

Expérimentations numériques sur la carbonatation d'un granulats de béton recyclé

Philippe TURCRY, Fabien GENDRON, Ahmad DEEB, Abdelkarim AÏT-MOKHTAR

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), UMR CNRS 7356, La Rochelle Université, Avenue Michel Crépeau, 17000 La Rochelle France

Corresponding author: philippe.turcry@univ-lr.fr

ABSTRACT La carbonatation des granulats de béton recyclés avec un gaz riche en CO₂ pourrait être un procédé efficace pour accélérer le piégeage de ce gaz à effet de serre par des ouvrages en béton en fin de vie. Un tel procédé soulève nombre de questions qui sont étudiées ici aux moyens de simulations numériques. Le modèle utilisé est basé principalement sur les équations de conservation du CO₂ et de l'eau. Une première étude s'intéresse à la carbonatation à l'air libre des granulats après concassage. Les simulations ne montrent pas d'impact majeur de la carbonatation naturelle pendant 90 jours de stockage sur le piégeage de CO₂ par carbonatation accélérée a posteriori. Une seconde étude s'intéresse à l'influence de différents paramètres sur le procédé : la porosité, le degré de saturation en eau, la teneur en éléments carbonatables et le diamètre du granulats. Il ressort des simulations que la teneur en éléments carbonatables a une influence majeure sur la quantité de CO₂ fixé. Le diamètre et le degré de saturation ont des effets couplés. Proche de la saturation en eau, la carbonatation est contrôlée par la diffusion gazeuse : le piégeage dépend beaucoup du diamètre du granulats. Loin de la saturation, ce dernier a peu d'influence : la carbonatation devient homogène dans le grain car contrôlée par les cinétiques chimiques.

Keywords carbonatation, modélisation, piégeage du CO₂, granulats de béton recyclés

I. INTRODUCTION

L'industrie du ciment est à l'origine d'au moins 5% des émissions de gaz à effet de serre (Pacheco-Torgal et al., 2012). Pour atteindre la neutralité carbone en 2050 visée par l'Europe, la réduction des émissions de CO₂ doit être un objectif prioritaire de la filière des matériaux cimentaires. En plus de solutions déjà éprouvées comme la réduction des dosages en clinker du ciment (Khokhar et al., 2010), le « puits de carbone » que constitue le béton a aussi un rôle à jouer. La carbonatation, qui résulte de la réaction du matériau avec le CO₂ ambiant, permet en effet à l'ouvrage en béton de minéraliser le gaz à effet de serre sous forme de CaCO₃ au cours de son utilisation. En fin de vie, la carbonatation est accélérée par le concassage du béton, car la surface d'échanges entre le matériau et l'air ambiant est augmentée. En 2018, un nouveau procédé a été proposé par le Projet National

Fastcarb : carbonater les granulats de béton recyclés (GBR) en les mettant en contact avec un gaz riche en CO₂ comme celui capté des fumées des cimenteries (Fastcarb, 2022).

Le procédé de carbonatation accélérée des GBR dépend de multiples paramètres qu'il convient de bien comprendre pour faciliter ensuite son optimisation. Un groupe de travail du Projet National a exploré l'influence de différents paramètres au moyen de mesures en laboratoire. En complément, un groupe de travail s'est appuyé sur des simulations numériques pour aller plus loin dans les investigations. L'intérêt de telles simulations est d'avoir accès à des informations, comme les profils de propriétés dans le GBR, qui sont plus difficilement accessibles par la mesure.

Après avoir décrit le modèle de carbonatation, nous présentons ici le résultat de deux études. La première vise à évaluer l'effet sur le piégeage accéléré du CO₂ de la carbonatation naturelle des GBR lors de leur stockage sur une plateforme de concassage. Avant leur utilisation en couche routière ou dans la composition des bétons, les granulats recyclés peuvent rester sur site pendant quelques mois et donc subir une carbonatation naturelle qui pourrait réduire l'efficacité du procédé accéléré. La seconde étude est paramétrique, réalisée pour évaluer l'influence des paramètres suivants : la porosité, la teneur en éléments carbonatables, le degré de saturation de l'eau initial et le diamètre du grain. Toutes ces « expérimentations numériques » ont été réalisées à l'échelle d'un grain sphérique de composition homogène.

II. MODELE DE CARBONATATION ET PROGRAMME

A. Principales équations du modèle

Développé dans le cadre de la thèse de (Gendron, 2019), le modèle part du principe que les deux principaux phénomènes impliqués dans la carbonatation sont les échanges d'humidité et le transfert réactif du CO₂. Le modèle repose donc sur les équations couplées de conservation de l'eau (1) et du CO₂ (2) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varphi S) = \text{div}(D_S \text{grad}(S)) + r_H \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varphi(1 - S + K_H S)C) = \text{div}(D_C \text{grad}(C)) + r_{CH} + r_{CSH} \quad (2)$$

avec : φ la porosité (-), S le degré de saturation en eau (-), D_S un coefficient de diffusion hydrique (m²/s), K_H la constante de Henry (-), C la concentration en CO₂ (mol/m³), D_C le coefficient de diffusion gazeuse (m²/s), r_H (s⁻¹), r_{CH} , r_{CSH} (mol/m³/s) des termes « puits » décrits ci-après.

Le coefficient D_S est calculé avec la perméabilité à l'eau liquide K (m²) et l'isotherme de désorption de la vapeur d'eau :

$$D_S = \frac{K}{\eta} \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right) \quad (3)$$

avec : η la viscosité de l'eau (Pa.s) et $\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)$ la pente de l'isotherme de désorption (exprimant la pression de l'eau P en fonction de S).

La perméabilité et la pente de l'isotherme dépendent du degré de saturation en eau selon les modèles de (Van Genuchten, 1980). Le terme r_H sert à modéliser la production d'eau due à la carbonatation de la portlandite principalement.

Dans l'équation (2), qui fait le bilan du CO₂ gazeux et dissous, le coefficient de diffusion gazeuse est calculé à partir du modèle de (Millington, 1959) :

$$D_C = D_C^0 \varphi^a (1 - S)^b \quad (4)$$

où : D_C^0 est le coefficient de diffusion du CO₂ à l'air ; a et b sont des constantes déterminées à partir d'essais de diffusion du CO₂ et de O₂ sur des mortiers et pâtes de ciment (Boumaaza et al., 2018) (Gendron, 2019) (a = 3 et b = 2,2).

La consommation du CO₂ dissous par la portlandite et les CSH est modélisée respectivement avec les fonctions r_{CH} et r_{CSH} écrites comme suit :

$$r_{CH} = -\varphi S K_H C k_{CH} \quad (5)$$

$$r_{CSH} = -\varphi S K_H C k_{CSH} \quad (6)$$

k_{CH} et k_{CSH} sont des coefficients cinétiques, fonctions décroissantes du degré de carbonatation. k_{CSH} évolue linéairement avec le degré de carbonatation des CSH. k_{CH} est écrit sous la forme d'un modèle « shrinking core » comme le proposent (Thiery, 2005) et (De Larrard et al., 2013).

Les variations dans le temps des concentrations en CH et CSH (en mol/m³ de matériau) sont égales à r_{CH} et r_{CSH} , respectivement. Ces variations permettent de calculer la quantité de CaCO₃ produit et donc de CO₂ fixé. A chaque pas de temps, la porosité est réactualisée pour prendre en compte les variations du volume solide dues principalement à la carbonatation des CSH (Morandeau et al., 2014).

Les principales données d'entrée sont les propriétés initiales du matériau (porosité, teneurs en CH et CSH, perméabilité à l'eau, isotherme de désorption de vapeur d'eau, degré de saturation en eau) et les conditions aux limites (concentration en CO₂ et humidité relative ambiantes). Le système d'équations est résolu avec la méthode des éléments finis pour l'intégration spatiale et du schéma implicite d'Euler pour l'intégration temporelle au moyen de la plateforme python « open-source » FEniCS (fenicsproject.org).

B. Calibration du modèle

Pour calibrer le modèle, nous nous sommes tournés vers les résultats expérimentaux de (Thiery, 2005). Le jeu de données utilisé présente l'intérêt d'être complet car l'auteur fournit la plupart des propriétés du matériau qui nous sont nécessaires (porosité, isotherme, teneurs en hydrates, etc.) ainsi que les conditions expérimentales. Les données correspondent à une pâte de ciment CEMI 52.5 de rapport E/C = 0,45 soumise à une carbonatation accélérée à 50% de CO₂ après une mise à l'équilibre hydrique à une humidité relative de 53%.

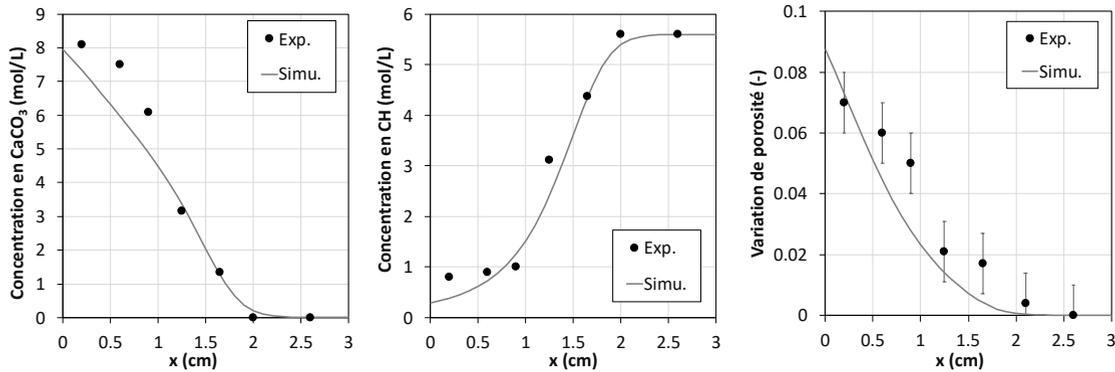


FIGURE 1. Comparaison des résultats expérimentaux de (Thiéry, 2005) et des simulations après calibration du modèle : profils de concentrations en CaCO_3 (à gauche), de la portlandite (au milieu), et de variation de la porosité (à droite) en fonction de la profondeur depuis la face exposée.

La figure 1 montre les profils simulés après calibration des constantes des fonctions r_{CH} et r_{CSH} pour comparaison aux résultats expérimentaux de (Thiéry, 2005). Les valeurs des constantes ainsi obtenues sont du même ordre que celles proposés par (De Larrard et al., 2013).

Le modèle présente plusieurs limites. Les réactions dans la solution interstitielle sont modélisées de manière macroscopique : la diversité ionique et équilibres ne sont pas pris en compte. La diffusion en solution n'est pas considérée (ce qui se justifie, en partie, par les faibles coefficients de diffusion des ions en solution comparés au coefficient de diffusion du CO_2 dans la phase gazeuse). L'isotherme de désorption, $S = f(\text{HR})$, n'est pas modifiée en cours de carbonatation, ce qui est vérifié pour les bétons au ciment Portland mais pas pour les ciments à faible teneur en clinker (Auroy et al., 2018). L'hystérèse sur l'isotherme n'est pas non plus modélisée. Seuls les CSH et la portlandite sont l'objet de la carbonatation, alors que les autres hydrates et les anhydres contribuent aussi aux réactions avec les carbonates, certes dans une moindre mesure (Boumaaza et al., 2020). Enfin, le modèle suppose que les hydrates sont totalement carbonatables. En réalité, la plupart des résultats de la littérature montre que le degré de carbonatation des CH et CSH reste inférieur à 1, notamment lorsque le matériau est carbonaté à faible humidité relative ambiante (Steiner et al., 2020). Sur la figure 1, le profil de portlandite déterminé expérimentalement montre bien qu'il reste une certaine quantité d'hydrates dans la zone carbonatée.

Au cours du projet Fastcarb, un benchmark a été organisé pour comparer les différents modèles des membres du groupe de travail GT1.2. Les simulations du modèle présenté ici étaient proches des données expérimentales de référence (Bertin, 2017) et des résultats des autres modèles (Jacquemet et al., 2019).

C. Expérimentations numériques

Le modèle décrit précédemment a été utilisé pour des simulations numériques sur un grain sphérique homogène (les équations sont écrites en coordonnées sphériques). Deux études sont proposées.

- Carbonatation naturelle d'un GBR :

Un grain est soumis à une carbonatation naturelle, à une concentration de 0,04% de CO₂, pendant une durée de 30 ou 90 jours, puis subit pendant 7 jours une carbonatation accélérée. Il s'agit d'évaluer l'impact de la carbonatation naturelle des granulats pendant leur stockage sur la plateforme de concassage sur l'efficacité du piégeage du CO₂ a posteriori en conditions accélérées. La concentration en CO₂ pour ces dernières est prise égale à 15%, ce qui est proche de la concentration du gaz dans les fumées des cimenteries. C'est également la concentration retenue pour les expérimentations du Projet National Fastcarb (Sereng, 2020). Précisons aussi que nous considérons ici que le matériau d'origine, c'est-à-dire le béton concassé pour produire le GBR, est non carbonaté.

- Etude paramétrique sur la carbonatation accélérée d'un GBR :

Le modèle est utilisé pour évaluer l'influence sur le piégeage du CO₂ de quatre paramètres : la porosité initiale du matériau, la teneur initiale en éléments carbonatables par unité de volume de matériau, le degré de saturation de l'eau initial et le diamètre du grain. Les valeurs prises pour chaque paramètre sont présentées dans le tableau 1. Pour tester l'ensemble des combinaisons de paramètres, 108 simulations ont été nécessaires.

La concentration en matière carbonatable a été calculée en considérant que la portlandite (CH) et les CSH sont les éléments de la matrice cimentaire à fournir les oxydes de calcium réagissant avec le CO₂ dissous. Les valeurs de concentration dans le Tableau 1 correspondent à trois concentrations en CH : 500, 1000 et 1500 mol/m³. Selon (Papadakis, 1999), 1 kg de ciment Portland produit environ 0,25 kg de portlandite. Dans un béton « ordinaire » contenant 300 kg de ciment par m³, la concentration en CH est donc d'environ 1000 mol/m³ ($M_{CH} = 74 \text{ g/mol}$). Les concentrations minimale et maximale de CH choisies dans l'étude correspondent à des matériaux pauvres ou riches en portlandite. La concentration en CSH est supposée proportionnelle à celle en CH avec un rapport molaire n_{CSH}/n_{CH} égale à 0,8, selon les données de (Gendron, 2019). En posant qu'une mole de CSH contient 3,4 moles de CaO, la concentration en matière carbonatable se calcule comme suit : $n_{CH} + 3,4 \times (0,8n_{CH})$. Les trois valeurs de porosité de l'étude sont des ordres de grandeur de porosité de béton ou mortier. La valeur intermédiaire de degré de saturation en eau (0,6) correspond à un degré a priori « optimal » pour la carbonatation (Verbeck, 1958).

TABLE 1. Paramètres de l'étude numérique

Paramètres	Valeurs testées
Porosité initiale (%)	15 ; 20 ; 25
Concentration en éléments carbonatables (mol/m ³)	1860 ; 3720 ; 5580
Degré de saturation en eau	0,3 ; 0,6 ; 0,9
Diamètre du granulat (mm)	1 ; 4 ; 10 ; 40

Pour effectuer les calculs, une même isotherme de désorption de vapeur d'eau, exprimant le degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative ambiante, a été utilisée dans tous les cas. Initialement, le grain est pris en équilibre hydrique avec le milieu extérieur : le degré de saturation est uniforme dans le grain et l'humidité relative extérieure est donnée par l'isotherme du matériau. Dans tous les cas simulés, la carbonatation accélérée du grain est faite à une concentration en CO₂ de 15%.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Expression des résultats

Les simulations numériques nous permettent de calculer à chaque pas de temps les profils des hydrates, de porosité, de degré de saturation en eau et de CO_2 fixé. A partir de ce dernier, l'évolution dans le temps de la quantité de CO_2 fixé, rapportée à la masse initiale du grain, peut être calculée et exprimée en g/kg. La figure 2 donne, à titre d'exemple, la quantité de CO_2 minéralisée par des grains de différents diamètres d'un matériau donné pendant de 7 jours de carbonatation accélérée.

B. Carbonatation naturelle d'un GBR sur une plateforme de concassage

La figure 3 montre l'influence d'une carbonatation naturelle de 30 ou 90 jours sur le piégeage du CO_2 par carbonatation accélérée. Les simulations ont été effectuées dans le cas particulier d'un grain de diamètre de 4 mm.

La carbonatation naturelle est non négligeable (2 à 4 g/kg), mais elle est bien inférieure à la carbonatation à 15% de CO_2 (supérieure à 25 g/kg sur 7 jours). Cette dernière ne fait que poursuivre le phénomène de fixation du CO_2 en l'accéléralant. On en conclut que les granulats recyclés pourraient être conservés pendant 3 mois sur la plateforme de concassage avant le traitement accéléré sans impact majeur sur l'efficacité du procédé. Notons d'ailleurs que les granulats concassés sont stockés en tas sur les plateformes. Dans ces conditions, la carbonatation des GBR est très lente, car le front de carbonatation progresse à moins de 10 cm par an depuis la surface du tas, comme le montrent (Hou et al., 2022).

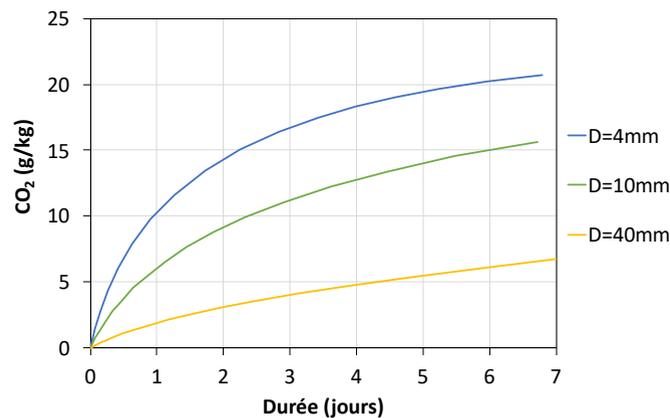


FIGURE 2. Evolution dans le temps de la masse de CO_2 fixé grâce à la carbonatation accélérée de grains de différents diamètres (D) constitués d'un matériau de 20% de porosité, 3720 mol/m^3 de CH avec un degré de saturation en eau initial de 0,9.

L'état des GBR après la carbonatation naturelle dans l'ouvrage devrait avoir un effet beaucoup plus grand que celui montré ici à l'échelle du grain sur une durée très courte après concassage. Sur une durée de vie de l'ouvrage de 50 ans, la plupart des études montre que le béton de structure fixe environ 10% du CO_2 émis par les fours pour la décarbonatation du calcaire à l'origine du clinker (Mahieux et al., 2019).

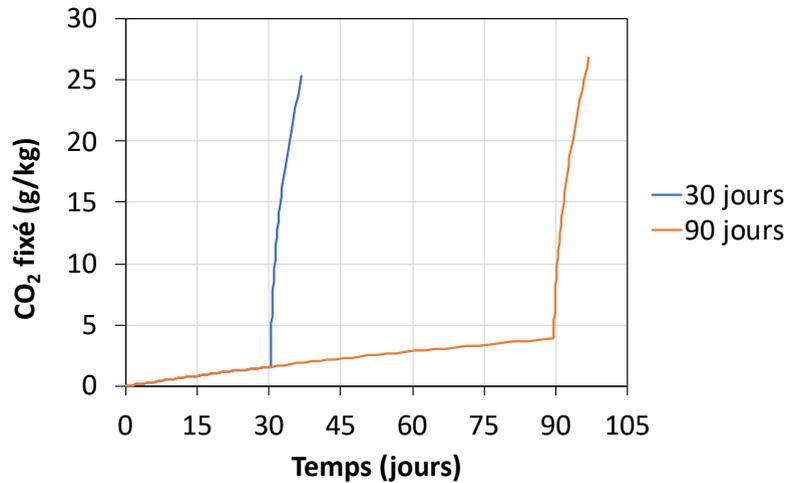


FIGURE 3. Quantité de CO₂ fixé par un grain de 4 mm de diamètre, de 20% de porosité et teneur en éléments carbonatés de 3720 mol/m³, initialement à l'équilibre hydrique avec l'ambiance à 65% HR et 20°C (S = 0,6), après 30 ou 90 jours de carbonatation naturelle suivis de 7 jours de carbonatation accélérée sous 15% de CO₂ et 20°C.

C. Carbonatation accélérée d'un GBR : étude paramétrique

La figure 4 montre les résultats des simulations numériques obtenus avec le modèle de carbonatation. Au cours du projet national Fastcarb, des tendances similaires ont été observées avec les autres modèles du membre du GT1.2 (Schmitt et al., 2020) : les quantités de CO₂ fixé après 1 jour de carbonatation accélérée sont du même ordre de grandeur quel que soit le modèle, c'est-à-dire quelques dizaines de g par kg dans le meilleur des cas. La figure 4 cartographie l'influence de la porosité, du degré de saturation en eau initial, de la teneur en éléments carbonatés et du diamètre du granulat.

La porosité et la teneur en éléments carbonatés du GBR ont un effet prévisible, puisqu'une augmentation de ces paramètres conduit à une augmentation de la quantité de CO₂ fixé. Le diamètre du grain et le degré de saturation en eau ont une influence plus complexe sur la carbonatation car leur effet est couplé. A faible teneur en eau (S = 0,3), le diamètre a peu d'influence. Cette tendance résulte du fait que la diffusion du CO₂ est suffisamment rapide pour saturer complètement le granulat dès le début. La carbonatation du grain est alors homogène et sa vitesse est contrôlée par les cinétiques des réactions chimiques (r_{CH} et r_{CSH} dans l'équation 2). A l'opposé, pour un fort degré de saturation (S = 0,9), la carbonatation est pilotée par la diffusion gazeuse, car la vitesse de diffusion du CO₂ est faible devant la vitesse des réactions chimiques. Un « front de carbonatation » progresse vers le cœur du grain. Dans ce cas, la taille du grain a une influence majeure.

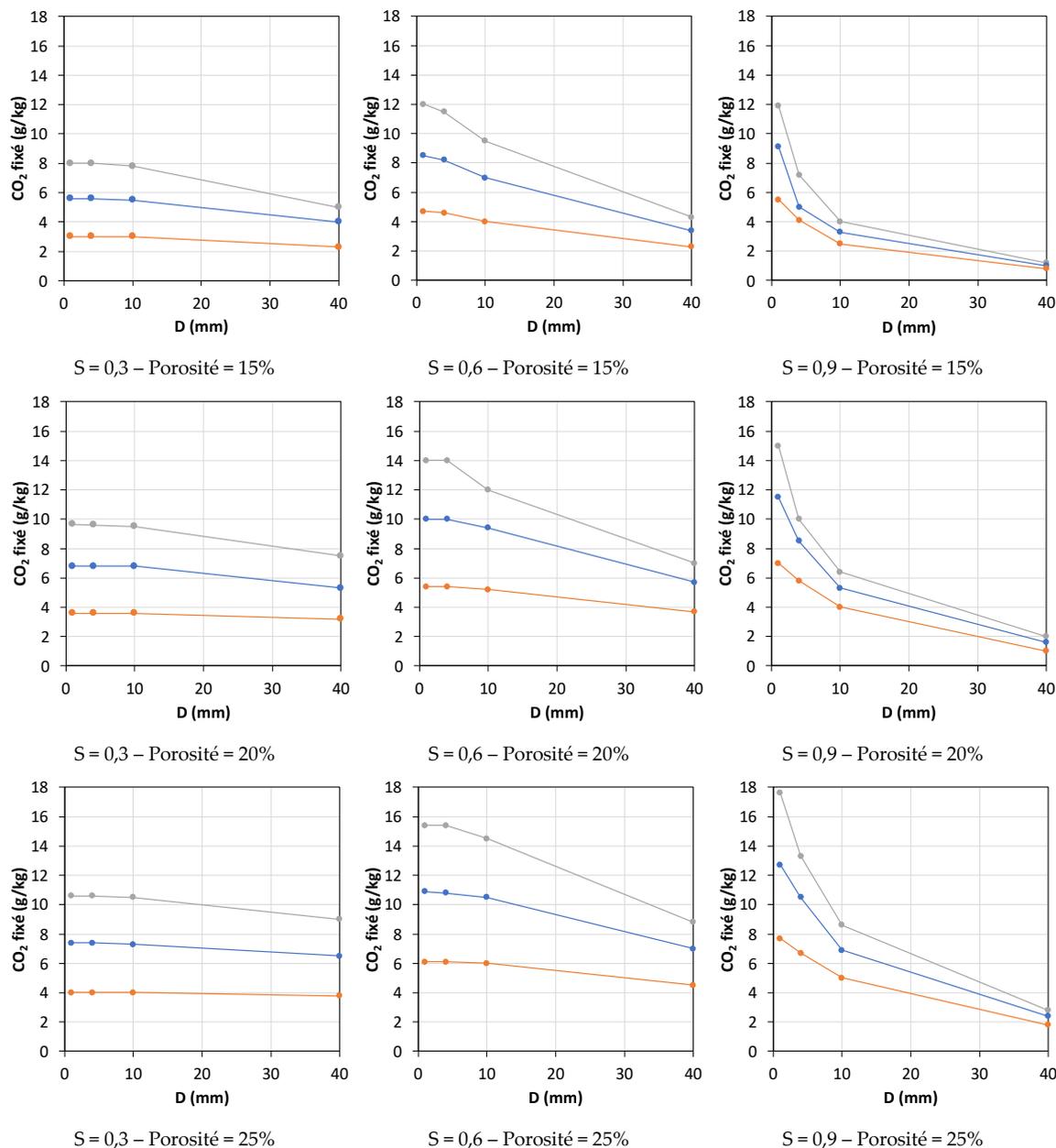


FIGURE 4. Influence du diamètre du granulat sur la quantité de CO₂ fixée après 1 jour de carbonatation accélérée à 15% de CO₂ pour trois valeurs initiales de : porosité, degré de saturation en eau (S) et teneur en matière carbonatable (orange = 1860 mol/m³ ; bleu = 3720 mol/m³ ; gris = 5580 mol/m³).

La figure 5 illustre ces deux cas opposés en donnant les profils de CO₂ fixé dans un grain de 10 mm de diamètre à trois échéances pour les deux degrés de saturation en eau extrêmes (0,3 et 0,9).

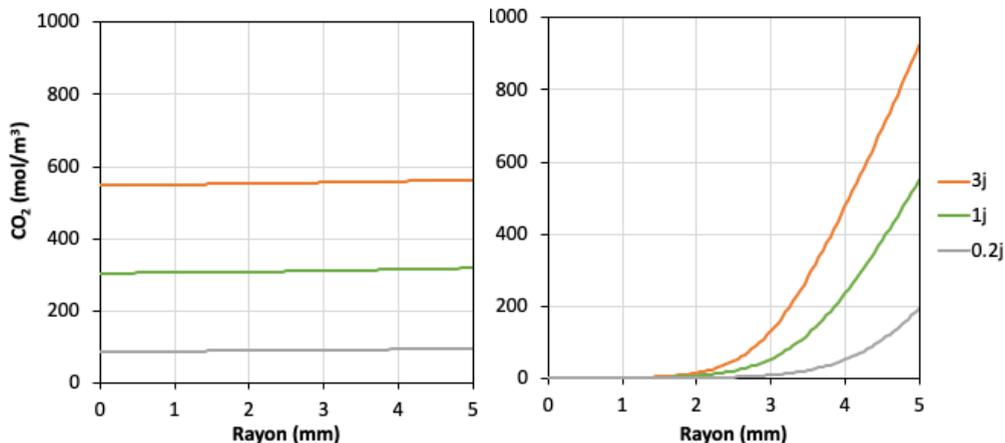


FIGURE 5. Profils de CO₂ fixé dans un grain de 10 mm de diamètre, de 20% de porosité et teneur en éléments carbonatables de 3720 mol/m³ pour un degré de saturation en eau initial de 0,3 (gauche) et 0,9 (droite). Le rayon = 5 mm correspond à la face externe du grain exposée au CO₂.

Dans la plupart des cas, la quantité de CO₂ fixé est maximale pour un degré de saturation en eau de 0,6. Cependant, comme le montre la figure 6, la carbonatation d'un grain de 1 mm est croissante avec le degré de saturation : aucun « optimum » n'est observé. Pour des grains de diamètre inférieur ou égal à 1 mm, et sur cette plage de saturation, la diffusion n'est donc pas le phénomène contrôlant la vitesse de carbonatation. Cela signifie que, contrairement à un gravillon, un sable recyclé pourrait être carbonaté efficacement même à teneur en eau élevée.

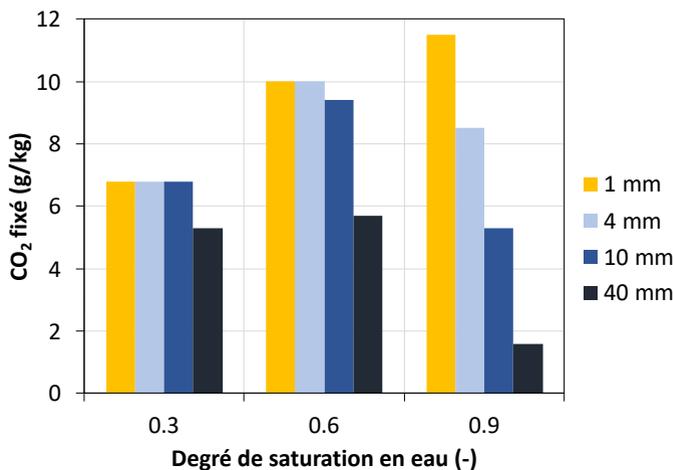


FIGURE 6. Quantité de CO₂ fixé après 1 jour de carbonatation accélérée en fonction du degré de saturation en eau initial pour différents diamètres (matériau de porosité de 20% et de teneur en éléments carbonatables de 3720 mol/m³).

A partir de données expérimentales, (Sereng et al., 2021) ont proposé une relation linéaire entre la teneur en eau maximisant le piégeage du CO₂ et le coefficient d'absorption d'eau à 24 heures déterminé selon la norme NF EN 1097-6 (AFNOR, 2022). La teneur en eau « optimale » est estimée

égale à 83% du coefficient d'absorption. Les simulations numériques présentées ici montrent la limite de cette relation empirique : pour les GBR fins, la carbonatation est *a priori* maximale pour des valeurs plus élevées de teneur en eau.

IV. CONCLUSION

Les résultats des simulations numériques présentées ici permettent de répondre à plusieurs questions soulevées par la carbonatation accélérée des granulats de béton recyclés (GBR) avec un gaz de concentration en CO₂ de 15%.

Après concassage, les GBR sont conservés sur site pendant quelques mois avant leur utilisation en techniques routières ou pour la fabrication de nouveaux bétons. Les simulations numériques montrent peu d'influence de la carbonatation naturelle se produisant sur le site de stockage pendant une durée maximale de 90 jours sur l'efficacité d'un piégeage du CO₂ par carbonatation accéléré par la suite. Ces simulations ont été réalisées à l'échelle d'un grain. A l'échelle d'un tas, le risque d'une carbonatation naturelle rapide est encore moins probable.

L'étude paramétrique par des simulations de la carbonatation d'un GBR montre que la teneur en phases carbonatables a une influence majeure sur la capacité de piégeage du CO₂. En pratique, un sable qui contient généralement plus de matrice cimentaire qu'un gravillon aura un potentiel de piégeage plus élevé. De même, un granulat issu du concassage d'un béton fabriqué avec un ciment à faible teneur en CaO (par exemple un CEM III) conduira à un piégeage inférieur à celui d'un granulat au ciment Portland (CEM I). La teneur en eau du GBR est un autre paramètre prépondérant. Les simulations mettent en évidence une carbonatation maximale pour une valeur intermédiaire de degré de saturation en eau, c'est-à-dire 60% dans notre étude. Les simulations permettent cependant de nuancer l'existence d'une relation unique entre le coefficient d'absorption en eau et la teneur en eau « optimale ». Le degré de saturation en eau maximisant la carbonatation dépend en effet de la taille du grain. L'étude numérique montre que le degré de saturation et le diamètre ont des effets couplés qui résultent de la compétition entre la diffusion et les réactions chimiques. Le diamètre du grain a surtout un impact sur la vitesse de fixation du CO₂ pour un degré de saturation élevé (> 60%), lorsque la carbonatation est contrôlée par la diffusion.

Les conclusions générales de ces études ont été confirmées au cours du Projet National Fastcarb par d'autres modèles de carbonatation. Elles sont, dans l'ensemble, en accord avec les études en laboratoire sur granulats recyclés.

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 tiennent à remercier les acteurs du Projet National Fastcarb et en particulier les membres du groupe de travail GT1.2.

REFERENCES

AFNOR. (2022). Norme NF EN 1097-6, Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 6 : détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau.

Auroy, M., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J. M., Charpentier, T., Moskura, M., Bourbon, X. (2018). Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. *Cement and Concrete Research*, 109, 64–80.

Bertin, M. (2017). L'impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales. Thèse de l'Université Paris Est.

Boumaaza, M., Huet, B., Turcry, Ph., Aït Mokhtar, A. (2020). The CO₂-binding capacity of synthetic anhydrous and hydrates: validation of a test method based on the instantaneous reaction rate, *Cement and Concrete Research*, 135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106113>

Boumaaza, M., Huet, B., Pham, G., Turcry, Ph., Aït-Mokhtar, A., Gehlen, C. (2018). A new test method to determine the gaseous oxygen diffusion coefficient of cement pastes as a function of hydration duration, microstructure, and relative humidity, *Materials and Structures*, 51(2). <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1178-z>.

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*, 72, 1-14.

Gendron, F. (2019). Carbonatation des matériaux cimentaires : Étude de la diffusion du CO₂. Thèse de l'Université de La Rochelle.

Hou, Y., Mahieux, P-Y., Turcry, Ph., Lux, J., Aït-Mokhtar, A., Nicolai, A. (2022). Plateforme de recyclage de déchets inertes du BTP : un puits de carbone « gris » ? 40^e Rencontres Universitaires de Génie Civil – RUGC2022, Lille, France.

Jacquemet, N., Schmitt, L., Jeong, J., Achour, M., Amiri, O., Dangla, P., Turcry, Ph., Pradelle, S., Thiéry, M. (2019). Benchmark de modèles français de carbonatation accélérée de pâte de ciment, Rapport de recherche du Projet National Fastcarb (FCARB/R/002).

Khokhar, M.I.A, Rozière, E., Turcry, Ph., Grondin, F., Loukili, A. Mix design of concrete with high content of mineral additions: optimisation to improve early age strength, *Cement and Concrete Composite*, 32(5), 377-385.

Mahieux, P-Y., Turcry, Ph., Seigneurin, A., Chatel, A., Taugamo, M., Michaud, J. (2019), Taking into account the CO₂ storage capacity of a building throughout its entire lifecycle: case study on Aziyade residence in La Rochelle. *International Workshop CO₂ Storage in Concrete, CO2STO2019*, Ifsttar, Marne La Vallée, France.

Millington, R.J. (1959). Gas diffusion in porous media. *Science*, 130, 100-102.

Morandeau, A., Thiéry, M., Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, *Cement and Concrete Research*, 56, 153–170.

Pacheco-Torgal, F., Miraldo, S., Labrincha, J.A., De Brito, J. (2012). An overview on concrete carbonation in the context of eco-efficient construction: Evaluation, use of SCMs and/or RAC, *Construction and Building Materials*, 36, 141-150.

Papadakis, V.G. (1999). Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete. *Cement and Concrete Research*, 29, 79–86.

Projet National Fastcarb. (2022). www.fastcarb.fr.

Thiéry, M. (2005). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse de l'ENPC.

Schmitt, L., Amiri, O., Jeong, J., Turcry, Ph. (2020). Etude paramétrique par modélisation de la carbonatation accélérée d'un granulats de béton recyclé de géométrie simplifiée. Rapport de recherche du Projet National Fastcarb (FCARB/R/005).

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

Sereng, M., Djerbi, A., Metalssi, O. O., Dangla, P., Torrenti, J.-M. (2021). Improvement of recycled aggregates properties by means of CO₂ uptake. *Applied Sciences*, 11. <https://doi.org/10.3390/app11146571>.

Steiner, S., Barbara Lothenbach, B., Proske, T., Borgschulte, A., Winnefeld, F. (2020). Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite, *Cement and Concrete Research*, 135.

Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 892-898.

Verbeck, G. J. (1958). Carbonation of hydrated Portland cement. *American Society for Testing Materials*, Special Technical Publication, 205.

ANNEXE

Sont détaillés dans cette annexe les termes « puits » de l'équation de conservation du CO₂.

Dans l'équation 2, le terme « puits » modélisant la consommation du CO₂ par la portlandite s'écrit en supposant que la réaction entre le CO₂ dissout et la portlandite est de premier ordre (équation 5). La fonction k_{CH} est écrite en fonction du degré de carbonatation de la portlandite (α_{CH}) comme suit (De Larrard et al, 2013) :

$$k_{CH} = \frac{3n_{CH}v_{CH}D_{C\bar{C}}(1 - \alpha_{CH})^{1/3}}{R \left[\lambda + R \left(\left(1 + \alpha_{CH} \left(\frac{v_{C\bar{C}}}{v_{CH}} - 1 \right) \right)^{1/3} - (1 - \alpha_{CH})^{1/3} \right) \right]} \quad (A1)$$

avec : $D_{C\bar{C}}$ un coefficient de diffusion des réactifs à travers la couche de CaCO_3 nouvellement formée autour du grain de portlandite (m^2/s), n_{CH} la concentration de CH (mol par m^3 de matériau), v_{CH} et $v_{C\bar{C}}$ les volumes molaires de CH et CaCO_3 (m^3/mol), R le rayon initial du grain de portlandite (m), λ l'épaisseur initiale de CaCO_3 entourant la sphère (m).

En dehors des deux constantes géométriques R et λ , le coefficient $D_{C\bar{C}}$ est le principal paramètre empirique contrôlant la vitesse de carbonatation de la portlandite.

La consommation du CO_2 par les CSH est écrite sous la même forme que le terme concernant la portlandite. La fonction k_{CSH} est une fonction linéaire du degré de carbonatation de l'hydrate (α_{CSH}) :

$$k_{CSH} = \frac{1}{\tau_{CSH}} (1 - \alpha_{CSH}) \quad (A2)$$

Avec : τ_{CSH} une constante de temps (s).

Les constantes des fonctions k_{CH} et k_{CSH} ont été calées à partir des profils de porosité, de portlandite et de CaCO_3 obtenus par carbonatation accélérée d'une pâte de ciment par Thiéry (2005). Le Tableau A1 donne les valeurs obtenues, ainsi que les valeurs des exposants a et b du modèle de coefficient de diffusion utilisés (Gendron, 2019). Il est à noter que, dans l'étude paramétrique sur GBR présentée ici, nous n'avons pas utilisé les mêmes valeurs pour a et b que celles du Tableau A1. Nous avons préféré utiliser celles déterminées par Boumaaza et al. (2018) et Gendron (2019) à l'aide d'essais de diffusion gazeuse.

TABLEAU A1. Valeurs des constantes du modèle de carbonatation obtenus par calage (Gendron, 2019)

Paramètres	Valeurs
$D_{C\bar{C}}$ (m^2/s)	5.10^{-13}
R (m)	5.10^{-6}
λ (m)	5.10^{-7}
τ_{CSH} (s)	10000
a (-)	4.5
b (-)	4.2