enfin, le transport ionique des ions calcium n'a pas été considéré dans le modèle SDRaM-Crete afin de simplifier les équations.

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).

$$\varphi = \varphi_{\text{initial}} - (V_{m_{\text{CaCO}_3}} \cdot ([\text{CaCO}_3] - ([\text{C} - \text{S} - \text{H}]_{\text{ini}} - [\text{C} - \text{S} - \text{H}]))) - V_{m_{\text{CH}}} \cdot ([\text{CH}]_{\text{ini}} - [\text{CH}]) + \Delta V_{m_{\text{C-S-H}}} \cdot ([\text{C} - \text{S} - \text{H}]_{\text{ini}} - [\text{C} - \text{S} - \text{H}]) \quad \text{Equation 11}$$

L'influence de la température est considérée dans le modèle à travers l'utilisation de lois d'Arrhenius exprimant la dépendance de certains paramètres à la température. Les paramètres concernés sont : le coefficient de cinétique de carbonatation des hydrates (τ_2 , énergie d'activation : $E_a = 40$ kJ/mol), la viscosité de l'eau ($E_a = 15,7$ kJ/mol) et le coefficient de diffusion du CO_2 ($E_a = 39$ kJ/mol). Notons que la température intervient aussi dans les équations d'équilibre des différentes espèces (cf. Equations 1 et 4).

La résolution numérique du système d'équations ainsi obtenu s'effectue avec le logiciel Comsol MultiPhysics (MP). Les constantes τ_1 , τ_2 et n ont été obtenues par calibration du modèle sur des résultats expérimentaux et sont égales respectivement à 200 s, 10^{-5} mol.s et 1,5.

B. Système modélisé

Les simulations ont porté sur des granulats sphériques composés d'un mortier. Une étape préalable aux simulations est la fourniture des données d'entrée. Pour cela, des billes de 15, 20 et 40 mm de diamètre, ainsi que des éprouvettes 4x4x16 cm, ont été fabriquées puis conservées en conditions endogènes pendant au moins 5 mois. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** donne un aperçu des trois tailles de billes, qui ne sont pas totalement sphériques mais présentent un petit méplat.



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

Le mortier a été fabriqué avec un ciment CEM I 52,5 N CP2 (LafargeHolcim St Pierre La Cour) de masse volumique de $3,12$ g/cm³ et un sable normalisé de masse volumique de $2,64$ g/cm³. La fraction volumique de pâte est de 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).

Une campagne de caractérisation du mortier âgé de plus de 6 mois a permis la détermination de la plupart des données d'entrée « matériau » du modèle présentées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1. Données d'entrées « matériau » du modèle SDReaM-Crete

Paramètre	Valeur	Unité	Source
Porosité du mortier	0,226	-	Mesures (NF P18-459)
Quantité de calcium carbonatable CH	2122	mol/m ³ de mortier	Mesures (Analyse thermogravimétrique)
Quantité de calcium carbonatable C _{1,65} SH _x	1698	mol/m ³ de mortier	Calculs (Kolani et al., 2012)
Isotherme de désorption (Sr : taux de saturation ; h : humidité relative)	$Sr = 0,097 + 0,778.h - 0,653.h^2 + 0,823.h^3$	-	Mesures (Méthodes des solutions salines)
Perméabilité à l'eau liquide	$2,5.10^{-21}$	m ²	(Gendron, 2019)
MV _{sat}	2293	kg/m ³ de mortier	Mesures (NF P18-459)
MV _{sec}	2066	kg/m ³ de mortier	Mesures (NF P18-459)

Les quantités de calcium provenant de la portlandite et des CSH ont été estimées avec le modèle d'hydratation de (Kolani et al., 2012). Ils permettent d'estimer la quantité de CO₂ que peut fixer en théorie le mortier, en considérant qu'une mole de CaO va réagir avec une mole de CO₂. Cette masse maximale est de 168 kg de CO₂ par m³ de mortier, soit 76 g de CO₂ par kg de mortier.

C. Scénarios de carbonatation modélisés

Dans les expérimentations en laboratoire, les billes de mortier subissent le protocole de carbonatation accélérée suivant.

- Préconditionnement : Les billes sont d'abord étuvées à 60°C pendant 20 jours. Elles sont mises ensuite à une teneur en eau égale à 75% de l'absorption d'eau normalisée (WA24), teneur supposée « optimale » d'après les travaux de (Sereng, 2020). Pour cela, les billes 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 qu'à l'issue de ce traitement l'eau est répartie de manière uniforme dans la bille. Cette hypothèse est discutée dans la suite. Cette teneur en eau correspond à un taux de saturation en eau de la porosité de 0,66.
- Carbonatation accélérée : Après le préconditionnement, les billes sont placées dans une enceinte à 20°C, 65% HR et à une concentration en CO₂ de 15%. En considérant le CO₂ comme un gaz parfait, cela correspond à une concentration de 6,22 mol/m³.

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

Cas 1 : simulation de la carbonatation accélérée seule ;

Cas 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 a un taux de saturation en eau homogène de 0,66, ce qui correspond, d'après l'isotherme de désorption du mortier, à une humidité ambiante de 75% HR. 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.

Le Tableau 2 donne un récapitulatif des deux scénarios et des conditions aux limites utilisées. On notera qu'une humidité relative de 30% HR a été choisie pour simuler l'étuvage à 60°C (d'après quelques mesures d'humidité dans une étuve à cette température).

TABLEAU 2. Résumé des deux scénarios simulés

Cas	Etape	Conditions initiales	Conditions aux limites
1	Carbonatation	Taux de saturation homogène égal à 0,66 (75% HR)	20°C, 65% HR, 15% CO ₂
2	Etuvage (20 jours)	Matériau saturé en eau	60°C, 30% HR, 0,04% CO ₂
	Mise à la teneur en eau visée (7 jours)	Obtenues à l'issue de l'étuvage	20°C, 75% HR, 0,04% CO ₂
	Carbonatation (3 jours)	Obtenues à l'issue de l'étape précédente	20°C, 65% HR, 15% CO ₂

Connaissant les masses volumiques du matériau à l'état saturé en eau et à l'état sec (Tableau 1), on en déduit que la masse volumique de la bille après préconditionnement est d'environ 2214 kg/m³.

III. RESULTATS

Le modèle SDReaM-Crete permet, entre autres, de générer les profils de saturation en eau dans le matériau ainsi que les concentrations des différentes espèces considérées. La réalisation de deux scénarios de simulation, avec la prise en compte du préconditionnement dans le Cas 2, vise d'abord à confirmer ou non l'hypothèse d'équilibre hydrique dans le matériau (Cas 1). Les profils de concentrations des minéraux (CaCO₃, portlandite, CSH) en cours de carbonatation accélérée sont ensuite présentés pour les deux cas. Enfin, le modèle intègre l'évolution de la microstructure en tenant compte de l'impact de la carbonatation sur la porosité, comme exposé dans la section III.B pour le Cas 2. Pour des raisons de concision, seuls les résultats liés aux billes de diamètres 15 et 40 mm sont inclus dans la présentation.

A. Profils hydriques pendant le préconditionnement

Les profils de taux de saturation en eau au cours du préconditionnement (Cas 2) sont donnés dans les Figures 2 et 3 respectivement pour les diamètres 15 mm et 40 mm. Avant préconditionnement, la porosité du matériau est supposée saturée à 90% (suite à l'autodessiccation). La phase d'étuvage de 20 jours est considérée dans le modèle avec une température de 60°C et une humidité relative de 30%. Il s'agit d'une humidité relative, certainement supérieure à la réalité, qui a été choisie afin d'éviter des valeurs trop extrêmes pour la convergence du modèle. Cependant, l'isotherme de désorption choisie permet d'obtenir un taux de saturation similaire à celui obtenu pour des valeurs plus faible, garantissant un impact proche sur la carbonatation. Cette première phase du préconditionnement garantit une saturation uniforme pour les deux diamètres, bien qu'un temps plus long soit nécessaire pour éliminer l'eau dans la bille de 40 mm (environ 13 jours) comparée à

celle de 15 mm (environ 5 jours). Une exposition de 7 jours à 20°C et 75% HR entraîne ensuite une augmentation du taux de saturation dans le matériau.

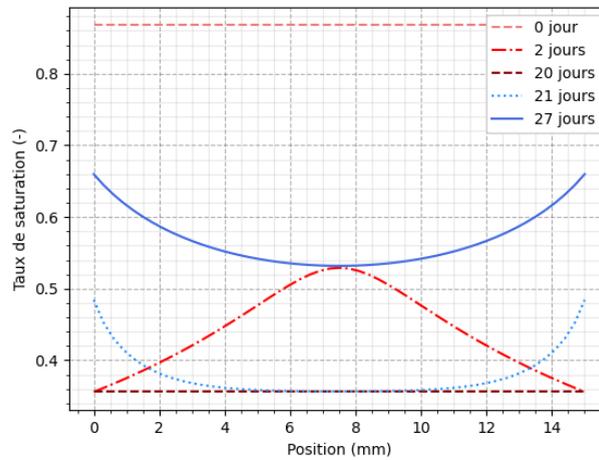


FIGURE 2. Évolution du taux de saturation en eau au cours du préconditionnement pour la bille de mortier de diamètre 15mm (Cas 2).

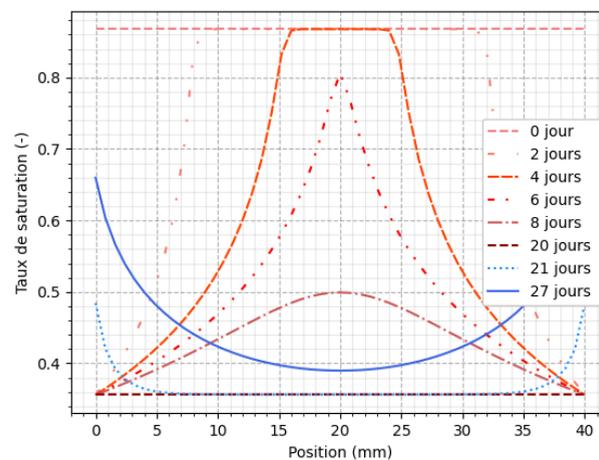


FIGURE 3. Évolution du taux de saturation en eau au cours du préconditionnement pour la bille de mortier de diamètre 40mm (Cas 2).

Des différences de taux de saturation entre le cœur et la surface du matériau sont néanmoins observées pour les deux diamètres. À la fin des deux étapes du préconditionnement, le taux de saturation évolue, de la surface au cœur, entre 0,66 et 0,54 pour la bille de 15 mm, et entre 0,66 et 0,38 pour la bille de 40 mm. Rappelons que, dans le Cas 1, les billes ont un taux de saturation homogène 0,66 avant la carbonatation. On voit donc ici que la prise en compte du préconditionnement ne permet pas d'aboutir à l'état de saturation voulu.

B. Profils en cours de carbonatation accélérée

Le préconditionnement est suivi de 3 jours de carbonatation accélérée à (20°C, 65% HR, 15% CO₂).

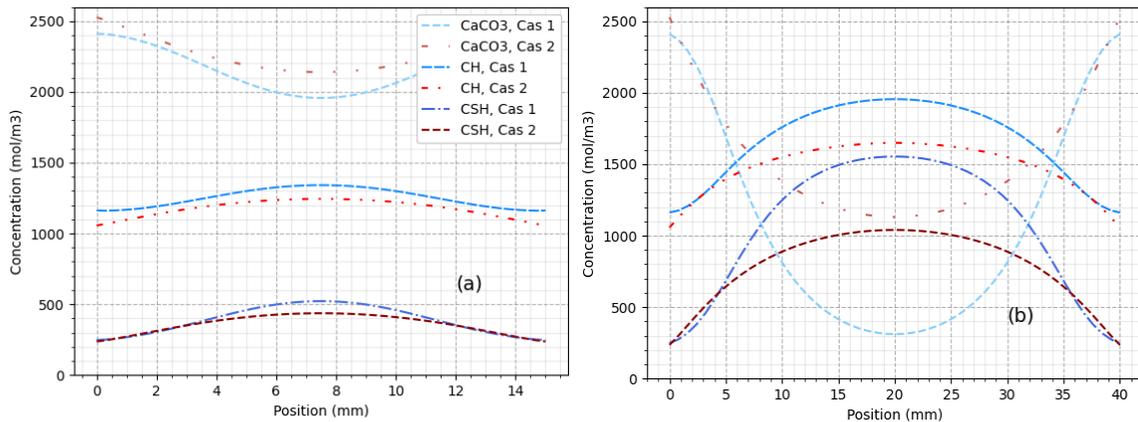


FIGURE 4. Profils de concentrations en CaCO₃, CH et CSH obtenus après 3 jours de carbonatation dans les deux cas simulés pour des billes de diamètre de 15 mm (a) et de 40 mm (b).

Dans le cas de la bille de 15 mm de diamètre, la Figure 4 (a) montre des profils finaux très similaires pour les Cas 1 et 2, malgré les différences de taux de saturation au début et au cours de la phase de carbonatation (Figure 5 (a)). Une carbonatation significative et quasi-uniforme du mortier est observée. Cependant, en raison du temps court de carbonatation (3 jours), une consommation totale des hydrates carbonatables du matériau n'est pas atteinte. Par exemple, moins de la moitié de des 2122 mol/m³ de portlandite initiaux a été carbonatée.

Pour la bille de 40 mm de diamètre, les profils de concentration diffèrent de manière plus notable en fonction du scénario considéré (Figure 4 (b)). Les profils de concentration en calcite à trois jours montrent notamment une carbonatation plus en profondeur dans le Cas 2. Cette différence de carbonatation au cœur peut s'expliquer par la différence de saturation (Figure 5 (b)). La saturation plus faible au cœur de la bille dans le Cas 2, comparé au Cas 1, doit faciliter la diffusion du CO₂.

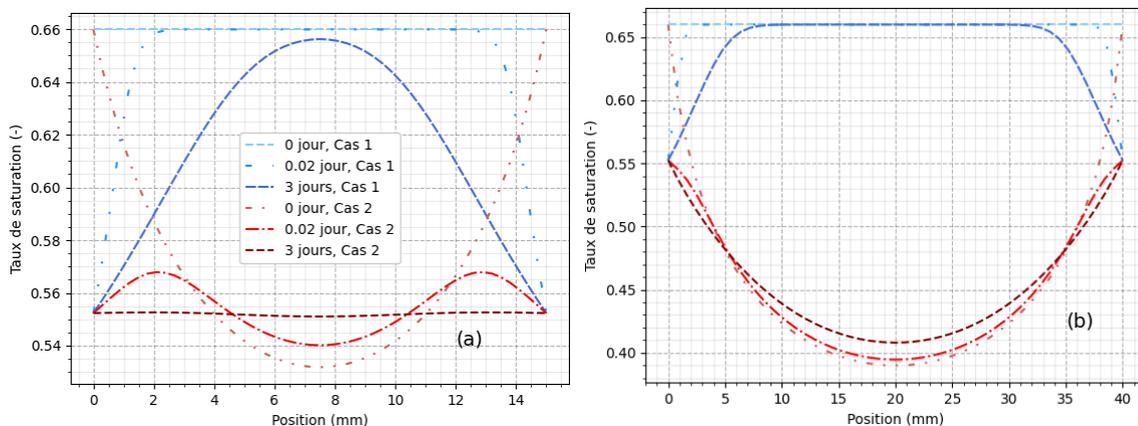


FIGURE 5. Profils de taux de saturation en eau obtenus au cours de l'étape de carbonatation dans les deux cas simulés pour des billes de diamètre de 15 mm (a) et de 40 mm (b).

L'évolution de la porosité au cours de la carbonatation accélérée est illustrée par la Figure 6, où seul le Cas 2 est représenté pour plus de clarté. La réduction de porosité de la bille de 15 mm est presque uniforme alors qu'un gradient entre le cœur de la bille de 40 mm et sa surface est observé.

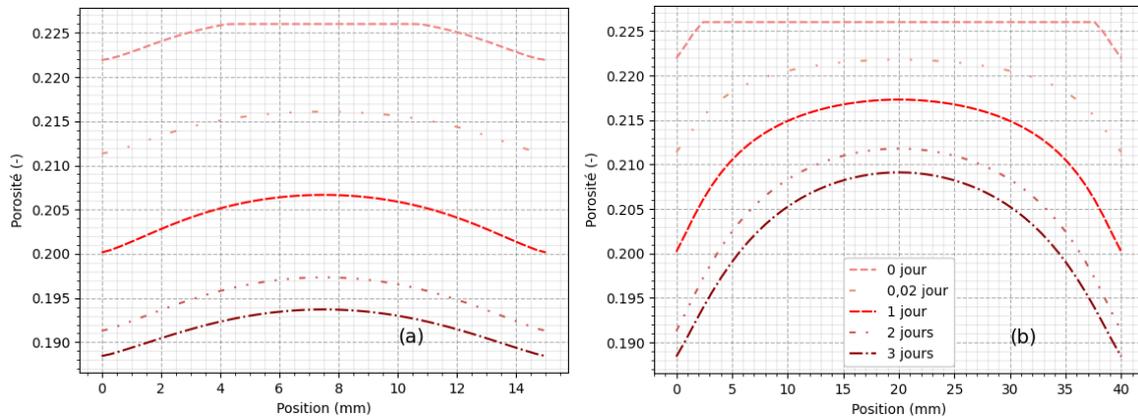


FIGURE 6. Profils de porosité obtenus au cours de l'étape de carbonatation dans le Cas 2 pour des billes de 15 mm (a) et 40 mm (b) de diamètre.

III. DISCUSSION

Un protocole de préconditionnement des billes a été proposé en deux étapes : d'abord un étuvage à 60°C pour assécher le matériau, ensuite une mise en contact des billes pendant 7 jours avec une quantité d'eau permettant d'atteindre une teneur en eau visée. Les simulations numériques mettent en défaut ce protocole car les profils de taux de saturation obtenus dans le Cas 2 (sensé simuler ces deux étapes du préconditionnement) ne sont pas uniformes. Dans le cas de la bille de 40 mm de diamètre, le cœur de la bille est quasiment aussi sec qu'après l'étuvage. Les résultats numériques sont tout de même à nuancer, car la deuxième étape du préconditionnement a été simulée en imposant comme condition limite une humidité ambiante (75% HR) et non une saturation en eau de 100% en surface, ce qui représenterait a priori plus la situation réelle en imposant un transport d'eau par capillarité.

En dehors de l'analyse de ce protocole de préconditionnement particulier, les deux scénarios simulés nous en apprennent davantage sur l'influence de l'état hydrique des billes sur la carbonatation. En effet, les billes de 15 et 40 mm sont globalement dans un état plus sec dans le Cas 2 que dans le Cas 1. La Figure 7 montre que la carbonatation des billes, exprimée par la quantité de CO₂ piégé rapportée à la masse initiale de la bille, est plus rapide dans les premières heures dans le Cas 2 que dans le Cas 1. Le taux de saturation en eau plus faible dans le Cas 2 favorise l'apport de CO₂ dans les billes par la diffusion gazeuse.

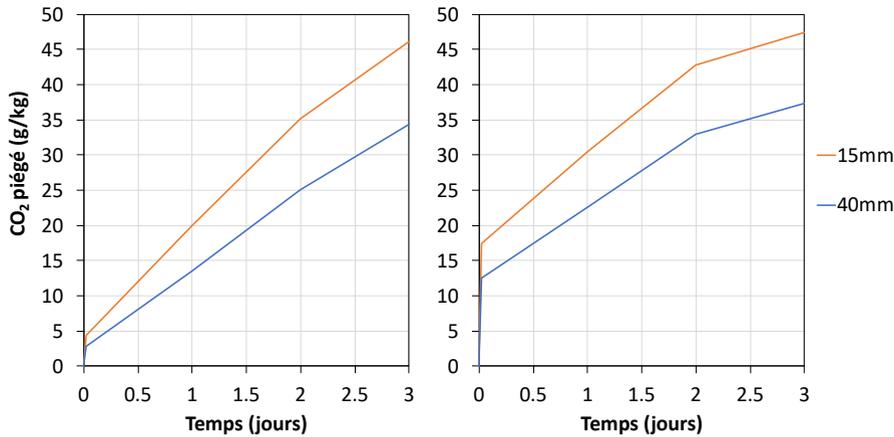


FIGURE 7. Quantité de CO₂ minéralisé en cours de carbonatation accélérée par les billes de 15 et 40 mm dans le Cas 1 (gauche) et le Cas 2 (droite).

Cela étant, à 3 jours, il y a peu de différences entre les quantités de CO₂ fixées des deux scénarios. Pour la bille de 15 mm, la quantité de CO₂ piégé est d'environ 46 g/kg dans les deux cas. Pour la bille de 40 mm, la quantité est de 34 et 37 g/kg respectivement pour le Cas 1 et le Cas 2. En fait, même si le cœur des billes se carbonate plus dans le Cas 2, la contribution de la partie centrale de la bille est faible compte-tenu de la géométrie sphérique du système. Comme illustré sur la Figure 8, à une profondeur x égale à la moitié du rayon R , le volume $V(x)$ entre la surface et cette profondeur vaut quasiment 90% du volume total de la sphère. La grande différence de concentrations de CO₂ minéralisé (sous la forme de CaCO₃) entre les Cas 1 et 2 de 10 à 20 mm de profondeur, observée sur la Figure 4(b), a très peu d'impact sur la quantité de CO₂ piégée au total par la bille.

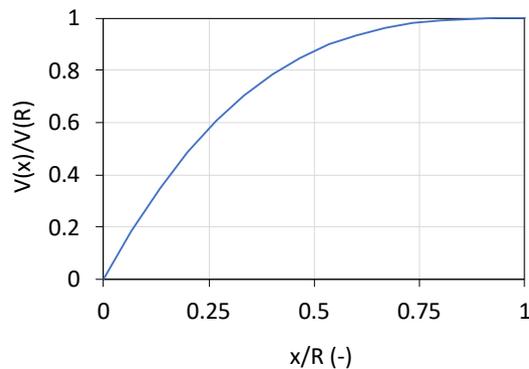


FIGURE 8. Ratio du volume partiel d'un sphère de rayon R à une profondeur x $V(x)$ et de son volume total $V(R)$ en fonction du ratio x/R .

Une autre information intéressante montrée par les simulations est le caractère quasiment uniforme de la carbonatation de la bille de 15 mm (aucun « front raide » sur les profils des réactifs). Dans la plage de taux de saturation en eau (inférieurs à 0,66), la diffusion du CO₂ gazeuse doit être rapide et la vitesse de carbonatation est surtout contrôlée par les cinétiques chimiques. Pour la bille de

40 mm, le temps caractéristique de la diffusion gazeuse, dépendant d'une longueur de référence, est plus élevé : la diffusion redevient un phénomène limitant du transfert réactif.

Notons enfin que les simulations permettent d'estimer le degré de carbonatation des billes, sachant qu'en théorie 76 g de CO₂ peuvent être piégés par kg de mortier. Le degré de carbonatation se situe donc entre 60% pour la bille de 15 mm et 45% pour la bille de 40 mm dans le Cas 1, le cas le plus défavorable. On retrouve des ordres de grandeur issues des expérimentations (Torrenti et al, 2022).

IV. CONCLUSION

Un modèle physico-chimique a été utilisé pour évaluer l'influence de l'état hydrique initial sur le piégeage du CO₂ par carbonatation accélérée de granulats de béton recyclés. Les simulations ont été réalisées pour des granulats « modèles », billes de mortier de 15 et 40 mm de diamètre. La modélisation a servi à évaluer un protocole de préconditionnement des billes, utilisé lors d'expérimentations du Projet National Fastcarb. L'objectif de ce préconditionnement est de mettre les granulats dans un état hydrique favorable à la carbonatation, c'est-à-dire à une teneur en eau égale à 75% de l'absorption en eau à 24h. Les simulations tendent à montrer que ce protocole n'est pas efficace pour atteindre cet objectif, notamment pour le plus grand diamètre, car le cœur des billes reste à la teneur en eau issue de la première phase du préconditionnement (étuvage à 60°C). Cela étant, les simulations montrent aussi qu'après 3 jours de carbonatation la quantité de CO₂ piégée est très proche quel que soit l'état hydrique avant carbonatation, teneur en eau visée uniformément répartie dans la bille ou teneur en eau réellement obtenue après le préconditionnement. Ce résultat résulte de la géométrie sphérique du système étudié. Les simulations montrent enfin que pour l'état hydrique étudié ici (degré de saturation en eau inférieur ou égal à 66%) et la géométrie sphérique la carbonatation des billes se fait de manière presque uniforme notamment pour le diamètre de 15 mm.

La compréhension du phénomène de transfert réactif à l'échelle du granulat est une première étape avant intégration de la carbonatation du granulat dans un modèle plus général de carbonatation d'un milieu granulaire, représentatif des réacteurs à lit mobile, comme ceux du Projet Fastcarb (Izoret et al., 2022).

REMERCIEMENTS

La recherche présentée est réalisée dans le cadre du Projet National FastCarb soutenu par le Ministère de la Transition écologique et solidaire. Les auteurs remercient tous les acteurs du Projet, en particulier les partenaires du groupe de travail 1.2.

REFERENCES

C. Claude (2023). *Development of a decision support tool in uncertain conditions for the maintenance of reinforced concrete structures subjected to corrosion*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

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

P. Guyard, M. Saade, A. Feraille. (2022). Carbonatation accélérée de granulats de béton recyclés quels bénéfices environnementaux ? *Academic Journal of Civil Engineering*, 40(3), 117-131.

L. Izoret, L. Barnes-Davin, Y.-P. Jacob, X. Guillot, V. Meyer, J. Jeong, A. Cudeville. (2022). PN FastCarb Carbonatation accélérée des bétons de démolition : bilan des carbonateurs industriels et pilote. *Academic Journal of Civil Engineering*, 40(3), 82-92. <https://doi.org/10.26168/ajce.40.3.17>

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

B Kolani, Laurie Buffo-Lacarrière, Alain Sellier, G Escadeillas, L Boutillon, L Linger. (2012) Hydration of slag-blended cements. *Cement and concrete composite*, 34(9), 1009-1018.

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

A. Morandau. (2013). *Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite*. Thèse de doctorat de l'Université Paris Est.

Y. Mualem. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, 12(3), 513–522.

C. S. Poon, P. Shen, Y. Jiang, Z. Ma, D. Xuan. (2023). Total recycling of concrete waste using accelerated carbonation: A review. *Cement and Concrete Research*, 173.

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

L. Schmitt. (2019). *Durabilité des ouvrages en béton soumis à la corrosion : optimisation par une approche probabiliste*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

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

M. Thiery. (2005). *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, ENPC.

J. M. Torrenti, O. Amiri, L. Barnes-Davin, F. Bougrain, S. Braymand, B. Cazacliu, J. Colin, A. Cudeville, P. Dangla, A. Djerbi, M. Doutreleau, A. Feraille, M. Gueguen, X. Guillot, Y. Hou, L. Izoret, Y.-P. Jacob, J. Jeong, J. David Lau Hiu Hoong, P.-Y. Mahieux, J. Mai-Nhu, H. Martinez, V. Meyer, V. Morin, T. Pernin, J.-M. Potier, L. Poulizac, P. Rougeau, M. Saadé, L. Schmitt, T. Sedran, M. Sereng, A. Soive, G. Symoes Dos Reys, Ph. Turcry. (2022). The FastCarb project: Taking advantage of the accelerated carbonation of recycled concrete aggregates. *Case Studies in Construction Materials*, 17, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01349>

M. T. Van Genuchten. (1980). A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5), 892.