

COMMENT INTÉGRER QUANTITATIVEMENT LA CARBONATATION ATMOSPHÉRIQUE DANS LE BILAN-CARBONE DES MATÉRIAUX CIMENTAIRES ?

Mickael THIERY, Nicolas ROUSSEL, Guillaume HABERT, Patrick BELIN

Université Paris-Est, LCPC, Division BCC

Patrick DANGLA

UR Navier, Equipe « Milieux Poreux »

1. INTRODUCTION

Les climatologues ont constaté que la température moyenne de la planète avait augmenté de 0,6° C au cours du siècle dernier. Les derniers travaux du GIEC (Groupe InterGouvernemental d'experts sur l'Evolution du Climat) publiés en février 2007 estiment entre 1 et 6° C l'élévation de la température moyenne terrestre associée aux changements climatiques d'ici la fin du XXI^{ème} siècle. Ce sont les activités humaines qui sont en majeure partie responsables de ce réchauffement climatique dont les conséquences seront à terme dramatiques : multiplication des phénomènes météorologiques extrêmes (canicules, feux de forêts, tempêtes violentes, etc.), fonte de la banquise, élévation du niveau de la mer, bouleversements des écosystèmes, etc. Dans ces conditions, et compte tenu de l'urgence d'agir, la France s'est engagée d'ici 2020 dans une réduction drastique des émissions de gaz à effets de serre (essentiellement le CO₂) en proposant, d'une part, une diminution de 20 % des émissions actuelles liées aux activités de transport et, d'autre part, le développement dans l'industrie de modes de production décarbonés. Un projet de loi d'orientation (dite loi « Grenelle I »), portant sur la stratégie de mise en œuvre de ces engagements, pris dans le cadre des débats du Grenelle de l'Environnement, a d'ailleurs été adopté par l'Assemblée Nationale et le Sénat.

Avec une production annuelle représentant trois tonnes par personne, le béton à base de ciment est le matériau manufacturé le plus consommé au monde. Une telle position en terme de consommation rend la fabrication de ce matériau particulièrement sensible vis-à-vis des enjeux environnementaux précités. De fait, la fabrication du ciment nécessaire à la production du béton représente entre 5 et 7 % du CO₂ produit par l'homme et ses activités. Ce chiffre est assez incertain, essentiellement du fait de l'incertitude qui pèse sur les activités de pays émergents comme la Chine et l'Inde. Ces émissions de CO₂ sont, d'une part, associées au fonctionnement même des cimenteries lors des étapes de transport des matières premières (argile, calcaire, etc.), de livraison des ciments, de broyage du clinker, et surtout de cuisson du cru utilisant des combustibles plus ou moins émetteurs de CO₂ (fioul, coke de pétrole, charbon, etc.). D'autre part, le dégagement de CO₂ en relation avec l'activité cimentière est intrinsèquement lié à la nature minérale même du clinker, puisque le ciment sera au final constitué d'oxydes de calcium CaO obtenus par décarbonatation du carbonate de calcium CaCO₃ présent dans le calcaire qui constitue en partie la matière première. Cette décarbonatation intervient pendant la phase de pré-calcination (à 800° C - 900 ° C) qui rentre dans le processus de cuisson. Cette transformation du calcaire en chaux libre dans l'atmosphère en moyenne de l'ordre de 500 kilogrammes de CO₂ par tonne de ciment (de type CEM I) [Damtoft et al., 2008]. L'industrie cimentière, ainsi que celle associée à la construction en béton (ouvrages d'art, bâtiments, etc.), œuvre activement depuis une dizaine d'années à la limitation des émissions de gaz à effet de serre. Les démarches entreprises portent (i) sur l'utilisation de déchets valorisables thermiquement (carburants issus de la biomasse, boues d'épuration séchées, farines animales, pneumatiques, huiles usagées etc.) en substitution des combustibles fossiles classiques, (ii) sur le remplacement du clinker par des additions minérales sous-produits de l'industrie (cendres volantes, laitiers, etc.) afin de constituer des ciments dits « composés », et enfin (iii) sur la réduction du dosage en ciment dans les formules de béton sans pour autant perdre en qualité en terme de résistance mécanique et de durabilité grâce à l'ajout d'additions minérales qui améliorent la compacité du squelette granulaire et la finesse de la microstructure.

Cependant, quelles que soient les actions et les optimisations entreprises ou à entreprendre, l'industrie cimentière continuera inévitablement à dégager du CO_2 , de part la nature chimique même du clinker. C'est pourquoi, en profitant du phénomène naturel de carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, la technologie de capture du carbone constitue une piste intéressante et légitime de limitation des émissions de la filière « ciment ». Ce processus de carbonatation, qui intervient durant l'ensemble du cycle de vie du matériau, correspond à une lente refixation du CO_2 qui avait été initialement émis lors de la décarbonatation de la phase calcaire. La carbonatation, considérée non seulement active durant la durée de service de l'ouvrage, mais également pendant la période de recyclage, offre ainsi la possibilité de compenser les émissions de CO_2 qui sont liées à la fabrication du ciment. Cet aspect bénéfique peut être d'autant plus efficace que le béton est concassé ou broyé après démolition, afin d'accroître la surface réactive, et qu'il est exposé pendant une période *ad hoc* à la carbonatation atmosphérique.

Cet article vise à étudier la faisabilité d'une telle démarche sur la base d'un modèle de carbonatation des matériaux cimentaires servant à la quantification, à la fois, de la part de CO_2 fixé pendant la phase de service (qui est de ce fait prédite) et à la part absorbée au cours de la phase de démolition et d'exposition. Cette recherche s'inscrit dans le cadre d'une opération de recherche du LCPC débuté en 2009 (**Matériaux cimentaires et procédés pour un développement durable**, pilotage : Roussel Nicolas).

2. LA CARBONATATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

2.1. Mécanisme de carbonatation

Il est essentiel dans un premier temps de rappeler quelques aspects fondamentaux concernant le mécanisme de carbonatation des matériaux cimentaires [Chaussadent, 1999] [Thiery, 2006]. La carbonatation consiste en l'action du CO_2 de l'atmosphère qui diffuse sous forme gazeuse dans les pores du béton et se dissout en formant un acide au contact de la solution interstitielle de la pâte de ciment. Ce phénomène a pour conséquences d'abaisser le pH du milieu et de conduire à la dissolution des hydrates du ciment, notamment de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui joue un rôle fondamental sur le maintien d'un pH élevé ($\text{pH} > 12,4$). Lorsque la portlandite a été entièrement consommée, ou qu'elle n'est plus suffisamment accessible, le pH chute à une valeur inférieure à 9, permettant ainsi la corrosion des aciers. La carbonatation des silicates de calcium hydratés (C-S-H) est également possible, mais ses conséquences sont plus liées à des évolutions microstructurales (porosité, distribution poreuse, etc.), qu'à des changements de la composition chimique de la solution interstitielle (pH). Il est en effet reconnu que la carbonatation des matrices cimentaires à base de ciment Portland de type CEM I induit d'importantes modifications microstructurales, telle une baisse notable de la porosité associée à la précipitation de microcristaux de CaCO_3 qui viennent obturer partiellement les pores du béton et augmenter ainsi sa résistance à la pénétration d'agents agressifs [Ngala et Page, 1997]. On admet aussi que la carbonatation des matrices cimentaires à base de CEM I conduit à une amélioration des performances mécaniques et à une stabilisation chimique du matériau, ce qui rend l'utilisation de granulats de béton de démolition dans un état carbonaté particulièrement intéressant, notamment en vue d'être recyclés dans de nouvelles formules de béton. Soulignons tout de même que le comportement qui vient d'être décrit est caractéristique des matrices à base de ciment CEM I. En effet, dès qu'une part non négligeable de laitier, de cendres volantes ou de fumées de silice est ajoutée, des changements microstructuraux radicalement différents ont pu être observés, tels notamment une évolution vers une microstructure plus grossière se traduisant par la création de macropores qui sont synonymes d'une augmentation de la porosité [Bier et al., 1987]. Pour comprendre ces particularités, des recherches sont menées actuellement au LCPC dans le cadre d'un projet de recherche public/privé soutenu financièrement par la région Ile-de-France et le pôle de compétitivité Advancity (**BEFU : Bétons Environnementaux, Formulation et Utilisation**, pilotage ROUSSEL Nicolas).

Il convient également de souligner que la cinétique (vitesse) du processus de carbonatation est fortement dépendante de la teneur en eau présente dans le matériau. Ainsi, il existe un optimum de carbonatation pour une humidité relative régnant dans la phase gazeuse des pores comprise entre 50 % et 70 %. En effet, si la teneur en eau dans le matériau est trop élevée, le CO_2 peut difficilement accéder aux sites réactionnels (essentiellement par diffusion à travers la phase gazeuse), tandis que, si le matériau est trop sec, la dissolution du CO_2 dans la solution interstitielle ne peut avoir lieu et la réaction de carbonatation ne peut pas être déclenchée [Thiery et al. 2007].

2.2. Modélisation de la carbonatation

Afin d'estimer l'efficacité de la démarche proposée de captage du carbone dans des bétons de démolition, il est indispensable de disposer d'outils de quantification permettant de décrire l'évolution du phénomène de carbonatation dans le matériau.

Pour prédire la profondeur de carbonatation X_c dans les bétons, de nombreux modèles empiriques ont été développés depuis les années 1960 en se fondant sur les profondeurs de carbonatation X_c mesurées par projection de phénolphtaléine (indicateur de pH présentant une zone de virage entre 9 et 10) sur des éprouvettes de laboratoire carbonatées sous conditions accélérées et/ou sur carottes d'ouvrages. Une synthèse bibliographique assez exhaustive a été menée par Parrott [Parrott, 1987]. Ces modèles se présentent généralement sous la forme d'une loi en racine carrée du temps : $X_c = A t^\gamma$ avec $\gamma \approx 1/2$. Le coefficient A se rapporte à des données de type « matériau » (rapport E/C, dosage en

ciment, résistance mécanique, etc.). Une telle évolution en racine carrée du temps ne correspond qu'à un comportement asymptotique et ne tient pas compte des effets cinétiques qui interviennent à court terme (notamment les effets de vitesse liés au temps nécessaire pour atteindre une carbonatation complète de la surface du matériau au niveau du parement). L'hygrométrie de l'environnement, les conditions de cure et la concentration en CO_2 dans l'atmosphère sont des variables essentielles qui ne sont généralement pas prises en compte dans ces modèles empiriques. En outre, de nombreuses investigations (par exemple [Daimon et al., 1971]) attestent que les cycles d'humidification - séchage tendent à réduire la vitesse de carbonatation, ce qui oblige à abaisser artificiellement le paramètre γ jusqu'à des valeurs proches de 0,25 - 0,35. Enfin, face à la grande diversité des liants cimentaires utilisés de nos jours, les données d'entrée « matériau » de ces modèles empiriques ne sont plus pertinentes pour traduire la complexité de la durabilité des matériaux cimentaires [Guide AFGC]. Par exemple, les additions minérales couramment utilisées consomment une partie de la portlandite par l'intermédiaire de réactions pouzzolaniques (cas des cendres volantes et de la fumée de silice), tout en conférant au matériau une porosité réduite et de bonnes propriétés mécaniques grâce à la finesse des particules utilisées (effet dit « filler »). Ainsi alors que, d'un point de vue strictement chimique, ces matériaux dits « environnementaux » (puisqu'ils sont formulés à partir d'une quantité moindre de clinker) risquent d'être moins durables en raison d'une plus faible teneur en portlandite, ils constituent (d'un point de vue physique) une barrière efficace à la pénétration des agents délétères.

Les modèles physico-chimiques, où interviennent directement comme données d'entrée des indicateurs de durabilité physiques (comme la porosité, la perméabilité, etc.) et chimiques (comme la teneur en portlandite), peuvent actuellement répondre à ce genre de problématique. Ces modèles s'avèrent efficaces et robustes pour prédire la progression de la carbonatation. De plus, ils sont relativement souples vis-à-vis des données d'entrée. Le plus connu d'entre eux est le modèle de Papadakis [Papadakis et al., 1991] qui est un modèle analytique à front de carbonatation raide reposant sur l'hypothèse que les réactions chimiques sont instantanément à l'équilibre et donc que le processus est limité par la diffusion du CO_2 à travers le béton. La loi régissant la profondeur de carbonatation X_c est alors donnée par :

$$X_c(t) = \sqrt{\frac{2Dc}{n_0}} \sqrt{t}$$

où t est le temps, n_0 est la teneur en matière carbonatable (mol/m^3 de béton), D est le coefficient de diffusion effectif du matériau (dépendant de sa porosité et de son état hydrique) et c est la concentration en CO_2 dans l'atmosphère (mol/m^3 de phase gazeuse).

Un tel modèle a comme principal avantage de fournir une expression analytique simple d'emploi. Il utilise également comme données d'entrée les principaux indicateurs de durabilité reconnus par la communauté scientifique [Guide AFGC]. Cependant, son emploi reste problématique car l'existence d'un front raide de carbonatation est remise en cause par les profils expérimentaux [Villain et al., 2007]. Par ailleurs, cette modélisation, acceptable lorsque l'état hydrique du matériau varie peu, n'est pas adaptée à la prédiction de l'état de carbonatation d'un matériau soumis à des cycles d'humidification - séchage (pour les parties de l'ouvrage non protégées des intempéries notamment). Ainsi, afin de tenir compte de l'influence des variations de l'humidité relative de l'atmosphère, des modèles numériques de nature physico-chimique ont été développés. De plus, ces modèles permettent de prendre en compte les cinétiques des réactions chimiques (adoucissant la forme du front de carbonatation) et les modifications microstructurales induites par la carbonatation. Ils intègrent aussi une description pointue de l'évolution de la composition chimique de la solution interstitielle en prenant en compte les équilibres de dissolution des C-S-H et de la portlandite, la présence des espèces alcalines et la précipitation de CaCO_3 . Les réactions chimiques limitantes en terme de vitesse (généralement la dissolution de la portlandite) sont affectées d'une cinétique chimique. Ces aspects autorisent ainsi une prédiction relativement robuste du pH, permettant de calculer au mieux la profondeur correspondant à un pH critique du point de vue de la corrosion des armatures. Citons les deux principaux modèles développés en France : celui du CEA [Barry et al. 2001] et celui du LCPC [Thiery et al., 2007] qui est implanté en langage C dans un code de calcul traitant des équations de transport en milieu poreux réactif.

(Code Bil développé par Patrick DANGLA, <http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick>).

3. EFFICACITÉ POTENTIELLE DE LA DÉMARCHE

Sans aborder dans un premier temps la vitesse avec laquelle les matériaux peuvent fixer du CO_2 , il est essentiel de se focaliser sur l'efficacité « potentielle » que peut représenter l'utilisation de la carbonatation comme méthode de captage du carbone. C'est ce qu'illustre le tableau 1 pour trois bétons différents qui sont formulés à partir d'un ciment de type CEM I. Ces bétons ont été caractérisés en détails sur le plan physico-chimique dans le cadre de travaux de recherche conduits au LCPC [Baroghel-Bouny et al., 2001] [Thiery, 2005]. On récapitule les teneurs en portlandite et en C-S-H dans ces matériaux après avoir subi une cure sous eau d'au moins 3 mois, afin que l'hydratation du ciment puisse être considérée comme stabilisée. En supposant que les phases C-S-H et portlandite se carbonatent totalement, les quantités de CO_2 qui peuvent être potentiellement piégées sont également calculées. Pour ce faire, il est indispensable d'émettre l'hypothèse classique selon laquelle chaque mole de C-S-H fixe stœchiométriquement trois moles de CO_2 . On indique également dans ce même tableau les niveaux maximum de carbonatation de la portlandite et des C-S-H qui ont été effectivement observés par Analyse ThermoGravimétrique (ATG) après une carbonatation sous conditions accélérée

(50 % de CO₂) [Thiery 2005]. Connaissant le niveau d'émission de CO₂ associé à la formulation de chacun des trois bétons (part de CO₂ dégagé liée à la production du ciment et à la décarbonatation du calcaire), il est possible de calculer (cf. tableau 1) le taux de récupération « potentiel » du CO₂ que permettrait d'atteindre la carbonatation naturelle de ces trois bétons : un taux maximal correspondant à une hypothèse de carbonatation intégrale des phases portlandite et C-S-H et un taux minimal reprenant le niveau de carbonatation observé expérimentalement par ATG.

Il convient de noter que les chiffres cités dans le tableau 1 au sujet des émissions de CO₂ ne prennent pas en compte l'intégralité de la filière « béton » (transport du béton, mise en œuvre sur chantier, etc.), mais seulement la filière « ciment » qui représente la majeure partie des dégagements associés à la construction en béton. En outre, le pourcentage massique d'émission de CO₂ liée à la production du ciment est fixé à 40 % (par rapport à la masse de ciment), ce qui peut paraître de nos jours assez inefficace d'un point de vue environnemental, les cimenteries ayant réalisé d'importants progrès depuis une trentaine d'années sur le plan de la réduction des gaz à effet de serre. Néanmoins, ce chiffre est représentatif du niveau d'émission qui était pratiqué pour des bétons produits avant les années 70, à l'époque où les efforts technologiques dans la filière ciment étaient encore limités et que la production de ciment par voie humide était couramment pratiquée. Ce sont ces bétons des années 70 qui seront amenés à être démolis au cours des prochaines décennies.

	Bétons	M25	M40	M50
E/C		0,84	0,62	0,48
Porosité accessible à l'eau à 90 jours (%)		15,1	14,2	13,1
Résistance mécanique à 28 jours (MPa)		24	41	55
Teneur en ciment (kg/m ³ de béton)	[a]	230	300	410
Densité	[b]	2,3	2,4	2,4
Teneur en C-S-H (mol/m ³ de béton) (identification par ATG)	[1]	420	530	740
Teneur en portlandite (mol/m ³ de béton) (identification par ATG)	[2]	1300	1200	1800
Qté de CO ₂ fixée par les C-S-H (mol/m ³ de béton) (carbo. acc.) (identification par ATG)	[3]	900	1050	1250
Qté de CO ₂ fixée par la portlandite (mol/m ³ de béton) (carbo. acc.) (identification par ATG)	[4]	1000	1200	1500
Qté de CO ₂ pouvant être potentiellement piégée (kg/m ³ de béton)	[5] = M _{CO2} (3x[1] + [2])	113	123	177
Qté de CO ₂ effectivement piégée (carbo. acc.) (kg/m ³ de béton)	[6] = M _{CO2} (3x[3] + [4])	84	99	121
Emission de CO ₂ (décarbonatation) (kg/m ³ de béton)	[7] = %CaOx(M _{CO2} /M _{CaO})x[a]	117	153	209
Emission de CO ₂ (production) (kg/m ³ de béton)	[8] = %CO ₂ (40%)x[a]	92	120	164
Taux de récupération maximal	[5]/([7] + [8])	0,54	0,45	0,47
Taux de récupération minimal	[6]/([7] + [8])	0,40	0,36	0,32

Tableau 1 : Calcul de la capacité de captage du CO₂ de trois bétons (M25, M40, M50) et calcul de l'efficacité « potentielle » du captage. M_i désigne la masse molaire de la phase (M_{CO2} = 44 g.mol⁻¹ et M_{CaO} = 56 g.mol⁻¹. 40 % représente le niveau d'émission en CO₂ due à la production du ciment (par rapport à la masse de ciment). %CaO est la teneur en oxyde de calcium dans le ciment utilisé (ici 65 %).

4. VITESSE DE CARBONATATION : DE LA PHASE DE SERVICE A LA PHASE DE DÉMOLITION-EXPOSITION

Les taux de récupération de CO₂ indiqués dans le tableau 1 n'intègrent pas les effets cinétiques liés à la vitesse de carbonatation, notamment ceux associés à la réduction d'accessibilité des sites réactionnels lorsque les hydrates se recouvrent progressivement de carbonates de calcium. La cinétique de carbonatation dépend également fortement de l'état hydrique du matériau avec un optimum de carbonation pour une humidité variant entre 50 % et 70 %. On propose à ce stade de quantifier la vitesse de fixation du carbone au cours de la durée de vie des trois bétons étudiés. Un exemple de construction doit être choisi : un mur de bâtiment de 20 cm d'épaisseur se carbonatant à partir des deux faces externes. On considère que l'épaisseur d'enrobage du premier lit des armatures est de 3 cm. Le bâtiment est soumis à des variations d'humidité relative saisonnières typiques du climat francilien qui sont approchées par une loi sinusoïdale (cf. figure 1). On suppose que la durée de service est atteinte lorsque la profondeur de carbonatation est de 3 cm. Après démolition, le matériau est concassé en granulats (de taille de l'ordre du centimètre) qui sont exposés à la carbonatation naturelle tout en étant protégés des intempéries afin d'accélérer le captage de CO₂. On considère donc une humidité relative moyenne extérieure de 60 %. L'épaisseur du lit de granulats de béton de démolition est de 20 cm.

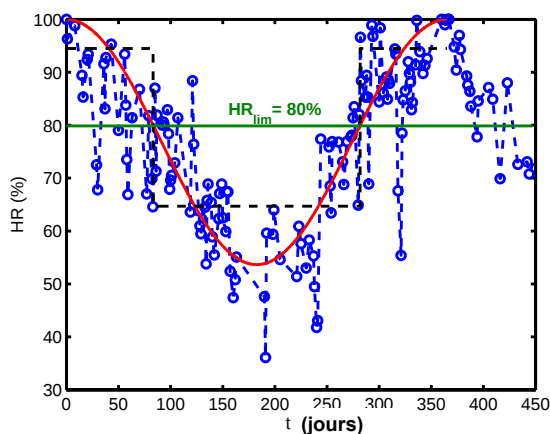


Figure 1 : Variations d'humidités relatives journalières caractéristiques du climat francilien (enregistrement METEO France).

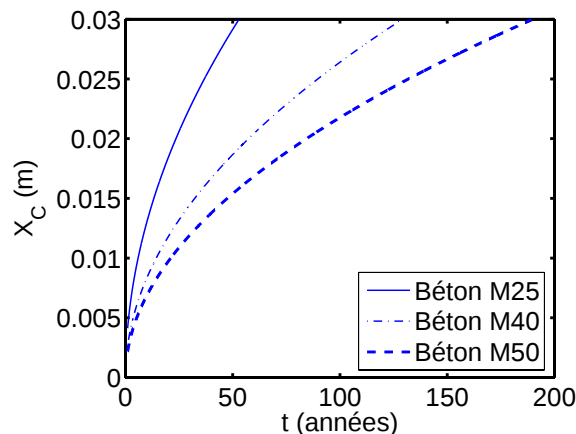


Figure 2 : Profondeur de carbonatation en fonction du temps pour les trois bétons étudiés (phase de service, i.e. $X_C < 3$ cm).

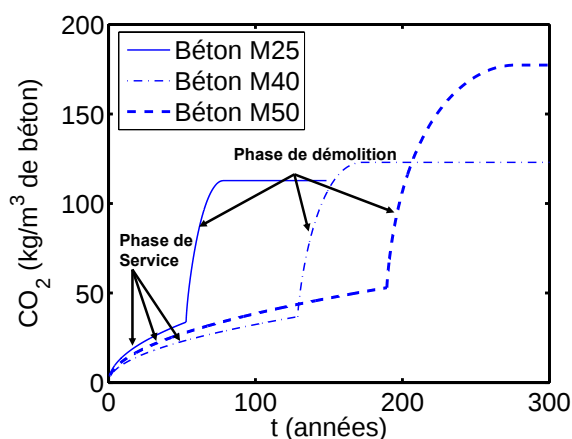


Figure 3 : Quantité de CO_2 fixé au cours des phases de service et de démolition-exposition pour les trois bétons étudiés (la taille des granulats est de 10 mm).

Durant la période de service de l'ouvrage, le modèle de carbonatation du LCPC est utilisé pour calculer, d'une part, la profondeur de carbonatation (et ainsi prédire la durée de service, cf. figure 2) et, d'autre part, la quantité de CO_2 capté (cf. figure 3). Il est à noter que la part de CO_2 captée pendant la phase de service par l'élément structure (bâtiment) n'est pas négligeable (environ 30 kg/m^3 pour le M25 et le M40, 50 kg/m^3 pour le M50, comparativement respectivement à 117, 153 et 209 kg/m^3 de CO_2 émis par la décarbonatation du calcaire).

Pour décrire la phase de carbonatation des granulats de béton de démolition, chaque granulats de béton est assimilé à une sphère de rayon R contenant une teneur en matière carbonatée égale à celle du béton d'origine déduite de la quantité d'hydrates carbonatés pendant la phase de service (cette quantité de matériau carbonaté est homogénéisée sur toute l'épaisseur du mur de 20 cm). La figure 4 représente un schéma explicatif explicitant le principe de modélisation de la carbonatation de l'épaisseur de granulat de béton concassé. La carbonatation de chaque sphère est décrite en se fondant sur les deux hypothèses suivantes : (i) instantanéité des réactions chimiques par rapport à la diffusion du CO_2 à l'échelle du matériau cimentaire et (ii) quasi-stationnarité du transfert de CO_2 dans la couche carbonatée (épaisseur $R - R_C$). Le flux de CO_2 capté au droit de chaque sphère est noté $j(r=R)$ ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Il est fonction du degré de carbonatation ($0 \leq \eta \leq 1$), de la concentration c en CO_2 au niveau de chaque granulats (à une profondeur donnée du lit de granulat de béton) et du coefficient de diffusion D du CO_2 à travers le béton. Ce dernier paramètre dépend de la porosité du béton ϕ , de son taux de saturation en eau liquide S et du coefficient de diffusion hors milieu poreux D_0 (pour le CO_2 $1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$). Il convient de signaler que la porosité qui doit être introduite dans l'expression du flux est celle du matériau carbonaté (puisque la diffusion a lieu à travers la gangue de béton d'épaisseur $R - R_C$) : 13,2 % pour le M25, 11,2 % pour le M40 et 9,1 % pour le M50. Le taux de saturation du béton pendant la phase de démolition-exposition correspond à la teneur en eau du béton lorsqu'il est à l'équilibre avec une humidité relative de 60 % (soit 0,3 pour le M25, 0,5 pour le M40 et 0,7 pour le M50 d'après les courbes de sorption de ces matériaux, cf. [Baroghel-Bouny, 2007]).

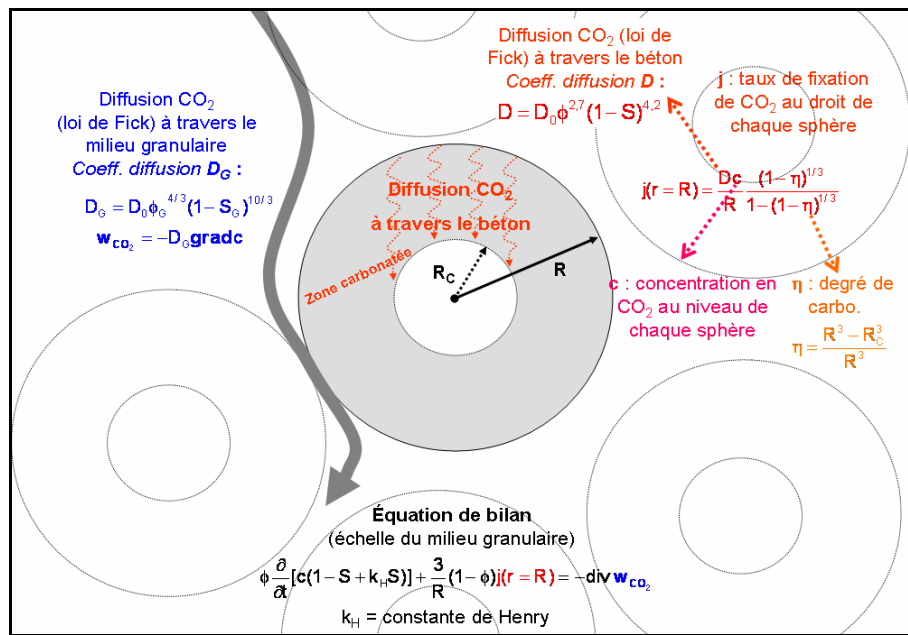


Figure 4 : Schéma explicatif du principe de modélisation de la carbonatation atmosphérique d'un lit de granulats de béton de démolition.

La diffusion à l'échelle du milieu granulaire est décrite par la loi de Fick dans laquelle le coefficient de diffusion D_G est fonction de la porosité du lit ϕ_G et de son taux de saturation en eau liquide S_G (cf. figure 4). On remarquera que les lois d'évolution des coefficients de diffusion à travers le lit granulaire (D_G) et à travers le béton (D) sont différentes, la première étant fondée sur des travaux théoriques sur les transferts de gaz à travers des milieux granulaires [Millington, 1959] alors que seconde a été obtenue par des mesures sur des matériaux cimentaires [Thiery, 2005]. On suppose que la porosité du lit de granulats de béton est de 0,4= ϕ_G (soit une fraction volumique solide de 60 %) et que le taux de saturation est de 0,04 ($=S_G$) quelque soit le béton exposé.

A ce stade, qui constitue une étude de faisabilité, l'hypothèse portant sur l'instantanéité des réactions chimiques à l'échelle de chaque granulat de béton est utilisée afin de simplifier les calculs numériques, sans quoi le problème devrait être résolu en prenant en compte deux échelles d'espace distinctes (l'échelle associée à chaque granulat et l'échelle du lit granulaire). La carbonatation à l'échelle de chaque granulat de béton et la diffusion du CO_2 à l'échelle du milieu granulaire sont couplées à partir d'une équation de bilan sur le CO_2 (cf. figure 4).

5. DISCUSSION

La figure 3 illustre la quantité de CO_2 fixé par les trois béton durant la phase de démolition-exposition. Il est à noter que la cinétique de carbonatation durant cette phase est bien sûr plus rapide que la cinétique de carbonatation pendant la phase de service, ce qui est justifié par l'augmentation de la surface exposée au CO_2 après la phase de démolition. L'hypothèse de calcul selon laquelle la concentration en CO_2 serait homogène dans le lit de granulats de béton et égale à la concentration atmosphérique aurait pu être émise comme le proposent d'ailleurs Pade et Guimaraes dans une publication récente [Pade et Guimaraes, 2007]. Cependant, les simulations numériques menées ici montrent que cette hypothèse n'est pas acceptable comme l'illustre la figure 4. Cet aspect tend bien sûr à freiner la cinétique de captage du CO_2 par rapport aux résultats présentés par Pade et Guimaraes. Quantitativement, un état de carbonatation total est atteint au bout de 22 ans pour le M25, 45 ans pour le M40 et 85 ans pour le M50. A l'issue de cette période, l'intégralité de la quantité de CO_2 émise pendant la phase de décarbonatation en cimenterie est récupérée par le matériau de démolition. Nous rappelons que le CO_2 dégagé pendant la phase de cuisson par la combustion de carburants fossiles est définitivement émis dans l'atmosphère.

Une étude de sensibilité sur les paramètres qui influencent la cinétique de carbonatation peut être conduite. Ainsi la figure 5 illustre la quantité de CO_2 fixée par le béton M25 pendant la phase de démolition-exposition en fonction de la taille des granulats de béton (1, 5 ou 10 mm). Il apparaît que la cinétique de carbonatation est d'autant plus rapide que les grains sont de petite taille, ce qui correspond à une augmentation de la surface spécifique des grains et donc de la surface réactive exposée au CO_2 . D'ailleurs, cette influence du rayon des grains concassés sur la vitesse de carbonatation apparaît dans l'expression du flux $j(r=R)$ de CO_2 absorbé par les granulats (cf. figure 4) qui évolue en $1/R$. Cette sensibilité vis-à-vis de la taille des grains se ressent également sur la forme des profils de carbonatation du lit de granulats (cf. figure 6) : plus la taille des grains est petite, plus le profil de carbonatation est raide. En effet, un accroissement de la vitesse de carbonatation accentue la séparation d'échelle des temps entre la diffusion du CO_2 au sein du milieu granulaire et la réaction chimique au niveau de chaque grain qui, en quelque sorte, devient quasi-instantanée par rapport aux phénomènes diffusifs. Retenons globalement que l'augmentation de la finesse de

concassage entre 10 mm et 1 mm n'implique pas une accélération marquée de la carbonatation du lit de granulats de béton. Il devient donc finalement assez inutile de concasser finement les grains, une taille de 10 mm, tout à fait compatible pour un objectif de recyclage des granulats de béton carbonatés, étant en fait adaptée.

La figure 7 représente la cinétique de carbonatation du lit granulaire suivant le taux de saturation en eau liquide du béton pendant la phase d'exposition après démolition. Ce paramètre influence assez nettement la vitesse de carbonatation, puisque, plus le béton est humide, plus la cinétique est freinée. Il convient donc de protéger le matériau concassé des intempéries pendant la phase de carbonatation naturelle après démolition.

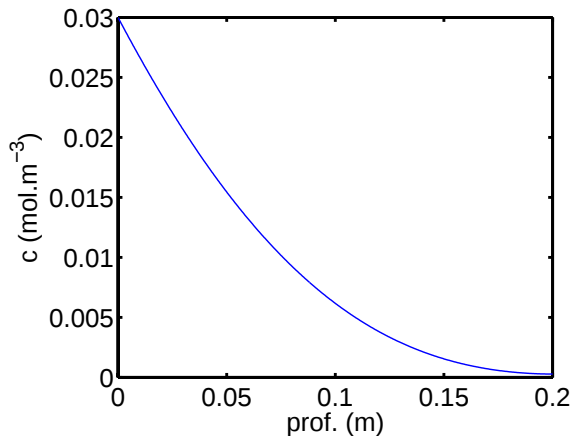


Figure 4 : Profil de concentration en CO_2 dans l'espace intergranulaire à l'issue de 3 années d'exposition (béton M25, taille des concassés 10 mm).

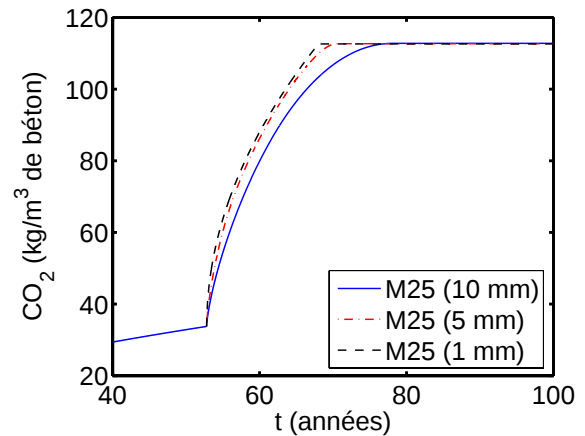


Figure 5 : Cinétiques de carbonatation pendant la phase de démolition-exposition en fonction de la taille des granulats de béton de démolition (1, 5 ou 10 mm) pour le béton M25.

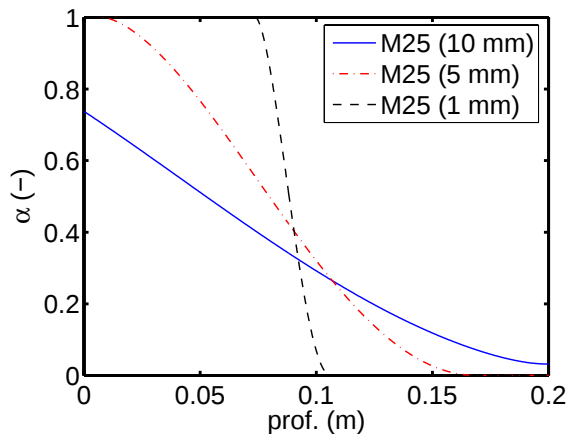


Figure 6 : Profils de degré de carbonatation (α) à travers le lit de granulats de béton concassé en fonction de la taille des concassés (1, 5 ou 10 mm) pour le béton M25 après trois années d'exposition.

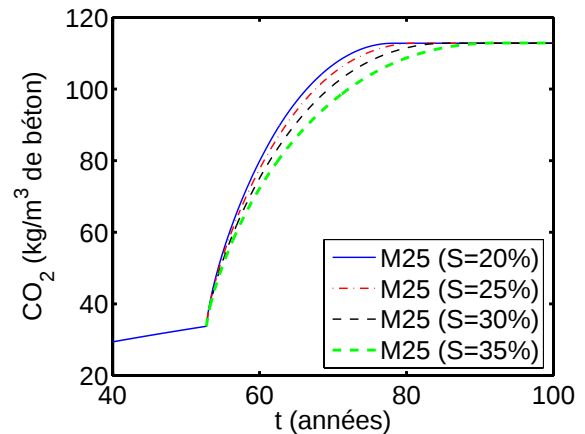


Figure 7 : Cinétiques de carbonatation pendant la phase de démolition-exposition en fonction du taux de saturation des granulats de béton de démolition (béton M25).

Dans le cadre des calculs menés, la totalité des hydrates de type C-S-H est considérée comme faisant partie de la matière carbonatable. Néanmoins, la définition de la matière carbonatable reste sujette à débat dans la littérature scientifique. Certains auteurs admettent que les C-S-H se carbonatent quasiment intégralement en un gel de silice et des carbonates de calcium (notamment sous conditions accélérées, cf. [Thiery et al., 2007]), tandis que d'autres recherches attestent que seule 50 % de la masse des C-S-H est au final carbonatée, les C-S-H subissant une progressive décalcification faisant passer le ratio stoechiométrique calcium/silicium de 1,7 à 0,6-0,8 [Chen et al., 2007]. La cinétique de captage du CO_2 , lorsque la proportion massique de C-S-H carbonatables n'est que de 50 %, est illustrée sur la figure 8 dans le cas du béton M25.

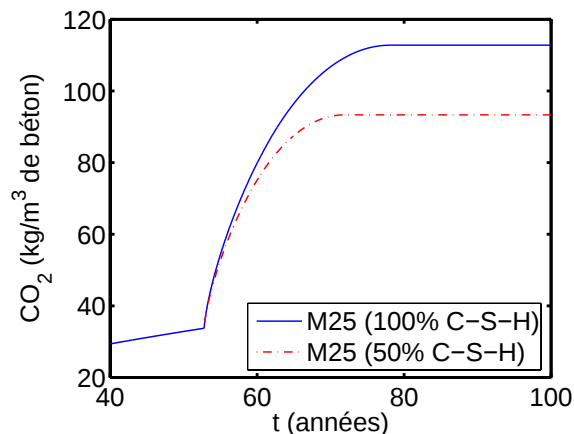


Figure 8 : Cinétiques de carbonatation pendant la phase de démolition-exposition en fonction de la quantité de C-S-H carbonatables (béton M25).

6. CONCLUSIONS

L'effet de la carbonatation sur le bilan carbone du béton est nullement négligeable, puisque pendant la phase de service le matériau est capable de capter 20 % et 25 % du CO_2 initialement dégagé par la décarbonatation du calcaire. Ce pourcentage de récupération passe à 10 % - 15 % si on considère également l'émission de CO_2 liée aux procédés impliqués dans la production du ciment. Ces chiffres sont donnés pour des éléments de structure de bâtiment de 20 cm d'épaisseur. Pour des bétons d'ouvrages d'art (ponts), ces chiffres seraient bien sûr à revoir à la baisse du fait du caractère plus massif des éléments de structure utilisés.

Cette communication montre de plus que l'impact de la carbonatation sur le bilan carbone des bétons est fortement influencé par la destinée du matériau après démolition. Ainsi, si le matériau est exposé pendant suffisamment longtemps à l'atmosphère dans un état concassé, le matériau peut continuer de capter une part importante de CO_2 . Sans pour autant vouloir atteindre une carbonatation totale de la couche de granulats de béton de démolition (ce qui prendrait plusieurs dizaines d'années), une étape de piégeage du CO_2 permettrait de capter environ 50 kg/m^3 après 2 ou 3 années d'exposition, ce qui représente une récupération additionnel du CO_2 émis lors de la fabrication du ciment pour un rendement total de piégeage de 25 % à 30 %. Ce taux de récupération serait nettement amélioré si on considérait les techniques actuelles de production de ciment car elles sont moins émettrices de CO_2 . En effet, le taux d'émission est passé de 0,4-0,5 kg de CO_2 par kg de ciment dans les années 60-70 à 0,2-0,25 de nos jours. Il conviendrait donc de planifier des phases d'exposition au CO_2 atmosphérique des granulats de béton de démolition avant qu'ils soient utilisés comme sous-couche routière ou qu'ils soient recyclés dans de nouvelles formules de béton. Des solutions technologiques sont donc à mettre en place afin de profiter au mieux de cette période de piégeage. Il convient aussi de tester la faisabilité économique d'une telle démarche.

La modélisation développée dans cette communication doit permettre d'optimiser technologiquement la phase de piégeage du CO_2 lors de l'exposition des granulats de béton de démolition, notamment en terme de vitesse de captage. Les paramètres clefs sont l'épaisseur du lit de granulats de béton, sa granulométrie et l'état hydrique du béton. La détermination d'une dimension de broyage optimale pour différentes épaisseurs de lit permettra de présélectionner les modes de piégeage de CO_2 les plus prometteurs.

Le fait d'intégrer dans le bilan carbone des matériaux cimentaires la carbonatation atmosphérique agissant durant la phase de service, et éventuellement après démolition pendant une phase d'exposition-piégeage, apparaît comme fondamental. Cette prise en compte permettrait de rendre le matériau « béton » plus compétitif dans le cadre de la sélection de matériaux labellisés comme environnementaux vis-à-vis notamment des critères fixés par la loi « Grenelle I » au sujet des émissions de gaz à effet de serre.

Remerciements : les acteurs de cette recherche remercient la région Ile-de-France et le pôle de compétitivité Advancity pour son soutien financier.

7. RÉFÉRENCES

Baroghel-Bouny V. et al., Vieillessement des bétons en milieu naturel : Une expérience pour le XXI^e siècle : Caractérisation microstructurale sur éprouvettes de bétons de résistance 25 à 120 MPa, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées 228 (2001) 76-86.

Baroghel-Bouny V., Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials, Cement and Concrete Research, 37 (2007) 414-427.

- Bary B. et Sellier A., Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete, *Cement and Concrete Research*, 34 (2001) 1859-1872.
- Bier T.A., Kropp J. et Hilsdorf H.K., Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste. (Ed. Maso J.C., *Durability of Construction Materials*), pages 927-934, London - New York. Chapman and Hall, 1987.
- Chaussadent T., États des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé, ERLPC (Ed. LCPC), OA29, 1999, 80 pages.
- Chen J.F., Thomas J.J., Taylor H.F.W., Jennings H.M., Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1499-1519.
- Daimon M., Akiba T. et Kondo R., Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars, *Journal of The American Ceramic Society* 54 (1971) 423-428.
- Damtoft J.S., Lukasik J., Herfort D., Sorrentino D., Gartner E.M., Sustainable development and climate change initiatives, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 115-127.
- Guide AFGC (Baroghel-Bouny V.), Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages, Association Française du Génie Civil, 2004.
- Millington R., Gas diffusion in porous media, *Science* 130 (1959) 100-102.
- Ngala V.T., Page C.L., Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research* 27 (1997) 995-1007.
- Pade C., Guimaraes M., The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 1348-1356.
- Papadakis V.G., Vayenas C.G. et Fardis M.N., Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation, *Am. Concr. Inst. Mater. J.*, 88 (1991) 363-373.
- Parrott L.J., A review of carbonation of concrete. Cement and Concrete Association, 1987.
- Thiery M., Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, ERLPC (Ed. LCPC), OA52, 2006, 337 pages.
- Thiery M., Villain G., Dangla P., Platret G., Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials : effects of the chemical kinetics, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1047-1058.
- Thiery M., Villain G., G. Platret, S. Goyer, Clement J.-L., Dangla P., Exemple d'application d'un modèle de carbonatation in situ, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 270-271 (2007) 1-22.
- Villain G., Thiery M., Platret G., Measurement methods of carbonation profiles in concrete: thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 1182-1192.