



HAL
open science

Thermodynamique de stockage souterrain de fluides : Application aux cavités salines

Aurélien Soubeyran

► **To cite this version:**

Aurélien Soubeyran. Thermodynamique de stockage souterrain de fluides : Application aux cavités salines. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLM009 . tel-02950856

HAL Id: tel-02950856

<https://pastel.hal.science/tel-02950856>

Submitted on 28 Sep 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

**Thermodynamique de stockage souterrain de fluides :
Application aux cavités salines**

Soutenue par

Aurélien SOUBEYRAN

Le 4 juin 2020

École doctorale n°398

**Géosciences, Ressources
Naturelles et Environnement**

Spécialité

**Géosciences et géoingé-
nierie**

Composition du jury :

Pierre BÉREST Professeur émérite, Ecole Polytech- nique	<i>Président</i>
Pascale BÉNÉZETH Directrice de recherche, CNRS	<i>Rapporteuse</i>
Alain MILLARD Ingénieur de recherche–HDR, CEA Sa- clay	<i>Rapporteur</i>
Behrooz BAZARGAN-SABET Cadre scientifique, BRGM	<i>Examineur</i>
Simon JALLAIS Docteur, Air Liquide	<i>Examineur</i>
Michel TIJANI Directeur de recherche, MINES ParisTech–Université PSL	<i>Examineur</i>
Christophe COQUELET Professeur, MINES ParisTech–Univer- sité PSL	<i>Co-encadrant</i>
Ahmed ROUABHI Maître de recherche, MINES ParisTech–Université PSL	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

Ainsi vient se clore, à travers ce manuscrit et la soutenance du jeudi 4 juin, trois années et demi passées à travailler sur le vaste sujet de la thermodynamique de stockage souterrain de fluides. Je garderai de très nombreux souvenirs de cette période très enrichissante sur tous les plans, et me dois de remercier toutes les parties prenantes, qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement global de cette aventure.

D'un point de vue purement professionnel, cette thèse a d'abord été rendue possible par la compétence scientifique et technique des personnes avec qui j'ai collaboré. C'est pourquoi je tiens à exprimer toute ma gratitude envers mes deux encadrants Ahmed Rouabhi et Christophe Coquelet pour leur aide précieuse tout au long de cette période, pour leur disponibilité au quotidien, et pour la richesse des discussions que nous avons pu avoir. J'ai beaucoup appris grâce à eux, dans tous les aspects que traite cette thèse : théorie, expérimentation et modélisation. Un très grand merci à eux, ainsi qu'à Michel Tijani, mon premier directeur de thèse, pour la confiance qu'ils m'ont donnée et les conseils pour réorienter mon travail vers une direction plus intéressante lorsque je déviais.

Je veux remercier également les permanents de l'école que j'ai sollicités ou qui sont intervenus, de façon ponctuelle, épisodique ou plus permanente. Je pense ainsi à Laura Blanco Martin et Faouzi Hadj Hassen, tous deux impliqués dans le projet FluidSTORY, qui m'ont prodigué de nombreux conseils, donné des idées ou des références bibliographiques, partagé leur expérience, donné des ordres de grandeur ou simplement répondu à mes diverses interrogations du mieux qu'ils le pouvaient. Je pense aussi à Alain Valtz et toute l'équipe du laboratoire du Centre de Thermodynamique des Procédés (Pascal, Éric, Snaïde, Hervé, David en particulier), pour leur participation dans la réalisation des expériences de cinétique de dissolution, que ce soit en me formant sur le matériel ou en réparant mes erreurs. Enfin, merci à Alain Gaunand pour son aide dans l'interprétation des premiers résultats de calibration du modèle de cinétique de dissolution.

Enfin, je tiens à remercier mes deux successives meilleures des co-bureaux doctorants. Paule Labaune, la première (jusqu'à sa soutenance en octobre 2018), celle qui m'a accueilli et "initié", toujours prête à donner un conseil, un script ou une parole pour me faire sortir d'une déprime temporaire. Mejda Azabou, la seconde (à partir de novembre 2018 et que je m'appête à quitter), toujours à disposition pour une traduction d'anglais ou un coup de main. Ma thèse m'a également amené à beaucoup collaborer avec Salaheddine Chabab, notamment pour tout ce qui concerne les lois de solubilité mutuelles du CO_2 avec l'eau salée $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Un grand merci pour ses réponses toujours très précises et claires, qui m'ont permis d'avancer comme je le voulais. J'ajoute à cette liste les différents doctorants de mon équipe gig (Mohamed, Zezhong, Sara, Hafssa, Dac, Imen, Gabriel, Houssam et Firas), avec qui les discussions, quoiqu'un peu moins directement liées à mon travail, me permettaient d'élargir mon champ de vision (souvent trop restreint sur mon propre sujet) et de disposer de retours d'expérience ou de résultats intéressants.

Cependant, cette thèse aurait probablement été beaucoup plus difficile sans l'excellente atmosphère qui a régné sur le site de Fontainebleau de l'école des Mines. Je veux pour cela exprimer ma reconnaissance à l'ensemble du personnel du site, toujours empli de bienveillance vis-à-vis de moi. Leurs conseils, leur recul et/ou leur sourire m'ont été d'un grand secours lors de certaines périodes plus difficiles, qu'ils soient enseignants-chercheurs (je pense à Bruno, Damien, Emad, Frédéric, Jacques, Joël, Olivier, Hedi, Murad, Émilie, Laurent, Hugues ou encore Vincent) ou attachés à

d'autres fonctions (Isabelle et ses grandes attentions, comme cette fois où elle m'apporta des cerises quelques jours après une tachycardie parce que "c'est bon pour le cœur", Denis et ses visites dans mon bureau les soirs de rédaction tardive, les membres du service informatique, le personnel de la restauration et du nettoyage du site). Ils ont tous contribué à me permettre de passer l'une des plus heureuses périodes de ma vie. J'ai aussi une pensée particulière pour les différentes assistantes qui se sont beaucoup et très bien occupées de moi (Véronique, Philo, Sylvie et aux 2 Catherine, avec un hommage particulier pour Catherine Le Caer, malheureusement partie trop tôt).

Je tiens également à dédier cette thèse à mes "compagnons de galère", mes amis doctorants (mais pas seulement) que j'ai rencontrés à l'occasion de cette thèse et dont le soutien moral m'a été plus que précieux, de même que les affinités que nous avons développées. Je pense, en premier lieu, à ma coprésidente Dopamines locale Marine (dont l'aide, la disponibilité et la gentillesse me furent précieuses jusqu'au cours même de la soutenance), ainsi qu'à notre prédécesseur Seb et notre successeur Bob, mais également à toutes celles et tous ceux qui ont contribué à l'ambiance de groupe incroyable qui a régné, qu'ils/elles soient/aient été doctorants sur le site (Rémi, Laure, Bibiche, Léo, Jean, Angélique, Albane, Martin, Robin, Pierre, Kiki, Jean-Baptiste, Léa, Eric, Nicolo, Loïc, Simona... liste encore non-exhaustive avec mes excuses envers celles et ceux qui se pourraient sentir oubliés alors que ce n'est pas le cas, liste à laquelle viennent s'ajouter mes co-bureaux et les membres de mon équipe) ou non (Aurélien, Mathieu, Nicolas, Samy). Les nombreux repas à 15 ou 20 personnes suivis de pauses tarot, les soirées jeux sur le site, à côté du canal ou derrière le château, les virées au Glasgow ou au Jet Lag, les cours (laborieux) de tricot et de bridge, les randos en forêt ou à vélo, les quelques moments sportifs (mölkkky, bowling, rock, basket), ou encore les événements plus larges comme les semaines ski en leur compagnie me manqueront. La fête d'après soutenance, chargée d'émotion, a constitué une belle synthèse de tous ces différents moments de joie, de rire et d'amitié. Une pensée toute particulière pour Nicolas, le plus français des Belges du site (surtout depuis qu'il en a reçu les papiers), et les fameuses quêtes de petits fonds auxquelles il a toujours participé avec grand plaisir. Une autre pour mon psychologue attiré Rémi, avec qui les discussions permettaient toujours de relativiser les petits et grands tracassés.

Ce réseau de doctorants (ou non) des Mines ne se limitant pas au seul site de Fontainebleau, je veux aussi remercier les amis que j'ai pu rencontrer à diverses occasions, alors qu'ils travaillaient sur d'autres sites, qu'il s'agisse de celui de Palaiseau (Thibaut, Mickaël, Alice), de Paris (Paul, Xavier, Hugues, Pierre-Cyril, Derek) ou encore d'Évry (Clément, Jean-Michel). Enfin, comment ne pas penser, quand on parle de ces "frères d'armes", à mon fillot Clément, dont mon seul regret à son égard est de ne pas avoir réussi à le convaincre de me rejoindre à Dresde lors des deux années d'études que nous avons chacun passées en Allemagne (et ainsi, l'avoir laissé se perdre à Karlsruhe) ?

Enfin, si je suis parvenu au bout de cette thèse, je le dois aussi beaucoup à l'appui indéfectible des différents membres de ma famille, même (ou plutôt surtout) dans les moments les plus difficiles (ceux où l'on se demande si tout arrêter ne serait pas la moins mauvaise des options). Un grand merci donc à mes deux parents (dont les conseils avisés et le soutien inconditionnel dans ce que j'entreprends ne se sont pas limités à cette période particulière, mais à l'ensemble de mes années d'études), ainsi qu'à mes trois frères et sœur. Une pensée particulière pour Guillaume, qui se lance à son tour dans cette aventure, en lui souhaitant tout le courage qu'il faut pour mener à bien cette aventure difficile mais si enrichissante et gratifiante. Merci aussi aux amis que j'ai rencontrés à Fontainebleau en-dehors de tout cadre professionnel et grâce à qui j'ai pu passer certains week-ends très agréables.

Concernant la soutenance (ou plutôt devrait-on parler de la "visiosoutenance" ou de "visioutenance"), je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et remercier très chaleureusement l'ensemble des membres du jury pour leur disponibilité et leur patience malgré les circonstances particulières, pour avoir accepté le principe de réaliser cette soutenance intégralement par visioconférence, et pour toutes leurs remarques constructives, qui m'ont permis d'améliorer le manuscrit et d'y apporter des éclaircissements sur certains points encore mal expliqués. Cet hommage s'adresse tout d'abord au président du jury Pierre Bérest, qui a dû s'adapter à la situation, animer parfaitement

la soutenance, recueillir les procurations pour le rapport de soutenance de la part de chacun des membres et effectuer toutes les démarches administratives dans ces conditions inhabituelles. Je le remercie par ailleurs d'avoir pris le temps de rédiger et de me faire parvenir lui aussi un ensemble de remarques sur lesquelles nous avons pu échanger au cours de la soutenance pendant la discussion. Il s'adresse aussi aux deux rapporteurs, Pascale Bénézech et Alain Millard, pour qui la lecture du manuscrit n'a pu se faire qu'au cours de la délicate période de confinement. Je remercie aussi Behrooz Bazargan-Sabet et Simon Jallais d'avoir accepté de jouer le rôle d'examineurs et partagé à cette occasion leur expérience pour enrichir cette soutenance de leur point de vue industriel et pratique. Merci encore à Michel Tijani et Christophe Coquelet de s'être libérés, le premier en revenant plus tôt que prévu sur le site malgré les risques sanitaires, le second en aménageant un créneau dans son emploi du temps chargé. Enfin, un grand merci à Ahmed Rouabhi d'avoir tenu le cap d'une date de soutenance au 4 juin, malgré les difficultés administratives liées à la période, réussi à l'organiser du mieux possible, et toujours été présent et disponible, dans sa préparation comme dans son déroulement (en particulier lorsque des problèmes informatiques se sont manifestés et ont coupé la connection). J'aurais souhaité pouvoir mieux les remercier, notamment en partageant avec eux, après les 4 heures qu'ont duré la soutenance, le pot de thèse qui a pu être organisé malgré tout (avec l'aide du personnel du site de Fontainebleau que je tiens à remercier encore). Tout comme tous ceux qui m'ont fait l'amitié d'assister à cette visio-soutenance sans malheureusement pouvoir être présent à Fontainebleau (dont mon parrain et sa famille, et des membres de ma fam's et de ma prom's) et ceux qui en ont manifesté l'envie (mais n'ont pu le faire pour une raison ou pour une autre).

Table des matières

Remerciements	1
Introduction	7
1 Comportement thermodynamique des fluides étudiés	13
1.1 Familles de lois d'état applicables à des fluides de composition fixe	13
1.1.1 La loi des gaz parfaits	13
1.1.2 Potentiel thermodynamique	14
1.1.3 Loi du viriel	17
1.1.4 Les équations cubiques	17
1.1.5 Loi d'état multiparamétrique	21
1.2 Expression des lois d'état applicables à des fluides de composition variable	23
1.2.1 Représentation des comportements par les diagrammes de phase	23
1.2.2 Cas du mélange de la phase riche en fluide stocké	25
1.2.3 Cas du mélange de la phase saumure	27
1.3 Lois d'état appliquées sur les fluides en présence dans une cavité saline	34
1.3.1 Le transfert de masse du CO ₂ dans une saumure	34
1.3.2 Choix de lois d'état retenues	41
1.4 Application : comportement thermodynamique des fluides étudiés dans des condi- tions représentatives de stockage souterrain	45
1.4.1 Phase des fluides stockés	45
1.4.2 Interaction entre les phases de fluide stocké et de saumure	50
2 Thermodynamique de stockage en cavité saline	57
2.1 Revue bibliographique des approches pour modéliser un stockage en cavité saline . .	57
2.2 Modèle physique de la cavité	60
2.3 Expression des lois de bilan appliquées au stockage souterrain en cavité saline	63
2.3.1 Généralités sur les équations de conservation	63
2.3.2 Hypothèses de modélisation du stockage en cavité saline	67
2.3.3 Bilan de la masse	70
2.3.4 Bilan de l'énergie	71
2.4 Hypothèses complémentaires et couplage du système	74
2.4.1 Modèle thermodynamique simplifié de la cavité	74
2.4.2 Domaine du puits	76
2.4.3 Domaine du massif salin autour de la cavité	78
2.5 Application du modèle pour des stockages sans échange de matière entre phases fluides	80
2.5.1 Simulations des réponses thermodynamiques des fluides soumis à des cyclages dans un contexte de stockage adiabatique de volume constant	81
2.5.2 Simulations des réponses thermodynamiques des fluides soumis à des cyclages dans un contexte de stockage en cavité saline	83
2.5.3 Première estimation de la masse de fluide stocké dissous en saumure	88

3 Étude des échanges de masse entre fluides de la cavité	91
3.1 Impact du transfert de masse sur le comportement du stockage	91
3.1.1 Modélisation des premières opérations d'exploitation d'un stockage de CO ₂ en cavité saline en considérant le transfert de masse	92
3.1.2 Retard de soutirage de saumure causé par le transfert de masse durant le premier remplissage	97
3.1.3 Comparaison générale de la cinétique des processus de transfert de masse en stockage souterrain	101
3.2 Étude expérimentale de la cinétique de dissolution	102
3.2.1 État de l'art sur les données de cinétique de dissolution	102
3.2.2 Dispositif et protocole expérimentaux	105
3.2.3 Résultats expérimentaux	107
3.3 Modélisation de l'évolution du transfert de masse du CO ₂ au cours du temps	110
3.3.1 Analyse des modèles existants	110
3.3.2 Cadre global de modélisation des essais expérimentaux	114
3.3.3 Modélisation du système par un modèle simplifié de diffusion	119
3.3.4 Modélisation de l'essai par le modèle complet associant diffusion et convection	124
Conclusion et perspectives	131
A Grandeurs thermodynamiques	153
B Sources d'erreurs expérimentales	157

Introduction

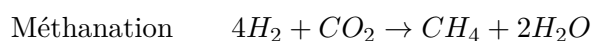
Parmi les grands défis du XXI^e siècle figure celui de la transition énergétique, lancé officiellement par la loi n°2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte. Parmi les objectifs fixés par cette loi, on trouve l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans la consommation finale brute d'énergie : estimée à 16 % en 2018 [chi, 2018], cette part doit atteindre 23 % en 2020 et 32 % en 2030. Cette volonté se manifeste également à l'échelle Européenne qui fixe un seuil de 27 % à l'horizon 2030 [cad, 2016].

Cette transition ne peut être réalisée que par l'essor des énergies renouvelables et, en particulier, par la montée en puissance des capacités de production d'électricité issue des énergies éoliennes et photovoltaïques. La programmation pluriannuelle de l'énergie prévoit ainsi un doublement de leurs capacités d'ici 2023. Cependant, le développement massif de ces deux filières ne pourra réellement s'opérer qu'à la condition de lever leur frein majeur, à savoir l'intermittence de la disponibilité de la ressource et surtout la décorrélation de celle-ci à l'évolution de la demande, quand bien même elle n'en est pas à l'opposé (le photovoltaïque produisant de l'électricité de jour, alors que les pointes journalières de consommation ont lieu, durant les périodes hivernales, en début et fin de journée). La solution la plus à même de répondre à cette problématique est de réussir à stocker temporairement l'excédent d'électricité obtenu lors des pics de production pour le restituer aux moments où la demande dépasse les capacités de production. Ce mode de gestion est analogue à celui appliqué pour la gestion du gaz naturel en réponse à une demande évoluant de façon saisonnière : constitution de réserves lors des périodes de faible demande, puis consommation de ces réserves lors des périodes où la demande est forte et dépasse les capacités de production. Outre l'aspect technique, le stockage d'électricité est motivé par des raisons économiques en permettant de profiter de la volatilité du marché de l'énergie pour réaliser des bénéfices et/ou réduire les coûts de production.

Le stockage d'électricité étant complexe, notamment à très grande échelle, de nombreux projets cherchent à la transformer en une forme plus simple à conserver. Parmi eux, certains reposent sur le stockage provisoire de fluides (exemple : le *Power-to-Gas* [Götz et al., 2016]). Au cours de ce procédé, l'excédent d'électricité est consommé pour réaliser une opération d'électrolyse de l'eau, très énergivore (son enthalpie de réaction varie, selon les procédés et conditions employés, entre -250 et -290 kJ/mol de H₂O électrolysé [Ebbesen et al., 2014]), afin de produire de l'hydrogène H₂ :



Les procédés d'électrolyse les plus développés actuellement (l'électrolyse alcaline et l'électrolyse à membrane à échange de proton) se font "à froid", c'est-à-dire sous une température inférieure à 100 °C, de sorte que l'eau se trouve à l'état liquide ; de nouvelles méthodes d'électrolyse "à chaud" (eau en phase vapeur) sont en phase d'étude, promettant une amélioration significative des rendements. L'hydrogène est ensuite, soit stocké pour être consommé tel quel, soit utilisé comme réactif dans une opération de méthanation (à l'inverse exothermique : $\Delta H_r \approx 165$ kJ/mol à 25 °C [White et al., 2018]), dont le produit, le bio CH₄ peut être aisément stocké puis utilisé comme source d'énergie par combustion :



Comme pour l'électrolyse de l'eau, différents procédés de méthanation existent, de sorte que les conditions thermodynamiques de la réaction peuvent aller des conditions ambiantes jusqu'à des températures et des pressions élevées. En réacteur, la réaction a lieu sous des températures d'au

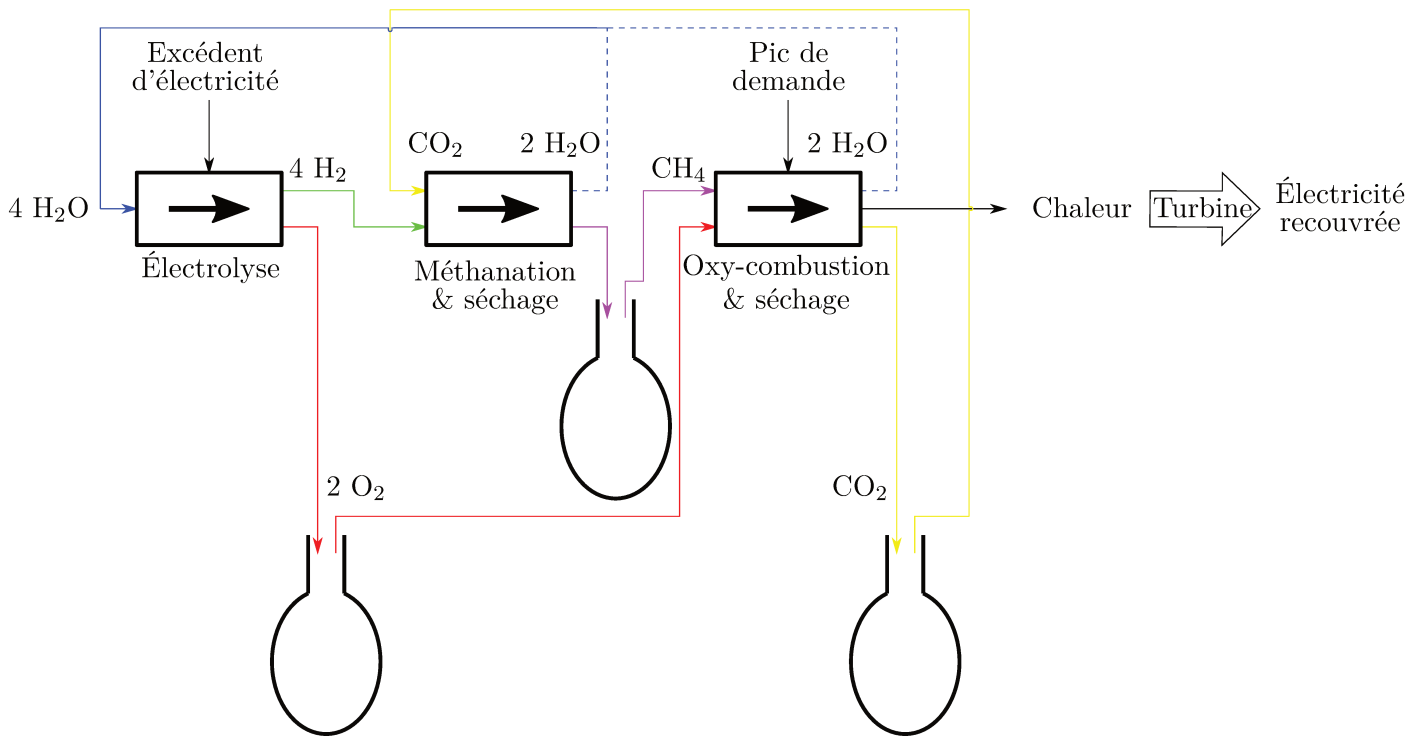


FIGURE 1 – Schéma du procédé EMO.

moins de 200 °C et à des pressions pouvant aller jusqu'à 10 MPa. Néanmoins, le procédé du *Power-to-Gas* présente comme inconvénient majeur de ne prendre en compte ni l'apport massif de CO₂ qui lui est nécessaire pour réaliser l'opération de méthanation, ni la gestion de ce produit après la combustion du CH₄, celui-ci étant ainsi ré-émis dans l'atmosphère. Ce frein est surmonté par un autre procédé, nommé *Electrolysis-Methanation-Oxy-fuel* (EMO), au centre d'un nouveau projet de stockage d'énergie en France du nom de FluidSTORY (*Massive and reversible underground storage of FLUIDs for energy STORage and recoveRY*). Le principe de l'EMO est similaire à celui du PtG (voir Figure 1), mais il rajoute une étape dans le procédé à travers l'oxy-combustion du CH₄ lors des pics de consommation pour produire de la chaleur, puis de l'électricité et il implique de pouvoir stocker temporairement l'oxygène O₂ issu de l'électrolyse et le CO₂. La force de ce procédé réside dans le fait qu'il peut fonctionner en boucle complètement fermée, résolvant ainsi les problèmes d'approvisionnement et d'émission de gaz à effet de serre, une fois le processus intégralement mis en place (le O₂ produit pendant l'électrolyse est stocké pour être consommé pendant l'oxy-combustion tandis que le CO₂ produit au cours de cette dernière opération est conservé pour servir de réactif à une future opération de méthanation).

Ces deux procédés vont nécessiter des infrastructures de grande dimension, pour lesquelles le sous-sol a un rôle à jouer, afin de stocker massivement ces produits. Celui-ci est déjà employé pour nombre de stockages à grande échelle, notamment pour le stockage à but permanent de produits comme le CO₂ ou le stockage à caractère temporaire de produits tels que les hydrocarbures liquides et le gaz naturel. Dans le cas de stockages de produits à des fins temporaires, les cavités salines représentent le milieu le plus adapté [Bünger et al., 2016]. Elles sont employées depuis plusieurs décennies pour réaliser le stockage temporaire d'hydrocarbures liquides, de gaz naturel et d'air comprimé ; pour ce dernier, il s'agit du procédé de stockage d'énergie CAES (*Compressed Air Energy Storage*).

Les cavités salines sont des cavernes creusées dans des couches de sel gemme (aussi appelé halite). Les couches à même d'abriter des cavités salines, d'épaisseur parfois supérieure au kilomètre, sont assez largement répandues dans le monde. On compte ainsi en France trois sites de stockage de gaz en cavité saline (Étrez, Tersanne et Manosque), regroupant un total d'environ 40 cavités. La roche saline présente trois propriétés spécifiques qui la rendent très intéressante pour y effectuer un stockage :

- ses caractéristiques mécaniques qui lui octroient une bonne stabilité mécanique sur le court

et le long-terme ;

- ses faibles porosité (mesurée aux alentours de 0,6 % pour une roche non déformée [Cosenza et al., 1999]) et perméabilité (inférieure à 10^{-18} m² en cas d'inhomogénéité dans le sel, voire à 10^{-20} m² pour des échantillons purs, d'après un ensemble d'études rassemblées dans [Schulze et al., 2001]) ;
- sa capacité à se dissoudre facilement dans l'eau.

C'est grâce à cette dernière caractéristique que vont être creusées les cavités dans les couches de halite, au travers d'un processus de lessivage. Cette opération consiste, à partir d'un forage réalisé jusqu'à la couche salifère dans lequel ont été introduits deux tubes concentriques, à injecter de l'eau pure depuis l'un de ces tubes et à extraire l'eau ainsi introduite une fois celle-ci chargée en sel dissous par l'autre. Afin d'éviter que l'eau ne vienne dissoudre le sel gemme jusqu'en haut de la strate, un liquide inerte et moins dense que l'eau est introduit également dans la cavité. En fonction de la pureté de la halite, une quantité plus ou moins importante d'éléments insolubles (généralement des argiles), provenant du massif et en suspension dans la saumure, va apparaître au fond de la cavité. L'opération de lessivage se poursuit jusqu'à ce que la cavité ait atteint le volume prévu, lequel peut aller au-delà de 500.000 m³, à partir de quoi la cavité sera préparée pour son premier remplissage.

Cette dernière opération, aussi appelée première mise en gaz dans le cas d'un stockage de fluides fortement compressibles, consiste à injecter le fluide à stocker dans la cavité à travers une colonne de production (annulaire), et à en expulser la saumure, en lui permettant de remonter dans la colonne centrale. Cela suppose que la pression du fluide injecté soit suffisante pour surpasser la hauteur de saumure et vaincre les pertes de charge. Toutefois, cette phase ne pourra jamais être réalisée totalement, c'est-à-dire que l'intégralité de la saumure initialement présente dans la caverne n'est, en pratique, jamais soutirée. De ce fait, 5 à 10 % du volume initial de la cavité sera encore occupé par la saumure résiduelle ainsi que par l'ensemble des particules d'insolubles issus de la dissolution du massif, pendant la partie opérationnelle du stockage. Une fois l'étape du premier remplissage effectuée, l'exploitation du stockage est réalisée selon l'un des deux principes suivants :

- le balancement de saumure : on compense chaque quantité de fluide injectée ou soutirée à travers la colonne annulaire par un volume équivalent de saumure dans la colonne centrale, soit un principe analogue à celui du premier remplissage. Cette méthode est très efficace pour les fluides peu compressibles (donc, en général, les liquides). Elle a par ailleurs l'avantage de permettre de recouvrer la quasi-intégralité du fluide stocké car il n'y a pas besoin d'une quantité-tampon pour conserver une pression minimale dans la cavité, celle-ci étant maintenue élevée grâce à la saumure, ce qui favorise, par la même, la stabilité mécanique du massif tout autour ;
- la compression-détente : la cavité fonctionne à la manière d'une bouteille de gaz que l'on comprime durant les périodes d'injection et que de l'on détend durant les périodes de soutirage. Cette technique ne peut être employée que pour des stockages de gaz (gaz naturel ou air comprimé), la faible compressibilité des liquides la rendant inefficace. Elle évite les problèmes de corrosion et de cristallisation du sel dans les colonnes occasionnés par le passage de la saumure. Il n'est également plus indispensable d'avoir une importante réserve de saumure à disposition en surface, ni de conserver une colonne centrale dédiée au transport de saumure dans le puits (ce qui réduit également les pertes de charges et autorise ainsi des débits de soutirage plus importants). Toutefois, ce procédé n'est pas employé systématiquement dans la gestion de stockages de gaz : pour éviter l'immobilisation d'une partie non-négligeable du fluide, destinée à garantir une pression minimale dans la cavité, les exploitants choisissent parfois de gérer le stockage de ces produits par balancement de saumure, malgré tout.

Les différentes étapes de création et d'exploitation d'un stockage de gaz en cavité saline par compression-détente sont synthétisées en Figure 2. Outre la relative simplicité de création et d'utilisation, leur aptitude à stocker des fluides tant liquides que gazeux et leur capacité à soutenir des débits d'émission de fluide élevés font des cavités salines une solution parfaitement adaptée pour permettre le développement de ces nouveaux procédés de stockage d'énergie.

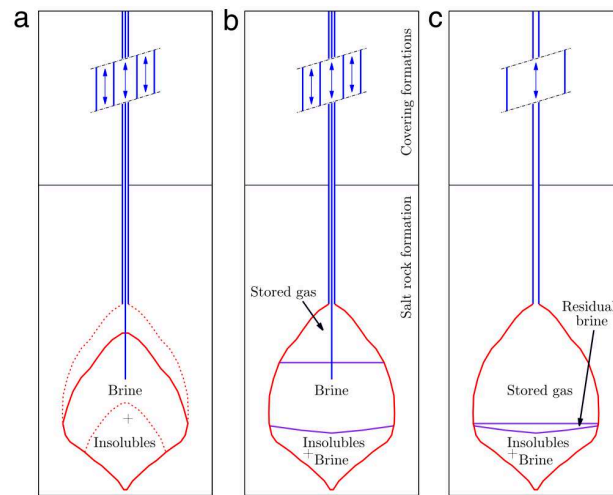


FIGURE 2 – Schéma des différentes étapes de création et d'exploitation d'un stockage de gaz en cavité saline, extrait de [Rouabhi et al., 2017] : lessivage (a), premier remplissage (b) et exploitation selon le procédé de compression-détente (c)

On dispose aujourd'hui d'un très important retour d'expérience industriel, accumulé sur plusieurs décennies à propos du comportement du stockage de certains fluides (gaz naturel comme le CH_4 , hydrocarbures liquides ou air comprimé) dans ces structures particulières et les modes de gestion à adopter pour chacun d'eux. Cependant, l'enjeu est désormais d'étendre ces connaissances à de nouveaux produits, dont le stockage massif est notamment motivé par les récents projets de stockage d'énergie. Les principales espèces chimiques concernées par de tels besoins de stockage sont le H_2 (pour le PtG), ainsi que le CO_2 et le O_2 (EMO), ces derniers étant prévus pour être stockés de façon séparée ou éventuellement en mélange. Chacun de ces produits présente des caractéristiques propres, à même de modifier la façon de gérer une cavité : il peut s'agir, par exemple, d'une question de sécurité (en particulier pour le H_2 et le O_2) ou du comportement général de la cavité saline et de son contenu. N'ayant pas à disposition de données de stockage de ces produits provenant d'un pilote ou d'une cavité déjà mise en service, il n'est possible d'anticiper leur comportement qu'à partir des connaissances thermodynamiques générales actuelles et des divers retours d'expérience issus de stockages de ces fluides dans d'autres types de réservoirs géologiques.

Si on prend l'exemple du H_2 , la question des fuites à travers le massif salin et les infrastructures en surface va se poser, ce produit étant connu pour être difficile à stocker du fait de la taille de sa molécule, de même que celle relative à la formation de H_2S à l'intérieur de la cavité, risque identifié pour certains types de réservoirs souterrains [Carden and Paterson, 1979]. Concernant le CO_2 , trois points se doivent d'être particulièrement scrutés :

- l'état thermodynamique du CO_2 : au vu des conditions usuelles de stockage en cavité saline, les différentes études du comportement thermodynamique du CO_2 montrent que ce dernier peut se trouver sous forme liquide, supercritique ou gazeuse une fois stocké. Il est indispensable de savoir dans quel état précis il se trouve, afin de déterminer le procédé d'exploitation le plus adapté et d'anticiper toute éventualité de changement de phase (entre les états liquide et gazeux), ce qui nécessite une gestion de la cavité rigoureuse et parfaitement planifiée. ;
- le risque de formation de clathrates d'hydrates de CO_2 dans la cavité ou le puits, du fait de la présence d'eau au fond de la cavité : les clathrates d'hydrates sont des réseaux cristallins, constitués d'une ou plusieurs molécules nommées molécules hôtes, formant une cavité dans laquelle sont piégées une ou plusieurs molécules différentes, appelées molécules invitées. Dans le cas des hydrates de CO_2 , l'eau constitue les molécules hôtes et donne aux hydrates des formes polyédriques, dont les sommet sont les atomes d'oxygène et les arêtes les liaisons hydrogène, et dans lesquels des molécules de CO_2 sont emprisonnées (voir par exemple, les thèses se focalisant plus spécifiquement sur ce phénomène [Galfré, 2014; Hajiw, 2014]). La structure des clathrates d'hydrates étant solides, les risques d'endommagement par leur col-

lision contre les tubes de canalisation, en particulier lors des périodes de soutirage rapide, augmentent fortement. Il est ainsi crucial de bien veiller à ne pas entrer dans les conditions thermodynamiques favorisant leur formation, dans la cavité comme dans le puits. De nombreuses études ont déjà été menées pour déterminer les conditions de formation des clathrates d'hydrates. Ce problème n'est toutefois pas spécifique au CO_2 car il s'est également posé pour des stockages de CH_4 et peut donc être transposé à un produit comme le CO_2 ;

- L'échange de matière entre le CO_2 et la saumure résiduelle au fond de la cavité : la solubilité du CO_2 dans l'eau pure et en saumure est connue pour être nettement supérieure à celle des autres gaz ordinairement stockés, comme on peut le constater, par exemple, en comparant des tables de solubilité de cette espèce avec celles du CH_4 , telles qu'établies respectivement dans les articles [Duan and Sun, 2003] et [Duan et al., 1992a]. Dans les modélisations de stockage de gaz naturel en cavité saline, le transfert de masse est, en général, si faible qu'il n'y est pas pris en compte. Cette hypothèse qui n'a pas été remise en cause après plusieurs décennies de pratique et de confrontation entre résultats de modélisation et les nombreuses données réelles. Néanmoins, elle ne peut être considérée comme pertinente *a priori* pour un fluide comme le CO_2 sans étude plus approfondie, la solubilité de celui-ci étant près de 20 fois supérieure à celle du CH_4 , quelle que soit la salinité de la saumure. Cette interaction est notamment exploitée dans les projets d'enfouissement à très long-terme du CO_2 [De Silva et al., 2015], ce qui laisse à penser qu'elle peut jouer un rôle assez important dans les conditions du stockage. Par ailleurs, il existe également un transfert de masse inverse, correspondant à l'échange de masse de H_2O de la saumure vers la phase du fluide stocké, qui peut notamment être particulièrement important lors des opérations de soutirage. L'humidité du CO_2 induite par ce second transfert de masse devra également être prise en compte, car elle risque d'affecter le comportement thermodynamique de celui-ci, et de poser des problèmes, par exemple, lors des opérations de méthanation. Ces deux transferts de masse vont notamment conditionner les besoins d'investissement en équipements de surface (gestion de l'humidité du gaz extrait, récupération éventuelle du gaz dissous extrait avec la saumure).

Comme on peut le constater, les deux dernières problématiques identifiées sont liées à la présence de saumure dans la cavité. Si le stockage de CO_2 est géré selon le processus de balancement de saumure (par choix économique ou en raison du fait que le CO_2 est à stocké à l'état liquide ou éventuellement biphasique), il y aura nécessairement de la saumure dans la cavité, afin de réaliser les différentes opérations d'exploitation. En revanche, en cas de gestion par compression-détente du stockage (CO_2 gazeux ou éventuellement biphasique), la présence de ce fluide n'est justifiée que par l'incapacité à en soutirer l'intégralité lors de l'opération de première mise en gaz : les solutions complémentaires de soutirage pour évacuer le reste de saumure dans ce cas, par exemple au moyen d'une pompe introduite dans la cavité, semblent encore difficilement réalisables. Toutefois, si une solution technique le permettait de façon efficace et peu onéreuse, elle pourrait avoir tout son sens dans le cas d'un stockage de CO_2 à l'état gazeux. L'étude du comportement de ce dernier dans la cavité deviendrait ainsi relativement semblable à celle des espèces, dont le stockage est déjà éprouvé et maîtrisé, la différence majeure étant principalement liée à l'éventualité d'un changement de phase. En l'état actuel des choses, on ne peut cependant pas considérer cette option au cours de cette étude, et, de fait, les simulations du stockage supposeront l'existence d'une phase saumure à tout instant ; en conséquence, au début de la période de premier remplissage, une interface séparant les phases du fluide stocké et de la saumure va apparaître à l'entrée de la colonne de fluide stocké, et va voir sa profondeur évoluer en fonction des opérations successives de gestion du stockage.

Dans le cadre général actuel, l'étude thermodynamique qui doit être menée pour modéliser le comportement de chacun de ces fluides en cavité devra s'intéresser au comportement de ceux-ci tant individuellement qu'en présence des autres espèces de la cavité saline (la halite, la saumure résiduelle saturée en sel et les insolubles). À cette étude thermodynamique devra également s'ajouter l'étude thermomécanique dans le massif, pour s'assurer que la stabilité mécanique de celui-ci ne puisse pas être perturbée par ces interactions ou par les opérations réalisées en surface. Il s'agira ainsi de rassembler les informations existantes issues de différentes branches (la thermodynamique, la géomécanique et la géochimie) autour d'une application concrète, à savoir l'étude du comportement

global d'un stockage de produit, pour lequel il n'existe pas de retour d'expérience direct. Si une très large part des données préexistent à ce mémoire, l'objectif est d'établir les liens entre chaque discipline permettant de répondre à la problématique posée.

Afin de garantir une continuité entre les différentes disciplines abordées, nous avons cherché à nous restreindre à des études n'employant que des grandeurs perceptibles et quantifiables à l'échelle macroscopique, de façon à toujours être en mesure d'appréhender les phénomènes et processus qu'elles décrivent et de pouvoir les observer expérimentalement.

L'ensemble de ce mémoire s'articule autour de trois points : le comportement thermodynamique général des différents fluides de la cavité, le modèle thermodynamique décrivant le comportement global d'un stockage en cavité et englobant les comportements des fluides, et enfin, une mise en application pour mettre en évidence l'impact du transfert de masse des fluides sur les conditions thermodynamiques du stockage.

Dans un premier temps, on se concentre spécifiquement sur les fluides présents dans la cavité, à savoir les différentes espèces que l'on souhaite stocker, mais également la saumure, la halite et les éventuels insolubles du massif. La question est de savoir de quelle façon modéliser leur comportement thermodynamique, tant individuellement qu'en présence les uns des autres, dans un cas général (et non dans les conditions particulières de stockage en cavité). On cherche notamment à exposer les liens entre modélisation de corps purs et modélisation de mélanges, et les calculs de solubilité qui en découlent. Une comparaison des comportements thermodynamiques des différents fluides à stocker (CO_2 , O_2 , H_2 , CH_4) est menée pour faire ressortir les spécificités des nouveaux produits par rapport au CH_4 , dont le comportement en stockage est connu et dont la modélisation est maîtrisée.

Dans un second temps, on exposera un modèle thermodynamique de stockage souterrain. Les équations d'état présentées dans le chapitre précédent correspondent à des équations complémentaires d'un cadre de modélisation plus global que nous cherchons à présenter et dans lequel seront définies, notamment, les conditions de pression et de température du stockage. C'est par l'intermédiaire de ce cadre global qu'un couplage complet du comportement thermodynamique du fluide avec le comportement thermomécanique du massif est proposé. Une première simulation de stockages en cavités salines est effectuée afin de comparer, en première approximation, les comportements en stockage des nouveaux fluides à stocker (CO_2 , O_2 et H_2 par rapport au CH_4). Cette comparaison est menée dans le cas particulier, où les échanges de masse entre les phases saumure et fluide stocké sont négligés.

Dans un troisième et dernier temps, on s'intéresse à l'intégration des échanges de masse entre les différentes phases fluides du réservoir dans le modèle de stockage. Il s'agit de comparer les différences de résultats entre deux configurations, l'une négligeant ces transferts de masse, l'autre les supposant immédiats (c'est-à-dire qu'on impose l'équilibre entre les différentes phases fluides à tout instant). Ces deux cas vont représenter des cas extrêmes en terme de durée pour atteindre l'équilibre chimique entre les phases d'un stockage, ce qui va motiver une étude de cinétique de dissolution. Cette dernière est réalisée expérimentalement, dans une cellule de petite dimension, et modélisée numériquement. Deux modèles numériques sur le transport du gaz dissous dans la phase saumure sont proposés et ajustés à partir de ces données expérimentales : le premier est fondé sur l'analogie entre diffusion d'une espèce dissoute et celle de la chaleur, tandis que le second incorpore également les déplacements de saumure, occasionnés par l'augmentation de sa masse volumique que la présence de l'espèce dissoute entraîne. Elle doit permettre, à terme, de trancher de la nécessité de prendre en compte ou non le phénomène de dissolution dans les simulations.

Chapitre 1

Comportement thermodynamique des fluides étudiés

L'objectif de ce chapitre est de présenter les lois d'état adoptées pour les différents fluides se trouvant dans une cavité saline. À cette fin, on se focalise, dans un premier temps, sur les différentes formulations employées pour décrire le comportement de fluides de composition invariable (il s'agit, en général, des corps purs). Ces lois d'état peuvent être appliquées dans un contexte de stockage si l'on suppose l'absence de tout transfert de masse entre les différentes phases en présence. Dans un second temps, on élargit le cadre des lois d'état aux fluides de composition variable, soit des fluides dont les concentrations des différentes espèces constituant le mélange influent sur le comportement thermodynamique et constituent donc des variables supplémentaires de ces lois. Enfin, une mise en application de ces lois d'état sera menée sur les différents fluides rencontrés en cavité saline, afin d'en comparer les comportements thermodynamiques individuels, et faire apparaître leurs principales différences dans un contexte de stockage.

1.1 Familles de lois d'état applicables à des fluides de composition fixe

On trouve dans la littérature un grand nombre de lois d'état, dont l'établissement est basé sur des hypothèses et des approches différentes. Afin d'être en mesure de choisir celles qui seraient les plus à même de décrire le comportement thermodynamique des fluides stockés en cavité saline, les grandes classes de lois d'état des fluides de composition fixe sont présentées dans ce qui suit.

1.1.1 La loi des gaz parfaits

Il s'agit de la loi d'état la plus simple qui existe en thermodynamique. Elle s'appuie sur les trois postulats :

- à température constante, le produit de la pression et du volume $p\mathcal{V}$ est une constante proportionnelle à la masse (loi de Mariotte) ;
- la densité d'énergie interne ne dépend que de la température (loi de Joule) ;
- à température et pression données, le volume molaire \mathcal{V}_m est une constante indépendante du fluide considéré (loi d'Avogadro).

Ces trois conditions permettent d'aboutir à la formulation explicite de l'équation des gaz parfaits :

$$p\nu = RT/M \tag{1.1}$$

où ν désigne le volume massique du fluide ($\nu = \mathcal{V}/M$, M étant la masse du fluide), $R/M = \bar{Z}$ avec R constante indépendante de la nature chimique du gaz (constante universelle de valeur approximative 8,314 J/mol/K) et M masse molaire du gaz considéré (voir Appendice A). La valeur du facteur de compressibilité massique d'un gaz parfait \bar{Z} est ainsi indépendante de toute variable d'état autre que

Potentiel thermodynamique de Helmholtz $f(\rho, T)$	Potentiel thermodynamique de Gibbs $g(p, T)$
$\phi = f/T$ $Z = \rho \partial_\rho \phi$ $X = 2Z + \rho^2 \partial_\rho^2 \phi$ $Y = Z + T \rho \partial_T \phi$ $c_v = -2T \partial_T \phi - T^2 \partial_T^2 \phi$	$\psi = g/T$ $Z = p \partial_p \psi$ $X = -Z^2 / (p^2 \partial_p^2 \psi)$ $Y = X(1 + (pT/Z) \partial_{pT}^2 \psi)$ $c_p = -2T \partial_T \psi - T^2 \partial_T^2 \psi$

TABLE 1.1 – Expression de coefficients thermodynamiques en fonction du potentiel thermodynamique

la composition du fluide décrit par cette loi d'état. En corollaire, les capacités thermiques massiques isobare c_p et isochore c_v ne dépendent que de la température, ces grandeurs étant calculées à partir de la dérivée partielle selon la température de l'énergie interne et de l'enthalpie respectivement. Elles vérifient les relations $c_p/c_v = \gamma$ (γ coefficient isentropique, voir Appendice A) et $c_p - c_v = \bar{Z}$ (relation de Mayer).

D'un point de vue moléculaire, ce modèle repose sur l'hypothèse de l'absence de toute interaction entre les atomes/molécules, en-dehors des chocs. Ce modèle correspond au cas limite de tout modèle décrivant un gaz réel, pour lequel la distance intermoléculaire moyenne est très largement supérieure à la taille des molécules, soit lorsque pression et masse volumique du gaz tendent vers 0. C'est pour cette raison que certaines équations d'état des gaz réels sont décomposées en une partie idéale (correspondant au comportement d'un gaz parfait pour un corps pur) et en une partie résiduelle (issue de la déviation par rapport au cas idéal), à la manière de la décomposition du facteur de compressibilité présentée en Appendice A).

1.1.2 Potentiel thermodynamique

Il existe deux fonctions potentiel thermodynamique, en fonction du choix des variables d'état :

- la densité d'énergie libre $f(\rho, T)$: cette formulation du potentiel thermodynamique est applicable sur une gamme étendue de ses variables d'état primaires (la masse volumique ρ et la température T), y compris en présence d'un changement de phase, en raison de la discontinuité que ce dernier implique sur ρ ;
- la densité d'enthalpie libre $g(p, T)$: cette fonction, de variables d'état pression p et température T , oblige, à l'inverse de la précédente, à décomposer le plan (p, T) en plusieurs morceaux, *a minima* afin de séparer les différents états thermodynamiques existants. En effet, un changement de phase n'affectant pas la pression du système (celle-ci restant, à température constante, elle-même constante jusqu'à ce que la transition s'achève), le potentiel thermodynamique $g(p, T)$ ne peut naturellement traduire l'impact de ce phénomène sur les paramètres thermodynamiques. Cette transition est assurée "manuellement" : à chacun de ces morceaux est associée une formulation propre du potentiel thermodynamique.

Les deux formulations du potentiel thermodynamique peuvent être reliées aux différents termes thermodynamiques présentés en Appendice A, comme le montre le Tableau 1.1. La loi d'état du fluide peut être construite en s'appuyant sur le potentiel thermodynamique, que l'on peut exprimer à partir de fonctions ajustant les données expérimentales de deux grandeurs thermodynamiques uniquement, que les variables primaires soient le couple (ρ, T) ou (p, T) .

Potentiel thermodynamique du couple de variables (ρ, T)

Si on se focalise sur le couple de variables (ρ, T) , on pose la relation de Gibbs appliquée à l'énergie libre $df = (p/\rho^2)d\rho - sdT$ (voir le Tableau A.1). De la même façon que l'énergie interne, cette différentielle étant totale exacte, elle ne dépend que des deux états initial et final et non du chemin suivi pour passer de l'un à l'autre. Par conséquent, pour faire passer un fluide d'un état initial, défini par les variables (ρ_0, T_0) , à un état final quelconque (ρ, T) , on peut choisir d'adopter une transformation ayant lieu en deux temps : isochore tout d'abord, puis isotherme (on impose ainsi

le passage par un état intermédiaire (ρ_0, T) entre les deux états initial et final). L'intégration de cette transformation permet d'exprimer l'énergie libre :

$$f(\rho, T) = f(\rho_0, T_0) - \int_{T_0}^T s(\rho_0, x)dx + \int_{\rho_0}^{\rho} (p(x, T)/x^2)dx$$

Or, on peut écrire $ds(\rho, T) = (c_v/T)dT + (\ell/T)d\nu = (c_v/T)dT - (Y/\rho)d\rho$, en se référant à Appendice A. Durant une transformation isochore, à la masse volumique ρ_0 , l'entropie peut ainsi s'écrire $s(\rho_0, T) = s(\rho_0, T_0) + \int_{T_0}^T (c_v(\rho_0, x)/x)dx$. En notant $I_s(x) = \int_{T_0}^x (c_v(\rho_0, y)/y)dy$ et en l'intégrant par parties $\int_{T_0}^T I_s(x)dx = TI_s(T) - T_0I_s(T_0) - \int_{T_0}^T c_v(\rho_0, x)dx$, on peut aboutir à une expression du potentiel thermodynamique, exprimé à travers le paramètre $\phi(\rho, T) = f(\rho, T)/T$:

$$\phi(\rho, T) = u(\rho_0, T_0)/T - s(\rho_0, T_0) + \int_{T_0}^T (1/T - 1/x)c_v(\rho_0, x)dx + (1/T) \int_{\rho_0}^{\rho} (p(x, T)/x^2)dx \quad (1.2)$$

L'intérêt de cette expression vient du fait qu'il suffit de disposer des fonctions $p(\rho, T)$ et $c_v(T)$ à la masse volumique de l'état initial ρ_0 pour être en mesure d'établir une loi permettant d'accéder à toutes les grandeurs thermodynamiques (voir le Tableau 1.1), à une fonction de la température près ($u_0/T - s_0$). Contrairement à la pression, seule l'influence de la température sur la capacité calorifique c_v est à prendre en compte, ce paramètre étant mesuré à la masse volumique de l'état initial ρ_0 .

De manière générale, la littérature permet de trouver assez facilement des expressions de ces deux fonctions, au moins pour des fluides "classiques" (corps purs ou mélanges) dont la composition est fixe (comme peuvent l'être, par exemple, le CO_2 , le CH_4 ou encore l'air). On peut noter, cependant, que celles-ci ne sont pas indépendantes l'une de l'autre : en effet, comme on peut écrire $p = \rho^2 \partial_{\rho} f(\rho, T)$ et $s = -\partial_T f(\rho, T)$ et comme df est une différentielle totale exacte, les dérivées partielles sont égales : $\partial_T p = -\rho^2 \partial_{\rho} s \Rightarrow \partial_T^2 p = -(\rho^2/T) \partial_{\rho} c_v$.

Les termes $u_0 = u(\rho_0, T_0)$ et $s_0 = s(\rho_0, T_0)$ sont ici des constantes d'intégration correspondant à l'énergie interne et à l'entropie du fluide considéré à l'état initial. Pour résoudre le problème posé par ces constantes d'intégration, deux solutions existent : la première consiste à déterminer expérimentalement les valeurs de l'énergie interne et de l'entropie, dans des conditions de référence (ρ_r, T_r) , tandis que la seconde cherche à travailler avec des modèles faisant intervenir les variations de ces grandeurs, sans qu'il n'y ait besoin d'en déterminer une valeur. Dans le second cas, cela implique d'éviter de manipuler des grandeurs calculées à partir des expressions de $\phi(\rho, T)$ ou de ses dérivées partielles selon la température $\partial_T \phi$ (dans le cas des capacités calorifiques c_v et c_p , ces constantes d'intégration s'éliminent d'elles-mêmes).

Dans la pratique, le potentiel thermodynamique est déterminé expérimentalement à un état de référence défini par les paramètres $(\rho_0 = \rho_r, T_0 = T_r)$, où l'on a fait tendre ρ_r vers 0, de sorte que le comportement thermodynamique du gaz réel puisse être assimilé à celui d'un gaz parfait. De la même façon que les paramètres X , Y et Z en Appendice A, toute variable thermodynamique F peut être décomposée en deux parties : l'une correspondant au comportement en tant que gaz parfait du fluide \bar{F} , et l'autre à la déviation du comportement réel du fluide par rapport au gaz parfait \tilde{F} ($F(\rho, T) = \bar{F}(\rho, T) + \tilde{F}(\rho, T)$). Cette seconde partie de la décomposition tend logiquement à disparaître, lorsque les conditions se rapprochent des conditions d'un gaz parfait : $\lim_{\rho \rightarrow 0} \tilde{F} = 0$.

Puisque le chemin d'une transformation entre deux états n'a pas d'influence sur l'évolution des variables u et s , on peut lui faire suivre le parcours $(\rho_r \rightarrow 0, T_0) \rightarrow (\rho_r \rightarrow 0, T) \rightarrow (\rho, T)$. La capacité thermique $c_v(\rho_r, T)$ est assimilée à celle du gaz parfait, quelle que soit la température T ($c_v(\rho_r, T) = c_v(0, T)$). L'évolution des densités d'entropie et d'énergie interne suite à cette transformation est telle que :

$$\begin{cases} s(\rho, T) = \bar{s}(\rho, T) + \tilde{s}(\rho, T) \\ u(\rho, T) = \bar{u}(\rho, T) + \tilde{u}(\rho, T) \end{cases} \quad (1.3)$$

avec :

$$\begin{cases} \bar{s}(\rho, T) = s(\rho_r, T_r) - \bar{Z} \ln(\rho/\rho_r) + \int_{T_r}^T (c_v(0, x)/x)dx + \int_0^{\rho_r} (\tilde{Y}(x, T_r)/x)dx \\ \tilde{s}(\rho, T) = - \int_0^{\rho} (\tilde{Y}(x, T)/x)dx \\ \bar{u}(\rho, T) = u(\rho_r, T_r) - T \int_0^{\rho_r} ((\tilde{Z}(x, T_r) - \tilde{Y}(x, T_r))/x)dx + \int_{T_r}^T c_v(0, x)dx \\ \tilde{u}(\rho, T) = T \int_0^{\rho} ((\tilde{Z}(x, T) - \tilde{Y}(x, T))/x)dx \end{cases}$$

sachant que la variation d'énergie interne s'exprime $du = (p/\rho^2)d\rho + Tds = T(\tilde{Z} - \tilde{Y})/\rho d\rho + c_v dT$. En posant $c_v(0, T) = \bar{c}_v + \tilde{c}_v(T)$, on peut exprimer le potentiel thermodynamique :

$$\phi(\rho, T) = \bar{\phi}(\rho, T) + \tilde{\phi}(\rho, T)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \bar{\phi}(\rho, T) = (u(\rho_r, T_r) - T_r \bar{c}_v)/T - s(\rho_r, T_r) + \bar{c}_v + \bar{Z} \ln(\rho/\rho_r) - \bar{c}_v \ln(T/T_r) \\ \quad - \int_0^{\rho_r} (\tilde{Z}(x, T_r)/x) dx + \int_{T_r}^T (1/T - 1/x) \tilde{c}_v(0, x) dx \\ \tilde{\phi}(\rho, T) = \int_0^\rho \tilde{Z}(x, T)/x dx \end{cases} \quad (1.4)$$

où \bar{c}_v et \bar{Z} sont des constantes provenant de la loi des gaz parfaits, et $\tilde{c}_v(T)$ et $\tilde{Z}(\rho, T)$ la déviation du gaz réel. La connaissance de ces deux dernières fonctions particulières, ainsi que la détermination expérimentale aux conditions de référence de $u(\rho_r, T_r)$ et $s(\rho_r, T_r)$ suffisent à connaître l'expression de l'équation d'état du fluide considéré.

Potentiel thermodynamique du couple de variables (p, T)

Une démarche identique peut être mise en place pour exprimer le potentiel thermodynamique à partir du couple de variables primaires (p, T) , en travaillant avec le potentiel thermodynamique g . Ce dernier va être exprimé, à travers le paramètre $\psi(p, T) = g(p, T)/T$, à partir des fonctions thermodynamiques $\nu(p, T)$ et $c_p(p_0, T)$ en considérant une transformation successivement isobare puis isotherme pour passer d'un état initial (p_0, T_0) à un état final (p, T) :

$$\psi(p, T) = -s(p_0, T_0) + h(p_0, T_0)/T + \int_{T_0}^T (1/T - 1/x) c_p(p_0, x) dx + (1/T) \int_{p_0}^p \nu(x, T) dx \quad (1.5)$$

La connaissance des fonctions $\nu(p, T)$ et $c_p(p_0, x)$ permet de trouver le potentiel thermodynamique issu de l'enthalpie libre, à la fonction de la température $(-s(p_0, T_0) + h(p_0, T_0)/T)$ près. Sachant qu'un gaz parfait sera défini à pression faible, l'état de référence sera généralement pris à pression très faible $p_0 \rightarrow 0$. Sachant que $ds = -(Y/p)dp + (c_p/T)dT$ et en effectuant la même décomposition entre comportement de gaz parfait et gaz réel pour une transformation suivant le chemin $(p_r \rightarrow 0, T_r) \rightarrow (p_r \rightarrow 0, T) \rightarrow (p, T)$, on obtient :

$$\begin{cases} s(\rho, T) = \bar{s}(\rho, T) + \tilde{s}(\rho, T) \\ h(\rho, T) = \bar{h}(\rho, T) + \tilde{h}(\rho, T) \end{cases}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \bar{s}(p, T) = s(p_r, T_r) + \bar{Z} \ln(p/p_r) + \int_{T_r}^T (c_p(0, x)/x) dx + \int_0^{p_r} (\tilde{Y}(x, T_r)/x) dx \\ \tilde{s}(p, T) = - \int_0^p (\tilde{Y}(x, T)/x) dx \\ \bar{h}(p, T) = h(p_r, T_r) - T \int_0^{p_r} ((\tilde{Z}(x, T_r) - \tilde{Y}(x, T_r))/x) dx + \int_{T_r}^T c_p(0, x) dx \\ \tilde{h}(p, T) = T \int_0^p ((\tilde{Z}(x, T) - \tilde{Y}(x, T))/x) dx \end{cases} \quad (1.6)$$

avec $dh = T(\tilde{Z} - \tilde{Y})/p dp + c_p dT$. Par conséquent, et en décomposant la fonction $c_p(0, T) = \bar{c}_p + \tilde{c}_p(T)$, on a la définition du potentiel thermodynamique :

$$\psi(p, T) = \bar{\psi}(p, T) + \tilde{\psi}(p, T)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \bar{\psi}(p, T) = (h(p_r, T_r) - T_r \bar{c}_p)/T - s(p_r, T_r) + \bar{c}_p + \bar{Z} \ln(p/p_r) - \bar{c}_p \ln(T/T_r) \\ \quad - \int_0^{p_r} (\tilde{Z}(x, T_r)/x) dx + \int_{T_r}^T (1/T - 1/x) \tilde{c}_p(0, x) dx \\ \tilde{\psi}(p, T) = \int_0^p (\tilde{Z}(x, T)/x) dx \end{cases} \quad (1.7)$$

où \bar{c}_p et \bar{Z} sont des constantes déterminées à partir de la loi des gaz parfaits appliquée au fluide considéré, et où $\tilde{c}_p(T)$ et $\tilde{Z}(p, T)$ correspondent à la déviation du gaz réel, dont la connaissance permet d'accéder à l'équation d'état réelle du fluide. Comme précédemment, il faut lever expérimentalement les indéterminations liées aux constantes d'intégration dans les conditions de référence $h(p_r, T_r)$ et $s(p_r, T_r)$.

Synthèse

- Exprimer l'équation d'état en terme de potentiel thermodynamique f ou g permet d'accéder, par simple calcul aux dérivées partielles selon leurs variables d'état primaires associées, à l'ensemble des paramètres thermodynamiques du fluide ;
- L'élaboration de lois d'état d'un fluide peut n'être réalisée qu'à partir de la connaissance, sur la gamme considérée, d'un couple de fonctions $(p(\rho, T), c_v(\rho_0, T))$ ou $(\nu(p, T), c_p(p_0, T))$, pour lequel ρ_0 (respectivement p_0) correspond à une masse volumique de référence (resp. pression de référence) ;
- Pour une phase donnée, les équations de bilan ne font intervenir les constantes d'intégration dans les conditions de référence (l'entropie s , ainsi que l'énergie interne u ou l'enthalpie h , selon les variables d'état primaires adoptées) qu'à travers leur variation, ne rendant pas nécessaire leur détermination. En revanche, dans le cas de calculs d'équilibre de phases, basés sur la différence de leurs enthalpies libres respectives, l'indétermination de ces constantes doit être levée.

1.1.3 Loi du viriel

Dans la phase gazeuse, l'équation d'état du viriel est parfois employée. Cette équation correspond à un développement limité du facteur de compressibilité en fonction de la masse volumique ou de la pression, sachant que $Z = \bar{Z}$ pour un gaz parfait. L'expression de cette loi d'état peut ainsi être mise sous la forme suivante, selon que la seconde variable d'état primaire est la pression ou la masse volumique [Deiters and Kraska, 2012] :

$$\begin{aligned} Z(\rho, T)/\bar{Z} &= 1 + \sum_k B_k \rho^k \\ Z(p, T)/\bar{Z} &= 1 + \sum_k B'_k p^k \end{aligned} \quad (1.8)$$

où les coefficients $B_k = (1/k!) \partial_\rho^k (Z/\bar{Z})(T, p = 0)$ et $B'_k = (1/k!) \partial_p^k (Z/\bar{Z})(T, \rho = 0)$ dépendent uniquement de la température et sont ajustés à partir de données expérimentales. Des calibrations de cette équation ont été proposées dans la littérature, qu'il s'agisse, par exemple, du O_2 [Wagner et al., 1984] (ici pour des températures et des masses volumiques respectivement inférieures à 400 K et 220 kg/m³) ou encore de H_2O (décrivant le comportement de la phase vapeur jusqu'à des températures de 573 K [Hill and MacMillan, 1988] et 1173 K [Harvey and Lemmon, 2004]). Des développements empiriques sur les paramètres B_k peuvent être apportés, rendant l'expression de l'équation d'état plus précise, mais également plus complexe (exemple pour le CH_4 avec la loi d'état de Benedict, Webb et Rubin [Benedict et al., 1940], reprise plus tard par Duan et al. [1992b] pour le CO_2). Néanmoins, les équations du viriel sont limitées à la description d'un gaz et ne peuvent être appliquées sur un fluide à l'état liquide, état dans lequel les fluides stockés peuvent éventuellement se trouver.

1.1.4 Les équations cubiques

L'emploi des équations cubiques comme équation d'état est très fréquent dans la littérature. Partant de la loi d'état des gaz parfaits, elles lui ajoutent deux termes d'interaction entre les molécules, l'un d'attraction³ et l'autre de répulsion. Elles restent, malgré tout, mathématiquement simples, car inversibles analytiquement.

La première équation d'état de cette famille est l'équation de Van der Waals [Deiters and Kraska,

2012], découlant des modèles de gaz composés de sphères dures. Elle peut être exprimée ainsi :

$$(p + a/\nu^2)(\nu - b) = \bar{Z}T \quad \text{avec : } \begin{cases} a = \frac{27}{64} \frac{(\bar{Z}T^c)^2}{p^c} \\ b = \frac{1}{8} \frac{\bar{Z}T^c}{p^c} \end{cases} \quad (1.9)$$

$$\Rightarrow p\nu^3 - (pb + \bar{Z}T)\nu^2 + a(\nu - b) = 0$$

où p^c et T^c sont les coordonnées du point critique du fluide considéré. Dans cette équation, le phénomène d'attraction est modélisé par le terme $-a/\nu^2$, traduisant le fait que la pression d'un gaz réel est légèrement inférieure à celle dite cinétique, issue du modèle des gaz parfaits (a étant un paramètre énergétique, exprimé en $\text{m}^5\text{kg}^{-1}\text{s}^{-2}$). Quant à l'interaction de répulsion, elle est liée à un covolume, traduisant le fait que, même sous très forte pression, le volume massique ν d'un fluide ne peut tendre vers 0 ($\nu > b$, b étant le covolume massique).

D'autres équations d'état ont été développées par la suite, reprenant les mêmes caractéristiques mathématiques. Celles-ci peuvent s'écrire sous la forme :

$$p = \frac{\bar{Z}T}{\nu - b} - \frac{a(T)}{(\nu - br_1)(\nu - br_2)} \quad (1.10)$$

où r_1 et r_2 sont des constantes, lesquelles sont nulles pour l'équation d'état de van der Waals. L'équation polynomiale des équations cubiques, à résoudre pour calculer les racines du volume massique, s'écrit alors, dans le cas général :

$$\nu^3 - A(p, T)\nu^2 + B(p, T)\nu - C(p, T) = 0$$

$$\text{avec : } \begin{cases} A = b(1 + r_1 + r_2) + \bar{Z}P/T \\ B = b^2(r_1 + r_2 + r_1r_2) + \bar{Z}Tb(r_1 + r_2)/p + a(T)/p \\ C = b(r_1r_2b^2 + r_1r_2b\bar{Z}T/p + a(T)/p) \end{cases} \quad (1.11)$$

Parmi les équations cubiques couramment utilisées dans la littérature, les deux principales sont :

- l'équation de Redlich-Kwong, posée empiriquement et appliquée sur quelques produits dont le H_2 , le CO_2 ou le O_2 [Redlich and Kwong, 1949], pour laquelle on a les paramètres :

$$p = \bar{Z}T/(\nu - b) - a(T)/(\nu(\nu + b)) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} a(T) = \Omega_a \bar{Z}^2 (T^c)^{5/2} / (p^c \sqrt{T}) \\ b = \Omega_b \bar{Z} T^c / p^c \\ r_1 = 0 \\ r_2 = -1 \end{cases}$$

Les paramètres Ω_a et Ω_b sont des constantes ne dépendant pas du type de fluide considéré ($\Omega_a \approx 0,4275$ et $\Omega_b \approx 0,08664$). Comme on peut le constater, les modifications apportées par Redlich et Kwong concernent uniquement le paramètre d'attraction, où une dépendance à la température, de degré $-1/2$, a été introduite, et où on fait intervenir le terme b relatif au covolume afin d'en réduire l'importance. Si ces ajouts semblent ne reposer sur aucune base physique, les résultats de l'équation, tout particulièrement à haute et faible masse volumique, sont plus précis que ceux issus de l'équation d'état de van der Waals [Privat, 2008]. Cette équation a été légèrement modifiée par Soave [1972] qui propose de redéfinir la fonction $a(T)$ et de l'écrire :

$$a(T) = \Omega_a (\bar{Z}T^c)^2 \alpha(T) / p^c \quad \text{avec : } \alpha(T) = \left(1 + m(\omega)(1 - \sqrt{T/T^c})\right)^2$$

où la fonction $m(\omega)$ est une fonction polynomiale d'ordre 2 du facteur acentrique ω (dont la valeur dépend de la taille et la forme de la molécule du fluide considéré). Cette équation d'état est appelée équation de Soave-Redlich-Kwong et permet d'améliorer la précision des calculs autour du domaine d'équilibre liquide-vapeur et du point critique ;

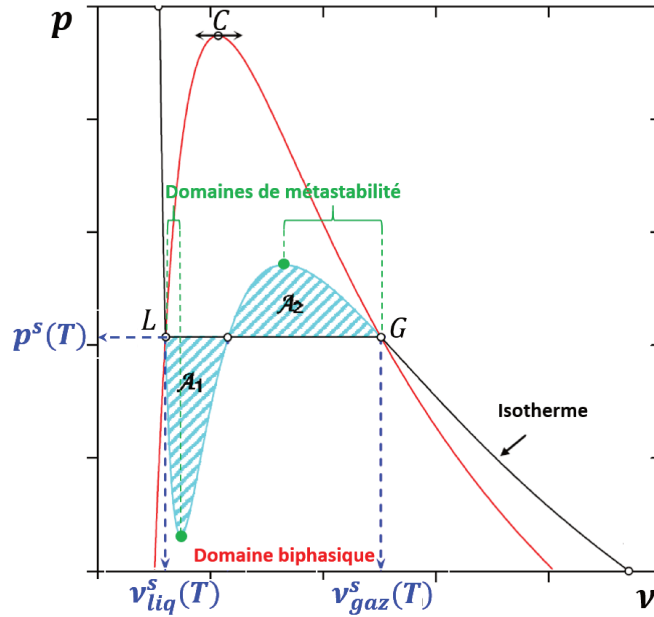


FIGURE 1.1 – Représentation de l'évolution isotherme du volume massique ν avec la pression, calculée à partir d'une équation cubique en fonction de la pression (courbe noire) et de l'équilibre liquide-vapeur du corps pur (représenté par la courbe rouge) : les points L et V correspondent respectivement au point de bulle et au point de rosée à la température T , et C désigne le point critique.

- l'équation de Peng-Robinson, présentée dans l'article [Peng and Robinson, 1976], qui peut se mettre sous la forme :

$$p = \bar{Z}T/(\nu - b) - a(T)/(\nu(\nu + b) + b(\nu - b)) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} a(T) = \Omega_a(\bar{Z}T^c)^2\alpha(T)/p^c \\ b = \Omega_b\bar{Z}T^c/p^c \\ r_1 = -1 - \sqrt{2} \\ r_2 = -1 + \sqrt{2} \end{cases}$$

Comme pour l'équation de Redlich-Kwong, les paramètres Ω_a et Ω_b sont toujours des constantes indépendantes du type de fluide considéré, mais leur valeur est différente ($\Omega_a \approx 0,4572$ et $\Omega_b \approx 0,07780$). Si la fonction $\alpha(T)$ est la même que celle définie par Soave, l'expression de $m(\omega)$ utilise, elle, des coefficients différents. Les résultats de cette équation d'état sont considérés comme très intéressants pour les alcanes (CH_4 , C_2H_6 , ...) et les molécules apolaires (O_2 , H_2) [Deiters and Kraska, 2012]. Elle a d'ailleurs été employée, avec des paramètres a et b recalibrés, pour permettre de modéliser l'équilibre solide-vapeur du CO_2 .

Depuis, de nombreuses équations d'état cubiques ont émergé et ont pu être appliquées sur différents produits (exemple sur le CO_2 et le CH_4 pour la loi développée d'après Yokozeki [2003] ou la loi de Redlich-Kwong modifiée pour le CO_2 [Heidaryan and Jarrahian, 2013]), comme le montre l'article de Mazzocoli qui compare les performances de nombre d'entre elles pour le CO_2 [Mazzocoli et al., 2012]. Ces diverses équations diffèrent surtout sur le terme d'attraction, que ce soit dans le nombre de constantes qui y interviennent (exemples [Peng and Robinson, 1976; Patel and Teja, 1982; Trebble and Bishnoi, 1987]) ou dans l'expression du paramètre $a(T)$.

Outre leur simplicité, les équations d'état cubique ont l'avantage de permettre une détermination assez précise et simple des états d'équilibre biphasiques pour un corps pur ; en général, on les utilise à cette fin lorsque l'on s'intéresse à l'équilibre liquide-vapeur. À l'équilibre liquide-vapeur, la pression est identique dans les deux phases : à une température T donnée, les deux points de rosée et de bulle (voir Figure 1.1) se trouvent sous la même pression $p = p^s(T)$ et correspondent aux deux solutions extrêmes, en terme de volume massique ν , de l'équation d'état $p(\nu, T) = p^s(T)$. La ligne d'équilibre liquide-vapeur peut, elle, être tracée de telle sorte que, pour chaque isotherme, les surfaces \mathcal{A}_1 et \mathcal{A}_2 des domaines situés entre les courbes $p = p(\nu, T)$ et $p = p^s(T)$ soient

égales ($\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2$). Par cette méthode dite de Maxwell [Faccanoni, 2008], on peut déterminer tant la pression de saturation $p^s(T)$ que les masses volumiques de vapeur saturante $\nu_{gaz}^s(T)$ et de liquide saturant $\nu_{liq}^s(T)$, lesquelles grandeurs resteront constantes, à une température donnée, jusqu'à tant que le corps pur devienne intégralement liquide ou gazeux. À $T \leq T^c$, $p(\nu, T)$ devient une fonction monotone du volume massique, présentant un point d'inflexion sous les conditions critiques (ν^c, T^c). L'équation $p(\nu, T^c) = p^c$ n'admet ainsi qu'une racine réelle triple pour $\nu = \nu^c$, délimitant les domaines liquides et gazeux; au-delà de la température critique T^c , il n'existe plus de discontinuité du volume massique pour marquer un changement de phase (le fluide est alors dit à l'état supercritique). Les équations cubiques font également apparaître les domaines de métastabilité : ceux-ci sont compris entre les points extrêmes du domaine biphasique (point de bulle et point de rosée) et l'extremum local le plus proche de l'équation cubique. En Figure 1.1, le premier domaine de métastabilité est donc situé entre le point L et le minimum de la surface \mathcal{A}_1 , tandis que le second est localisé entre le maximum de \mathcal{A}_2 et le point V . Ils traduisent le fait qu'un fluide se trouve, sous ces conditions particulières, dans un état différent de son état d'équilibre (l'eau surfondue en est un exemple). La limite de ces domaines de métastabilité se situe au moment de l'inversion du signe de la compressibilité du fluide, soit dès lors que la grandeur $\partial_\nu p$ devient positive (ce qui se traduit par une augmentation du volume massique à mesure que l'on comprime le fluide).

Si les équations cubiques sont très fréquemment retranscrites dans la littérature de manière explicite en pression, le potentiel thermodynamique résiduel associé à cette équation se met sous la forme [Kunz et al., 2007] :

$$\tilde{\phi}(\rho, T) = -\bar{Z} \ln(1 - b\rho) - a(T) \ln\left(\frac{(1 - r_1 b\rho)(1 - r_2 b\rho)}{(r_2 - r_1)bT}\right) \quad (1.12)$$

Cette formulation a ainsi l'avantage de permettre de retrouver aisément les fonctions et grandeurs thermodynamiques dont on peut avoir besoin.

Si les équations d'état cubiques sont des équations simples mathématiquement, elles peuvent également être vues comme très simplistes d'un point de vue physique, dans la mesure où elles ne considèrent que deux types d'interactions intermoléculaires, identiques quelles que soient les molécules considérées. Elles peuvent être complétées par des termes issus de la thermodynamique statistique traitant de l'influence des liaisons intermoléculaires sur le comportement global (liaisons hydrogène en présence des molécules de H_2O ou CH_4 , influence de la polarité des molécules). Ces modèles, appelés CPA (*Cubic Plus Association*), sont généralement exprimés en terme de potentiel thermodynamique. Ceux-ci ajoutent, à l'expression du potentiel résiduel de l'équation d'état cubique, un terme associatif, uniquement pour les molécules possédant au moins une liaison hydrogène, de sorte que le terme résiduel s'exprime : $\tilde{\phi} = \tilde{\phi}^{cub} + \tilde{\phi}^{assoc}$ où $\tilde{\phi}^{assoc}$ représente les possibilités d'association par liaison hydrogène/partage d'électron (il peut exister plusieurs sites d'association sur un atome, sites localisés à la périphérie de celui-ci et pour chacun desquels une liaison avec un seul autre atome peut être établie au maximum [Müller and Gubbins, 2001]) et ne dépend que de deux termes (exemple avec la loi d'état de H_2O développée à partir de l'équation de Peng-Robinson [Wu and Prausnitz, 1998]).

Le terme associatif découle de la théorie d'association de Wertheim [Docherty and Galindo, 2006; Fantoni and Pastore, 2015], à partir de laquelle sont basés de nombreux modèles de loi d'état de la thermodynamique statistique, notamment le modèle SAFT (*Statistical Associative Fluid Theory*). Ce modèle modélise les atomes (qu'il nomme des "segments") comme des sphères dures assemblées en chaînes pour former des molécules. Le potentiel thermodynamique résiduel de ce modèle, issu de la thermodynamique statistique, s'exprime $\tilde{\phi} = \tilde{\phi}^{chaîne} + \tilde{\phi}^{seg} + \tilde{\phi}^{assoc}$ [Chapman et al., 1990], où $\tilde{\phi}^{chaîne}$ correspond à l'interaction de liaison entre les atomes, et $\tilde{\phi}^{seg}$, à l'interaction entre segments de chaînes différentes (terme incluant des interactions répulsives de courte distance dépendant du diamètre des sphères et le terme attractif de dispersion). L'avantage de s'appuyer sur la thermodynamique statistique réside dans le fait qu'elle permet de se passer des corrélations que l'on adopte dans les équations d'état cubiques, notamment sur le paramètre a . Cette théorie permet également de ne pas se baser, contrairement aux équations d'état cubiques, sur des hypothèses très simplificatrices comme celle qui consiste à supposer les molécules de forme sphériques (on peut leur attribuer

différentes tailles et formes) et de prendre en compte les spécificités de différents types de fluides (électrolytiques, polaires,...). D'autres équations de type SAFT ont été développées par la suite, comme le PC-SAFT (*Perturbed Chain SAFT*) [Gross and Sadowski, 2001], très adapté pour traiter les molécules présentant des liaisons hydrogène comme le CH₄ (bien qu'ayant aussi été employé pour décrire le comportement du CO₂), ou le Soft-SAFT, appliqué sur des molécules telles que le CO₂ [Llovel and Vega, 2006].

Synthèse

- Les lois cubiques sont des lois très développées dans la littérature, alliant simplicité de formulation et possibilité de bonne précision des résultats pour les deux phases liquide et gazeuse ;
- Ne considérant qu'une seule interaction d'attraction et une autre de répulsion entre les molécules, elles peuvent être enrichies, pour certaines espèces, par des concepts issus de la thermodynamique statistique (équation CPA) qui prend en compte les connexions par liaison hydrogène ;
- D'autres modèles découlant des théories de la thermodynamique statistique se focalisent sur les interactions intermoléculaires, pouvant ainsi reproduire avec grande précision le comportement des fluides.

1.1.5 Loi d'état multiparamétrique

Les équations d'état multiparamétriques existent depuis le courant de années 1970. Elles ont été développées, au fil du temps, pour un certain nombre de fluides fréquemment étudiés (alcanes, air, H₂O...), et calibrées à partir d'un très grand nombre de données expérimentales, de sorte qu'elles figurent parmi les lois d'état les plus précises. Elles expriment le potentiel thermodynamique des espèces en fonction des paramètres réduits de la masse volumique $\delta = \rho/\rho^c$ et de la température $\tau = T^c/T$, où le couple (ρ^c, T^c) correspond aux coordonnées thermodynamiques du point critique du fluide. Ce potentiel thermodynamique est décomposé, comme en sous-section 1.1.2, en une partie idéale, correspondant au comportement du gaz parfait, et une partie résiduelle représentant la déviation vis-à-vis de cette idéalité : $\phi(\rho, T) = \bar{\phi}(\delta, \tau) + \tilde{\phi}(\delta, \tau)$, de telle sorte que $\lim_{\rho \rightarrow 0} \phi = \bar{\phi}(\rho \rightarrow 0, T)$ (comportement d'un gaz parfait lorsque la masse volumique est faible). Les premières lois multiparamétriques n'avaient, dans un premier temps, pas été élaborées selon une structure particulière applicable à un ensemble de fluides (voir par exemple les lois d'état proposées pour le CO₂ [Sterner and Pitzer, 1994] ou pour le O₂ [Schmidt and Wagner, 1985]). Par la suite, des formulations généralisées et ajustées sur plusieurs fluides ont été proposées. Par exemple, Span and Wagner [2003] propose une unique équation du potentiel thermodynamique résiduel, calibré à la fois pour plusieurs alcanes, dont le CH₄, et certains gaz de l'air, dont le O₂. La première harmonisation de l'expression du potentiel thermodynamique a été effectuée lors d'un projet visant à établir des tables des évolutions des grandeurs thermodynamiques des différents corps purs (*International Thermodynamic Tables of the Fluid State*). Le potentiel thermodynamique idéal est constitué d'un certain nombre de paramètres à calibrer, et présente une partie polynomiale selon la température ($\sum_k a_k \tau^{b_k}$) et une autre logarithmique ($\ln(n_1 \delta) + \ln(n_2 \tau) + \sum_k a_k \ln(b_k e^{n_k \tau} + c_k)$). L'expression du potentiel thermodynamique résiduel est présentée sous la forme $\tilde{\phi}(\delta, \tau) = \sum_k a_k \delta^{b_k} \tau^{c_k} + \exp(-\delta^2) \sum_k d_k \delta^{e_k} \tau^{f_k} + \exp(-\delta^4) \sum_k g_k \delta^{i_k} \tau^{j_k}$. Par la suite, des lois d'état très précises ont été développées pour certains produits spécifiques tels que le CH₄ [Setzmann and Wagner, 1991], le O₂ [Stewart et al., 1991] ou le CO₂ [Span and Wagner, 1996]. Regroupant le plus de données possibles, il s'agit actuellement des équations d'état les plus précises sur l'ensemble de leur domaine de validité. Elles parviennent notamment à reproduire de façon très satisfaisante l'évolution des grandeurs thermodynamiques autour du point critique, domaine dans lequel la modélisation est particulièrement délicate. Leur forme générale, commune

à tous les produits pour lesquels ces équations ont été calibrées, est :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\phi}(\rho, \tau) = \ln(\delta) + a_1 + a_2\tau + a_3 \ln(\tau) + \sum_{k=4}^{N_0} a_k \ln(1 - e^{-b_k\tau}) \\ \tilde{\phi}(\rho, \tau) = \sum_{k=1}^{N_1} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} + \sum_{k=N_1+1}^{N_2} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} e^{-\delta^{c_k}} \\ \quad + \sum_{k=N_2+1}^{N_3} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} F_k(\delta, \tau) + \sum_{k=N_3+1}^{N_4} n_k \delta F_k(\delta, \tau) G_k(\delta, \tau) \end{array} \right. \quad (1.13)$$

où les fonctions F_k et G_k font intervenir des coefficients supplémentaires à calibrer, améliorant la précision de la loi autour du point critique en faisant intervenir des fonctions gaussiennes. Ces équations sont très complexes et lourdes : on compte ainsi pour le potentiel thermodynamique résiduel du CO_2 $N_4 = 42$ termes et 40 pour le CH_4 . Ces articles proposent également des équations, permettant de calculer les conditions et grandeurs thermodynamiques associées aux différents changements de phase (pression de vapeur saturante, masse volumique de vapeur et liquide saturants...); ces équations sont exprimées en fonction de la température.

Une autre harmonisation des lois d'état de certains corps purs a été réalisée dans le cadre de l'établissement des équations de GERG-2004 [Kunz et al., 2007] et GERG-2008 [Kunz and Wagner, 2012]. Le but est de disposer de lois d'état de corps purs pouvant également être directement employées pour établir des lois d'état de mélange de ces produits. Si l'expression du potentiel thermodynamique idéal $\bar{\phi}$ ne change pas par rapport à celle de l'Équation 1.13 (bien que désormais limitée à $N_0 = 4$ termes pour la partie logarithmique $a_k \ln(1 - e^{-b_k\tau})$), celle de la partie résiduelle est très largement simplifiée :

$$\tilde{\phi}(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{N_1} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} + \sum_{k=N_1+1}^{N_2} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} e^{-\delta^{c_k}} \quad (1.14)$$

Ces équations ont notamment été calibrées pour tous les fluides que l'on a l'intention de stocker en cavité (CO_2 , H_2 , O_2). Malgré leur simplicité relative vis-à-vis des lois d'état précédentes, les équations du GERG n'en gardent pas moins une bonne précision et ont l'avantage de la souplesse dans le choix du fluide (ces équations d'état ayant la même architecture pour chacun des fluides, changer de produit d'étude revient simplement à changer les paramètres de calibration et non l'ensemble de l'équation). Cette précision intéressante des données des lois d'état du GERG est notamment mise en lumière dans l'article de Mazzocchi et al. [2012], où les résultats de masse volumique de CO_2 obtenus à partir de différentes lois d'état cubiques de la littérature sont comparés avec ceux découlant de l'équation d'état du GERG-2008.

Aujourd'hui, certains travaux consistent à réduire le nombre de paramètres de ces lois paramétriques : par exemple l'article de Kim [2007] propose une loi d'état du CO_2 de 30 termes de la même forme que les équations de GERG, mais les résultats s'avèrent être globalement d'une précision moindre que ceux de Span and Wagner [1996], à l'exception du domaine autour du point critique.

Cependant, malgré leur grande précision, il convient de remarquer que l'établissement de ces équations repose sur peu de bases physiques. Ces équations sont issues d'une corrélation mathématique réalisée à partir d'un grand nombre de données expérimentales. En conséquence, l'extrapolation de ces équations en dehors de la gamme de calibration, en termes de pression et de température, est très dangereuse et donc à proscrire, car, si aucune étude ne prouve le contraire, il est possible que la loi d'état ne soit plus capable de reproduire fidèlement le comportement thermodynamique réel de l'espèce considérée.

Synthèse

- Les lois multiparamétriques sont des corrélations très complexes, mais également très précises, basées sur l’ajustement d’un grand nombre de variables sur un certain domaine de validité. Elles ont pour seule restriction de ne pas pouvoir être extrapolées (elles ne doivent pas être appliquées en-dehors de leur domaine de validité) ;
- Des modèles d’équation multiparamétrique ont été calibrés sur une formule unifiée pour un ensemble de fluides sur une large gamme de validité, dont celle rencontrée dans les stockages en cavité saline.

1.2 Expression des lois d’état applicables à des fluides de composition variable

Jusqu’à présent, dans toutes les simulations de stockage en cavité saline, les deux phases en présence (fluide stocké et saumure) ont été traitées séparément, chacune d’elle occupant un volume sans interagir avec l’autre. Ainsi, le seul phénomène de transfert de masse modélisé est celui du sel se dissolvant dans la saumure en provenance du massif. Or, il est illusoire de penser que les deux phases fluides puissent coexister sans interagir, même si cette interaction peut sembler très limitée macroscopiquement. Cette coexistence de deux phases n’est d’ailleurs pas impérative : en fonction de l’évolution des variables primaires du système, celui-ci peut devenir monophasique (dissolution complète de l’une phase dans l’autre) ou triphasique. Ces comportements thermodynamiques multiphasiques sont ainsi plus complexes, comme on pourra le constater en sous-section 1.2.1, et se traitent mathématiquement par l’intermédiaire de lois d’état de mélange. Les grandes familles de ces lois d’état sont les mêmes que celles des corps purs, mais sont complétées en intégrant le rôle de la concentration des différentes espèces que le fluide en question contient.

1.2.1 Représentation des comportements par les diagrammes de phase

Les diagrammes de phase sont des représentations des états sous lesquels se trouve un fluide lorsqu’il est à l’équilibre thermodynamique, en fonction des paramètres d’état. Dans le cas d’un corps pur, un seul diagramme est suffisant pour représenter les différents états possibles, le nombre de paramètres d’état primaires étant de 2. Les différentes phases (liquide, solide, gaz) du corps pur sont ainsi généralement représentées dans un diagramme température-pression (voir exemple en Figure 1.2). Les courbes de changement de phase marquent le passage d’une phase à l’autre, et correspondent aux seules conditions thermodynamiques sous lesquelles le corps pur peut se présenter sous 2 phases distinctes simultanément. Dans ce dernier cas, chacune de ces 2 phases présente des propriétés thermodynamiques distinctes (masse volumique, capacité calorifique,...), sous les mêmes valeurs de température et de pression. Dans cette représentation du diagramme $T - p$, deux points particuliers, propres à chaque corps pur, apparaissent : le point triple (il s’agit des seules conditions thermodynamiques (p^{tr}, T^{tr}) sous lesquelles le corps pur est triphasique) et le point critique (de coordonnées thermodynamiques (p^c, T^c)), correspondant à la limite de la courbe de transition de phase liquide-vapeur. Au-delà du point critique, soit sous des conditions thermodynamiques telles que :

$$\begin{cases} p \geq p^c \\ T \geq T^c \end{cases} \quad (1.15)$$

on parle d’un fluide à l’état supercritique. Le corps pur à l’état fluide ne peut alors plus être biphasique, on considère qu’il est “à la fois” liquide et gazeux. Il ne s’agit pas d’un état de la matière à proprement parler, mais plutôt d’un état intermédiaire à partir duquel le fluide peut, suivant l’évolution des conditions de température et de pression, devenir liquide ou gazeux sans pour autant subir un changement de phase.

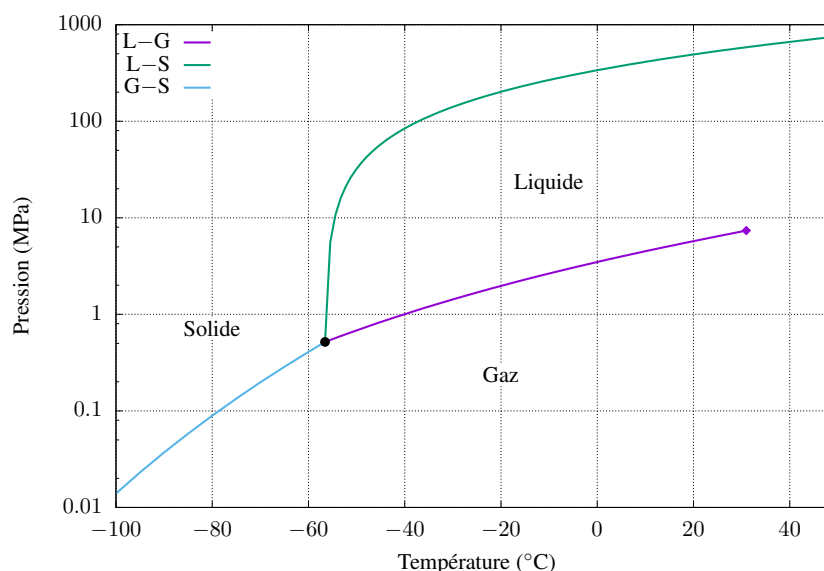


FIGURE 1.2 – Diagramme de phase d'un corps pur, ici le CO_2 , représenté dans le diagramme température–pression (calculé à partir de [Span and Wagner, 1996]).

Dans le cas de systèmes multiconstituants, les diagrammes de phases et leur représentation deviennent plus complexes. D'un point de vue mathématique, la composition du mélange devient l'une des variables d'état de sa loi d'état, comme on peut le constater dans l'expression de la relation de Gibbs des différentes fonctions du Tableau A.1. Un mélange binaire appartient ainsi à l'une des six grandes familles de diagrammes de phase recensées par van Konynenburg et al. [1980] et compte entre une et quatre phases différentes simultanément. L'hypothèse consistant à supposer *a priori* que, dans une cavité saline, le fluide stocké et la saumure n'interagissent pas et occupent chacun séparément leur propre phase, n'est ainsi pas justifiée d'un point de vue thermodynamique : leur présence concomitante induit l'existence d'une ou plusieurs phases multiconstituantes et non pas fatalement de deux phases monoconstituantes. Cette hypothèse peut être considérée comme valable à la seule condition que la solubilité d'un constituant dans la phase qui est riche en l'autre constituant soit faible, ce qui n'est pas toujours le cas. Les lois d'état des corps purs, présentées en section 1.1, ne sont ainsi plus suffisantes pour modéliser la thermodynamique du stockage : il est désormais nécessaire de travailler avec des lois d'état de mélanges, dans lesquelles la composition, notée \vec{c} ou \vec{c} (respectivement composition massique ou molaire), fait partie des variables thermodynamiques primaires.

Synthèse

- Les diagrammes de phases permettent une représentation simple des domaines de stabilité des différentes phases thermodynamiques, en fonction des variables d'état primaires considérées. Dans le cas d'un corps pur à l'état fluide, il traduit le fait que celui-ci ne peut être que monophasique, sauf au niveau des conditions de saturation (ligne reliant le point triple au point critique, points dont les coordonnées thermodynamiques sont des constantes propres à chaque espèce) ;
- Le diagramme de phases de mélanges multiconstituants est plus complexe, car le nombre des variables primaires, définissant l'état thermodynamique est bien plus élevé. Ainsi, selon sa typologie et les conditions considérées, entre une et trois phases fluides peuvent coexister pour un mélange biconstituant.

Par la suite, on distinguera le mélange de la phase saumure (sous-section 1.2.3), mélange ternaire

constitué d'eau pure, de sel dissous et de fluide stocké solubilisé, de celui de la phase fluide stocké (sous-section 1.2.2), binaire limité au seul fluide stocké et à l'eau pure (on ne considère pas le transfert de masse de sel vers le fluide stocké). Ces deux mélanges, binaire et ternaire, pourront être traités par des équations d'état différentes, pour autant que celles-ci restent cohérentes entre elles. Il sera ainsi important de veiller à bien définir les constantes d'intégration de ces lois (voir en sous-section 1.1.2), afin de pouvoir traiter la question des transferts de masse.

1.2.2 Cas du mélange de la phase riche en fluide stocké

On considère deux espèces en présence dans cette phase : le fluide stocké (CO_2 , CH_4 ...), en supposant qu'il s'agissait initialement d'un corps pur, et l'eau supposée pure. D'après Dubacq et al. [2013], cette hypothèse reste valide pour un stockage de CO_2 en présence de saumure jusqu'à des températures de 300°C et des pressions très élevées dépassant 50 MPa . D'un point de vue de la gestion de la cavité, l'étude de ce mélange doit permettre de prendre en compte l'humidité du fluide stocké. Les modèles des équations d'état décrivant ces systèmes binaires sont les mêmes que ceux des corps purs, ceux-ci étant simplement adaptés pour prendre également en compte leur composition.

Les lois d'état du viriel vont adopter la même architecture pour les mélanges que pour les corps purs (voir l'Équation 1.8); cependant des lois de mélange sont fixées sur les différents coefficients globaux B_k : les valeurs de ces derniers vont ainsi dépendre de la composition, des coefficients du viriel spécifiques à chaque composé (dépendants de la température) et éventuellement de termes additionnels d'interaction (eux aussi dépendants de la température). C'est notamment le cas dans l'article [Duan et al., 1992c], qui calibre les lois de mélange des différents coefficients de l'équation de Benedict, Webb et Rubin pour des systèmes binaires $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ou $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, ou dans l'article [Hall and Iglesias-Silva, 1994] qui se focalise sur l'expression du second coefficient du viriel d'un système $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Les équations cubiques sont également fréquemment utilisées pour établir les lois d'état des mélanges. Elles ont en effet servi à l'élaboration des premiers diagrammes de phase des mélanges binaires, tels que présentés en sous-section 1.2.1. Les diagrammes de phase des systèmes binaires $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ [Vinš et al., 2012] ont pu être retrouvés à partir de l'équation de Yokozeki [Yokozeki, 2003]. Les premières lois de mélange binaire ont été élaborées à partir de l'équation de van der Waals, en faisant aussi dépendre ses paramètres a et b de la composition (ici de la composition molaire \vec{x}). L'expression générale de ces deux derniers devient :

$$\begin{cases} a_{mel}(T, \vec{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} (1 - K_{ij}) \\ b_{mel}(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} (1 - L_{ij}) \end{cases} \quad (1.16)$$

où les paramètres a_{ij} et b_{ij} dépendent des paramètres a_i et b_i de chaque constituant i , et K_{ij} et L_{ij} sont des coefficients d'interaction binaire entre espèces. Il est fréquent dans la littérature de négliger les coefficients L_{ij} devant 1, ainsi que de poser $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$ et $b_{ij} = (b_i + b_j)/2$; en conséquence, l'expression des paramètres du mélange est généralement écrite :

$$\begin{cases} a_{mel}(T, \vec{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) \\ b_{mel}(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n x_i b_i \end{cases} \quad (1.17)$$

où il reste à déterminer une expression du coefficient K_{ij} . Plusieurs corrélations de ce coefficient sont proposées dans la littérature : elles le relient au facteur acentrique ω des différentes espèces i et j , auxquelles s'ajoutent, dans certains cas, des dépendances aux températures critiques de ces espèces et à la température [Valderrama et al., 1999], ou, dans d'autres cas, aux volumes molaires critiques (exemple Nishiumi et al. [1988] proposant une corrélation sur K_{ij} , notamment valable pour des mélanges de CO_2 régis par la loi de Peng-Robinson).

Les équations issues de la thermodynamique statistique sont également très fréquemment employées pour caractériser les mélanges, dans la mesure où elles permettent de prendre en compte les différentes interactions entre les différentes molécules. Il existe ainsi des équations d'état développées à partir des modèles SAFT et PC SAFT (exemple avec le système binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Diamantonis and Economou, 2012]), ou bien avec les modèles de type CPA (par exemple pour le système binaire

CH₄–H₂O en utilisant l'équation de Peng-Robinson [Wu and Prausnitz, 1998] ou avec l'équation de Soave-Redlich-Kwong [Oliveira et al., 2007], ou pour le système binaire CO₂–H₂O avec cette dernière équation cubique [Tsvintzelis et al., 2011]).

Les lois d'état multiparamétriques sont également susceptibles d'être utilisées pour les lois de mélange de certains fluides, et en particulier les lois d'état du GERG [Kunz and Wagner, 2012]. Cette faculté de décrire le comportement thermodynamique de nombreuses espèces, aussi bien en tant que corps purs ou en mélange, selon la même architecture, est la grande force de ce type d'équations d'état. Ces dernières, comme pour les corps purs, décomposent le potentiel thermodynamique du mélange en une partie idéale représentative du comportement en mélange idéal $\bar{\phi}$ et une partie résiduelle pour la déviation à l'idéalité $\tilde{\phi}$, de sorte que :

$$\begin{aligned}\bar{\phi}(\nu, T, \vec{x}) &= \sum_k x_k (\bar{\phi}_k(\nu, T) + \ln(x_k)) \\ \tilde{\phi}(\delta, \tau, \vec{x}) &= \sum_k x_k \tilde{\phi}_k(\delta(\vec{x}), \tau(\vec{x})) + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=k+1}^n x_k x_l F_{kl} \tilde{\phi}_{kl}(\delta(\vec{x}), \tau(\vec{x})) \\ \delta &= \nu_r(\vec{x})/\nu \\ \tau &= T_r(\vec{x})/T\end{aligned}\quad (1.18)$$

où \vec{x} correspond au vecteur des concentrations molaires x_i de chacun des n constituant du mélange. Les expressions de $\bar{\phi}_k$ et $\tilde{\phi}_k$ correspondent à celles du potentiel thermodynamique du corps pur k , telles qu'exprimées dans les équations 1.13 et 1.14 respectivement. En revanche, les variables réduites δ et τ , utilisées dans la partie résiduelle, ne sont pas les mêmes que pour un corps pur simple : les fonctions réduites ν_r et T_r les définissant dépendent des coordonnées critiques des différents corps purs ($\nu_k^c = 1/\rho_k^c, T_k^c$) et de la concentration de ceux-ci, mais sont également pondérées par des coefficients de mélange ($\beta^\nu, \gamma^\nu, \beta^T$ et γ^T) spécifiques à chaque système binaire du mélange :

$$\begin{aligned}\nu_r(\vec{x}) &= \sum_k x_k^2 \nu_k^c + (1/4) \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=1}^n x_k x_l \beta_{kl}^\nu \gamma_{kl}^\nu ((\nu_k^c)^{1/3} + (\nu_l^c)^{1/3})^3 \frac{x_i + x_j}{(\beta_{kl}^\nu)^2 x_k + x_l} \\ T_r(\vec{x}) &= \sum_k x_k^2 T_k^c + 2 \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=1}^n x_k x_l \beta_{kl}^T \gamma_{kl}^T \sqrt{T_k^c T_l^c} \frac{x_i + x_j}{(\beta_{kl}^T)^2 x_k + x_l}\end{aligned}\quad (1.19)$$

De la même façon, le potentiel thermodynamique résiduel du mélange $\tilde{\phi}_{kl}$, ainsi que ses facteurs de pondération associés F_{kl} , ajoutent des termes à ajuster pour chaque système binaire du mélange. Si les valeurs des facteurs $\beta_{kl}^\nu, \gamma_{kl}^\nu, \beta_{kl}^T$ et γ_{kl}^T des paramètres réduits sont estimées pour de nombreux systèmes binaires, seule une quinzaine d'entre eux disposent d'un ajustement des paramètres du terme $\tilde{\phi}_{kl}$, tandis que le facteur F_{kl} n'a été calibré que pour 7 de ceux-ci [Kunz and Wagner, 2012]. H₂O ne fait partie d'aucun mélange binaire parmi cette quinzaine. Malgré tout, la précision des ajustements pour les mélanges binaires sans tenir compte du potentiel thermodynamique résiduel du mélange reste considérée comme intéressante.

Synthèse

- On peut adopter les mêmes familles de lois d'état que pour les corps purs pour décrire le comportement de mélanges ; toutefois, celles-ci s'accompagnent de règles de mélange, qui sont, le plus souvent, établies empiriquement ;
- Les lois cubiques et CPA adaptées aux mélanges font partie des équations les plus utilisées dans la littérature, pour les mêmes raisons de simplicité que pour les corps purs ;
- La loi d'état multiparamétrique du GERG est, elle aussi, adaptable pour décrire le comportement de mélanges, mais son ajustement complet n'a encore été réalisé que sur quelques rares mélanges binaires.

1.2.3 Cas du mélange de la phase saumure

La présence de sel à une concentration proche de la saturation modifie significativement le comportement thermodynamique de la saumure par rapport à l'eau pure, car les interactions entre particules dans la saumure sont perturbées par la présence des ions qui la composent. Ces derniers sont soumis à des forces électrostatiques, du fait de leur charge ionique (interaction à longue distance) et d'autres de moindre portée et de diverses natures (chimiques conduisant à des phénomènes d'association, structurales, physiques...) [Wang et al., 2002].

Dans la littérature, quelques lois d'état de saumure chargée en gaz dissous ont été développées. Certaines sont basées sur les équations d'état cubiques adaptées à un mélange et développées pour prendre en compte les interactions ioniques. C'est le cas notamment de l'équation de Soreide-Whitson, basée sur l'équation d'état cubique de Peng-Robinson [Søreide and Whitson, 1992], ou celle proposée par Li et al. [2001] à partir de l'équation de Soave-Redlich-Kwong. Dans cette équation, la salinité joue un rôle dans l'expression du paramètre K_{ij} (Équation 1.17), qui ne dépend dès lors plus uniquement de la forme de la molécule (à travers par exemple le facteur acentrique ω) et de la température. Dans [Søreide and Whitson, 1992], la corrélation de ce paramètre a été ajustée pour des mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CH}_4$. Néanmoins, vu que les types d'interaction pris en compte dans les équations cubiques sont généralement en nombre insuffisant et encore assez peu représentatifs de ceux rencontrés dans ce système, les solutions électrolytiques ne peuvent être décrites de façon satisfaisante par cette famille d'équation d'état (voir le tableau 4.5 de Brignole and Pereda [2013]).

Les équations basées sur la thermodynamique statistique ont, quant à elles, toute leur place dans la description du comportement de solutions électrolytiques comme peut l'être la saumure. En effet, outre les interactions communes entre segments et chaînes et les éventuelles interactions d'association, ces équations peuvent tenir compte des interactions électrostatiques qui régissent le comportement des ions [Brignole and Pereda, 2013]. C'est ainsi que des modèles CPA permettent de décrire le comportement de systèmes ternaires $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CH}_4$ (exemple le modèle de Wu and Prausnitz [1998], partant de l'équation cubique de Peng-Robinson) ou $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ (à partir de la même équation cubique [Chabab et al., 2019] ou en se basant sur l'équation cubique de Soave-Redlich-Kwong [Carvalho et al., 2015]). De la même façon, des modèles de type SAFT (par exemple pour le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ [Ji et al., 2005]) ou PC-SAFT (pour le même mélange [Duan et al., 1995]) ont pu être élaborés pour différents mélanges ternaires. Dans chacun de ces modèles, au moins une source d'énergie libre résiduelle, liée au comportement ionique, est ajoutée à celles existantes pour un corps pur (présentées en p. 20).

On peut également poser la loi d'état de ce mélange à partir de l'expression de son potentiel thermodynamique. Il serait, dans un premier temps, possible de construire une loi d'état suivant la façon présentée en sous-section 1.1.2, pour une (ou plusieurs) composition(s) déterminée(s) du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$. Pour cela, il faudrait disposer de données expérimentales de masse volumique et de capacité calorifique en fonction de la pression et la température à une salinité et une concentration en gaz dissous donnée. Néanmoins, si la littérature peut fournir des lois d'évolution de la masse volumique en fonction de ces paramètres (exemple avec le CO_2 [Duan et al., 2008; Yan et al., 2011]), les données relatives aux capacités calorifiques sont inexistantes pour le mélange ternaire. Seul le travail de Koschel et al. [2006] fournit des données d'enthalpie de mélange pour le système ternaire, dans le but d'en déduire la solubilité du CO_2 , mais il est limité à une concentration massique de sel dissous d'environ 15 % (soit bien loin notamment de la salinité d'une saumure en cavité) et aux seules températures 323,15 K et 373,15 K. Par ailleurs, si on cherche à calculer les solubilités mutuelles du fluide stocké et de la saumure quelles que soient les conditions thermodynamiques, il est important de prendre la composition de la saumure comme une variable primaire et non de se focaliser sur quelques mélanges de composition fixe, à partir desquels on devrait effectuer des interpolations.

Les modèles qui paraissent les plus appropriés pour établir la loi d'état du mélange fluide-saumure sont ceux basés sur l'étude de l'enthalpie libre d'excès et l'activité des différents constituants de celui-ci [Dubacq et al., 2013; Evans and Powell, 2006; Feistel and Marion, 2007; Springer et al., 2012]. Ces travaux formulent une expression des potentiels chimiques de chacun d'eux à partir

des variables primaires (pression, température, composition) et proposent des calibrations de leurs modèles. Ces potentiels chimiques individuels peuvent ensuite être aisément reliés au potentiel thermodynamique global du mélange grâce à la relation d'Euler.

Définitions et notations

Avant de présenter la formulation de l'activité de chaque constituant, il est nécessaire de rappeler ou préciser les définitions et notations qui suivent. On se base sur une solution électrolytique composée du cation C , de l'anion A et de l'élément électriquement neutre N . On suppose que les ions proviennent d'un sel $s(AC)$ qui s'est dissous selon la réaction : $AC \rightarrow \tau_a A^{z_a} + \tau_c C^{z_c}$. Quand n_s moles de sel se dissolvent, on trouve dans la solution $n_a = \tau_a n_s$ moles d'anion et $n_c = \tau_c n_s$ moles de cation. On désigne par z_k la charge électrique et par \mathcal{M}_k la masse de chaque composant k de la solution électrolytique. On note, par ailleurs, M_k la masse molaire de k . D'après le principe d'électronéutralité de la solution, les coefficients stœchiométriques τ_k doivent respecter l'équation :

$$z_a \tau_a + z_c \tau_c = 0 \quad (1.20)$$

On définit la concentration molaire de chaque élément k par : $x_k = n_k/\mathcal{N}$ avec \mathcal{N} correspondant au nombre de moles total ($\mathcal{N} = n_w + n_a + n_c + n_n$). Il en découle $\sum_k x_k = 1$ et on note \vec{x} le vecteur de la composition molaire du mélange ($\vec{x} = [x_a, x_c, x_n]$). La concentration massique de l'élément i s'exprime : $c_k = \mathcal{M}_k/\mathcal{M} = n_k M_k/\mathcal{M}$ où $\mathcal{M} = \sum_k \mathcal{M}_k$ désigne la masse totale de la solution.

On sépare dorénavant le solvant (H_2O liquide), que l'on note avec l'indice w , des autres espèces qui y sont dissoutes (anion, cation et élément neutre), désignées génériquement à travers l'indice i . On définit la molalité de ces dernières comme la fraction de son nombre de moles par rapport à la masse de solvant ($m_i = n_i/\mathcal{M}_w$). On peut ainsi exprimer la molalité de chaque élément en fonction de sa concentration molaire : $m_i = x_i/(x_w \mathcal{M}_w)$; la molalité totale des solutés m correspond à la somme des molalités de chaque espèce dissoute $m = m_a + m_c + m_n$, de même que leur quantité de matière totale $n = n_a + n_c + n_n = m \mathcal{M}_w$. Enfin, on définit la force ionique de la solution $I = (m_a z_a^2 + m_c z_c^2)/2$.

Expression du potentiel chimique

Dans une solution quelconque, le potentiel chimique molaire $\underline{\mu}_k$ de l'un de ses constituants k est défini par la relation :

$$\underline{\mu}_k(p, T, \vec{x}) = \underline{\mu}_k^{ref}(p, T) + RT \ln(a_k) \quad (1.21)$$

dans laquelle $\underline{\mu}_k^{ref}$ est le potentiel chimique molaire dans un état de référence choisi arbitrairement et $a_k = a_k(p, T, \vec{x})$ est une fonction dite d'activité du constituant k dans la solution [Zemaitis Jr. et al., 1986; Fer, 1970]. L'état de référence du constituant k étant fixé arbitrairement, on peut le définir, par convention, comme étant le fluide pris pur : $\underline{\mu}_k^{ref}(p, T) = \underline{\mu}_k^0(p, T)$. L'activité représente l'écart de potentiel chimique entre l'état de référence et l'état considéré, lié à la composition et à l'idéalité du mélange.

Un mélange idéal est un mélange, dans lequel l'énergie d'interaction entre deux molécules A et B correspond à la moyenne des énergies d'interaction liant chacune des deux molécules avec une autre qui leur est identique (A et A d'un côté, et B et B de l'autre) [Privat et al., 2016]. En pratique, un mélange est considéré comme idéal dans deux cas de figure : si les constituants du mélange sont très similaires et tous soumis aux mêmes interactions, ou si l'un des constituants est très largement majoritaire (prépondérance de l'interaction entre ses propres molécules par rapport à toutes les autres interactions possibles). Dans de telles solutions, et en prenant $\underline{\mu}_k^{ref}(p, T) = \underline{\mu}_k^0(p, T)$, l'activité correspond à la concentration molaire du constituant : $a_k^{idx}(p, T, \vec{x}) = x_k$ [Fer, 1970]. On a, en particulier, $\lim_{x_k \rightarrow 1} a_k = x_k$ (prépondérance du constituant k), et, dès lors, on retrouve le potentiel chimique du constituant pris à l'état pur : $\lim_{x_k \rightarrow 1} \underline{\mu}_k = \underline{\mu}_k^0$.

On appelle coefficient d'activité γ_k^x du constituant k le rapport a_k/a_k^{idx} , de sorte que :

$$\gamma_k^x(p, T, \vec{x}) = a_k(p, T, \vec{x})/x_k \quad \Rightarrow \quad \underline{\mu}_k(p, T, \vec{x}) = \underline{\mu}_k^0(p, T) + RT \ln(\gamma_k^x x_k) \quad (1.22)$$

Le coefficient d'activité quantifie ainsi l'écart entre un mélange réel et un mélange idéal sous les mêmes conditions thermodynamiques. Il respecte donc la propriété : $\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k^x = 1$.

Cependant, si la convention adoptée jusqu'ici (dite symétrique) peut très bien s'appliquer sur le solvant d'un mélange aqueux, elle n'est pas représentative pour décrire le comportement de ses différents solutés i . En effet, ceux-ci, sous les mêmes conditions de pression et de température considérées, se trouvent fréquemment sous un autre état physique (solide ou gazeux) et ne peuvent se dissoudre dans le mélange que jusqu'à une certaine concentration (la concentration de saturation $x_i^{sat} < 1$). La saturation marque donc la rupture de continuité physique lorsque x_i tend vers 1, obligeant à définir un autre état de référence (convention qualifiée de dissymétrique). Celui-ci est pris en considérant une solution fictive, supposée idéale, de concentration finie (on prend généralement $x_i = 1$). Cet état standard, pris dans les mêmes conditions de pression et de température que la solution considérée, n'est donc pas le mélange à dilution infinie dans le solvant (solution idéale), mais une solution de concentration donnée en soluté i , dont le potentiel chimique est extrapolé à partir d'une solution fictive dans laquelle cette espèce est infiniment diluée [Prausnitz et al., 1998]. On peut alors conserver les mêmes écritures du potentiel chimique que pour le solvant : $\underline{\mu}_i(p, T, \vec{x}) = \underline{\mu}_i^0(p, T) + RT \ln(a_i)$ avec $a_i = \gamma_i^x x_i$, mais l'activité des solutés doit désormais respecter la propriété $\lim_{x_i \rightarrow 0} a_i = x_i$ [Majer et al., 2004].

Les potentiels chimiques des différentes espèces constituant le mélange s'écrivent ainsi :

$$\begin{aligned} \text{Solutés } (i = \{a, c, n\}) : \quad & \lim_{x_w \rightarrow 1} \gamma_i^x = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^x = 1 \\ \text{Solvant} : \quad & \lim_{x_w \rightarrow 1} \gamma_w^x = 1 \\ & x_w = 1 - (x_a + x_c + x_n) \end{aligned} \quad (1.23)$$

Toutefois, les potentiels chimiques des solutés sont rarement exprimés en fonction de leur concentration molaire ; on leur préfère fréquemment la molalité m_i . Les potentiels chimiques des solutés peuvent ainsi être transformés pour s'écrire :

$$\underline{\mu}_i(p, T, m_a, m_c, m_n) = \underline{\mu}_i^r(p, T) + RT \ln(\gamma_i^m m_i / m_0) \quad (1.24)$$

où le potentiel chimique de référence $\underline{\mu}_i^r$ du constituant i correspond au potentiel chimique de ce dernier à molalité de référence m_0 (généralement égale à 1) dans une solution considérée comme idéale ($\underline{\mu}_i^r = \underline{\mu}_i^0 + RT \ln(m_0 M_w)$) et le coefficient d'activité γ_i^m est donné par la relation $\gamma_i^m = \gamma_i^x x_w$. Dans le cas d'une solution infiniment diluée ($x_w \rightarrow 1 \Rightarrow m_i \rightarrow 0$), donc idéale, la propriété sur le coefficient d'activité est toujours valable : $\gamma_i^m \rightarrow 1$, tandis que l'activité d'une solution idéale s'exprime désormais $a_i^{idm} = m_i / m_0$. Pour le solvant, l'expression du potentiel thermodynamique est indépendante de l'unité adoptée pour exprimer la teneur des ions dans la solution.

Par la suite, les termes liés à l'activité de H₂O sont définis à partir de sa concentration molaire (on note $\gamma_w = \gamma_w^x$ et $a_w^{id} = a_w^{idx}$), tandis que ceux relatifs à l'activité des autres constituants du mélange sont exprimés à partir de la molalité ($\gamma_i = \gamma_i^m$ et $a_i^{id} = a_i^{idm}$). On a ainsi :

$$\begin{aligned} \text{Solvant} : \quad & \underline{\mu}_w(p, T, x_a, x_c, x_n) = \underline{\mu}_w^0(p, T) + RT \ln(\gamma_w x_w) \\ \text{Solutés} : \quad & \underline{\mu}_i(p, T, m_a, m_c, m_n) = \underline{\mu}_i^r(p, T) + RT \ln(\gamma_i m_i / m_0) \end{aligned} \quad (1.25)$$

Potentiel thermodynamique du mélange

À partir des expressions du potentiel chimique des différents constituants du mélange présentées en Équation 1.25, et d'après la relation d'Euler (voir le Tableau A.1), on peut exprimer l'enthalpie libre de la solution :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(p, T, n_w, n_a, n_c, n_n) &= n_w \underline{\mu}_w + n_a \underline{\mu}_a + n_c \underline{\mu}_c + n_n \underline{\mu}_n \\ &= n_w \left(\underline{\mu}_w^0 + RT \ln(a_w) \right) + \sum_{i=\{a,c,n\}} n_i \left(\underline{\mu}_i^r + RT \ln(a_i) \right) \end{aligned} \quad (1.26)$$

Cette expression peut être simplifiée si l'on se place dans le cas d'une solution idéale :

$$\mathcal{G}^{id}(p, T, n_w, n_a, n_c, n_n) = \lim_{n_i \rightarrow 0} \mathcal{G} = n_w \underline{\mu}_w^0 + n_w RT \ln(x_w) + \sum_i n_i \left(\underline{\mu}_i^r + RT \ln(m_i/m_0) \right)$$

On peut ainsi faire apparaître l'enthalpie libre d'excès \mathcal{G}^{ex} , correspondant à l'écart entre enthalpies libres réelle et idéale :

$$\mathcal{G}^{ex}(p, T, n_w, n_a, n_c, n_n) = \mathcal{G} - \mathcal{G}^{id} = RT \sum_{k=\{w,a,c,n\}} n_k \ln(a_k/a_k^{id}) = RT \sum_k n_k \ln(\gamma_k) \quad (1.27)$$

qui doit vérifier $\lim_{x_w \rightarrow 1} \mathcal{G}^{ex} = 0$.

Or, les quantités de matière des ions n_a et n_c ne sont pas indépendantes, car soumises à la loi de l'électronégativité (Équation 1.20). Le fait qu'elles soient proportionnelles à la quantité de matière du sel n_s permet de réduire le nombre de variables primaires du système, mais implique d'introduire un potentiel chimique moyen du sel (noté avec l'indice s) :

$$n_s \underline{\mu}_s = n_a \underline{\mu}_a + n_c \underline{\mu}_c = n_s (\tau_a \underline{\mu}_a + \tau_c \underline{\mu}_c)$$

En développant cette expression et en posant $\tau = \tau_a + \tau_c$, on aboutit à :

$$\underline{\mu}_s = \underline{\mu}_s^r + \tau RT \ln(a_s) \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \underline{\mu}_s^r = \tau_a \underline{\mu}_a^r + \tau_c \underline{\mu}_c^r + \tau RT \ln(\tau_a^{\tau_a/\tau} \tau_c^{\tau_c/\tau}) \\ a_s = \gamma_s (m_s/m_0)^\tau = \gamma_s a_s^{id} \\ \gamma_s = \gamma_a^{\tau_a} \gamma_c^{\tau_c} \end{cases} \quad (1.28)$$

On peut vérifier que l'englobement des ions dans une unique espèce s ne modifie en rien la propriété de la solution idéale : $\gamma_s \xrightarrow{x_w \rightarrow 1} 1$. L'enthalpie libre de la solution devient ainsi :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(p, T, n_w, n_s, n_n) &= n_w \underline{\mu}_w^0 + n_s \underline{\mu}_s^r + n_n \underline{\mu}_n^r + RT \left(n_w \ln(a_w) + n_s \ln(\gamma_s (m_s/m_0)^\tau) + n_n \ln(\gamma_n m_n/m_0) \right) \\ &\Rightarrow \begin{cases} \mathcal{G}^{id} = n_w \underline{\mu}_w^0 + n_s \underline{\mu}_s^r + n_n \underline{\mu}_n^r + RT \left(n_w \ln(x_w) + n_s \tau \ln(m_s/m_0) + n_n \ln(m_n/m_0) \right) \\ \mathcal{G}^{ex} = RT \left(n_w \ln(\gamma_w) + n_s \ln(\gamma_s) + n_n \ln(\gamma_n) \right) \xrightarrow{x_w \rightarrow 1} 0 \end{cases} \end{aligned}$$

On cherche à se séparer du terme a_w^{id} , et ne conserver que des variables uniquement dépendantes des quantités de matière des solutés. On peut poser, sachant que $m = \sum_i m_i = \tau m_s + m_n$:

$$\begin{aligned} x_w = n_w/n &= \frac{n_w}{n_w + \tau m_s n_w M_w + m_n n_w M_w} = \frac{1}{1 + m M_w} \\ \Rightarrow n_w RT \ln(x_w) &= -n_w RT m M_w \frac{\ln(1 + m M_w)}{m M_w} = -(\tau n_s + n_n) RT \frac{\ln(1 + m M_w)}{m M_w} \xrightarrow{m \rightarrow 0} -(\tau n_s + n_n) RT \end{aligned}$$

Dès lors, l'expression finale du potentiel thermodynamique de la solution peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(p, T, n_w, n_s, n_n) &= n_w \underline{\mu}_w^0 + n_s \underline{\mu}_s^r + n_n \underline{\mu}_n^r + RT \left(n_w \ln(\gamma_w) - (\tau n_s + n_n) \ln(1 + m M_w)/(m M_w) \right. \\ &\quad \left. + n_s \ln(\gamma_s (m_s/m_0)^\tau) + n_n \ln(\gamma_n m_n/m_0) \right) \\ &\Rightarrow \begin{cases} \mathcal{G}^{id} = n_w \underline{\mu}_w^0 + n_s \underline{\mu}_s^r + n_n \underline{\mu}_n^r + RT \left(n_s \tau (\ln(m_s/m_0) - 1) + n_n (\ln(m_n/m_0) - 1) \right) \\ \mathcal{G}^{ex}/RT = n_w \ln(\gamma_w) + n_s \ln(\gamma_s) + n_n \ln(\gamma_n) + (\tau n_s + n_n) \left(1 - \ln(1 + m M_w)/(m M_w) \right) \xrightarrow{x_w \rightarrow 1} 0 \end{cases} \quad (1.29) \end{aligned}$$

Enthalpie libre d'excès et coefficient osmotique

Pour pouvoir caractériser le potentiel thermodynamique de la solution, on doit s'intéresser à ses différentielles partielles selon la composition. On a ainsi :

$$d\mathcal{G} = d\mathcal{G}^{id} + d\mathcal{G}^{ex} = n_w d\underline{\mu}_w + n_s d\underline{\mu}_s + n_n d\underline{\mu}_n + \underline{\mu}_w dn_w + \underline{\mu}_s dn_s + \underline{\mu}_n dn_n$$

Or, pour une pression et une température constantes, la relation de Gibbs-Duhem (voir Appendice A) stipule l'égalité : $n_w d\mu_w + n_s d\mu_s + n_n d\mu_n = 0$. On peut ainsi en déduire :

$$\left\{ \begin{array}{l} d\mathcal{G}^{ex} = \mu_w dn_w + \mu_s dn_s + \mu_n dn_n - d\mathcal{G}^{id} \\ d\mathcal{G}^{id} = \mu_w^0 dn_w + \mu_s^r dn_s + \mu_n^r dn_n + RT(\tau(\ln(m_s/m_0) - 1)dn_s + \tau n_s d \ln(m_s) \\ + (\ln(m_n/m_0) - 1)dn_n + n_n d \ln(m_n)) \end{array} \right. \quad (1.30)$$

Le développement de ces différents termes permet d'exprimer la différentielle du potentiel thermodynamique en fonction des différentielles des quantités de matière des différents constituants :

$$\begin{aligned} dX &= \sum_{k=\{w,s,n\}} \partial_{n_k} X dn_k \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n_s d \ln(m_s) = -(n_s/n_w)dn_w + dn_s \\ n_n d \ln(m_n) = -(n_n/n_w)dn_w + dn_n \end{array} \right. \\ \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} d\mathcal{G}^{id} = (\mu_w^0 - (\tau n_s + n_n)RT/n_w)dn_w + (\mu_s^r + \tau RT \ln(m_s/m_0))dn_s + (\mu_n^r + RT \ln(m_n/m_0))dn_n \\ d\mathcal{G}^{ex} = RT(\ln(a_w) + (\tau n_s + n_n)/n_w)dn_w + RT \ln(\gamma_s)dn_s + RT \ln(\gamma_n)dn_n \\ = RT(\ln(a_w) + mM_w)dn_w + RT \ln(\gamma_s)dn_s + RT \ln(\gamma_n)dn_n \end{array} \right. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Par identification, on peut ainsi relier enthalpie libre d'excès et chacun des coefficients d'activité :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_{n_w}(\mathcal{G}^{ex}/RT) = \ln(a_w) + mM_w = mM_w(1 + \ln(a_w)/(mM_w)) = mM_w(1 - \phi) \\ \partial_{n_s}(\mathcal{G}^{ex}/RT) = \ln(\gamma_s) \\ \partial_{n_n}(\mathcal{G}^{ex}/RT) = \ln(\gamma_n) \end{array} \right. \quad (1.32)$$

Dans le cas de l'eau, on fait intervenir le coefficient osmotique $\phi = -\ln(a_w)/mM_w$, que la littérature préfère utiliser à la place du coefficient d'activité du solvant γ_w . Cela s'explique par le fait que l'activité de l'eau reste très proche de 1, quand la concentration en solutés salins augmente, ce qui oblige à utiliser un nombre important de chiffres significatifs pour en représenter l'influence de manière satisfaisante [Zemaitis Jr. et al., 1986].

Avec l'Équation 1.32, on peut retrouver l'expression des différents coefficients d'activité des constituants du mélange simplement à partir de l'expression du potentiel thermodynamique d'excès. C'est pour cette raison que cette fonction est fréquemment employée pour décrire le comportement des solutions électrolytiques (par exemple, dans les articles [Pitzer, 1973; 1991; Feistel and Marion, 2007; Dubacq et al., 2013]).

Formulation dans la littérature

Comme expliqué précédemment, les données de la littérature traitant de la loi d'état des solutions électrolytiques passent fréquemment par l'expression de l'enthalpie libre d'excès. Dans la mesure où cette famille de mélange est constituée d'espèces ioniques, son comportement est notamment influencé par les interactions électrostatiques s'exerçant entre ces dernières, lesquelles doivent être intégrées dans l'équation d'état. C'est pourquoi l'ensemble des modèles d'activité de la saumure se base sur un modèle d'interaction de type coulombienne (interactions électrostatiques de longue distance), au travers du terme de Debye-Hückel. Cette interaction se traduit, en terme d'enthalpie libre d'excès : $\mathcal{G}^{ex,DH} = -4RT\mathcal{M}_w AI \ln(1 + B\sqrt{I})/B$ où A est le coefficient de Debye-Hückel que l'on peut exprimer en fonction de la masse volumique, de la température et de la constante diélectrique du solvant, B est une constante empirique et I la force ionique [Rogers and Pitzer, 1982; Pitzer et al., 1984; Feistel and Marion, 2007]. Des interactions de courte distance entre molécules sont ensuite ajoutées afin d'ajuster le modèle. Ainsi Evans and Powell [2006] utilisent la formulation de van Laar, présentée par Holland and Powell [2003], pour décrire l'impact des interactions de courte distance sur l'enthalpie libre d'excès. Springer et al. [2012] font intervenir deux nouveaux termes : un premier relatif à une contribution ionique, suivant l'expression-type du second coefficient de l'équation du viriel, qui vient s'ajouter à celle de Debye-Hückel, et un autre

matérialisant l'interaction de courte portée, calculée à partir du modèle UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical* [Abrams and Prausnitz, 1975]).

D'autres travaux [Harvie and Weare, 1980; Pitzer et al., 1984; Feistel and Marion, 2007; Akinfiev and Diamond, 2010] privilégient la formulation de Pitzer, qui introduit des fonctions empiriques d'interactions de courte distance entre 2 et entre 3 molécules. En suivant la formulation globale du modèle de Pitzer, l'expression de l'enthalpie libre d'excès peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{G}^{ex}/(RT\mathcal{M}_w) = \mathcal{G}^{ex,DH}/(RT\mathcal{M}_w) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij} + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} \quad (1.33)$$

dans laquelle i , j et k représentent toutes les espèces chimiques dissoutes autres que l'eau (anions, cations et éléments neutres). Les deux termes représentant les interactions de courte portée entre espèces en présence sont contenus dans les matrices λ_{ij} et Λ_{ijk} , que l'on suppose symétriques ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$). Ces deux termes dépendent de la pression et de la température, mais ceux de λ_{ij} sont également liés à la force ionique I [Pitzer, 1973].

Coefficients d'activité suivant le modèle de Pitzer

À partir de l'expression de Pitzer de l'enthalpie libre d'excès de la solution électrolytique (Équation 1.33), on peut accéder aux expressions des coefficients d'activité γ_i et du coefficient osmotique ϕ par l'intermédiaire des formules d'identification de l'Équation 1.32.

Dans le cas de l'eau pure, l'expression du coefficient osmotique selon le modèle de Pitzer devient :

$$\begin{aligned} \phi - 1 &= -1/(mM_w RT) \partial_{n_w} \mathcal{G}^{ex} = -n_w/(RT(\tau n_s + n_n)) \partial_{n_w} \mathcal{G}^{ex} \\ &= \left(2If^\varphi + \sum_i \sum_j (\lambda_{ij} + I \partial_I \lambda_{ij}(I)) m_i m_j + 2 \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{ijk} m_i m_j m_k \right) / \sum_i m_i \quad (1.34) \\ &\text{avec : } f^\varphi = -A\sqrt{I}/(1 + b_0\sqrt{I}) \end{aligned}$$

où les indices i , j et k désignent les solutés. Cette expression peut être développée dans le cas d'un mélange H₂O–NaCl–CO₂, mais doit, dans un premier temps, décomposer le sel en ses deux ions et non le traiter comme un ensemble. L'expression du coefficient osmotique devient :

$$\begin{aligned} (\tau m_s + m_n)(\phi - 1) &= 2If^\varphi + m_n^2 \lambda_{nn} + m_s^2 (\tau_a^2 \lambda_{aa} + \tau_c^2 \lambda_{cc} + \tau_a^2 I \partial_I \lambda_{aa} + \tau_c^2 I \partial_I \lambda_{cc} + 2\tau_a \tau_c \lambda_{ac} + 2\tau_a \tau_c I \partial_I \lambda_{ac}) \\ &\quad + 2m_s m_n (\tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn} + \tau_a I \partial_I \lambda_{an} + \tau_c I \partial_I \lambda_{cn}) \\ &\quad + 2m_n^3 \Lambda_{nnn} + 2m_s^3 (\tau_a^3 \Lambda_{aaa} + \tau_c^3 \Lambda_{ccc} + 3\tau_a^2 \tau_c \Lambda_{aac} + 3\tau_c^2 \tau_a \Lambda_{acc}) \\ &\quad + 6m_n^2 m_s (\tau_a \Lambda_{ann} + \tau_c \Lambda_{cnn}) + 6m_s^2 m_n (\tau_a^2 \Lambda_{aan} + \tau_c^2 \Lambda_{ccn} + 2\tau_a \tau_c \Lambda_{acn}) \end{aligned}$$

Le regroupement des différents termes pour faire apparaître un comportement global du sel permet d'introduire des paramètres facilitant la lecture de cette expression. On suit ici les notations proposées par Akinfiev and Diamond [2010] :

$$\begin{aligned} \phi - 1 &= \frac{2If^\varphi + m_n^2 \lambda_{nn} + 2m_n^3 \Lambda_{nnn} + 2m_s^2 B_s^\varphi + 2m_s^3 C_s^\varphi + 2\tau m_s m_n B_{ns}^\varphi + 6m_s^2 m_n C_{nss} + 6m_n^2 m_s C_{nns}}{\tau m_s + m_n} \\ \text{avec : } &\begin{cases} 2B_s^\varphi = \tau_a^2 \lambda_{aa} + \tau_c^2 \lambda_{cc} + \tau_a^2 I \partial_I \lambda_{aa} + \tau_c^2 I \partial_I \lambda_{cc} + 2\tau_a \tau_c (\lambda_{ac} + I \partial_I \lambda_{ac}) \\ \tau B_{ns}^\varphi = \tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn} + I (\tau_a \partial_I \lambda_{an} + \tau_c \partial_I \lambda_{cn}) \\ C_s^\varphi = 3(\tau_a^2 \tau_c \Lambda_{aac} + \tau_c^2 \tau_a \Lambda_{acc}) \\ C_{nns} = \tau_a \Lambda_{ann} + \tau_c \Lambda_{cnn} \\ C_{nss} = \tau_a^2 \Lambda_{aan} + 2\tau_a \tau_c \Lambda_{acn} + \tau_c^2 \Lambda_{ccn} \end{cases} \quad (1.35) \end{aligned}$$

On a ici repris l'hypothèse de Pitzer [1991] consistant à négliger les termes Λ_{aaa} et Λ_{ccc} : du fait de la répulsion exercée par leur charge électrique, on peut supposer que 3 cations ou 3 anions sont séparés par une distance trop importante pour que leurs interactions ternaires de courte distance puissent jouer un rôle significatif.

Dans le cas de l'élément neutre (de charge ionique nulle), il n'y a pas d'interactions électrostatiques, d'où l'absence de la contribution de Debye-Hückel. Celui-ci n'est donc soumis qu'à des interactions de courte distance. Ainsi l'expression de son potentiel d'activité chimique se réduit à :

$$\ln(\gamma_n) = \partial_{n_n} \mathcal{G}^{ex} / RT = 2m_n \lambda_{nn} + 2m_s(\tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn}) + 3m_n^2 \Lambda_{nnn} \\ + 6m_s(m_n \tau_a \Lambda_{ann} + m_n \tau_c \Lambda_{cnn} + m_s \tau_a \tau_c \Lambda_{acn}) + 3m_s^2(\tau_a^2 \Lambda_{aan} + \tau_c^2 \Lambda_{ccn})$$

En combinant les termes, on peut aboutir à l'expression :

$$\ln(\gamma_n) = 2m_n \lambda_{nn} + 3m_n^2 \Lambda_{nnn} + 2m_s B_{ns} + 3m_s^2 C_{nss} + 6m_s m_n C_{nns} \quad (1.36) \\ \text{avec : } B_{ns} = \tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn}$$

Enfin, dans le cas du sel, le coefficient d'activité des différents ions s'exprime de la façon suivante (où $i = \{a, c\}$ et $j = \{a, c\} \neq i$) :

$$\ln(\gamma_i) = \partial_{n_i} \mathcal{G}^{ex} / RT = z_i^2 f^\gamma + 2(\lambda_{in} m_n + \lambda_{ij} m_j + \lambda_{ii} m_i) \\ + z_i^2 \left(m_i^2 \partial_I \lambda_{ii} + m_j^2 \partial_I \lambda_{jj} + 2m_i m_j \partial_I \lambda_{ij} + 2m_n (m_j \partial_I \lambda_{nj} + m_i \partial_I \lambda_{ni}) \right) / 2 \\ + 3 \left(\Lambda_{ijj} m_j^2 + \Lambda_{inn} m_n^2 + 2(m_i m_j \Lambda_{iji} + m_i m_n \Lambda_{ini} + m_j m_n \Lambda_{ijn}) \right) \\ \text{avec : } f^\gamma = -A \left(\sqrt{I} / (1 + b_0 \sqrt{I}) + (2/b_0) \ln(1 + b_0 \sqrt{I}) \right)$$

où l'on a négligé le terme Λ_{iii} , en accord avec l'hypothèse adoptée précédemment. On peut ainsi en déduire le coefficient d'activité global du sel :

$$\ln(\gamma_s) = \ln(\gamma_a^{\tau_a} \gamma_c^{\tau_c}) = \tau_a \ln(\gamma_a) + \tau_c \ln(\gamma_c) \\ = (\tau_a z_a^2 + \tau_c z_c^2) f^\gamma + 2(\tau_c m_c \lambda_{cc} + \tau_a m_a \lambda_{aa} + (\tau_c m_a + \tau_a m_c) \lambda_{ac}) \\ + (\tau_a z_a^2 + \tau_c z_c^2) (m_a^2 \partial_I \lambda_{aa} + m_c^2 \partial_I \lambda_{cc} + 2m_a m_c \partial_I \lambda_{ac}) / 2 \\ + 3 \left(m_a^2 \tau_c \Lambda_{caa} + m_c^2 \tau_a \Lambda_{acc} + 2m_a m_c (\tau_a \Lambda_{aca} + \tau_c \Lambda_{cac}) \right) \\ + 2m_n \left(\tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn} + (\tau_a z_a^2 + \tau_c z_c^2) (m_c \partial_I \lambda_{nc} + m_a \partial_I \lambda_{na}) / 2 \right) + 3m_n^2 (\tau_a \Lambda_{ann} + \tau_c \Lambda_{cnn}) \\ + 6m_n \left(\tau_a (m_a \Lambda_{ana} + m_c \Lambda_{acn}) + \tau_c (m_a \Lambda_{cna} + m_c \Lambda_{ccn}) \right)$$

Cette équation peut être réduite avec les notations de Akinfiev and Diamond [2010], de sorte que l'on obtient :

$$\ln(\gamma_s) = (\tau_a z_a^2 + \tau_c z_c^2) f^\gamma + \tau (m_s B_s^\gamma + m_s^2 C_s^\gamma + 2m_n B_{ns}^\varphi) + 3m_n^2 C_{nms} + 6m_s m_n C_{nss} \\ \text{avec : } \begin{cases} \tau B_s^\gamma = 2(\tau_c^2 \lambda_{cc} + \tau_a^2 \lambda_{aa} + (\tau_c^2 + \tau_a^2) \lambda_{ac}) + I(\tau_a^2 \partial_I \lambda_{aa} + \tau_c^2 \partial_I \lambda_{cc} + 2\tau_a \tau_c \partial_I \lambda_{ac}) \\ \tau C_s^\gamma = 9(\tau_a^2 \tau_c \Lambda_{aac} + \tau_c^2 \tau_a \Lambda_{acc}) = 3C_s^\varphi \end{cases} \quad (1.37)$$

Les différents termes B et C utilisés permettent de mettre en évidence l'influence qu'exerce le CO_2 dissous sur le comportement global de la saumure et ainsi, de pouvoir comparer les coefficients d'activité de la saumure fraîche avec ceux de la saumure chargée en CO_2 , dans les mêmes conditions de pression et de température. La littérature offre de nombreuses calibrations de cette loi d'état pour le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ [Rogers and Pitzer, 1982; Archer, 1992; Diamond and Akinfiev, 2003], mais seul l'article de Akinfiev and Diamond [2010] étend ces ajustements au système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$.

Synthèse

- La saumure est un fluide pour lequel il est difficile d'établir une loi d'état, en raison de la présence d'électrolytes qui y baignent ;
- Pour définir le potentiel thermodynamique de solutions électrolytiques, on peut se baser sur des modèles d'interactions spécifiques. Ces derniers expriment le potentiel thermodynamique d'excès du mélange, ce qui permet d'accéder aux coefficients d'activité des différents solutés et au coefficient osmotique du solvant, utilisés pour ajuster la loi d'état. Le potentiel thermodynamique de la solution idéale est, quant à lui, défini à partir d'un état de référence associé à chaque produit : dans le cas du solvant, il s'agit du produit pris pur, tandis que, dans le cas des solutés, il s'agit d'un état fictif, extrapolé à une concentration finie d'une solution binaire solvant–soluté infiniment diluée. La connaissance de ces deux parties du potentiel thermodynamique permet ainsi, aux constantes d'intégration près, de connaître l'équation d'état du mélange ;
- Le modèle de Pitzer sert généralement de base pour établir la loi d'état. Il considère une interaction électrostatique de longue portée et des interactions de courte portée entre les différentes espèces du mélange.

1.3 Lois d'état appliquées sur les fluides en présence dans une cavité saline

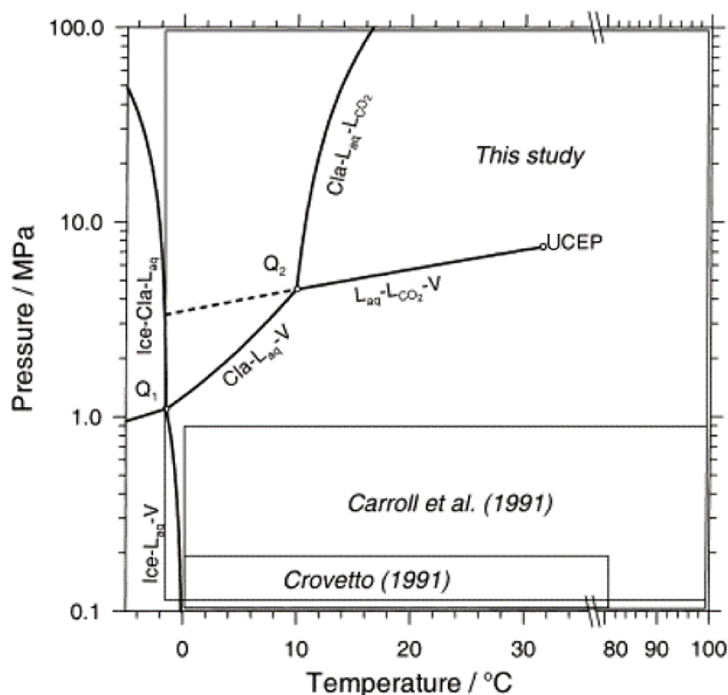
Les lois d'état présentées tout au long des deux sections précédentes doivent permettre de retrouver, dans les mêmes conditions thermodynamiques, des propriétés thermodynamiques semblables d'un fluide, à divers degrés de précision, selon leur complexité et leur domaine de validité. La pertinence du choix de l'une ou l'autre va dépendre du contexte justifiant son emploi.

Pour une modélisation dans un contexte de cavité saline, on considère une cavité située à environ 800 m de profondeur. À une telle profondeur, on peut s'attendre à ce que les conditions thermodynamiques de stockage soient globalement comprises entre 5 et 15 MPa en termes de pression et 0 et 80 °C en termes de température. Néanmoins, le comportement thermodynamique du stockage dépend de la nature du fluide stocké. Aussi, on restreint, par la suite, le phénomène de transfert de masse du fluide stocké avec la phase saumure au seul CO_2 , en raison de sa solubilité en saumure importante au regard de celle des autres fluides analysés dans cette thèse (CH_4 , O_2 et H_2) : la phase du fluide stocké est considérée comme pure pour tout fluide autre que le CO_2 et la phase saumure correspond au mélange H_2O – NaCl (on qualifiera cette saumure de fraîche) ; dans le cas d'un stockage de CO_2 , il faut considérer les mélanges CO_2 – H_2O (phase humide riche en CO_2) et H_2O – NaCl – CO_2 (saumure chargée en CO_2). On commence par présenter les différents liens, pouvant être établis et employés dans la littérature, entre les équations d'état des mélanges et les méthodes de calcul de solubilité du CO_2 en saumure (sous-section 1.3.1) ; puis on sélectionne les équations d'état les plus appropriées pour caractériser les différentes phases du stockage, selon les fluides considérés (sous-section 1.3.2) ; enfin, des comparaisons des comportements thermodynamiques des différents fluides du stockage sont effectuées : tout d'abord en s'intéressant aux propriétés de chacun d'eux pris isolément, c'est-à-dire sans prendre en considération la présence concomitante de l'autre phase (sous-section 1.4.1), puis en comparant les solubilités de certains d'entre eux dans la saumure et les propriétés de celle-ci avec ou sans gaz dissous (sous-section 1.4.2).

1.3.1 Le transfert de masse du CO_2 dans une saumure

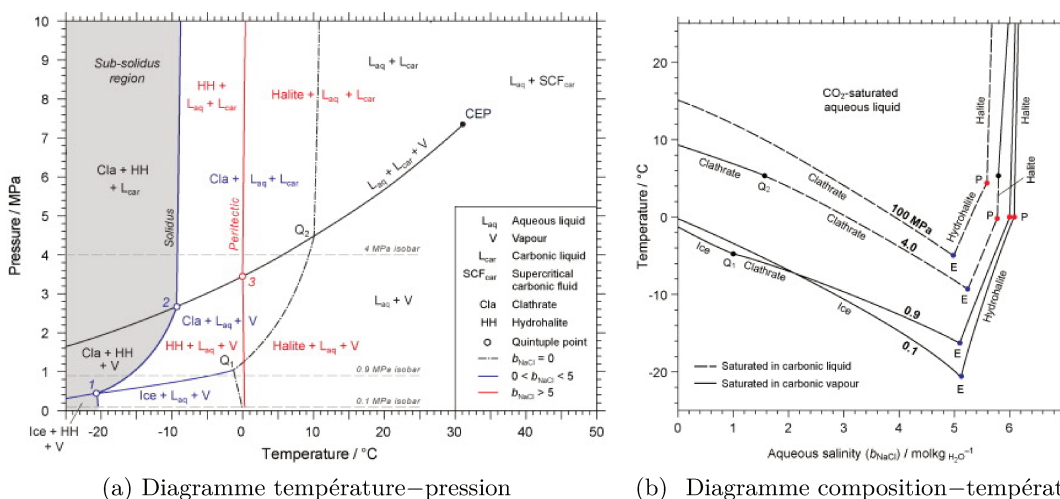
La solubilité est une fonction thermodynamique traduisant la concentration maximale, à température et pression données, de l'une des espèces du mélange dans une phase riche en une autre. Liée à la loi d'état du mélange, elle n'a lieu d'être que si plusieurs phases coexistent. Il est donc important de savoir en amont quelles phases sont stables dans les conditions de stockage en cavité

saline. Dans le cas d'un stockage de CO_2 , on peut se référer aux diagrammes de phases établis dans la littérature, présentés en Figure 1.3 et Figure 1.4.



L_{CO_2} : phase liquide riche en CO_2
 V : phase gazeuse riche en CO_2
 L_{aq} : phase saumure liquide
 Cla : hydrate de CO_2
 Q : point quadruple
 $UCEP$: point critique terminal inférieur

FIGURE 1.3 – Diagramme de phase dans le diagramme température–pression du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, extrait de [Diamond and Akinfiev, 2003].



(a) Diagramme température–pression

(b) Diagramme composition–température

FIGURE 1.4 – Diagrammes de phase du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ (Figure 1.4a) et de limite de stabilité de la phase riche en H_2O L_{aq} saturée en CO_2 (Figure 1.4b) en fonction de la pression et de la salinité en sel (extraits de [Akinfiev and Diamond, 2010]) : on distingue les conditions thermodynamiques favorables à L_{aq} de celles favorisant l'apparition de clathrates d'hydrate, de hydro-halite et de cristal de sel, voire de glace, où b_{NaCl} désigne la molalité en sel, E le point eutectique (formation de hydrohalite, courbe bleue en Figure 1.4a), et P le point péritectique (formation de sel cristal, courbe bleue en Figure 1.4a). Les courbes continues de la Figure 1.4b indiquent que la phase riche en CO_2 est à l'état gazeux, tandis que la courbe discontinue précise que celle-ci est à l'état liquide.

Phases en présence pour un stockage de CO₂

On distingue ainsi, dans le cas d'un mélange H₂O–CO₂ (Figure 1.3), 5 phases stables dans de telles conditions thermodynamiques : la phase liquide riche en H₂O, la phase riche en CO₂ (pouvant être liquide, gazeuse ou supercritique) et les clathrates d'hydrates de CO₂. La ligne entre le point quadruple Q_2 et le point critique terminal supérieur $UCEP$ marque le changement de phase du CO₂ entre les états liquide et gazeux. Néanmoins, au vu des coordonnées thermodynamiques de ce dernier point ($p^{UCEP} \approx 7,4$ MPa et $T^{UCEP} \approx 31,4$ °C, d'après Diamond and Akinfiev [2003]), très proches de celles du point critique du CO₂ pur ($p_{CO_2}^c = 7,3773 \pm 0,003$ MPa et $T_{CO_2}^c = 304,1282 \pm 0,015$ K d'après Span and Wagner [1996]), on peut considérer que les conditions thermodynamiques du changement de phase du CO₂ du mélange correspondent à celles du CO₂ pur. Concernant les clathrates d'hydrates, le problème lié à leur formation peut apparaître lorsque la température est inférieure à 15 °C.

La présence de sel dans le système va complexifier le diagramme de phase du mélange (Figure 1.4), la concentration en sel dans le mélange jouant également un rôle important sur l'équilibre thermodynamique de l'ensemble. Cependant, si l'on considère que la quantité de sel présente est largement supérieure à celle des autres produits considérés (cas des cavités salines), on constate en Figure 1.5 que les seules différences dans le diagramme de phases du mélange ternaire par rapport à celui du mélange H₂O–CO₂, concernent l'absence du domaine de stabilité des clathrates d'hydrates et l'apparition de la phase de sel cristallin (le massif solide), dans les conditions de stockage. Les coordonnées du point critique terminal supérieur $UCEP$ ne sont pas affectées par le sel, ce qui autorise, là encore, à supposer les données de pression saturante du CO₂ pur applicables à la phase riche en CO₂ du mélange. Si l'on se focalise exclusivement sur les phases fluides contenues dans la cavité, elles semblent se comporter de la même façon que si on les avait étudiées séparément : les conditions de stabilité de la phase saumure liquide et de la phase riche en CO₂ n'ont que trop peu évolué pour être notables.

S'il pourrait être tentant de conserver les lois d'états des fluides purs pour décrire les deux phases, il faut se rappeler que l'on s'intéresse également à l'échange de matière mutuel entre les deux phases. On est ainsi contraint d'utiliser des lois d'état de mélange pour déterminer la solubilité des espèces les unes dans les autres. Comme cela a pu être synthétisé dans différentes thèses (tableau II-1 dans [Langlais, 2013], tableau II-2 [Liborio, 2017], tableau 2 [Messabeb, 2017] ou dernièrement dans [Lara Cruz, 2019]), il existe de très nombreuses données expérimentales de solubilité du CO₂ dans H₂O, en particulier à des pressions inférieures à 20MPa et des températures

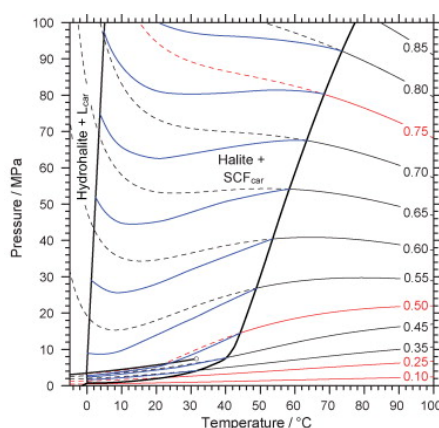


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase température–pression du système H₂O–NaCl–CO₂, extrait de [Akinfiev and Diamond, 2010], à une molalité en sel 6 m et évolution des isovaleurs de la solubilité du CO₂ : le domaine extérieur correspond aux conditions où la molalité du sel dans la saumure saturée en CO₂ dissous peut être supérieure à 6 m, ce qui n'est pas le cas dans le domaine intérieur ; dans ce dernier, on représente les isovaleurs de solubilité du CO₂ dans une solution fictive de molalité en sel 6 m (courbe discontinue) et de solubilité réelle en CO₂ dans une solution saturée en sel (courbe continue).

situées dans la fourchette 273,15–400 K. On peut, en revanche, se rendre compte, à travers ces mêmes thèses que le nombre de données expérimentales de solubilité du CO₂ dans une saumure salée est bien moindre que dans l'eau pure (tableaux II-3 à II-6 [Langlais, 2013], tableau II-3, II-5 et II-6 [Liborio, 2017], tableaux 2 à 4 [Messabeb, 2017]). Outre ce plus faible nombre d'études réalisées sur la solubilité du CO₂ en saumure, on constate que celles-ci n'ont pas toutes été réalisées jusqu'à la salinité de saturation, ce qui réduit encore la quantité de données disponibles dans une solution représentative de la saumure d'une cavité saline. De ce fait, il existe un nombre restreint de modèles de solubilité du CO₂ dans une saumure saturée en sel, dans la littérature. Malgré tout, la plupart de ceux-ci concernent une saumure constituée de H₂O et de halite NaCl dissoute, ce qui correspond à la composition usuelle d'une saumure en cavité, et sont répartis sur une gamme thermodynamique suffisamment large pour englober les conditions thermodynamiques que l'on est amené à y rencontrer.

De manière analogue, on peut observer la solubilité inverse (H₂O dans la phase gazeuse). On remarque que la littérature traite très peu de ces données : comme on peut le constater en table II.4 de [Portier, 2005], les données disponibles sont peu nombreuses et se limitent presque exclusivement au mélange binaire CO₂–H₂O. Seuls les travaux de Hou et al. [2013] présentent des données expérimentales de solubilité de H₂O dans la phase gazeuse riche en CO₂, avec présence de sel NaCl dans la phase saumure à des molalités de 2,5 et 4 m. Seuls Spycher and Pruess [2005] et Dubacq et al. [2013] se permettent de la calculer avec les équations qu'ils proposent, sans pouvoir les confronter à des données expérimentales. On peut toutefois observer, à partir de ces résultats, que cette solubilité tend à diminuer à mesure que la teneur en sel dans la phase liquide augmente.

Tous les modèles existants sont néanmoins basés sur la loi générale d'équilibre : un système multiphasique multiconstituant est à l'équilibre thermodynamique si :

- chacune de ses phases se trouve sous la même pression p (équilibre mécanique) ;
- chacune de ses phases est à la même température T (équilibre thermique) ;
- le potentiel chimique de chaque constituant k échangé entre les phases α et β est le même dans chacune de ces 2 phases $\mu_{k\alpha}(p, T, \vec{c}_\alpha) = \mu_{k\beta}(p, T, \vec{c}_\beta)$ (équilibre chimique).

C'est la dernière condition qui permet de déterminer les concentrations à saturation $c_k^{\varphi_j}$ dans chaque phase, sous les températures et pressions considérées. Celle-ci peut se décliner sous plusieurs formes équivalentes : le passage par les fugacités, l'expression à partir du potentiel thermodynamique ou la corrélation empirique directe à partir de mesures expérimentales de solubilité (on peut, à titre d'exemple à propos de cette dernière possibilité, citer les travaux réalisés par Duan and Sun [2003] et Duan and Mao [2006], respectivement pour calculer la solubilité du CO₂ et du CH₄ en saumure de molalité de sel dissous inférieure à 4,5 m).

Calcul de solubilité par la fugacité

Dans une phase α quelconque, le potentiel chimique du constituant k peut s'écrire, à une température donnée :

$$\mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \mu_{k\alpha}(p_{0\alpha}, T, \vec{c}_\alpha) + \int_{p_{0\alpha}}^{p_\alpha} \partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha}(x, T, \vec{c}_\alpha) dx \quad (1.38)$$

où $p_{0\alpha}$ est une pression de référence de la phase α , dont le choix n'est pas complètement arbitraire, car il faut s'assurer que le mélange reste bien dans la même phase sous les deux pressions $p_{0\alpha}$ et p_α . On peut ainsi faire tendre la pression de référence $p_{0\alpha}$ vers 0 à la seule condition que α soit encore sous phase gazeuse à la pression p_α ; dès lors, la phase α verrait son comportement approcher celui d'un mélange de gaz parfaits formant lui-même un gaz parfait à $p_{0\alpha} \rightarrow 0$. En notant $\bar{\mu}_{k\alpha}$ le potentiel chimique du constituant k dans une phase α de référence considérée comme un gaz parfait, il vient la même expression :

$$\bar{\mu}_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \bar{\mu}_{k\alpha}(p_{0\alpha}, T, \vec{c}_\alpha) + \int_{p_{0\alpha}}^{p_\alpha} \partial_{p_\alpha} \bar{\mu}_{k\alpha}(x, T, \vec{c}_\alpha) dx$$

Dans un tel mélange, on a les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = g_k^0(p_{k\alpha}, T) &\Rightarrow \bar{g}_\alpha(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \sum_k c_{k\alpha} g_k^0(p_{k\alpha}, T) \\ \left\{ \begin{array}{l} p_{k\alpha} \nu_{k\alpha} = p_{k\alpha} (\nu_\alpha / c_{k\alpha}) = \bar{Z}_k T \\ p_\alpha = \sum_k p_{k\alpha} \\ \bar{Z}_\alpha = \sum_k c_{k\alpha} \bar{Z}_k \end{array} \right. &\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} p_\alpha \nu_\alpha = \bar{Z}_\alpha T \\ p_{k\alpha} = \frac{c_{k\alpha} \bar{Z}_k}{\sum_k c_{k\alpha} \bar{Z}_k} p_\alpha = x_{k\alpha} p_\alpha \end{array} \right. \end{aligned} \quad (1.39)$$

où $x_{k\alpha}$ et $c_{k\alpha}$ sont les concentrations respectivement molaire et massique du constituant k dans α et g_k^0 désigne l'enthalpie libre du constituant k , pris pur hors mélange et indépendamment de l'état de la phase α dans laquelle il se trouve. Cette enthalpie libre peut être elle-même exprimée pour un gaz parfait, toujours à une température donnée : $g_k^0(p_{k\alpha}, T) = \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln(p_{k\alpha})$. En sachant que $\lim_{p_{0\alpha} \rightarrow 0} \mu_{k\alpha}(p_{0\alpha}, T, \vec{c}_\alpha) = \bar{\mu}_{k\alpha}(p_{0\alpha}, T, \vec{c}_\alpha)$, on aboutit à l'expression, en faisant tendre $p_{0\alpha}$ vers 0 :

$$\begin{aligned} \mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) &= \bar{\mu}_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) + \int_{p_{0\alpha} \rightarrow 0}^{p_\alpha} (\partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha} - \partial_{p_\alpha} \bar{\mu}_{k\alpha})(x, T, \vec{c}_\alpha) dx \\ &= \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln(p_{k\alpha}) + \int_0^{p_\alpha} (\partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha}(x, T, \vec{c}_\alpha) - \bar{Z}_k T/x) dx \end{aligned} \quad (1.40)$$

On distingue de nouveau la contribution du mélange de gaz parfaits $\bar{\mu}_{k\alpha}$ de l'écart à cette idéalité $\int (\partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha} - \bar{Z}_k T/x) dx$. Cette équation permet de définir le coefficient de fugacité $\Phi_{k\alpha}$ et la fugacité $\varphi_{k\alpha}$ du constituant k dans α de telle sorte que :

$$\begin{aligned} \mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) &= \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln(\varphi_{k\alpha}) = \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln(p_\alpha x_\alpha \Phi_{k\alpha}) \\ \text{avec : } \left\{ \begin{array}{l} \bar{Z}_k T \ln(\Phi_{k\alpha}) = \int_0^{p_\alpha} (\partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha}(x, T, \vec{c}_\alpha) - \bar{Z}_k T/x) dx \\ \lim_{p_\alpha \rightarrow 0} \Phi_{k\alpha} = 1 \end{array} \right. & \end{aligned} \quad (1.41)$$

En règle générale, et à la manière de ce qui a été présenté en sous-section 1.2.3, le potentiel chimique d'un constituant ne s'exprime pas en fonction d'une grandeur $\hat{g}_k^0(T)$, mais préférentiellement à partir de celui d'une solution de référence, à la composition préalablement définie \vec{c}_α^{ref} :

$$\mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \mu_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T) + \bar{Z}_k T \ln\left(\frac{\varphi_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha)}{\varphi_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T)}\right) \quad \text{avec : } \left\{ \begin{array}{l} \mu_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T) = \mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha^{ref}) \\ \varphi_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T) = \varphi_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha^{ref}) \end{array} \right. \quad (1.42)$$

Cette équation, initialement établie pour les mélanges gazeux, est aussi valable pour des phases liquides si celles-ci sont décrites par la même équation d'état que la phase gazeuse. L'égalité des potentiels chimiques entre deux phases liquide λ et gazeuse γ se traduit alors par l'égalité des fugacités, d'où la relation :

$$\varphi_{k\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) = \varphi_{k\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) \Rightarrow x_{k\gamma} \Phi_{k\gamma}(p, T) = x_{k\lambda} \Phi_{k\lambda}(p, T)$$

Cette approche, appelée approche $\Phi - \Phi$ est souvent employée dans la littérature, lorsque les mélanges sont décrits avec des équations de type cubique ou CPA [Zuo and Guo, 1991; Søreide and Whitson, 1992; Ahmadi and Chapoy, 2018; Chabab et al., 2019].

Dans un cas plus général, on peut également accepter la formulation proposée en Équation 1.42 en faisant le rapprochement avec la définition de l'activité et du coefficient d'activité des différents constituants (voir la sous-section 1.2.3) :

$$\varphi_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) / \varphi_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T) = a_{k\alpha} = x_{k\alpha} \gamma_{k\alpha}^x \quad (1.43)$$

L'égalité des fugacités est donc toujours valable pour traduire celle des potentiels chimiques. Le calcul de la fugacité dans chacune des deux phases doit être traité séparément : en effet, dans la

phase gazeuse γ , la concentration de chacun des constituants peut varier indifféremment entre 0 et 1, tandis que dans la phase liquide, il est nécessaire de distinguer les $(q_\lambda - 1)$ solutés du solvant q_λ . On peut écrire, pour $k \neq q_\lambda$ dans la phase liquide :

$$\begin{cases} \varphi_{k\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) = px_{k\gamma}\Phi_{k\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) \\ \varphi_{k\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) = x_{k\lambda}\gamma_{k\lambda}^x(p, T, \vec{c}_\lambda)\varphi_{k\lambda}^{ref}(p, T) \end{cases} \quad \text{avec :} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \Phi_{k\gamma} = 1 \quad \text{et} \quad \lim_{x_{k\lambda} \rightarrow 0} \gamma_{k\lambda} = 1 \quad (1.44)$$

La solution de référence est généralement un mélange binaire de concentration en soluté k fixée, mais très faible. On note généralement sa concentration massique $c_{k\lambda}^\infty$ et sa fugacité $\varphi_{k\lambda}^{ref} = \varphi_{k\lambda}^\infty$, bien que la solution ne soit pas *stricto sensu* infiniment diluée. Or, si l'on souhaite exprimer cette fugacité de référence à partir de sa valeur sous une pression de référence, on a, en appliquant la même décomposition qu'en Équation 1.40 :

$$\begin{aligned} \mu_{k\lambda}^\infty(p, T, c_{k\lambda}^\infty) &= \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln \left(\varphi_{k\lambda}^\infty(p, T) \right) = \mu_{k\lambda}^\infty(p_0, T) + \int_{p_0}^p \partial_p \mu_{k\lambda}^\infty(x, T) dx \\ \Rightarrow \varphi_{k\lambda}^\infty(p, T) &= \varphi_{k\lambda}^\infty(p_0, T) \exp \left((1/\bar{Z}_k T) \int_{p_0}^p \partial_p \mu_{k\lambda}^\infty(x, T) dx \right) \end{aligned} \quad (1.45)$$

Deux conventions sont généralement admises pour la pression de référence p_0 : la première consiste à poser $p_0 = 1$ bar [Spycher et al., 2003; Pruess and Spycher, 2007], tandis que la seconde lui attribue la valeur de la pression de vapeur saturante du solvant pur $p_{q_\lambda}^{sat}(T)$ à la température considérée [Prausnitz et al., 1998]. Cette dernière convention est justifiée par le fait que, pour une solution binaire dans laquelle la concentration du soluté est très faible, la pression d'équilibre liquide-vapeur tend vers cette fonction $p_{q_\lambda}^{sat}$. Dès lors, l'égalité des fugacités permet d'aboutir à l'équation de Krichevsky-Kasarnovsky :

$$x_{k\gamma} p \Phi_{k\gamma}(p, T) = x_{k\lambda} \gamma_{k\lambda}^x(p, T, x_{k\lambda}) \varphi_{k\lambda}^\infty(p_{q_\lambda}^{sat}, T) \exp \left((1/\bar{Z}_k T) \int_{p_{q_\lambda}^{sat}}^p \partial_p \mu_{k\lambda}^\infty(x, T) dx \right) \quad (1.46)$$

Elle fait notamment apparaître le coefficient de Henry molaire $H_{k\lambda}(p, T) = \varphi_{k\lambda}^\infty(p, T)$ et le coefficient de Henry molaire à la pression de référence $H_{k\lambda}^0(T) = \varphi_{k\lambda}^\infty(p_{q_\lambda}^{sat}, T)$ tels qu'exprimés par Enick and Klara [1990] ou Li and Nghiem [1986], ainsi que la correction de Poynting (terme exponentiel). Si l'on néglige ce terme correctif et que l'on suppose les coefficients d'activité égaux à 1 (hypothèse de Carroll et al. [1991]), on aboutit à l'égalité :

$$x_{k\gamma} p \Phi_{k\gamma}(p, T) = x_{k\lambda} H_{k\lambda}^0(T)$$

Si l'on considère, en outre, que la phase γ est un mélange idéal de gaz parfaits ($\Phi_{k\gamma} = 1$), on obtient la relation linéaire entre pression partielle du constituant k et concentration de saturation du soluté dans la phase λ (i.e. la loi de Henry) :

$$p_{k\gamma} = x_{k\lambda} H_{k\lambda}^0(T) \quad (1.47)$$

Le coefficient de Henry est ici un coefficient molaire. Cette seconde approche, nommée $\gamma - \Phi$ (ou dissymétrique) dans la littérature, traite les deux phases séparément : si la phase γ est décrite au travers d'une loi d'état, la phase λ l'est à travers des modèles d'activité, comme, par exemple, le modèle NRTL (*Non-Random Two Liquids*, appliqué pour la description d'une saumure $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ par Hou et al. [2013]), ou le modèle DH-ASF (*Debye-Hückel ASymmetric Model*, développé dans un cas général sur le même mélange pour des applications géologiques par Evans and Powell [2006] et calibré par Dubacq et al. [2013]).

Concernant l'échange de masse du solvant de la phase liquide q_λ , l'Équation 1.44 n'est plus valable ; celle-ci doit être remplacée par l'équation :

$$\varphi_{q_\lambda\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) = x_{q_\lambda\lambda} \gamma_{q_\lambda\lambda}^x(p, T, \vec{c}_\lambda) \varphi_{q_\lambda\lambda}^{ref}(p, T) \quad \text{avec :} \quad \lim_{x_{q_\lambda\lambda} \rightarrow 1} \gamma_{q_\lambda\lambda} = 1 \quad (1.48)$$

La solution de référence la plus judicieuse pour ce constituant, notée q , est donc le solvant pris pur, d'où $\mu_{q_\lambda\lambda}^q(p, T) = \mu_{q_\lambda\lambda}(p, T, c_{q_\lambda\lambda} = 1) = g_{q_\lambda}^0(p, T)$ (voir l'Équation 1.39). En appliquant

l'Équation 1.40 pour cette même solution de référence, et la définition de la fugacité (Équation 1.40), il vient, avec $\nu_{q\lambda} = \partial_p \mu_{q\lambda}^q$:

$$\begin{aligned}
\bar{Z}_{q\lambda} T \ln \left(\varphi_{q\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) \right) &= \bar{Z}_{q\lambda} T \ln(p) + \int_0^p (\nu_{q\lambda} - \bar{Z}_{q\lambda} T/x) dx \\
&= \bar{Z}_{q\lambda} T \ln \left(\varphi_{q\lambda}(p_{q\lambda}^{sat}, T, \vec{c}_\lambda) p/p_{q\lambda}^{sat} \right) + \int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p (\nu_{q\lambda} - \bar{Z}_{q\lambda} T/x) dx \\
&= \bar{Z}_{q\lambda} T \ln \left(\varphi_{q\lambda}(p_{q\lambda}^{sat}, T, \vec{c}_\lambda) \right) + \int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p \nu_{q\lambda} dx \\
\Rightarrow \varphi_{q\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) &= \varphi_{q\lambda}(p_{q\lambda}^{sat}, T, \vec{c}_\lambda) \exp \left(\int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p \nu_{q\lambda} / (\bar{Z}_{q\lambda} T) dx \right)
\end{aligned} \tag{1.49}$$

On a ainsi, avec l'égalité des fugacités :

$$x_{q\lambda\gamma} p \Phi_{q\lambda\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) = x_{q\lambda\gamma} \gamma_{q\lambda}^x(p, T, \vec{c}_\lambda) \varphi_{q\lambda}(p_{q\lambda}^{sat}, T, \vec{c}_\lambda) \exp \left(\int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p \nu_{q\lambda} / (\bar{Z}_{q\lambda} T) dx \right)$$

Or, à la pression $p_{q\lambda}^{sat}(T)$, le constituant pur q_λ liquide est en équilibre avec sa phase vapeur, ce qui peut se traduire par la relation $p_{q\lambda}^{sat} \Phi_{q\lambda\gamma}^0(p_{q\lambda}^{sat}, T) = \varphi_{q\lambda}^q(p_{q\lambda}^{sat}, T)$. On en déduit ainsi l'expression :

$$x_{q\lambda\gamma} p \Phi_{q\lambda\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) = x_{q\lambda\gamma} \gamma_{q\lambda}^x(p, T, \vec{c}_\lambda) p_{q\lambda}^{sat} \Phi_{q\lambda\gamma}^0(p_{q\lambda}^{sat}, T) \exp \left(\int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p \nu_{q\lambda} / (\bar{Z}_{q\lambda} T) dx \right) \tag{1.50}$$

En supposant une phase gazeuse composée de gaz parfaits ($\Phi_{q\lambda\gamma}, \Phi_{q\lambda\gamma}^0 \rightarrow 1$), une phase liquide infiniment diluée ($\gamma_{q\lambda}^x \rightarrow 1$) et en négligeant le terme correctif exponentiel, on retrouve la loi de Raoult :

$$p x_{q\lambda\gamma} = p_{q\lambda}^{sat} x_{q\lambda} \tag{1.51}$$

On dispose ainsi d'autant de relations qu'il n'y a de constituants échangés entre les phases.

Approche directe du calcul de solubilité

Cette approche consiste à établir la relation entre le potentiel chimique du constituant k du mélange dans chacune des phases, en fonction du potentiel thermodynamique de ce dernier. En se référant au Tableau A.1 et à la relation d'homogénéité d'Euler, le potentiel chimique de cette espèce dans une phase α de q_α constituants peut s'exprimer :

$$\begin{aligned}
\mu_{k\alpha} &= \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} \mathcal{G}_\alpha = g_\alpha + \mathcal{M}_\alpha \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} g_\alpha = g_\alpha + \mathcal{M}_\alpha \sum_{j=1}^{q_\alpha-1} \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} g_\alpha \\
&= g_\alpha + \mathcal{M}_\alpha \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} (\mathcal{M}_{k\alpha} / \mathcal{M}_\alpha) \partial_{c_{k\alpha}} g_\alpha + \mathcal{M}_\alpha \sum_{j=1, j \neq k}^{q_\alpha-1} \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} (\mathcal{M}_{j\alpha} / \mathcal{M}_\alpha) \partial_{c_{j\alpha}} g_\alpha \\
&= g_\alpha + (1 - c_{k\alpha}) \partial_{c_{k\alpha}} g_\alpha - \sum_{j=1, j \neq k}^{q_\alpha-1} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} g_\alpha \\
\mu_{q_\alpha\alpha} &= g_\alpha - \sum_{j=1}^{q_\alpha-1} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} g_\alpha \quad (\text{cas particulier } k = q_\alpha)
\end{aligned} \tag{1.52}$$

Il est ainsi possible, connaissant les lois d'état associées aux mélanges $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ gazeux (phase humide du fluide stocké, voir la sous-section 1.2.2) et $\text{H}_2\text{O--NaCl--CO}_2$ liquide (phase saumure, voir la sous-section 1.2.3) de poser l'égalité des potentiels chimiques de CO_2 et de H_2O , afin d'en retirer leurs concentrations respectives dans chacune des phases (sachant que la somme des concentrations des constituants dans chacune d'elle est égale à 1).

Il convient néanmoins de manipuler cette égalité avec précaution, dans le cas où les deux phases ne sont pas basées sur la même équation d'état : en effet, dans un tel cas, les constantes d'intégration (entropie et enthalpie de référence) doivent impérativement avoir été égalisées au préalable.

Synthèse

- Dans les conditions thermodynamiques attendues en cavité saline, le stockage devrait être biphasique, comprenant une phase de saumure liquide et une phase riche en CO₂ pour laquelle les conditions de changement d'état (passage de l'état liquide à gazeux, ou inversement) sont les mêmes que celles du CO₂ pur ;
- Le calcul de la solubilité peut être effectué selon plusieurs approches équivalentes (fugacité, potentiel thermodynamique). Les modèles qui en découlent doivent cependant s'appuyer sur des données expérimentales, assez peu nombreuses pour la solubilité du CO₂ dans une saumure H₂O–NaCl, voire presque inexistantes concernant le transfert de masse de H₂O de cette dernière dans la phase riche en CO₂.

1.3.2 Choix de lois d'état retenues

En raison de leur diversité, le choix des lois d'état pour décrire le comportement d'un fluide va être conditionné par le contexte thermodynamique de modélisation. Au vu de l'ordre de grandeur considéré des conditions thermodynamiques de stockage ($p \in [5, 15]$ MPa, $T \in [0, 80]$ °C), un tableau de comparaison des avantages de chaque grande famille d'équation d'état a pu être établi pour modéliser les différents corps purs stockés (Tableau 1.2). Afin d'avoir accès de façon directe à l'ensemble des grandeurs thermodynamiques (comme présenté dans le Tableau 1.1), on se focalise sur des lois d'état exprimées de façon explicite par rapport au potentiel thermodynamique. On peut constater, à la lecture du Tableau 1.2, que le principal choix doit se faire entre les modèles de type multiparamétriques selon l'équation du GERG [Kunz and Wagner, 2012] et ceux issus de la thermodynamique statistique, en raison de la bonne précision de ceux-ci sur le domaine d'étude et de leur capacité à décrire aussi bien des corps purs que des mélanges. Si le choix s'est porté sur les équations multiparamétriques du GERG pour décrire le comportement des différents fluides stockés (CH₄, CO₂, O₂ et H₂), deux raisons l'expliquent :

- la cohérence de la philosophie de leur établissement vis-à-vis de la démarche de modélisation effectuée au cours de ce mémoire : le modèle de stockage est basé sur des équations de conservation, applicable macroscopiquement, mais non valides à l'échelle moléculaire. Dès lors, il paraît plus pertinent d'adopter des lois d'état élaborées par calibration à partir d'un ensemble de données macroscopiques plutôt que de passer par des équations rentrant dans la physique des interactions intermoléculaires ;

Critères	Loi d'état de corps pur					
	G.P	Cub.	CPA	SAFT	Viriel	GERG
Simplicité de la formulation	++	+	–	--	+	–
Adéquation au domaine de validité	--	– à +	++	++	–	++
Précision attendue	--	+	+	++	–	++
Quantité des phénomènes intégrés	--	–	+	++	--	0 ¹
Adaptabilité pour les mélanges	+ ²	+	++	++	–	++
Adéquation à la philosophie de la démarche	+	–	--	--	+	++

¹ Loi d'état calibrée empiriquement pour respecter certaines conditions aux limites, mais sans fondement physique pour chacun de ses termes

² Seule la variation de la masse molaire du fluide va affecter l'équation

TABLE 1.2 – Comparaison des différentes lois d'état de corps purs (G.P. : gaz parfait, Cub. : cubique, CPA : Cubique plus association, SAFT : modèles de type SAFT issus de la thermodynamique statistique) dans le contexte de leur modélisation dans les conditions de stockage en cavité saline (++ correspond au fait que le critère est bien respecté).

- l'exhaustivité des grandeurs compilées pour calibrer et établir l'équation d'état globale : si les équations multiparamétriques ne sont élaborées qu'à partir du calage des termes d'une expression donnée sur un très grand nombre de données expérimentales de différentes natures, il serait faux de penser que les modèles de type SAFT ou CPA ne sont pas aussi basés sur le calage empirique de certains paramètres. Tsivintzelis et al. [2011] et Diamantonis and Economou [2012] ont, par exemple, cherché à déterminer le nombre et la nature des sites d'association de la molécule de CO_2 avec les molécules de H_2O , non en se basant sur la physique de la liaison qui s'établit entre les deux, mais en observant l'impact des différentes possibilités sur les valeurs calculées de quelques grandeurs du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$; la configuration retenue (un site accepteur d'électron sur la molécule de CO_2) correspond ainsi à celle présentant la plus faible déviation vis-à-vis de ces données expérimentales macroscopiques, mais pas nécessairement à celle qui paraîtrait la plus intuitive physiquement. Les grandeurs observées sont dans ces articles les solubilités mutuelles des molécules l'une dans l'autre et éventuellement la masse volumique du mélange. La configuration, définie par empirisme comme la plus représentative des interactions moléculaires du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, est reprise dans les lois d'état formulées par la suite (exemple [Chabab et al., 2019]). Même des travaux cherchant à établir des lois d'état de type statistique sans recourir à une corrélation de données expérimentales dans la modélisation, reposent sur des corrélations ou des paramètres ajustés empiriquement (longueur des chaînes, énergie d'interaction), par exemple, à partir des pressions de vapeur saturante et des masses volumiques associées de chaque fluide pur considéré [Chapman et al., 1990; Llovel and Vega, 2006]. Les équations d'état issues de la thermodynamique statistique imposent ainsi un cadre physique global (énergie d'association, de dispersion etc.), reposent toutefois sur un paramétrage empirique qui n'est réalisé que sur quelques grandeurs seulement (solubilité, conditions thermodynamiques de changement de phase, masse volumique). On dispose donc d'un moins grand recul quant à la pertinence de la formulation de ces équations empiriques, en comparaison de celle des lois d'état multiparamétriques.

Le O_2 est un gaz particulier, dans le sens où l'ensemble de ses lois multiparamétriques existantes n'a été calibré qu'à partir de données collectées à des températures inférieures à 300 K, en raison de sa forte inflammabilité lorsqu'il est pur et en présence d'huile ou de graisse (que l'on trouve avec les instruments de mesure thermodynamique notamment) au-delà de ce seuil de température. Néanmoins, les quelques données expérimentales existantes mesurées à des températures supérieures à 300 K tendent à autoriser l'extrapolation des équations d'état multiparamétriques proposées : Wagner et al. [1987] parviennent à les calculer de façon très satisfaisante en extrapoloant la loi d'état qu'ils ont proposée, tandis que la loi de GERG est annoncée comme valide *a minima* pour des températures comprises entre 90 et 450 K et sous des pressions allant jusqu'à 35 MPa [Kunz and Wagner, 2012].

Si l'on s'intéresse également à l'humidité du fluide stocké dans la cavité (cas du CO_2 par exemple), il est nécessaire de prévoir la loi d'état de la phase riche en CO_2 contenant de l'eau pure. Si les équations du GERG offrent la modularité suffisante pour exprimer les lois d'état d'un corps pur et de son mélange binaire avec le H_2O , elles restent encore incomplètes : l'ensemble des mélanges comprenant le H_2O voit le potentiel thermodynamique résiduel de mélange binaire considéré comme nul ($\tilde{\phi}_{i-\text{H}_2\text{O}}(\delta, \tau) = 0$), comme évoqué en sous-section 1.1.5. Comme indiqué par Jäger et al. [2013], dans le cas du mélange binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, si cette équation d'état n'est pas la plus précise, on peut constater qu'elle permet de reproduire assez fidèlement, malgré tout, les données expérimentales pour des températures supérieures à 240 K et des pressions inférieures à 100 MPa.

Les équations du GERG ne peuvent cependant pas être employées pour décrire le comportement de la saumure, en raison de la présence de sel dissous. La loi d'état adoptée pour cette phase est, ici, issue de la formulation de Pitzer, telle que définie en Équation 1.33–Équation 1.35–Équation 1.36–Équation 1.37, en raison de sa modularité : on peut y distinguer les termes relatifs au mélange binaire H_2O –sel de ceux liés au mélange ternaire H_2O –sel– CO_2 , ce qui permet de décrire les comportements de H_2O et de ses différents mélanges binaires ou ternaires avec le sel et le CO_2 dissous, quelles que soient la composition du sel considéré et les concentrations des solutés. Si l'on suppose que le sel gemme est uniquement constitué de halite

NaCl, négligeant ainsi la présence éventuelle d'autres composés (KCl, Na₂SO₄, CaCl₂,...), on a les paramètres $\tau_a = \tau_c = 1$, d'où on déduit le coefficient stœchiométrique global $\tau = 2$, la quantité de matière $n_s = n_a = n_c$ et la force ionique $I = m_s$. Cette flexibilité peut ainsi permettre de comparer les comportements thermodynamiques de la saumure selon que l'on traite ou non les transferts de masse entre les différentes phases considérées. Il reste alors à avoir accès aux ajustements réalisés sur les différents termes des coefficients d'activité des solutés, du coefficient osmotique ainsi que des potentiels chimiques de référence.

Les expressions utilisées des coefficients d'activité des deux solutés et du coefficient osmotique de H₂O, sont issues de l'ajustement réalisé par Akinfiev and Diamond [2010]. Ceux-ci ajoutent à l'équation d'état du système binaire H₂O–NaCl proposée par Pitzer et al. [1984] les termes calibrés liés au CO₂ dissous ($B_{ns}^\varphi, C_{nns}, C_{nss}\dots$).

Concernant le potentiel chimique de H₂O pure $\underline{\mu}_w^0(p, T)$, le choix de loi d'état le plus judicieux serait de se baser sur la formulation du GERG [Kunz and Wagner, 2012], afin de prévenir le problème posé par les constantes d'intégration entre les deux phases (saumure et riche en fluide stocké). Néanmoins, une autre loi d'état, plus précise, a été retenue : cette dernière est issue de la révision formulée par Friend and Dooley [2009] de l'équation d'état préexistante de Wagner and Pruß [2002], formulation que l'on qualifiera du IAPWS (*International Association for the Properties of Water and Steam*). Pour harmoniser les différentes constantes d'intégration, dans le cas où l'on prend en compte le transfert de masse de H₂O dans la phase du fluide stocké, on les calcule selon chacune des lois d'état appliquées pour le H₂O dans des conditions thermodynamiques prédéfinies (ρ_r, T_r) :

$$\begin{cases} u_r = -T_r^2 \partial_T \phi(\rho_r, T_r) \\ s_r = T_r \partial_T \phi(\rho_r, T_r) + \phi(\rho_r, T_r) \end{cases}$$

Les différences de celles-ci $\Delta u_r = u_r^{H_2Oiapws} - u_r^{H_2Ogerg}$ et $\Delta s_r = s_r^{H_2Oiapws} - s_r^{H_2Ogerg}$ sont réinjectées dans l'expression de la loi d'état employée dans la phase riche en fluide stocké : $\phi_{H_2O(vap)}(\rho, T) = \phi_{H_2O}^{gerg}(\rho, T) + \Delta u_r - T \Delta s_r$. Il reste à déterminer, pour les deux solutés, les potentiels chimiques de l'état de référence $\mu_i^r(p, T)$. Pour chacun d'eux, on va s'intéresser au mélange binaire H₂O–soluté.

Dans le cas du sel dissous, le potentiel thermodynamique de cette solution biconstituante peut s'écrire sous la forme :

$$g(p, T, c_s) = \mathcal{G}/\mathcal{M} = (1 - c_s) \underline{\mu}_w^0(p, T)/M_w + c_s \underline{\mu}_s^r(p, T)/M_s + RT\mathcal{W}(p, T, c_s, c_n = 0)$$

avec : $\mathcal{W}(p, T, c_s, c_n) = (1 - c_s)/M_w \ln a_w(p, T, c_s, c_n) + c_s/M_s \ln a_s(p, T, c_s, c_n)$

On peut ainsi déduire le potentiel chimique du sel dissous dans la solution de référence $\underline{\mu}_s^r$ connaissant le potentiel thermodynamique global d'une solution d'une composition donnée, dans les mêmes conditions de pression et de température. Or, si l'on se réfère à la sous-section 1.1.2, le potentiel thermodynamique associé à cette solution peut lui-même s'exprimer :

$$g(p, T, c_s) = h_0(c_s) - s_0(c_s)T - \int_{T_0}^T (1 - T/x) c_p(p_0, x, c_s) dx + \int_{p_0}^p \nu(x, T, c_s) dx$$

Les deux fonctions d'état du volume massique $\nu(p, T, c_s)$ et de la capacité calorifique massique $c_p(p, T, c_s)$ se voient proposer des corrélations pour une molalité de $m_s^1 = 6$ m (soit une fraction massique de NaCl $c_s^1 \approx 26$ %) par Archer and Carter [2000] :

$$\begin{cases} c_p(p_0^1 = 0, 1 \text{ MPa}, T, c_s^1) = c_p^1(p_0^1, T) = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4/T \\ \nu(p, T, c_s^1) = \nu^1(p, T) = b_1 + b_2 T + b_3 T \sqrt{(p + b_0)^3} + b_4 T^3 + b_5 p + b_6 p T + b_7 p T^2 + b_8 p^2 T \end{cases} \quad (1.53)$$

où l'on a $p_0 = p_0^1 = 0,1$ MPa et $T_0 = T_0^1 = 298,15$ K. Quant aux constantes d'intégration $h_0(c_s^1) = h(p_0^1, T_0^1, c_s^1)$ (enthalpie massique de la solution) et $s_0(c_s^1) = s(p_0^1, T_0^1, c_s^1)$ (entropie massique), elles n'ont leur importance que si l'on traite le transfert de masse du sel dans la saumure, ce qui est uniquement possible si l'on dispose également d'une loi d'état du sel cristallin, afin de pouvoir égaliser son potentiel thermodynamique avec celui du sel dissous.

Si le sel cristal est un solide, dont le tenseur de contraintes $\underline{\sigma}$ est non isotrope, on peut faire l'hypothèse simplificatrice que les particules solides qui le composent sont entourées de liquide rendant ce tenseur de contraintes isotrope. En négligeant tout phénomène irréversible, cette hypothèse permet de se retrouver en présence d'un fluide homogène, dont la connaissance du potentiel thermodynamique suffit à calculer les grandeurs d'équilibre (voir la sous-section 1.1.2 et le Tableau 1.1). Pour un potentiel thermodynamique exprimé en fonction de la pression et la température, il est nécessaire de disposer des deux fonctions $\rho_{cr}(p, T)$ et $c_{pcr}(p_0, T)$, où l'indice cr désigne ici le sel cristallin. Celles-ci ont été calibrées à partir des expressions suivantes :

$$\begin{cases} \rho_{cr}(p, T) = B_1 + B_2(T + B_4) + B_3(T + B_4)^2 \\ c_{pcr}(p_0^1, T) = C_1 + C_2T + C_3/T^2 \end{cases} \quad (1.54)$$

où les termes B_i de la fonction de la masse volumique de la halite sont donnés par Archer [1992], tandis que les termes C_i de sa fonction capacité thermique isobare ont été ajustés à partir des données fournies par Archer [1997]. L'équilibre thermodynamique entre la saumure salée et le sel cristal se traduit par l'égalité $g_s(p, T, c_s) = g_{cr}(p, T)$. Comme présenté en sous-section 1.1.2, cette équation d'état est, elle aussi, définie à deux constantes d'intégration près $h_{cr0} = h_{cr}(p_0^1, T_0^1)$ et $s_{cr0} = s_{cr}(p_0^1, T_0^1)$. La valeur de cette dernière constante est donnée par Archer [1997], mais seules les différences $\Delta h = h_0(c_s^1) - h_{cr0}$ et $\Delta s = s_0(c_s^1) - s_{cr0}$ comptent pour harmoniser les constantes. On a accès à celles-ci à partir de [Archer and Carter, 2000], qui fournit les informations $\Delta g = \mu_s(p_0^1, T_0^1)/M_s - g_{cr}(p_0^1, T_0^1)$ et $s_0(c_s^1)$, sachant que l'on a la relation $\Delta h = \Delta g + T_0^1 \Delta s$. L'hypothèse d'isotropie du tenseur de contraintes est, certes, physiquement assez contestable, mais elle reste indispensable pour faire la transition entre les deux disciplines de la mécanique (servant à décrire le comportement du corps solide) et de la thermodynamique (caractérisant le comportement du même corps lorsque celui-ci est dissous dans un fluide), et ainsi permettre de calculer les équilibres chimiques entre les deux phases.

Concernant le potentiel chimique de référence du CO_2 dissous $\mu_n^r(p, T)$, Akinfiyev and Diamond [2010] se réfèrent à un article précédent se proposant d'exprimer celui-ci à dilution infinie $\mu_n^\infty(p, T)$ [Akinfiyev and Diamond, 2003]. Celui-ci contrevient cependant à la démarche entreprise jusqu'ici d'adopter des conventions différentes selon que l'on traite le solvant ou le soluté (voir la sous-section 1.2.3), puisqu'il ne fait aucune distinction particulière entre un mélange gazeux et liquide : selon lui, l'expression du potentiel chimique du CO_2 dissous peut tout aussi bien avoir pour solution de référence un mélange dans lequel le soluté est infiniment dilué ou ce même soluté pris pur à l'état gazeux. Dans le second cas, l'écart à cette référence est donné par sa fugacité, laquelle est calculée à partir d'une équation du viriel, ce qui laisse supposer que seul le mélange à l'état gazeux peut être modélisé de façon satisfaisante. Cette approche n'a pas été retenue dans ce mémoire, on en a suivi une autre consistant à imposer, toujours dans ce mélange binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, la molalité à saturation en CO_2 $m_n^{\text{sat}0} = m_n^{\text{sat}}(p, T, c_s = 0)$, calculée à travers une autre loi de solubilité, puis à imposer l'égalité des potentiels chimiques entre la phase du CO_2 et cette nouvelle phase :

$$\psi_n^r(p, T) = \psi_f(p, T) - (R/M_{\text{CO}_2}) \ln(\gamma_n(p, T, m_n^{\text{sat}0})m_n^{\text{sat}0}/m_0)$$

où ψ_f est le potentiel thermodynamique du CO_2 gazeux. À cette fin, on a appliqué la loi de solubilité développée par Duan and Sun [2003]. Ce choix d'initialisation est lié au fait que les valeurs de solubilité obtenues à partir de cette loi d'état modifiée sont reconnues pour être parmi les plus précises : d'après la table 3 de l'article de Wang et al. [2013], seul le modèle qui y est présenté montre une déviation moindre, par rapport à l'ensemble des données expérimentales existantes de solubilité du CO_2 dans un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$.

Synthèse

- On distingue la phase du fluide stocké de celle de la saumure dans le choix des lois d'état : la phase du fluide stocké est régie par l'équation d'état de GERG, que ce fluide soit pur ou en mélange avec de la vapeur d'eau, tandis que le comportement thermodynamique de la saumure est décrit par une formulation de type Pitzer de la loi d'état. Les dernières espèces à caractériser se voient établir une loi d'état à partir des données de masse volumique et de capacité calorifiques existantes dans la littérature ;
- L'établissement des fonctions de références des composantes de la saumure et l'uniformisation de leur constantes d'intégration avec celles de leur seconde phase respective est réalisée selon différentes méthodes : données de la littérature (NaCl), égalisation directe de ces constantes (H₂O), ou calcul à partir d'une donnée imposée par une autre loi (solubilité du CO₂ dans l'eau pure).

1.4 Application : comportement thermodynamique des fluides étudiés dans des conditions représentatives de stockage souterrain

Les lois d'état des différents fluides que l'on rencontre lors d'un stockage en cavité saline ayant été définies et adaptées en sous-section 1.3.2, on se propose de les appliquer dans cette section, pour retirer les éventuelles caractéristiques particulières de ceux-ci, dans les conditions thermodynamiques d'un stockage souterrain. Ces spécificités pourraient influencer sur les conditions du stockage, et conduire, dans la pratique, à des interprétations erronées de son comportement et à des erreurs de gestion, par manque de retour d'expérience préalable. On se concentre, dans un premier temps, sur les comportements des différents fluides amenés à être stockés, sans considérer la présence de saumure (sous-section 1.4.1), avant d'observer l'impact du transfert de masse du CO₂ sur les propriétés thermodynamiques de la saumure (sous-section 1.4.2).

1.4.1 Phase des fluides stockés

Les éventuelles particularités thermodynamiques des nouveaux fluides à stocker (CO₂, O₂ et H₂) peuvent être mises en lumière en comparant leur comportement propre dans des conditions représentatives de celles rencontrées en cavité saline, à celui, bien connu, du CH₄ (servant de produit de référence). Cette comparaison peut être réalisée sur plusieurs points :

- l'état physique des produits lorsque ceux-ci sont observés dans des conditions thermodynamiques représentatives d'un stockage ;
- les valeurs de coefficients thermodynamiques importants sous les mêmes conditions de pression et de température représentatives de celles rencontrées en cavité saline ;
- l'évolution de la température lorsque les fluides sont soumis à des opérations d'injection et de soutirage qualifiées d'idéales (isentropiques ou isenthalpiques).

Les deux derniers points sont assez similaires dans leur approche : on fait varier l'une des deux variables d'état primaires considérées (ici la pression) en maintenant la seconde constante (température, entropie ou enthalpie).

État physique du fluide stocké à l'équilibre thermodynamique avec le massif

Les conditions thermodynamiques du massif sont définies à partir de la pression géostatique p^∞ et de la température géothermique T^∞ . On suppose, à des fins illustratives, que ces deux grandeurs

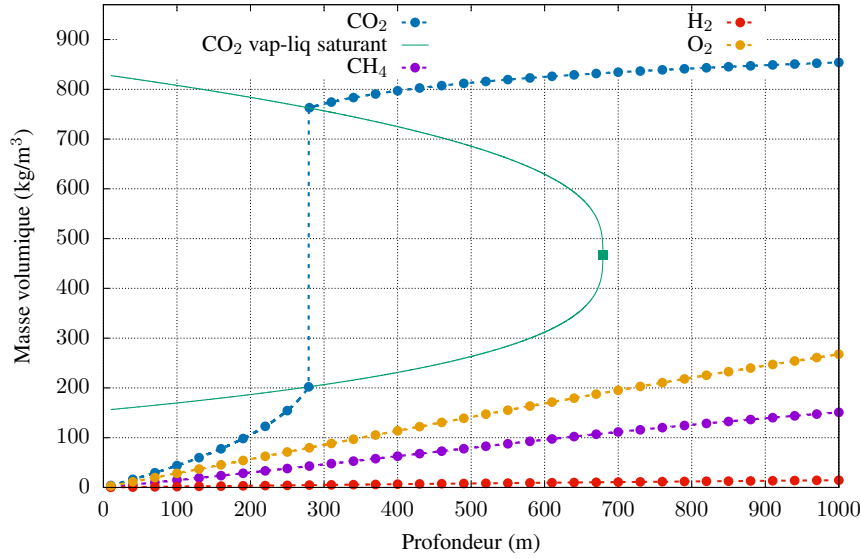


FIGURE 1.6 – Évolution de la masse volumique de différents gaz stockés en fonction de la profondeur z du stockage considéré en se plaçant dans les conditions d'équilibre thermodynamique avec le massif ($p^\infty(z), T^\infty(z)$) définies en Équation 1.55 et comparaison avec les masses volumiques de vapeur saturante, de liquide saturant et du point critique (■) du CO_2 .

suivent un gradient vertical constant, donné par la relation :

$$\begin{cases} p^\infty(z)[\text{MPa}] = 0,021z \\ T^\infty(z)[^\circ\text{C}] = 14 + 0,025z \end{cases} \quad (1.55)$$

où z représente la profondeur supposée du stockage. Par mesure de simplicité, on considère que les conditions thermodynamiques représentatives du stockage à une profondeur donnée correspondent exactement aux conditions de pression et de température régnant à cette profondeur dans le massif (on se place ainsi dans le cas d'un stockage que l'on observe, après l'avoir laissé évoluer sans interférence extérieure pendant une période très longue, selon la profondeur considérée).

L'évolution de la masse volumique ρ des différents fluides à stocker contenus dans une cavité située à une profondeur z est calculée dans ces conditions représentatives du stockage (soit à l'équilibre thermodynamique avec le massif) en fonction de z et représentée en Figure 1.6. Cette grandeur a l'avantage de présenter une discontinuité lors de la transition de phase liquide-gaz et de pouvoir être interprétée facilement : une masse volumique supérieure à la masse volumique critique du fluide signifie que ce dernier est à l'état liquide, et gazeux dans le cas contraire. De ce fait, et puisque tous les fluides considérés sont sous le même état gazeux en surface, si l'évolution des conditions thermodynamiques du massif implique un changement de phase, ce dernier se traduira par une augmentation brutale de cette masse volumique.

La Figure 1.6 confirme le fait que le CH_4 est sous un état gazeux ou supercritique, dont les propriétés restent proches de celles d'un gaz en profondeur. Les températures considérées sont, en effet, très supérieures à celle de son point critique ($p_{\text{CH}_4}^c = 4,5922 \pm 0,002 \text{ MPa}$, $T_{\text{CH}_4}^c = 190,564 \pm 0,012 \text{ K}$ [Setzmann and Wagner, 1991]), annulant tout risque de changement de phase. D'où une augmentation continue et modérée de sa masse volumique avec la profondeur. Le O_2 et le H_2 sont dans un cas de figure analogue à celui du CH_4 : tous deux possèdent également un point critique très éloigné des conditions de pression et, surtout, de température rencontrées ($p_{\text{O}_2}^c = 5,043 \pm 0,002 \text{ MPa}$, $T_{\text{O}_2}^c = 154,581 \pm 0,01 \text{ K}$ [Wagner et al., 1987] d'un côté, $p_{\text{H}_2}^c \approx 1,3 \text{ MPa}$, $T_{\text{H}_2}^c \approx 33,19 \text{ K}$ [Kunz and Wagner, 2012] de l'autre) et restent donc également dans un état gazeux ou assimilé, quelle que soit la profondeur considérée. La seule différence entre ces 3 fluides réside dans la pente de la masse volumique en fonction de la profondeur considérée : la masse volumique du O_2 augmente plus rapidement que celle du CH_4 , dont la pente est elle-même plus forte que celle du H_2 , de sorte que, quelle que soit la profondeur considérée, on aura $\rho_{\text{O}_2} > \rho_{\text{CH}_4} > \rho_{\text{H}_2}$.

Le CO_2 se comporte, quant à lui, de façon très différente, du fait d'une température critique relativement élevée ($p_{\text{CO}_2}^c = 7,3773 \pm 0,0030$ MPa, $T_{\text{CO}_2}^c = 304,1282 \pm 0,015$ K [Span and Wagner, 1996]). En effet, à une profondeur $z \approx 280$ m, les conditions thermodynamiques du massif ($p^\infty \approx 5,8$ MPa et $T^\infty \approx 21$ °C) correspondent à celles de changement de phase du CO_2 . Par ailleurs, à une profondeur $z \approx 680$ m, la pression géostatique atteint la pression critique du CO_2 . Par ailleurs, la pression critique du CO_2 peut être atteinte à une profondeur $z \approx 680$ m. Par conséquent, pour tout stockage situé au-delà de cette profondeur, le CO_2 sera à l'équilibre avec le massif à l'état supercritique, mais, contrairement aux trois autres fluides observés, ses propriétés restent très proches de celles de son état liquide. On peut enfin constater que, même à des profondeurs sous lesquelles le CO_2 est à l'état gazeux, la masse volumique de ce dernier est supérieure à celle des trois autres espèces ($\rho_{\text{CO}_2} > \rho_{\text{O}_2}$). Cette propriété est intéressante, car elle signifie qu'un volume de stockage donné sera à même de contenir une plus importante quantité de CO_2 que des trois autres fluides observés.

Évolution d'autres grandeurs thermodynamiques avec la profondeur

Ce changement d'état peut se remarquer en analysant l'évolution d'autres grandeurs thermodynamiques en fonction de la profondeur, toujours en considérant l'équilibre thermodynamique avec l'environnement extérieur (Figure 1.7a). On remarque ainsi que le facteur de compressibilité Z du CH_4 , tout comme ceux du O_2 et du H_2 , restent relativement proches de la valeur \bar{Z} , correspondant à un comportement de gaz parfait, quelle que soit la profondeur considérée. Concernant le CO_2 , le passage à l'état liquide se traduit, dans l'évolution de Z , par une discontinuité inverse à celle de la masse volumique, afin que le quotient p/T évolue de façon continue avec la profondeur. Le facteur de compressibilité permet ainsi de confirmer que le CO_2 conserve des propriétés plus proches de celles d'un liquide que de celles d'un gaz à grande profondeur, le ratio Z/\bar{Z} , bien que croissant avec la profondeur, restant malgré tout encore faible à 1000 m de profondeur.

On peut, de la même façon, effectuer cette comparaison sur trois autres grandeurs qui auront leur importance par la suite, à savoir les coefficients thermoélastiques A_p et B_T et la capacité calorifique isobare c_p (rappel des expressions en Appendice A). Ces trois données vont elles aussi mettre en évidence le caractère particulier du CO_2 . Dans le cas de l'évolution de la capacité calorifique, celle-ci semble peu affectée par la profondeur pour les trois gaz (CH_4 , H_2 et O_2), étant légèrement croissante avec cette dernière (Figure 1.7c). En revanche, elle présente deux comportements distincts selon l'état du CO_2 : le CO_2 gazeux va ainsi la voir augmenter avec la profondeur, tandis que, à l'état liquide ou supercritique, elle aura tendance à décroître. Son évolution connaît, tout comme pour le facteur de compressibilité, une discontinuité entre les phases liquide et gazeuse, bien que cette dernière soit peu marquée dans les conditions de ce changement d'état.

On retrouve également cette discontinuité en observant les deux coefficients thermoélastiques du CO_2 , ainsi que le changement dans leur évolution suite au passage à l'état liquide. L'évolution de la dilatation thermique isobare A_p , représentée en Figure 1.7b, avec la profondeur, est strictement similaire à celle de la capacité calorifique : croissance tant que le CO_2 est gazeux, puis décroissance, à partir du moment où il devient liquide, tendant à s'atténuer à l'état supercritique. Cette inversion de la pente de A_p , tout comme pour Z , existe également pour les deux fluides O_2 et CH_4 , mais a lieu à grande profondeur, aux alentours de 700 m ; à l'inverse, l'évolution de ces deux coefficients pour le H_2 est monotone avec la profondeur (Z augmente avec z , tandis que A_p diminue). Ces données montrent qu'il peut être dangereux d'extrapoler l'évolution de propriétés thermodynamiques d'un fluide supercritique à partir de celles de l'état qui lui semble le plus proche. D'où l'importance de disposer de lois d'état valables sur l'ensemble de la gamme de pression et de température considérée.

Concernant enfin la compressibilité isotherme B_T (Figure 1.7d), on constate qu'elle diminue de la même manière pour les trois fluides CH_4 , O_2 et H_2 , étant inférieure à celle du CO_2 lorsque celui-ci se trouve sous forme gazeuse et supérieure quand il est liquide/supercritique. Ces constats semblent logiques, un liquide étant en général moins compressible qu'un gaz.

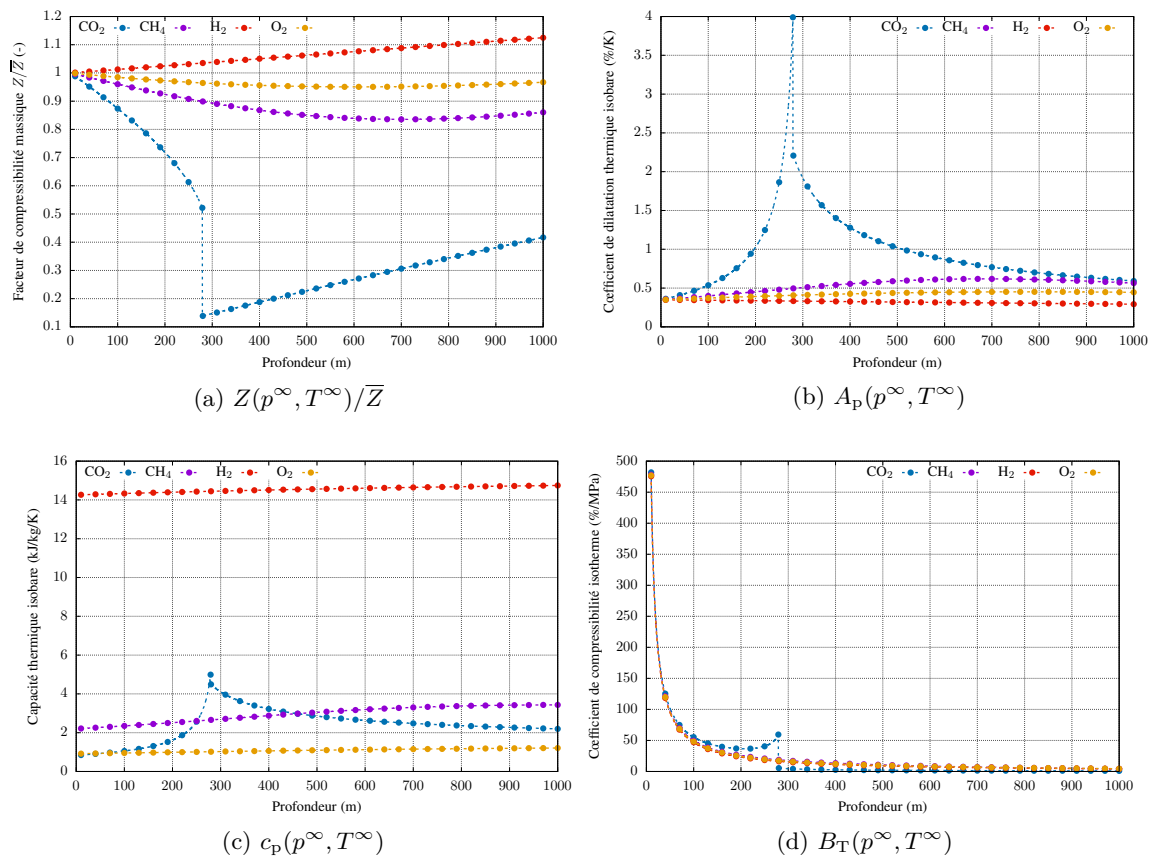


FIGURE 1.7 – Évolution du facteur de compressibilité Z/\bar{Z} (Figure 1.7a), du coefficient de dilatation thermique volumique isobare A_p (Figure 1.7b), de la capacité thermique massique isobare c_p (Figure 1.7c) et du coefficient de compressibilité isotherme B_T (Figure 1.7d), en fonction de la profondeur z dans les conditions thermodynamiques d'équilibre avec le massif ($p^\infty(z), T^\infty(z)$) données par l'Équation 1.55.

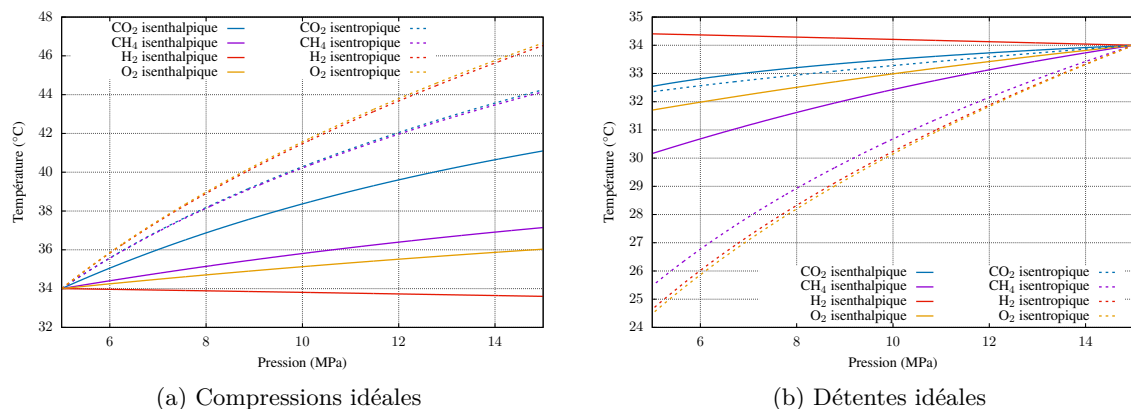


FIGURE 1.8 – Évolution de la température de différents gaz soumis à des compressions (Figure 1.8a) ou détentes (Figure 1.8b) isenthalpique et isentropique.

Évolution des conditions de stockage soumis à une transformation idéale

On ne peut cependant s'arrêter à ces simples diagrammes pour anticiper le comportement des fluides en cavité saline. En effet, du fait des opérations pratiquées, les conditions thermodynamiques régnant dans la cavité ne correspondront pas aux conditions d'équilibre avec le massif. Ainsi, puisque l'une des conditions garantissant la stabilité de la structure stipule que la pression ne peut excéder la

pression géostatique, il faudra donc toujours respecter la condition $p < p^\infty(z)$. La Figure 1.6 indique ainsi une limite supérieure de la masse volumique du fluide stocké, en fonction de la profondeur du stockage, ainsi que les différents états sous lesquels le fluide peut se trouver à cette profondeur. Les trois fluides O_2 , H_2 et CH_4 sont ainsi toujours stockés sous forme gazeuse ou supercritique; concernant le CO_2 , cela signifie qu'il reste tout de même possible de le stocker sous un état gazeux ou assimilé, y compris à des profondeurs de cavité importantes où il se trouverait, à l'équilibre thermodynamique avec le massif, sous forme liquide ou biphasique.

Dans ce cas, on peut considérer que la gestion du stockage du CO_2 sera identique à celle des autres fluides, à savoir obéissant au procédé de compression-détente. Les conditions thermodynamiques vont être amenées à évoluer au gré des diverses opérations d'injection et de soutirage successivement réalisées; il est donc important de connaître l'effet de ces transformations sur le stockage. En l'absence encore de modèle thermodynamique de stockage, ce point peut être étudié en considérant des transformations idéales, c'est-à-dire des opérations de compression ou de détente adiabatiques (sans échange de chaleur avec l'extérieur). Ces transformations peuvent être isentropiques (transformation quasi-statique considérée comme idéale pour une compression comme pour une détente) ou isenthalpique (transformation considérée comme idéale uniquement dans le cas d'une détente, traduisant le comportement du fluide dans un conduit dont le diamètre augmente) [Tietze and Stolten, 2015]. C'est ce qui est représenté en Figure 1.8, pour permettre la comparaison des comportements des quatre fluides considérés. On limite ces transformations à l'intervalle de pression [5; 15] MPa, ce qui correspond peu ou prou à la gamme de pression d'un stockage en cavité saline située à 800 m de profondeur. On suppose, par ailleurs, que la température initiale correspond à la température géothermique à cette profondeur, soit 34 °C.

On constate qu'à l'exception des transformations isenthalpiques appliquées sur le H_2 , la température des fluides évolue dans le même sens que la pression : elle augmente lors d'une compression du fluide et inversement, diminue au cours d'une détente. Le cas particulier du H_2 s'explique par le fait que son coefficient de Joule-Thomson $\partial_p T(p, h)$ est connu pour être négatif dans la gamme de conditions thermodynamiques considérée [Labaune, 2018]. Ainsi, si l'on ne peut pas tirer de conclusions quant au comportement thermodynamique du H_2 soumis à divers cycles d'injection et de soutirage, on peut s'attendre à ce que les autres fluides (CO_2 , O_2) voient leur température évoluer de la même façon dans le cas de transformations réelles que dans le cas de transformations idéales, c'est-à-dire qu'elle augmente avec la pression, et inversement.

On peut également remarquer que, dans le cas de transformations isentropiques, le H_2 et le O_2 voient leur température évoluer presque exactement de la même façon, gagnant ou perdant suivant l'opération entre 9 et 13 °C sur l'intervalle de pression considéré. Les variations de température occasionnées sont plus importantes que celles d'un stockage de CH_4 , ce qui pourrait avoir une influence sur le comportement thermomécanique du massif. Quelle que soit la transformation observée, les variations de température induites sont plus limitées pour le CO_2 (dépassant 10 °C pour une compression isentropique, mais inférieure à 7 °C pour toutes les autres); on peut donc s'attendre, en cas de gestion par compression-détente du stockage, à ce que le massif ne soit soumis qu'à peu de contraintes liées aux variations thermiques d'un stockage de CO_2 . Ce mode de gestion semble justifié par le fait que la température du CO_2 reste toujours supérieure à sa température critique, quelle que soit la transformation appliquée, lui permettant de toujours se trouver sous forme gazeuse ou supercritique dans le stockage.

Synthèse

- À l'état d'équilibre thermodynamique avec le massif, le CO₂ est susceptible de se trouver à l'état liquide, au contraire des autres fluides considérés (toujours gazeux ou supercritique au comportement proche) ;
- En conséquence, seul le CO₂ est à même de connaître un changement de phase liquide-vapeur à l'intérieur de la cavité, si les conditions thermodynamiques y sont favorables. Le fait d'être à l'état liquide change radicalement la manière de gérer son stockage, d'où l'intérêt de bien anticiper son comportement. La gestion par compression-détente ne paraît envisageable qu'à faible profondeur ou au contraire à très grande profondeur (au-delà de 700 m) ;
- Le CO₂ et le O₂ voient leur température évoluer de la même façon que le CH₄ sous différentes sollicitations adiabatiques. On peut supposer qu'il en sera de même pour des transformations réelles, la seule différence étant l'ampleur de la variation de température. Concernant le H₂, il est difficile d'anticiper son comportement lorsqu'il est soumis à des transformations réelles, sans simulation plus précise du stockage.

1.4.2 Interaction entre les phases de fluide stocké et de saumure

Si on a anticipé le comportement thermodynamique individuel des fluides stockés en sous-section 1.4.1, celui-ci va être plus ou moins impacté par la présence concomitante de saumure, suivant l'importance de l'interaction de ces fluides avec cette dernière. On se propose, dans un premier temps, de comparer l'ampleur de cette interaction, toujours dans des conditions représentatives d'un stockage en cavité saline, puis, dans le cas du CO₂, d'observer l'effet de sa présence dans la saumure sur les propriétés thermodynamiques de cette dernière.

Comparaison des solubilités du CO₂ et du CH₄ en saumure dans des conditions de stockage souterrain

On s'intéresse à l'ampleur de l'interaction entre les fluides stockés et la saumure d'un point de vue global. À cette fin, on se focalise sur leur solubilité (en se limitant ici uniquement au CO₂ et au CH₄, ce dernier en tant que fluide de référence), dont on compare l'évolution en fonction de la profondeur considérée du stockage z , en adoptant, comme précédemment en Figure 1.6, des conditions thermodynamiques représentatives (ici les conditions d'équilibre avec le massif, à savoir la pression géostatique et la température géothermique, variant linéairement avec la profondeur du stockage selon l'Équation 1.55).

On suppose que la phase de lessivage de la cavité vient tout juste d'être achevée et que débute la phase de premier remplissage. La saumure est ainsi initialement fraîche et saturée en sel, à une concentration massique $c_s^{sat0}(z) = c_s^{sat}(p^\infty(z), T^\infty(z))$. On calcule la solubilité du CO₂ et du CH₄ dans cette saumure, en supposant que le sel dissous ne recristallise pas. La masse de sel dissous reste donc constante, à une profondeur z donnée, quelle que soit la concentration en gaz dissous, mais pas sa concentration (voir Figure 1.10c) ; c'est pourquoi on calcule la solubilité en maintenant la molalité en sel constante à $m_s^{sat0} = m_s(c_s = c_s^{sat0}(z), c_n = 0)$. Deux méthodes distinctes sont employées :

- concernant le CO₂ : on développe les potentiels thermodynamiques $\mu_{k\alpha}$ à partir de l'Équation 1.52 et des lois d'état ψ_α des mélanges CO₂-H₂O (phase du fluide stocké) et H₂O-NaCl-CO₂ (phase saumure) ;
- concernant le CH₄ : en l'absence de loi d'état du mélange H₂O-NaCl-CH₄ pour la phase saumure, sa solubilité est calculée à partir de la corrélation proposée par Duan and Mao [2006], fonction de la molalité en sel.

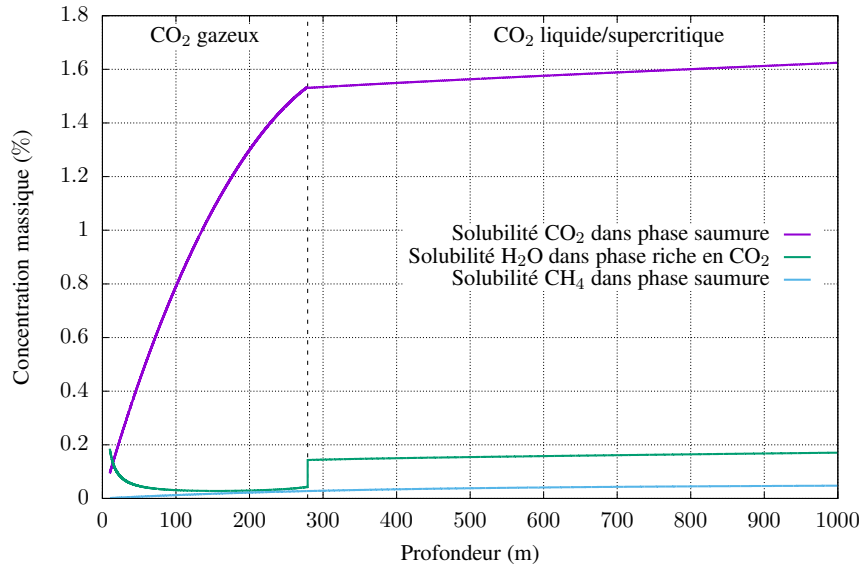
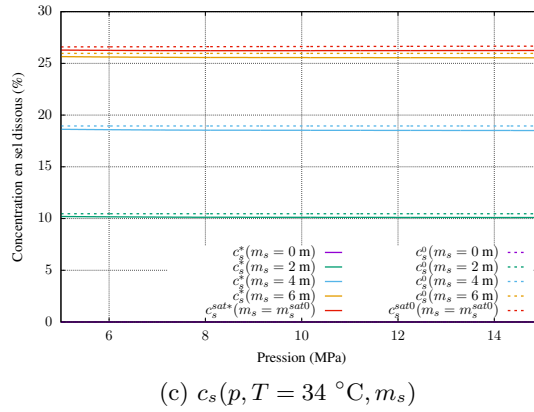
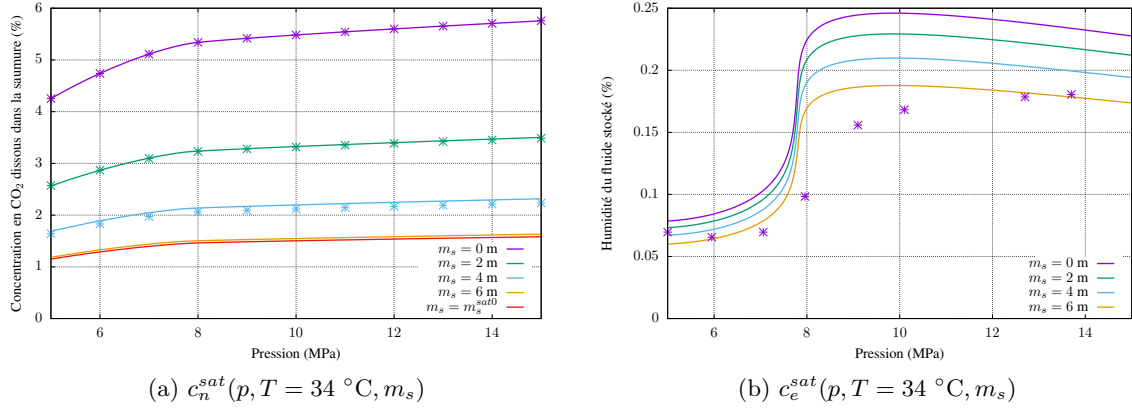


FIGURE 1.9 – Évolution des solubilités du CO₂ et du CH₄ dans une saumure fraîche saturée en sel m_s^{sat0} , ainsi que de H₂O, provenant de la saumure, dans la phase riche en CO₂, en fonction de la profondeur z dans les conditions d'équilibre thermodynamique avec le massif $(p^\infty(z), T^\infty(z))$ données par l'Équation 1.55.

L'évolution, en fonction de la profondeur, de ces solubilités $c_n^{sat}(p^\infty(z), T^\infty(z), m_s^{sat0}(z))$, ainsi que celle de la concentration à saturation de H₂O dans la phase riche en CO₂, est présentée en Figure 1.9. Si l'on se focalise spécifiquement sur le CO₂, on remarque l'impact de son changement d'état sur l'évolution des solubilités mutuelles de celui-ci avec H₂O : à la profondeur marquant le changement de phase (soit à $z \approx 280$ m), la solubilité du CO₂ dans la saumure marque une rupture de pente nette, tandis que la solubilité de H₂O dans la phase riche en CO₂ présente une discontinuité. Dans les deux cas, la concentration à saturation de ces produits semble devenir relativement constante, une fois le CO₂ devenu liquide puis supercritique. Comparées à l'évolution de la solubilité du CH₄, ces deux concentrations sont élevées : celle du CO₂ dans la saumure est à peu près 40 fois plus élevée que celle du CH₄, quelles que soient les conditions thermodynamiques, tandis que la solubilité de H₂O dans la phase riche en CO₂ est, à son plus bas, de l'ordre de cette dernière, et, lorsque cette dernière phase est à l'état liquide, 3 à 4 fois plus importante. Ces différences sont suffisamment importantes pour ne pas autoriser à considérer *a priori* l'interaction entre le CO₂ et la saumure de la même façon que celle entre le CH₄ et cette dernière, pour laquelle on admet généralement l'aspect négligeable de son impact sur les conditions du stockage. Une telle hypothèse pour un stockage de CO₂ ne peut être adoptée qu'après l'avoir modélisée et simulée dans les conditions d'une cavité saline, et avoir constaté que le phénomène de transfert de masse n'exerce pas d'influence significative sur son comportement global.

Évolution des concentrations des différents constituants des phases fluides du stockage hors équilibre avec le massif

Comme évoqué en sous-section 1.4.1, dans le cas d'un stockage temporaire, les conditions thermodynamiques de stockage ne correspondent pas aux conditions d'équilibre avec le massif, ce qui va affecter les concentrations des constituants des phases fluides. D'un point de vue qualitatif, la pression est inférieure à la pression géostatique, ce qui implique que la solubilité du fluide dans la saumure, à une profondeur donnée, est moindre que celle estimée en Figure 1.9, puisque la solubilité augmente avec la pression, comme on peut le constater en observant la Figure 1.10a. Néanmoins, la température ayant un effet inverse à la pression sur la solubilité du CO₂ dans la saumure, la baisse de solubilité due à la pression peut être réduite, voire compensée ou, au contraire, amplifiée du fait des variations thermiques induites par les différents échanges de chaleur ayant lieu dans la cavité.



$$c_s^0 = c_s(p, T, m_s, c_n = 0)$$

$$c_s^* = c_s(p, T, m_s, c_n = c_n^{sat}(m_s))$$

FIGURE 1.10 – Évolution de la concentration massique à saturation en CO_2 dissous dans la saumure c_n^{sat} (Figure 1.10a), calculée et comparée aux données fournies par Duan and Sun [2003], de la concentration massique à saturation en H_2O dans la phase riche en CO_2 (Figure 1.10b), calculée et comparée aux données dans l'eau pure de Valtz et al. [2004] et King et al. [1992], et de la concentration en sel (Figure 1.10c) en fonction de la molalité en sel dans la saumure, dans une gamme de pression représentative de celle rencontrée en cavité saline à 800 m de profondeur et sous une température de $34 \text{ }^\circ\text{C}$.

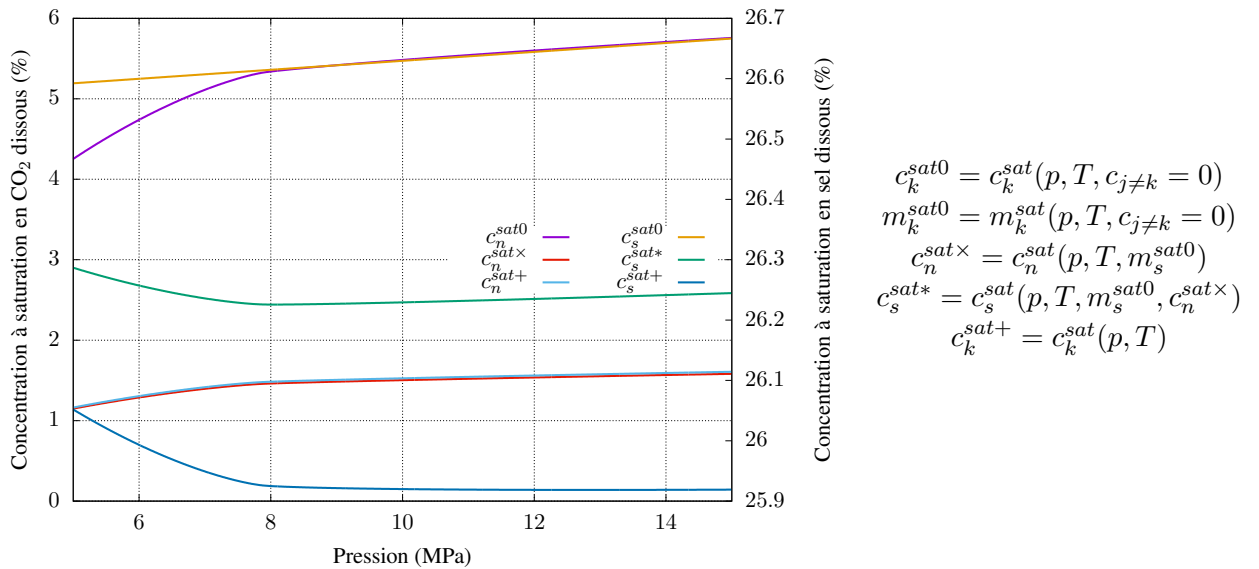


FIGURE 1.11 – Évolution de différentes concentrations à saturation en CO_2 et en sel dissous dans une gamme de pression représentative de celle rencontrée en cavité à 800 m de profondeur et sous une température de $34 \text{ }^\circ\text{C}$.

Concernant la teneur en H_2O dans la phase riche en CO_2 , celle-ci sera directement liée à la température : une augmentation de la température entraîne une augmentation de cette teneur. En revanche, si l'on s'intéresse à son évolution avec la pression, il est nécessaire de distinguer le domaine à "faible" pression, dans lequel le CO_2 a un comportement gazeux, de celui à pression "élevée", où le CO_2 s'apparente à un liquide (Figure 1.10b). Dans le premier domaine, la solubilité chute rapidement avec une augmentation de la pression, tandis que, dans le second, à l'inverse, l'humidité augmente avec la pression avant de se stabiliser [Spycher and Pruess, 2005]. Ainsi, à l'équilibre thermique avec le massif, mais sous une pression plus faible que la pression géostatique, la solubilité du CO_2 dans H_2O sera plus faible que celle présentée en Figure 1.9, tandis que l'humidité du CO_2 risque, au contraire, d'être plus importante.

On peut remarquer que, si les données de solubilité du CO_2 dans la saumure peuvent être reproduites de manière très satisfaisante sur l'ensemble de la gamme de pression considérée à partir de la loi d'état de la saumure adoptée (Figure 1.10a), celles de la solubilité inverse, de H_2O dans la phase riche en CO_2 , sont moins précises, une fois comparées aux mesures expérimentales effectuées par Valtz et al. [2004] et King et al. [1992] (Figure 1.10b). La première remarque est cohérente, puisque le choix même de cette loi d'état était notamment motivé par la fiabilité de son calcul de cette donnée. Concernant la seconde, on peut tout de même constater que l'allure générale de l'évolution de la teneur en H_2O dans la phase riche en CO_2 est assez bien reproduite et que les résultats semblent même satisfaisants à faible pression (CO_2 sous forme gazeuse) ; en revanche, les résultats sont moins satisfaisants lorsque cette phase est à l'état supercritique.

Si on a bâti la Figure 1.9 et la Figure 1.10 en calculant la concentration à saturation en gaz dissous dans une saumure de molalité en sel préalablement fixée, cela repose sur l'hypothèse de l'absence de tout phénomène de transfert de masse du sel, notamment de sa recristallisation. Or, la concentration de saturation du sel dans la saumure va elle aussi dépendre de la concentration en gaz dissous. Ainsi, la concentration en sel d'une saumure initialement fraîche et saturée va diminuer à mesure que la concentration en CO_2 augmente, influant par là même sur la concentration à saturation de ce dernier. Cependant, comme on peut le constater en Figure 1.11, les différences entre les deux cas restent très modestes :

- Dans le cas du sel : la concentration c_s^{sat*} , qui correspond à l'actualisation, à quantité de sel dissous constante, de la valeur de c_s^{sat0} (calculée dans l'eau pure) dans une solution qui a été ensuite saturée en CO_2 (à la concentration $c_n^{sat\times}$), évolue entre 26,2 et 26,3 %. La valeur réelle de la concentration à saturation en sel, dans une saumure simultanément saturée en sel et en CO_2 , c_s^{sat+} suit une même évolution entre 25,9 et 26,05 %, ce qui signifie qu'il y a bien recristallisation d'une infime partie du sel dissous lors de la dissolution du CO_2 ;
- Dans le cas du CO_2 dissous : les deux courbes $c_n^{sat\times}$ et c_n^{sat+} sont très similaires, mais une petite différence existe. Cette dernière s'explique par la recristallisation du sel dissous, évoquée juste avant, puisque les rapports $c_n^{sat\times}/c_n^{sat+}$ et c_s^{sat+}/c_s^{sat*} sont quasiment égaux.

Le fait que ces différences de concentration soient minimales permet de valider l'option adoptée en Figure 1.9 pour comparer solubilités du CO_2 et du CH_4 , à savoir prendre une molalité en sel constante à hauteur de m_s^{sat0} .

Impact du CO_2 et du sel dissous sur les propriétés thermodynamiques de la saumure

La présence de ces solutés modifie les caractéristiques thermodynamiques de la phase de la saumure. L'influence des concentrations du sel et du CO_2 dissous sur l'évolution de quelques coefficients thermodynamiques du mélange est ainsi observée en Figure 1.12.

On peut constater, tout d'abord, que la concentration en sel a le plus d'influence sur les grandeurs observées, ce qui peut s'expliquer par le fait que celle-ci est largement supérieure à celle du CO_2 dissous. À la lecture de la Figure 1.12, on remarque aussi que les concentrations en sel et en CO_2 dissous peuvent tout aussi bien exercer une influence identique (la masse volumique ρ en Figure 1.12a et la capacité calorifique massique isobare c_p en Figure 1.12d augmentent avec c_s et c_n) ou en opposition l'une par rapport à l'autre (exemple avec la compressibilité B_T en Figure 1.12c et la dilatation thermique isobare A_p en Figure 1.12b). Enfin, on retrouve la faible différence entre

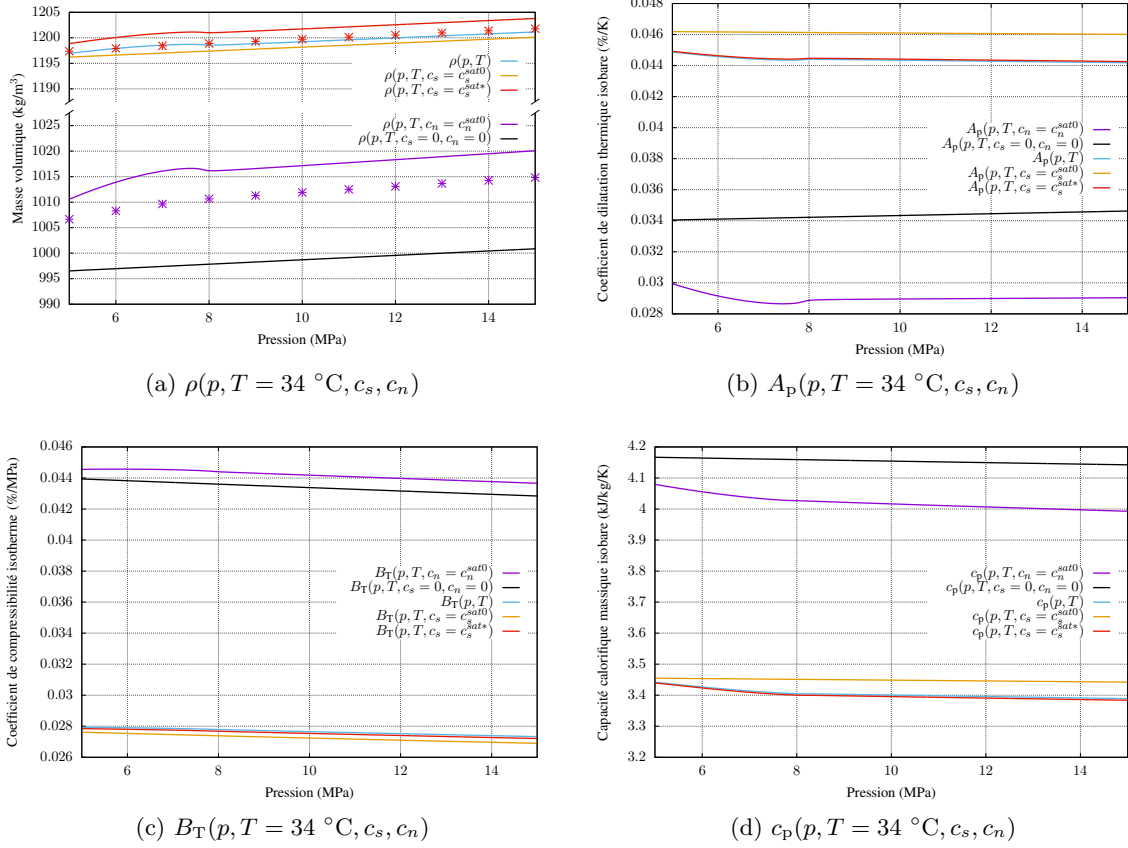


FIGURE 1.12 – Évolution de la masse volumique ρ , calculée et comparée aux données fournies par Duan et al. [2008] (Figure 1.12a), de la dilatation thermique isobare A_p (Figure 1.12b), de la compressibilité isotherme B_T (Figure 1.12c) et de la capacité calorifique massique isobare c_p (Figure 1.12d) de la saumure, sous une température de 34 °C, en fonction de la pression et des différentes valeurs de concentration en sel et CO_2 dissous considérées.

les propriétés de la saumure saturée en sel et en CO_2 dissous (de concentrations c_s^{sat+} et c_n^{sat+} et uniquement fonction de la pression et de la température) et celles de la saumure fictive, dont les concentrations sont évaluées à partir d'une saumure fraîche (de concentrations c_s^{sat*} et c_n^{sat*}).

La vérification de ces données en se basant sur la littérature est restreinte à la seule masse volumique (Figure 1.12a), les éventuelles mesures des autres coefficients pour un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ n'ayant pas été publiées. On peut constater que les données calculées ont toujours tendance à surestimer les valeurs réelles de la masse volumique, évaluées dans l'article [Duan et al., 2008]. Ces dernières sont confirmées par Pruess and Spycher [2007], selon lesquels l'augmentation de masse volumique d'une saumure saturée en sel et en CO_2 dissous par rapport à une saumure fraîche est de l'ordre de 0,1 %, soit environ 1,2 kg/m^3 . Cette surestimation de la masse volumique est un peu embarrassante, car elle diminue la confiance que l'on peut avoir dans l'évolution des propriétés thermodynamiques en fonction de c_n . Cependant, puisque l'influence de cette dernière variable est relativement faible, on peut supposer que la déviation qu'elle induit sur les coefficients thermodynamiques de la saumure reste acceptable pour la suite.

Synthèse

- La solubilité du CO_2 dans la saumure, au contraire de celle du CH_4 , est suffisamment élevée pour être à même d'impacter de façon sensible les conditions de stockage, justifiant l'intérêt d'une modélisation comparative d'un stockage, avec et sans prise en compte du phénomène de transfert de masse ;
- La solubilité, tout comme l'humidité de la phase riche en CO_2 , est impactée par l'évolution de la température et la pression du stockage, soumises aux différents cycles d'exploitation appliqués : avec des pressions plus faibles que la pression géostatique, la solubilité du CO_2 et la concentration en H_2O dans la phase du fluide stocké ont tendance à diminuer, mais cette baisse pourrait être compensée et contrebalancée, suivant l'évolution réelle de la température ;
- Si la loi d'état adoptée permet de bien reproduire les données de solubilité du CO_2 dans la saumure (ce qui était l'un des points d'intérêt majeurs), elle semble moins précise dans l'estimation des autres données thermodynamiques, bien que cette déviation par rapport aux données réelles reste acceptable.

La compréhension du comportement thermodynamique des différents produits présents dans la cavité est essentielle pour pouvoir anticiper le comportement du stockage dans les conditions réelles. Elle passe, dans un premier temps, par le choix des lois d'état de chacun d'eux, choix dépendant des hypothèses de travail que l'on s'accorde, de la précision des résultats numériques et des capacités de calcul. Les lois d'état des nouveaux produits à stocker en cavité saline (CO_2 , O_2 , H_2) permettent de tirer de premiers enseignements quant à leur comportement dans les conditions de stockage et de comparer ce dernier à celui du fluide de référence qu'est le CH_4 :

- Le O_2 semble se comporter de façon similaire au CH_4 (mêmes états thermodynamiques possibles, température du point critique très éloignée des températures attendues du stockage, solubilité attendue comme étant plutôt faible, notamment au regard du peu de littérature à ce sujet). La gestion d'un stockage de O_2 ne devrait donc différer de celle d'un stockage de CH_4 qu'en terme de transport et de sécurité, au vu de sa forte inflammabilité, même sous des températures peu élevées ;
- Si l'on s'attend à ce que le H_2 soit stocké sous le même état thermodynamique que le CH_4 , il est possible que sa réponse thermique à des opérations d'injection et de soutirage soit très différente de celle des fluides stockés usuellement. On ne peut ainsi pas anticiper le comportement thermodynamique de son stockage sans étude complémentaire ;
- Le CO_2 présente le comportement le plus particulier, dans la mesure où sa solubilité est suffisamment importante pour engendrer des pertes par dissolution dans la saumure potentiellement significatives. De plus, le fait que les coordonnées de son point critique coïncident avec la gamme de pression et de température d'un stockage en cavité ouvre la possibilité d'un stockage sous forme liquide, et éventuellement biphasique, ce qui contraint à une gestion rigoureuse du stockage en amont.

Ces constatations doivent être étudiées et confirmées dans un modèle thermodynamique adapté au stockage en cavité saline, qui devra faire appel aux lois d'état choisies, afin d'individualiser les calculs à chaque fluide de stockage.

Chapitre 2

Thermodynamique de stockage en cavité saline

Les lois d'état permettent de déterminer les propriétés thermodynamiques d'un fluide connaissant les conditions dans lesquelles ce dernier se trouve (par exemple si l'on dispose de sa température, de sa pression et de sa composition). Cependant, dans le cas de la modélisation de son stockage, son état thermodynamique n'est pas une donnée d'entrée, mais doit être calculé à partir des apports et retraits de matière et de chaleur au système. Les lois d'état sont ainsi des équations complémentaires permettant de fermer le système d'équations du modèle de stockage.

Si le sujet de la modélisation globale du stockage souterrain est abordé dans la littérature, il est, le plus souvent, restreint à des cas de figure simplifiés, comme présenté en section 2.1. Les échanges de masse et d'énergie entre phases fluides sont, en particulier, rarement pris en compte dans le cas de stockages temporaires, les fluides habituellement étudiés présentant une solubilité faible dans la saumure. Pour pouvoir en observer les effets sur le comportement thermodynamique du stockage, on cherche à les intégrer dans les équations du code de calcul DEMETHER, développé au sein de MINES ParisTech et présenté dans l'article de Rouabhi et al. [2017]. Ce code est basé sur une application des équations de bilan au contexte du stockage souterrain de fluides : il s'agit donc d'ajouter dans ses équations, qui intègrent déjà certains phénomènes physiques propres au stockage en cavité saline (fermeture viscoplastique de la cavité, échange de chaleur avec le massif...) les termes relatifs au transfert de masse entre phases fluides. Pour ce faire, il est important, une fois le système modélisé présenté (en section 2.2), de développer les équations de bilan avec les nouvelles hypothèses retenues (réalisé en section 2.3), puis de les adapter pour permettre leur couplage avec le puits et le massif salin (couplage expliqué en section 2.4). Avant de s'intéresser plus spécifiquement à l'impact des transferts de masse entre phases fluides sur le comportement thermodynamique du stockage, objet de la section 3.1, on applique en section 2.5 le code de calcul sans considérer ces phénomènes sur les nouveaux fluides à stocker pour comparer l'évolution de leurs conditions de stockage à celle du CH_4 , en réponse à un même scénario de stockage. Ces comparaisons fournissent des indications plus précises quant aux gammes de pression et de température rencontrées et au mode de gestion le plus approprié pour chaque fluide, et confirment l'intérêt, pour le CO_2 , de prendre en compte le transfert de masse.

2.1 Revue bibliographique des approches pour modéliser un stockage en cavité saline

La littérature aborde le problème de la modélisation d'un stockage en cavité de deux façons : la première, et encore la moins utilisée actuellement, consiste à coupler le comportement thermodynamique du gaz au comportement thermomécanique du massif, tandis que la seconde se concentre uniquement sur l'un des deux aspects en ignorant l'autre. Dans ce dernier cas, les deux axes de recherche qui se dégagent n'ont pas le même objectif :

- aspect mécanique ou thermomécanique : ces travaux se focalisent sur le comportement mé-

canique du massif, afin de s'assurer de la bonne stabilité du massif entourant la cavité et/ou d'établir des critères de dimensionnement de celle-ci (exemple : [Mahmoudi et al., 2016; Moghadam et al., 2015; Zhang et al., 2017; Cornet et al., 2018; Labaune et al., 2018]). Se limitant généralement au cas de stockage de gaz naturel, soumis à une demande saisonnière, cette approche prend l'hypothèse que la période des cycles d'injection-soutirage est si importante que les variations de température induites par ces opérations ne sont pas suffisamment fortes pour influencer significativement sur la stabilité mécanique de l'édifice [Pellizzaro et al., 2012]

- aspect thermodynamique : on s'intéresse au problème purement thermodynamique posé par les produits stockés, sans prendre en compte, par exemple, la fermeture de la cavité, liée au comportement viscoplastique du sel gemme. L'objectif est ici d'anticiper l'évolution des conditions de stockage de la cavité suite aux diverses opérations d'injection et de soutirage effectuées et aux échanges de chaleur avec le massif. Le fluide traité est ici généralement le gaz naturel [Hagoort, 1994; Gregorowicz et al., 1996; Steinberger et al., 2002; Sedae et al., 2019] et l'air comprimé [Nakhamkin et al., 1990; Raju and Khaitan, 2012; Kushnir et al., 2012; Xia et al., 2015; Zhan et al., 2019], mais peut aussi être l'hydrogène [Tietze and Stolten, 2015], en raison des cycles de d'injection-soutirage potentiellement beaucoup plus courts que pour le gaz naturel. Les travaux de Sedae et al. [2019] se démarquent en étant les seuls à ne pas se limiter à la phase d'exploitation et à s'intéresser également à la phase de lessivage.

L'article de Bittkow et al. [1997] est le premier qui traite des deux disciplines, afin d'optimiser la gestion d'un ensemble de 4 cavités de stockage de gaz naturel : la pression interne des cavités, dont l'évolution est fixée en amont, est utilisée à la fois pour calculer la fermeture mécanique du massif et pour déterminer les débits de soutirage à appliquer. L'objectif du programme qui y est présenté est de pouvoir minimiser les quantités de gaz-coussin et la perte mécanique de volume utile de la cavité, tout en maximisant les débits d'injection-soutirage.

Néanmoins, dans l'optique de réaliser des simulations plus fiables du comportement d'un stockage, à même d'être comparées avec des données in situ, le couplage des deux disciplines paraît indispensable, en particulier dans le contexte industriel actuel qui tend à avoir des cycles d'opérations injection-soutirage beaucoup plus rapides (mensuels, hebdomadaires, voire même éventuellement journaliers) : pour une même amplitude de la pression du gaz sur un cycle, l'amplitude de la température du produit, tout comme le gradient thermique dans la paroi rocheuse, est d'autant plus importante que la période de ce cycle n'est courte [Pellizzaro et al., 2012]. Les contraintes additionnelles que peuvent y générer ces variations thermiques se doivent d'être étudiées pour s'assurer de pouvoir préserver l'intégrité de l'édifice tout au long de son cycle de vie. C'est pourquoi l'étude simultanée des comportements thermodynamique de la cavité et thermomécanique du massif fait désormais l'objet d'un intérêt croissant.

Des premiers travaux ont ainsi traité les deux problèmes de façon distincte : l'évolution de la température dans la cavité est ainsi une condition aux limites supplémentaire dans le modèle désormais thermomécanique du massif (la condition aux limites autour du puits n'est donc plus uniquement mécanique). Les travaux de couplage les plus basiques sont ceux de Li et al. [2019] : après avoir proposé des expressions analytiques de l'évolution des conditions de pression et de température du gaz dans la cavité, ceux-ci en utilisent les résultats appliqués à des opérations de soutirage ou d'injection dans un modèle par éléments finis. De la sorte, ils en viennent à déterminer les contraintes thermiques du massif salin, sans toutefois intégrer le comportement viscoplastique du sel gemme dans les simulations. La prise en compte du comportement thermomécanique réel du massif a cependant été réalisée dans de nombreuses autres études, afin notamment d'évaluer les déformations qu'il subit. Böttcher et al. [2017] traitent ainsi le problème pour des cycles de stockage de H_2 courts : ils se basent sur le modèle thermodynamique développé par Xia et al. [2015] pour obtenir une évolution de la température dans la cavité au cours du temps. Ces résultats sont ensuite intégrés comme condition aux limites thermique dans la modélisation par éléments finis du comportement thermomécanique du massif en s'appuyant sur le modèle constitutif Lubby2 élaboré par Heusermann et al. [2003] et en y intégrant une dépendance de certains de ses paramètres à la température. Lestringant et al. [2010] abordent le problème thermodynamique pour l'air comprimé soumis à des cycles journaliers. Il en est déduit une distribution de la température dans le massif,

qui est utilisée pour calculer les contraintes additionnelles générées par l'expansion thermique de la halite. Serbin et al. [2015] adoptent une démarche similaire pour calculer la distribution de température dans le massif autour d'une cavité stockant du gaz naturel suivant des cycles saisonniers. Ils comparent ensuite la fermeture de la cavité selon que le modèle constitutif de la roche saline est purement mécanique ou thermomécanique, en utilisant, dans le second cas, les résultats thermiques obtenus précédemment.

Ces études vont plus loin que les précédentes dans le sens qu'elles prennent désormais en compte l'aspect thermomécanique dans les calculs de stabilité, mais négligent encore tout effet de la fermeture du massif et donc de la variation de volume de la caverne sur le comportement du gaz stocké. D'autres études commencent désormais à associer les deux disciplines : Khaleli et al. [2016] prennent en compte la fermeture en mettant à jour à intervalle régulier (de l'ordre du mois ou de l'année) le volume de la cavité calculé mécaniquement dans les calculs de comportement thermodynamique de l'air comprimé. Il n'y a ici pas encore de couplage à proprement parler, mais on remarque une volonté de mesurer l'influence mutuelle que peuvent avoir les différents phénomènes ayant lieu dans la cavité. Wu et al. [2020] étudient simultanément le comportement thermodynamique de l'air comprimé et le comportement thermo-hydro-mécanique du massif dans le but d'évaluer la quantité de gaz perdue par diffusion dans le massif. Néanmoins, ce couplage est encore relativement simple car il postule que le comportement thermomécanique du massif reste dans le domaine élastique et en petite déformation, ce qui lui permet de supposer le volume de la cavité constant et simplifier certaines de ses équations. En adoptant des lois simples et peu réalistes physiquement, cet article présente des limites importantes et ne permet pas encore de modéliser de manière fiable le comportement d'un stockage.

Si ces derniers travaux témoignent d'un réel intérêt à coupler intégralement les comportements des deux domaines cavité et massif, ceux-ci ne peuvent encore donner satisfaction, tant ils présentent de limites :

- les équations d'état utilisées sont généralement simplistes, la plupart des études se basant sur la loi des gaz parfaits. Ainsi, dans les études citées, seules celles de Wu et al. [2020] et Serbin et al. [2015] se basent sur des équations plus réalistes, eu égard aux conditions de pression et de température rencontrées en cavité ;
- l'étude thermodynamique néglige généralement la présence de saumure dans la cavité lors des opérations d'injection et soutirage, ne prenant ainsi pas en compte l'impact de cette phase sur les conditions thermodynamiques du stockage, ni même les éventuels échanges de masse et de chaleur qui peuvent avoir lieu avec le fluide stocké ;
- l'impact des opérations de lessivage et de premier remplissage sur l'état thermomécanique du massif, voire éventuellement sur les conditions régnant dans la cavité, est en général négligé. Leur modélisation nécessite un couplage pour traiter de la formation de la cavité par dissolution du sel et de l'expulsion de la saumure par l'injection du fluide à stocker.

Ces simplifications ont été surpassées dans le modèle couplé développé par Rouabhi et al. [2017], dans lequel les différentes phases du cycle de vie d'une cavité saline sont modélisables, quel que soit le fluide stocké.

Synthèse

- Traditionnellement, la littérature se focalise sur l'une ou l'autre des deux grandes disciplines relatives au stockage souterrain, à savoir l'étude du comportement thermomécanique du massif ou celle du comportement thermodynamique des fluides dans la cavité ;
- Certaines études récentes commencent à s'intéresser à l'étude simultanée des deux disciplines, mais les couplages proposés ne sont pas encore satisfaisants, car certaines des hypothèses simplificatrices communément adoptées (absence de saumure dans la cavité, loi des gaz parfaits régissant le comportement du fluide stocké, pas d'influence de l'historique de stockage sur le comportement de la cavité) doivent être remises en cause.

2.2 Modèle physique de la cavité

Pour permettre le couplage des comportements, le système cavité a été décomposé en trois sous-systèmes, représentés en Figure 2.1 et dans lesquels différents aspects sont traités :

- un sous-système cavité en elle-même (domaine ①) : on s'intéresse au comportement thermodynamique des fluides présents dans la cavité ;
- un sous-système puits (domaine ②) : le problème posé est ici l'écoulement d'un fluide dans un puits de géométrie variable avec potentiellement des changements de section ;
- un sous-système massif rocheux (domaine ③), lui-même subdivisé en deux parties : l'une traitant du problème thermomécanique du massif salin tout autour de la cavité (a), tandis que l'autre partie se limite au problème de la conduction thermique dans le massif tout autour du puits (b).

Ces différents sous-systèmes sont tous régis individuellement par des équations (de bilan et de comportement) qui leur sont propres et couplés entre eux par des lois de conservation ou d'interface.

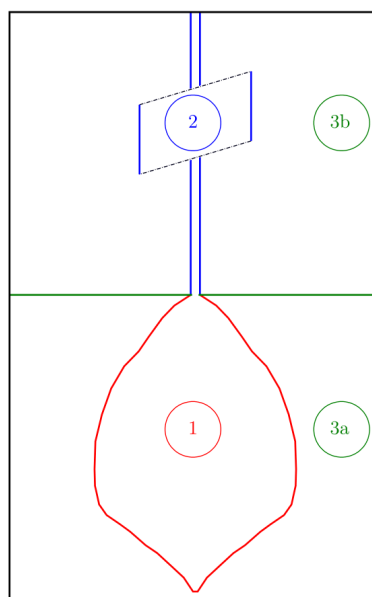


FIGURE 2.1 – Schéma des différents sous-systèmes considérés pour modéliser une cavité saline [Rouabhi et al., 2017].

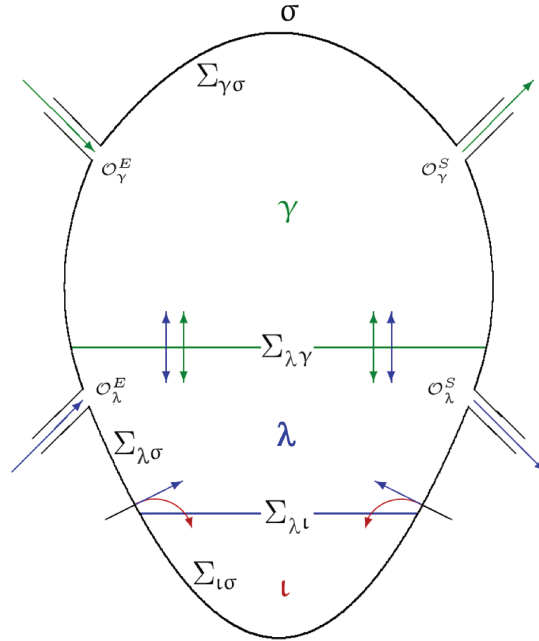


FIGURE 2.2 – Schéma des différentes phases et de leurs interactions dans la cavité [Rouabhi et al., 2017].

Notations et conventions adoptées dans le sous-système cavité

Dans un premier temps, on se concentre sur le domaine cavité. Sa modélisation dans la littérature n'est, en effet, pas très satisfaisante, puisque la présence de saumure n'est pas prise en compte. Pourtant, du fait de l'impossibilité, lors du premier remplissage, de soutirer en intégralité ce produit résultant du processus de création de la cavité, une modélisation réaliste de ce domaine doit nécessairement tenir compte de sa présence et donc considérer au moins deux phases distinctes dans la cavité. Au cours de ce mémoire, comme évoqué en sous-section 1.3.2 à travers l'expression adoptée de leur loi d'état, on peut même considérer trois phases non-miscibles (voir Figure 2.2) : la phase du produit stocké (notée γ), celle de la saumure λ et la phase des éléments insolubles ι issus du massif, ici prise comme une phase fluide continue. Une dernière phase, solide, est considérée pour désigner le massif salin et notée σ .

Chacune des phases fluides, notée génériquement α , occupe ainsi un domaine distinct Ω_α délimité par une frontière $\partial\Omega_\alpha$. On fixe les notations suivantes :

- le domaine de la cavité correspond à tout instant à $\Omega(t) = \bigcup_\alpha \Omega_\alpha(t)$;
- la frontière de la phase fluide α avec le massif est désignée par $\Sigma_\alpha = \Sigma_{\alpha\sigma}$;
- l'interface entre deux phases fluides α et β est notée $\Sigma_{\alpha\beta}$, d'où l'on note l'ensemble de ces frontières pour une phase fluide $\Sigma_\alpha^f = \bigcup_{\beta \neq \alpha, \beta \neq \sigma} \Sigma_{\alpha\beta}$;
- la frontière de la phase α avec les orifices permettant l'échange de matière avec l'extérieur \mathcal{O}_α . Ces orifices sont des frontières considérées comme immobiles, au contraire du massif salin. Dans la mesure où ces orifices sont dédiés à l'entrée ou la sortie de matière de la cavité, on désigne par l'exposant κ les frontières d'entrée ou de sortie de la matière ($\kappa = \{E, S\}$ dans Figure 2.2) de sorte que $\mathcal{O}_\alpha = \bigcup_\kappa \mathcal{O}_\alpha^\kappa$;
- la frontière de la phase α est représentée par $\partial\Omega_\alpha(t) = \Sigma_\alpha \cup \Sigma_\alpha^f \cup \mathcal{O}_\alpha$, de vecteur normal \vec{n}_α ;
- la frontière de la cavité avec le massif est notée $\Sigma(t) = \bigcup_\alpha \Sigma_\alpha$;
- l'ensemble des parois de la cavité correspond à $\partial\Omega(t) = \Sigma \cup \mathcal{O}_\alpha$ avec pour vecteur normal \vec{n} .

La frontière de la cavité $\partial\Omega$ se déplace à la vitesse $\vec{\omega} \cdot \vec{n}$, cette vitesse étant considérée comme positive lorsque Ω s'élargit. Elle correspond aux déplacements induits à la fois par l'érosion de la cavité par dissolution du sel dans la saumure et le détachement simultané des insolubles, et par la

déformation thermomécanique du massif. On définit \vec{v}_α la vitesse barycentrique des particules de la phase α , ρ_α la masse volumique de celle-ci et $\vec{\omega}_\alpha$ le champ de vitesse définissant le mouvement de $\partial\Omega_\alpha$. On pose également $\rho_{k\alpha} = c_{k\alpha}\rho_\alpha$ la masse volumique et $\vec{v}_{k\alpha} = c_{k\alpha}\vec{v}$ le vecteur vitesse barycentrique du constituant k dans la phase α , où $c_{k\alpha}$ est la concentration massique du constituant dans la phase. Les mouvements des frontières au niveau de chacune des phases fluides avec l'extérieur de la cavité sont ainsi décrits :

$$\begin{aligned} (\vec{v}_\alpha - \vec{\omega}_\alpha) \cdot \vec{n} &= 0 \text{ sur } \Sigma_\alpha(t) \text{ avec ici } \alpha = \{\gamma, \iota\} \\ \rho_\lambda(\vec{v}_\lambda - \vec{\omega}_\lambda) \cdot \vec{n} &= \rho_{s\lambda}(\vec{v}_{s\lambda} - \vec{\omega}_\lambda) \cdot \vec{n} \text{ sur } \Sigma_\lambda(t) \\ \vec{\omega}_\alpha \cdot \vec{n} &= 0 \text{ sur } \mathcal{O}_\alpha \\ \vec{\omega}_\alpha &= \vec{\omega} \text{ sur } \partial\Omega \end{aligned} \quad (2.1)$$

La première égalité traduit le fait qu'il n'y a pas d'échange de masse entre le massif salin et les phases autres que la saumure. Ces fluides ne sont ainsi pas responsables de l'érosion du massif et ne contiennent pas de sel. Le vecteur $\vec{\omega}_\alpha$ n'est, cependant, pas nécessairement nul, car la frontière peut être déplacée par les déformations thermomécaniques du massif. La troisième égalité est posée en raison de l'hypothèse adoptée précédemment consistant à supposer immobiles les orifices du puits. L'équation de la frontière Σ_λ traduit le transfert de masse du sel se dissolvant dans la saumure : $\rho_{s\lambda}(\vec{v}_s - \vec{\omega}_\lambda)$ correspond au flux massique de sel entrant dans la saumure en provenance du massif, où l'indice s désigne le sel dans la phase λ . Lorsque ce flux est nul, on a $(\vec{v}_\lambda - \vec{\omega}_\lambda) \cdot \vec{n} = 0$, similaire à l'équation à la frontière du massif avec les autres phases. Dans ce cas précis, la saumure reste "collée" à la paroi rocheuse, n'érodant ainsi pas le massif : il n'y a pas de dissolution de sel. Par ailleurs, on suppose que tous les produits k composant la saumure autres que le sel dissous (eau, produit dissous) ne peuvent être l'objet d'un transfert de masse avec le massif salin : $\rho_{k\lambda}(\vec{v}_{k\lambda} - \vec{\omega}_\lambda) \cdot \vec{n} = 0$ à la frontière Σ_λ avec $k \neq s$. Il n'y a ainsi pas de minéralisation de fluide ou d'autres phénomènes d'absorption dans le massif par l'intermédiaire de la saumure. Quant aux interfaces entre phases fluides, pour lesquelles des échanges de masse sont possibles, on a :

$$\begin{aligned} \vec{\omega}_\gamma \cdot \vec{n}_\gamma &= -\vec{\omega}_\lambda \cdot \vec{n}_\lambda = -\vec{v}_{\lambda\gamma} \cdot \vec{n}_\lambda \text{ sur } \Sigma_{\gamma\lambda}(t) \\ \vec{\omega}_\iota \cdot \vec{n}_\iota &= -\vec{\omega}_\lambda \cdot \vec{n}_\lambda = -\vec{v}_{\lambda\iota} \cdot \vec{n}_\lambda \text{ sur } \Sigma_{\iota\lambda}(t) \end{aligned} \quad (2.2)$$

où \vec{n}_α est le vecteur normal à l'interface orienté vers l'extérieur de la phase α . Ces équations garantissent le contact entre les deux phases, les vecteurs normaux des surfaces de chacune de celles-ci étant d'orientation opposée. Par convention, on définit les vitesses de déplacement de ces interfaces selon le vecteur normal à la surface de la phase saumure, celle-ci étant au centre de tous les transferts de masse.

Définition des volumes de la cavité

On peut définir le volume total de la cavité comme la somme des volumes de l'ensemble des phases fluides : $\mathcal{V}(t) = \sum_\alpha \mathcal{V}_\alpha(t)$. Leur taux de variation est donné par :

$$d\mathcal{V}(t)/dt = \int_{\Sigma(t)} \vec{\omega} \cdot \vec{n} dA \quad \text{et} \quad d\mathcal{V}_\alpha(t)/dt = \int_{\partial\Omega_\alpha(t)} \vec{\omega}_\alpha \cdot \vec{n}_\alpha dA \quad (2.3)$$

Ce volume correspond au volume "actuel" de la cavité, c'est-à-dire évoluant suite à l'érosion et à la déformation thermomécanique du massif rocheux. En supposant la cavité saline de forme sphérique ou cylindrique, ce volume peut s'exprimer : $\mathcal{V}(t) = \alpha_f(t)a(t)^{(1+K)}$ où $a(t)$ correspond au rayon équivalent "actuel" de la cavité, tandis que $\alpha_f(t)$ et K sont respectivement un facteur de forme et l'exposant attaché à la forme de la cavité ($K = 1$ et $\alpha_f(t) = h(t)\pi$ pour une cavité de forme cylindrique, $h(t)$ étant la hauteur de la cavité, et $K = 2$ et $\alpha_f = (4/3)\pi$ pour une autre de forme sphérique). On distingue ce volume d'un volume dit de référence, correspondant au volume de roche saline érodée, sans prise en compte la déformation thermomécanique du massif : $\mathcal{V}_{ref}(t) = \alpha_f(t)A(t)^{(1+K)}$ où $A(t)$ correspond au rayon de référence de la cavité. On suppose ici que ni l'érosion, ni la déformation thermomécanique du massif n'ont d'impact sur la forme de la cavité.

Ces deux rayons sont reliés par l'expression $a(t) = A(t) \exp(H_\theta(A(t), t))$ où H_θ est la déformation logarithmique tangentielle de Henky du massif, résolu dans le problème thermomécanique du massif (voir la sous-section 2.4.2). Le volume de la cavité est ainsi déterminé par la connaissance de la déformation mécanique du massif à la paroi, liée au problème thermomécanique, et du volume de sel qui s'est dissous dans la saumure depuis le début de la simulation, issue du calcul thermodynamique des fluides de la cavité, assurant ainsi le couplage entre les deux domaines.

Synthèse

- On considère trois domaines distincts et traités séparément : la cavité (aspect thermodynamique), le puits (problème d'écoulement du fluide) et le massif rocheux (étude thermomécanique ou thermique) ;
- On considère trois phases fluides dans la cavité (le fluide stocké γ , la saumure λ et la phase des insolubles ι), qui échangent matière et chaleur avec le puits, et chaleur avec le massif. La dissolution du sel dans la phase λ est le seul transfert de matière considéré entre la cavité et le massif salin. Les transferts de masse et de chaleur entre les deux phases fluides γ et λ doivent être intégrés ;
- Le couplage entre comportement thermomécanique du massif et comportement thermodynamique du fluide est, en partie, réalisé dans l'étude de l'évolution du volume, dans laquelle on distingue un volume de référence (correspondant au volume creusé par dissolution du sel) et un volume réel (y ajoutant la prise en compte de la fermeture viscoplastique).

2.3 Expression des lois de bilan appliquées au stockage souterrain en cavité saline

Le contenu de la cavité forme un ensemble multiphasique multiconstituant. À l'intérieur de cet ensemble, il faut déterminer la valeur des variables d'état indépendantes de chacune de ses phases (pression p_α , température T_α et composition \vec{c}_α) dans l'espace et le temps. La connaissance de celles-ci est indispensable pour accéder aux différentes grandeurs thermodynamiques de chaque phase, calculées par l'intermédiaire des lois d'état (comme la masse volumique ρ_α par exemple). Ces variables d'état sont régies par les équations de bilan, appliquées sur les constituants et/ou sur une phase entière.

Leur expression générale, ainsi que la manière de les appréhender, est présentée dans un premier temps, afin de faire apparaître les termes relatifs aux échanges de masse (et de la chaleur associée) entre les phases fluides. Par la suite, on définit le cadre du modèle de stockage en cavité saline avant de s'attarder sur la mise en application de ces équations de bilan dans ce contexte particulier.

2.3.1 Généralités sur les équations de conservation

On considère une fonction $\varphi_\alpha(\vec{x}, t)$ continue et dérivable selon l'espace et le temps, dans le domaine Ω_α . Cette fonction, étant indifféremment un scalaire, un vecteur ou un tenseur, désigne la densité massique d'une grandeur physique $\Phi_\alpha(t)$ globale additive, associée à la matière contenue dans Ω_α à l'instant t : $\Phi_\alpha = \int_{\Omega_\alpha} \rho_\alpha \varphi_\alpha dV$. Les équations de conservation expriment le taux de variation de $\Phi_\alpha(t)$:

$$\begin{aligned}
 \text{Formulation globale} \quad d\Phi_\alpha/dt &= \int_{\Omega_\alpha} \rho_\alpha \dot{\varphi}_\alpha dV - \int_{\partial\Omega_\alpha} (\vec{\Gamma}_\alpha + \rho_\alpha \varphi_\alpha (\vec{v}_\alpha - \vec{\omega}_\alpha)) \cdot \vec{n}_\alpha dA \\
 \text{Formulation locale} \quad \begin{cases} \partial_t(\rho_\alpha \varphi_\alpha) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_\alpha \varphi_\alpha \vec{v}_\alpha + \vec{\Gamma}_\alpha) = \rho_\alpha \dot{\varphi}_\alpha & \text{(forme conservative)} \\ \rho_\alpha \dot{\varphi}_\alpha + \vec{\nabla} \cdot \vec{\Gamma}_\alpha = \rho_\alpha \dot{\varphi}_\alpha & \text{(forme particulière)} \end{cases} & \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

	Φ_α	φ_α	γ_α	$\vec{\Gamma}_\alpha$
Masse totale	\mathcal{M}_α	1	0	$\vec{0}$
Masse du composant k	$\mathcal{M}_{k\alpha}$	$c_{k\alpha}$	$\pi_{k\alpha}$	$\rho_{k\alpha}(\vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_\alpha)$
Quantité de mouvement	\vec{Q}_α	\vec{v}_α	\vec{g}	$-\underline{\underline{\sigma}}_\alpha$
Énergie totale	$\mathcal{E}_\alpha = \mathcal{K}_\alpha + \mathcal{U}_\alpha$	e_α	$\vec{g} \cdot \vec{v}_\alpha + r_\alpha/\rho_\alpha$	$-\underline{\underline{\sigma}}_\alpha \vec{v}_\alpha + \vec{\Psi}_{u\alpha}$
Entropie	\mathcal{S}_α	s_α	$(r_\alpha + \tilde{\omega}_\alpha)/(\rho_\alpha T)$	$\vec{\Psi}_{s\alpha}/T$

TABLE 2.1 – Paramètres généraux des lois de conservation.

où γ_α est une densité massique de source dans la phase α (de champ de vitesse barycentrique \vec{v}_α) et $\vec{\Gamma}_\alpha$ est une densité surfacique de flux sur la frontière $\partial\Omega_\alpha$ (dont le champ de vitesse est noté $\vec{\omega}_\alpha$). Les équations de conservation s'appliquent à 4 grandeurs physiques : la masse, la quantité de mouvement, l'énergie totale et l'entropie. Leur déclinaison générale à l'échelle d'une phase est présentée dans le Tableau 2.1.

Dans l'équation de conservation de la masse d'un constituant k , $\pi_{k\alpha}$ désigne son taux de production/destruction massique par unité de volume par réaction chimique (sur l'ensemble de la phase α , on a $\sum_k \pi_{k\alpha} = 0$, traduisant l'énoncé de Lavoisier), tandis que $\vec{J}_{k\alpha} = \rho_{k\alpha}(\vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_\alpha)$ représente sa densité de flux de diffusion dans la phase, $\vec{v}_{k\alpha}$ étant la vitesse barycentrique du constituant k dans Ω_α et $\rho_{k\alpha}$ la masse du constituant k rapportée à l'ensemble du volume du domaine Ω_α . La conservation de la quantité de mouvement fait intervenir le tenseur contrainte de Cauchy $\underline{\underline{\sigma}}_\alpha$ et l'action de la pesanteur \vec{g} .

Les équations de conservation de l'énergie et de l'entropie méritent que l'on s'y attarde plus longuement. À l'échelle d'une phase monoconstituante, l'équation de l'énergie totale \mathcal{E}_α , somme des énergies interne \mathcal{U}_α et cinétique \mathcal{K}_α peut s'écrire :

$$d\mathcal{E}_\alpha/dt = \int_{\Omega_\alpha} (\rho_\alpha \vec{v}_\alpha \cdot \vec{g} + r_\alpha) dV - \int_{\partial\Omega_\alpha} (\vec{\psi}_\alpha - \underline{\underline{\sigma}}_\alpha \vec{v}_\alpha + \rho_\alpha e_\alpha (\vec{v}_\alpha - \vec{\omega}_\alpha)) \cdot \vec{n}_\alpha dA \quad (2.5)$$

où : $e_\alpha = u_\alpha + \vec{v}_\alpha \cdot \vec{v}_\alpha / 2$

dans laquelle on intègre des sollicitations de type mécanique (dont la puissance, issue de l'action de la pesanteur et de la résultante des efforts s'exerçant par contact sur le système, s'exprime $\mathcal{P}_\alpha^{mec} = \int_{\Sigma_\alpha} \rho_\alpha \vec{g} \cdot \vec{v}_\alpha dV + \int_{\partial\Sigma_\alpha} \underline{\underline{\sigma}}_\alpha \vec{n} \cdot \vec{v}_\alpha dA$) et thermique (dont la puissance peut s'écrire $\mathcal{P}_\alpha^{ther} = \int_{\Sigma_\alpha} r_\alpha dV + \int_{\partial\Sigma_\alpha} \vec{\psi}_\alpha \cdot \vec{n} dA$, r_α désignant la densité volumique d'énergie thermique reçue par rayonnement et $\vec{\Psi}_{u\alpha} = \vec{\psi}_\alpha$, représentant la densité surfacique du taux de chaleur reçue par le système par conduction en provenance de l'extérieur). Si cette formulation est admise pour une phase monoconstituante, sa généralisation à une phase multiconstituante est plus complexe, et doit être développée.

Pour pouvoir transposer l'expression du bilan d'énergie à une phase multiconstituante α , il est préférable de partir de l'équation de bilan de l'énergie totale appliquée à l'un de ses constituants k . Cette approche permet une meilleure compréhension des objets manipulés. De la même manière que pour une masse ou une quantité de mouvement, on peut associer à chaque constituant une énergie interne $\mathcal{U}_{k\alpha} = \int_{\Omega_\alpha} \rho_{k\alpha} u_{k\alpha} dV$, une entropie $\mathcal{S}_{k\alpha} = \int_{\Omega_\alpha} \rho_{k\alpha} s_{k\alpha} dV$ et une énergie cinétique $\mathcal{K}_{k\alpha} = \int_{\Omega_\alpha} \rho_{k\alpha} \kappa_{k\alpha} dV = \int_{\Omega_\alpha} (1/2) \rho_{k\alpha} \vec{v}_{k\alpha} \cdot \vec{v}_{k\alpha} dV$. L'énergie totale du constituant k de α peut alors s'écrire :

$$\mathcal{E}_{k\alpha}(t) = \int_{\Omega_\alpha} \rho_{k\alpha} e_{k\alpha} dV = \int_{\Omega_\alpha} \rho_{k\alpha} (u_{k\alpha} + \vec{v}_{k\alpha} \cdot \vec{v}_{k\alpha} / 2) dV \quad (2.6)$$

Le bilan de l'énergie total du constituant k est similaire à celui d'une phase monoconstituante, à l'ajout près d'une puissance mécanique supplémentaire représentant les efforts $\vec{a}_{j/k}$ exercés par tous les autres constituants j de la phase. À l'échelle d'une phase, chaque effort appliqué par un constituant sur un autre est compensé par un effort opposé $\vec{a}_{j/k} = -\vec{a}_{k/j}$: ainsi, à l'échelle de la phase, ces efforts s'annulent et n'apparaissent donc pas dans le bilan global de la quantité de mouvement ($\sum_k \sum_{j \neq k} \vec{a}_{j/k} = \vec{0}$). L'équation de bilan de l'énergie totale du constituant k peut

ainsi s'écrire :

$$d\mathcal{E}_{k\alpha}/dt = \int_{\Omega_\alpha} (\rho_{k\alpha} \vec{v}_{k\alpha} \cdot \vec{g} + \sum_{j \neq k} \vec{a}_{j/k} \cdot \vec{v}_{k\alpha} + r_{k\alpha}) dV - \int_{\partial\Omega_\alpha} (\vec{\psi}_{k\alpha} - \underline{\sigma}_{k\alpha} \vec{v}_{k\alpha} + \rho_{k\alpha} e_{k\alpha} (\vec{v}_{k\alpha} - \vec{\omega}_\alpha)) \cdot \vec{n}_\alpha dA \quad (2.7)$$

Le bilan de l'énergie totale à l'échelle de la phase, somme de celle de chacun de ses constituants, devient ainsi :

$$\sum_k d(\mathcal{E}_{k\alpha})/dt = \int_{\Omega_\alpha} (\rho_\alpha \vec{g} \cdot \vec{v}_\alpha + R_\alpha) dV - \int_{\partial\Omega_\alpha} \sum_k (\vec{\psi}_{k\alpha} - \underline{\sigma}_{k\alpha} \vec{v}_{k\alpha} + \rho_{k\alpha} e_{k\alpha} (\vec{v}_{k\alpha} - \vec{\omega}_\alpha)) \cdot \vec{n}_\alpha dA$$

avec : $R_\alpha = \sum_k (r_{k\alpha} + \sum_{j \neq k} \vec{a}_{j/k} \cdot \vec{v}_{k\alpha})$

(2.8)

Le terme R_α combine la puissance thermique reçue par rayonnement et la résultante des efforts mécaniques entre les différents constituants. Cependant, du fait de l'opposition des efforts de réaction, on peut le transformer pour exprimer R_α sous la forme $R_\alpha = \sum_k (r_{k\alpha} + \sum_j \vec{a}_{j/k} \cdot \vec{w}_{k\alpha})$, en utilisant le vecteur des vitesses relatives $\vec{w}_{k\alpha} = \vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_\alpha$ (ou vecteur vitesse de diffusion). Le terme R_α , qui correspond désormais à la généralisation du terme r_α à une phase multiconstituante, comprend ainsi la chaleur issue du rayonnement et celle que l'on pourrait interpréter comme issue du frottement visqueux du fait de la diffusion des espèces dans la phase. Concernant l'intégrale surfacique, en adoptant les vitesses relatives, on peut aboutir à une expression de l'équation :

$$\sum_k d(\mathcal{E}_{k\alpha})/dt = \int_{\Omega_\alpha} (\rho_\alpha \vec{g} \cdot \vec{v}_\alpha + R_\alpha) dV - \int_{\partial\Omega_\alpha} \left(- \sum_k \underline{\sigma}_{k\alpha} \vec{v}_\alpha + \vec{\Psi}_\alpha + \sum_k \rho_{k\alpha} e_{k\alpha} (\vec{v}_\alpha - \vec{\omega}_\alpha) \right) \cdot \vec{n}_\alpha dA$$

avec : $\vec{\Psi}_\alpha = \sum_k \left(- \underline{\sigma}_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} + \vec{\psi}_{k\alpha} + \rho_{k\alpha} e_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} \right)$

(2.9)

Le passage de la densité de l'énergie totale du constituant k à celle de la phase α le contenant n'est, quant à lui, pas direct. En effet, il est possible que le mouvement barycentrique des constituants de la phase ne corresponde pas au mouvement barycentrique de la phase (diffusion de k dans α). En conséquence, l'énergie cinétique massique de la phase déterminée à partir de celle de chacun de ses constituants ne peut être exprimée qu'après l'introduction de termes correctifs liés au mouvement relatif $\vec{w}_{k\alpha}$ de ces derniers par rapport au mouvement barycentrique global ; ainsi, la densité d'énergie cinétique totale peut s'écrire $\kappa_\alpha = \sum_k c_{k\alpha} (\kappa_{k\alpha} + \vec{w}_{k\alpha} \cdot \vec{w}_{k\alpha}/2)$. La densité d'énergie totale à l'échelle de la phase peut alors être définie par la relation :

$$e_\alpha = \sum_k c_{k\alpha} (u_{k\alpha} + \vec{w}_{k\alpha} \cdot \vec{w}_{k\alpha}/2 + \vec{v}_{k\alpha} \cdot \vec{v}_{k\alpha}/2)$$

$$\Rightarrow \sum_k \rho_{k\alpha} e_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} = \sum_k (u_{k\alpha} + \vec{w}_{k\alpha} \cdot \vec{w}_{k\alpha}) \rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} + \rho_{k\alpha} (\vec{w}_{k\alpha} \otimes \vec{w}_{k\alpha}) \vec{v}_\alpha \quad (2.10)$$

Sachant que le tenseur de contrainte $\underline{\sigma}_\alpha$ est défini dans l'équation de bilan de la quantité de mouvement $\underline{\sigma}_\alpha = \sum_k \underline{\sigma}_{k\alpha} - \rho_{k\alpha} (\vec{w}_{k\alpha} \otimes \vec{w}_{k\alpha})$, et en posant $R_\alpha = r_\alpha$, l'Équation 2.9 devient :

$$\sum_k d(\mathcal{E}_{k\alpha})/dt = \int_{\Omega_\alpha} (\rho_\alpha \vec{g} \cdot \vec{v}_\alpha + r_\alpha) dV - \int_{\partial\Omega_\alpha} \left(- \underline{\sigma}_\alpha \vec{v}_\alpha + \vec{\Psi}_{u\alpha} + \rho_\alpha e_\alpha (\vec{v}_\alpha - \vec{\omega}_\alpha) \right) \cdot \vec{n}_\alpha dA$$

$$\vec{\Psi}_{u\alpha} = \sum_k \left(- \underline{\sigma}_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} + \vec{\psi}_{k\alpha} + \rho_{k\alpha} (u_{k\alpha} + \vec{w}_{k\alpha} \cdot \vec{w}_{k\alpha}) \vec{w}_{k\alpha}/2 \right) = \vec{\Psi}_\alpha - \sum_k \rho_{k\alpha} (\vec{w}_{k\alpha} \otimes \vec{w}_{k\alpha}) \vec{v}_\alpha \quad (2.11)$$

Le vecteur $\vec{\Psi}_{u\alpha}$ peut être simplifié en décomposant le tenseur de Cauchy en un terme de pression $-p_\alpha \underline{I}$ et un terme traduisant une contribution d'origine visqueuse $\underline{\zeta}_\alpha$:

$$\vec{\Psi}_{u\alpha} = \sum_k \left(- \underline{\zeta}_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} + \vec{\psi}_{k\alpha} + \rho_{k\alpha} (u_{k\alpha} + \vec{w}_{k\alpha} \cdot \vec{w}_{k\alpha}/2 + p_\alpha/\rho_{k\alpha}) \vec{w}_{k\alpha} \right) \quad (2.12)$$

Le dernier terme peut être réorganisé, de façon à faire apparaître le terme $h_{k\alpha}^1$ s'apparentant à une enthalpie massique du constituant k dans le mélange ($h_{k\alpha}^1 = u_{k\alpha} + \vec{w}_{k\alpha} \cdot \vec{w}_{k\alpha} / 2 + p_\alpha / \rho_{k\alpha}$). $h_{k\alpha}^1$ est effectivement une enthalpie, si l'on néglige la vitesse de diffusion ou si on l'assigne dans l'énergie interne $u_{k\alpha}$:

$$\vec{\Psi}_{u\alpha} = \sum_k \left(-\zeta_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} + \vec{\psi}_{k\alpha} + \rho_{k\alpha} h_{k\alpha}^1 \vec{w}_{k\alpha} \right) \quad (2.13)$$

Dans la mesure où il paraît difficile, expérimentalement parlant, de mesurer les grandeurs $\underline{\sigma}_{k\alpha}$ et $\vec{\psi}_{k\alpha}$ pour chacun des constituants, il faut considérer les trois bilans comme des définitions des champs $\rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha}$, $\underline{\sigma}_{k\alpha}$, $\vec{\Psi}_{u\alpha}$ et $\pi_{k\alpha}$. Néanmoins, l'unicité de ces derniers n'est alors pas garantie. Une condition nécessaire pour pouvoir juger de leur pertinence est donnée par le second principe de la thermodynamique, portant sur l'entropie.

Les équations de bilan de la quantité de mouvement et de l'énergie totale exprimées à l'état local permettent de formuler une loi de bilan de la densité massique de l'énergie interne :

$$\rho_\alpha \dot{u}_\alpha + \vec{\nabla} \cdot \vec{\Psi}_{u\alpha} + p_\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_\alpha = r_\alpha + \zeta_\alpha : \underline{\nabla} \vec{v}_\alpha \quad (2.14)$$

Or, en combinant la relation de Gibbs (Tableau A.1) et les équations de bilan de la masse à l'échelle de la phase et des constituants formulées localement (voir le Tableau 2.1), l'équation de bilan de l'entropie peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \rho_\alpha T \dot{s}_\alpha &= \rho_\alpha \dot{u}_\alpha + p_\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_\alpha + \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \mu_{k\alpha}^* \left(\vec{\nabla} \cdot (\rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha}) - \pi_{k\alpha} \right) \\ \Rightarrow \rho_\alpha T \dot{s}_\alpha &= r_\alpha + \zeta_\alpha : \underline{\nabla} \vec{v}_\alpha - \vec{\nabla} \cdot \vec{\Psi}_{u\alpha} + \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \mu_{k\alpha}^* \left(\vec{\nabla} \cdot (\rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha}) - \pi_{k\alpha} \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

En développant le terme $-\vec{\nabla} \cdot \vec{\Psi}_{u\alpha} + \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \mu_{k\alpha}^* \vec{\nabla} \cdot (\rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha})$, on peut aboutir à une équation de la forme :

$$\begin{aligned} \rho_\alpha T \dot{s}_\alpha &= (r_\alpha + \tilde{\omega}_\alpha) - T \vec{\nabla} \cdot (\vec{\Psi}_{s\alpha} / T) \quad \text{avec :} \\ \left\{ \begin{array}{l} \vec{\Psi}_{s\alpha} = \vec{\psi}_\alpha - \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} T \partial_T \mu_{k\alpha}^* \rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} \\ \vec{\psi}_\alpha = \vec{\Psi}_{u\alpha} + \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} T^2 \partial_T (\mu_{k\alpha}^* / T) \rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} \\ \tilde{\omega}_\alpha = \zeta_\alpha : \underline{\nabla} \vec{v}_\alpha - (\vec{\psi}_\alpha \cdot \vec{\nabla} T) / T - \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \left(\mu_{k\alpha}^* \pi_{k\alpha} + \rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} \cdot \vec{\nabla}_T (\mu_{k\alpha}^*) \right) \\ \vec{\nabla}_T (\mu_{k\alpha}^*) = \vec{\nabla} \mu_{k\alpha}^* - \partial_T \mu_{k\alpha}^* \vec{\nabla} T \end{array} \right. \quad (2.16) \end{aligned}$$

Le second principe de la thermodynamique fixe une contrainte sur la dissipation volumique d'entropie $\tilde{\omega}_\alpha$ ($\tilde{\omega}_\alpha / T$ correspond à la densité de production interne d'entropie) : $\tilde{\omega}_\alpha \geq 0$. On peut distinguer, dans ce terme, 4 sources physiques entraînant des irréversibilités ($\tilde{\omega}_\alpha = \sum_i \tilde{\omega}_\alpha^i$ avec $\tilde{\omega}_\alpha^i \geq 0$) :

- la viscosité $\tilde{\omega}_\alpha^v = \zeta_\alpha : \underline{\nabla} \vec{v}_\alpha$: l'irréversibilité est liée au gradient de vitesse, le tenseur ζ_α désignant le tenseur de viscosité ;
- la conduction de chaleur $\tilde{\omega}_\alpha^c = -(\vec{\psi}_\alpha \cdot \vec{\nabla} T) / T$: il s'agit d'une irréversibilité causée par un gradient de température ;
- la diffusion des constituants dans la phase $\tilde{\omega}_\alpha^d = -\sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha} \cdot \vec{\nabla}_T (\mu_{k\alpha}^*)$: les disparités en termes de concentration et les gradients de pression, à partir desquelles on exprime le potentiel chimique $\mu_{k\alpha}^*$, engendrent ces irréversibilités. On a généralement tendance à négliger le transport des constituants causé par le gradient de pression au profit de celui lié au gradient des concentrations, mais ce premier phénomène doit, en toute rigueur, être lui aussi pris en compte ;

— les réactions chimiques $\tilde{\omega}_\alpha^\lambda = \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \mu_{k\alpha}^* \pi_{k\alpha}$.

Par ailleurs, les deux vecteurs flux d'énergie interne $\vec{\Psi}_{u\alpha}$ et d'entropie $\vec{\Psi}_{s\alpha}$ sont corrélés, car liés au vecteur $\vec{\psi}_\alpha$, représentant la densité surfacique du taux de chaleur reçue par la phase par conduction en provenance de l'extérieur, et à la composition de la α :

$$\begin{cases} \vec{\Psi}_{u\alpha} = \vec{\psi}_\alpha - \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \rho_{k\alpha} T^2 \partial_T (\mu_{k\alpha}^*/T) (\vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_\alpha) = \vec{\psi}_\alpha + \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \rho_{k\alpha} \partial_{c_{k\alpha}} h_\alpha (\vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_\alpha) \\ \vec{\Psi}_{s\alpha} = \vec{\psi}_\alpha - \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \rho_{k\alpha} T \partial_T \mu_{k\alpha}^* (\vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_\alpha) = \vec{\psi}_\alpha + \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \rho_{k\alpha} T \partial_{c_{k\alpha}} s_\alpha (\vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_\alpha) \end{cases} \quad (2.17)$$

Dans le cas d'un fluide monoconstituant ou d'un fluide multiconstituant sans diffusion ($\vec{v}_{k\alpha} = \vec{v}_\alpha$) composé uniquement de produits chimiquement inertes ($\pi_{k\alpha} = 0$), on retrouve les expressions d'un système matériellement fermé :

$$\begin{cases} \vec{\psi}_\alpha = \vec{\Psi}_{u\alpha} = \vec{\Psi}_{s\alpha} \\ \tilde{\omega} = \underline{\zeta}_\alpha : \underline{\nabla} \vec{v}_\alpha - (\vec{\psi}_\alpha \cdot \vec{\nabla} T)/T \end{cases} \quad (2.18)$$

Pour pouvoir résoudre ce système complet d'équations dans le contexte cavité, il est important d'introduire, outre les conditions initiales et aux limites, des lois supplémentaires, afin d'exprimer toutes les grandeurs présentes en fonction des variables primaires dans chacune des phases α (p_α ou ρ_α , T , \vec{c}_α , \vec{v}_α). Les lois d'état (voir le chapitre 1) permettent d'accéder à l'ensemble des grandeurs thermodynamiques des phases fluides et de leurs constituants (enthalpie, entropie, potentiel chimique,...). D'autres lois constitutives ou hypothèses doivent être ajoutées, dans le respect du second principe, pour déterminer le tenseur de viscosité $\underline{\zeta}_\alpha$, le taux de formation/destruction par réaction chimique $\pi_{k\alpha}$, le flux de diffusion des divers constituants k $\vec{J}_{k\alpha} = \rho_{k\alpha} (\vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_\alpha)$ ou la chaleur reçue par conduction $\vec{\psi}_\alpha$, sous la seule contrainte de respecter la condition imposée par le second principe de la thermodynamique $\tilde{\omega}_\alpha^i \geq 0$.

Synthèse

- La formulation des équations de bilan pour une phase monoconstituante peut être généralisée à une phase multiconstituante. Cette généralisation en augmente le nombre (équations sur les concentrations des constituants) et la complexité, puisqu'elle implique l'introduction d'irréversibilités supplémentaires (chimique et de vitesse);
- Les lois constitutives adoptées par la suite pour définir les grandeurs secondaires ($\underline{\sigma}_\alpha$, $\pi_{k\alpha}$, $\vec{\psi}_\alpha$, $\vec{J}_{k\alpha} = \rho_{k\alpha} \vec{w}_{k\alpha}$) doivent respecter la contrainte exprimée par $\tilde{\omega}_\alpha^i \geq 0$. Les grandeurs thermodynamiques des fluides sont fournies à partir de l'expression de la loi d'état de la phase.

2.3.2 Hypothèses de modélisation du stockage en cavité saline

Dans le contexte cavité (voir schéma en Figure 2.2), l'expression générale des équations de bilan, découlant de l'Équation 2.4, devient :

$$\begin{cases} d\Phi_\alpha/dt = \int_{\Omega_\alpha} \rho_\alpha \gamma_\alpha dV - \int_{\mathcal{O}_\alpha} (\vec{\Gamma}_\alpha + \rho_\alpha \varphi_\alpha \vec{v}_\alpha) \cdot \vec{n} dA - \int_{\Sigma_\alpha} \vec{\Gamma}_\alpha \cdot \vec{n}_\alpha dA \\ \quad - \int_{\Sigma_{\alpha\lambda}} (\vec{\Gamma}_\alpha + \rho_\alpha \varphi_\alpha (\vec{v}_\alpha - \vec{v}_{\lambda\alpha})) \cdot \vec{n}_\alpha dA \quad \text{où } \alpha = \{\gamma, \iota\} \\ d\Phi_\lambda/dt = \int_{\Omega_\lambda} \rho_\lambda \gamma_\lambda dV - \int_{\mathcal{O}_\lambda} (\vec{\Gamma}_\lambda + \rho_\lambda \varphi_\lambda \vec{v}_\lambda) \cdot \vec{n} dA - \int_{\Sigma_\lambda} (\vec{\Gamma}_\lambda + \rho_\lambda \varphi_\lambda (\vec{v}_\lambda - \vec{w}_\lambda)) \cdot \vec{n} dA \\ \quad - \int_{\Sigma_{\lambda\alpha}} (\vec{\Gamma}_\lambda + \rho_\lambda \varphi_\lambda (\vec{v}_\lambda - \vec{v}_{\lambda\alpha})) \cdot \vec{n}_\lambda dA \end{cases} \quad (2.19)$$

Ces équations doivent être complétées par les conditions d'interface entre les différentes phases fluides de la cavité pour décrire la discontinuité et les échanges entre les phases :

$$\left(\overrightarrow{\Psi}_\alpha + \rho_\alpha \varphi_\alpha (\overrightarrow{v}_\alpha - \overrightarrow{\omega}_\alpha)\right) \cdot \overrightarrow{n}_\alpha + \left(\overrightarrow{\Psi}_\lambda + \rho_\lambda \varphi_\lambda (\overrightarrow{v}_\lambda - \overrightarrow{\omega}_\lambda)\right) \cdot \overrightarrow{n}_\lambda = 0 \quad (2.20)$$

La résolution de ce problème nécessite d'adopter des hypothèses simplificatrices :

- on néglige le phénomène de cristallisation du sel dans la saumure (choix de simulation déjà mentionné en section 2.2). Le flux massique de sel dissous est donc toujours positif ou nul ($\rho_s (\overrightarrow{v}_{s\lambda} - \overrightarrow{\omega}_\lambda) \cdot \overrightarrow{n} \geq 0$). Cette hypothèse est motivée par le fait que le sel ne devrait pas se recristalliser spécifiquement à l'interface saumure-massif salin. On fait ainsi face à une dissymétrie dans le transfert de masse du sel : sa dissolution entraîne une érosion du massif salin (et donc une augmentation du volume de référence \mathcal{V}_{ref}), tandis que sa recristallisation s'opère localement dans la saumure et n'affecte pas ce volume ;
- on suppose que la densité surfacique de flux au niveau des parties immobiles est faible comparée aux autres grandeurs, ce qui nous permet de négliger $\int_{\mathcal{O}_\alpha} \overrightarrow{\Gamma}_\alpha \cdot \overrightarrow{n}_\alpha d\mathcal{A}$;
- on suppose l'absence de réaction chimique ou biologique dans la cavité, autre que celle traduisant le transfert de masse d'un composant chimique X d'une phase à une autre : $X_{(\alpha)} \rightleftharpoons X_{(\beta)}$. Cela se traduit par $\pi_{k\alpha} = 0$;
- la matière contenue dans chaque domaine Ω_α est considérée au repos, en suivant ce domaine dans son mouvement (on suppose ici que le champ de vitesse dans Ω_α est nul, sauf au niveau de sa surface) ;
- l'état thermodynamique de la phase α est uniforme dans l'ensemble de son domaine Ω_α .

Ces deux dernières hypothèses permettent de ne travailler plus désormais qu'avec des grandeurs ($p_\alpha, T_\alpha, \overrightarrow{c}_\alpha$) fonction du temps et non plus du temps et de la position \overrightarrow{x} . Elles correspondent aux caractéristiques même définissant une phase fluide telles qu'exposées par Fer [1970]. Elles autorisent également de ne pas considérer l'équation de bilan de la quantité de mouvement. Cette approche n'est évidemment pas très satisfaisante d'un point de vue scientifique, dans la mesure où l'on ne peut pas espérer rencontrer, en pratique, des phases parfaitement homogènes, au vu des dimensions des cavités [AbuAisha and Rouabhi, 2019]. Elle suppose ainsi que :

- l'influence de la gravité est ici négligée, ce qui est une hypothèse forte, notamment pour les fluides à l'état supercritique ou liquide, de masse volumique élevée, dans une cavité de plusieurs centaines de mètres ;
- la température en bas de la phase γ n'est pas perturbée par la présence d'une saumure de température différente ;
- la température à la paroi n'est pas différente de celle au centre de la cavité dans chacune des phases fluides, malgré les flux de chaleur géothermique en provenance du massif.

Les disparités thermiques entraînent des instabilités de nature à impulser des déplacements de matière au sein des différentes phases de la cavité, mais ces mouvements sont ici négligés. Néanmoins, cette approche, très orientée ingénierie, reste acceptable dans la mesure où l'on ne dispose, au meilleur des cas, que de quelques données *in situ* des stockages (flux de chaleur global, température et pression en tête de puits ou encore déformation du massif par exemple). En pratique, ces quelques données seront considérées comme représentatives du stockage. Ce modèle fait de même en considérant des conditions thermodynamiques "moyennes" et représentatives dans les différentes phases.

Outre ces hypothèses, on décompose l'ensemble des entrées-sorties de la matière en deux sous-ensembles d'entrée E et de sortie \mathcal{S} . Ces sous-ensembles sont définis par le débit massique algébrique de la matière à travers les orifices κ de la cavité : $\mathcal{Q}_\alpha^\kappa = - \int_{\mathcal{O}_\alpha^\kappa} \rho_\alpha \overrightarrow{v}_\alpha \cdot \overrightarrow{n} d\mathcal{A}$. Cette grandeur est positive lors de l'entrée de matière dans la cavité ($\mathcal{Q}_\alpha^\kappa > 0 \Leftrightarrow \mathcal{Q}_\alpha^\kappa = \mathcal{Q}_\alpha^E$) et négative à l'inverse en cas de soutirage ($\mathcal{Q}_\alpha^\kappa < 0 \Leftrightarrow \mathcal{Q}_\alpha^\kappa = \mathcal{Q}_\alpha^S$). On a alors $- \int_{\mathcal{O}_\alpha} \rho_\alpha \phi_\alpha \overrightarrow{v}_\alpha \cdot \overrightarrow{n} d\mathcal{A} = \mathcal{Q}_\alpha^E \varphi_\alpha^E + \mathcal{Q}_\alpha^S \varphi_\alpha^S$ où φ_α^κ est la densité massique de la grandeur ϕ_α de la matière traversant l'orifice κ . Les conditions d'entrée \mathcal{Q}_α^E et $\varphi_\alpha^E(p_\alpha^E, T_\alpha^E, \overrightarrow{c}_\alpha^E)$ sont fixées par les opérateurs, qui contrôlent le débit massique et

les conditions thermodynamiques du fluide à l'entrée de la cavité. Dans le cas de la sortie, si le débit massique peut être défini par l'opérateur, ce n'est pas le cas de la variable φ_α^S qui est caractérisée dans les conditions thermodynamiques du stockage $\varphi_\alpha^S = \varphi_\alpha(p_\alpha, T_\alpha, \vec{c}_\alpha)$. D'où :

$$\begin{cases} d\Phi_\alpha/dt = \int_{\Omega_\alpha} \rho_\alpha \gamma_\alpha d\mathcal{V} + \mathcal{Q}_\alpha^E \varphi_\alpha^E + \varphi_\alpha \mathcal{Q}_\alpha^S - \int_{\Sigma_\alpha} \vec{\Gamma}_\alpha \cdot \vec{n} d\mathcal{A} - \int_{\Sigma_{\alpha\lambda}} \left(\vec{\Gamma}_\alpha + \rho_\alpha \varphi_\alpha (\vec{v}_\alpha - \vec{v}_{\lambda\alpha}) \right) \cdot \vec{n}_\alpha d\mathcal{A} \\ d\Phi_\lambda/dt = \int_{\Omega_\lambda} \rho_\lambda \gamma_\lambda d\mathcal{V} + \mathcal{Q}_\lambda^E \varphi_\lambda^E + \varphi_\lambda \mathcal{Q}_\lambda^S - \int_{\Sigma_\lambda} \left(\vec{\Gamma}_\lambda + \rho_\lambda \varphi_\lambda (\vec{v}_\lambda - \vec{w}_\lambda) \right) \cdot \vec{n} d\mathcal{A} \\ \quad - \int_{\Sigma_{\lambda\alpha}} \left(\vec{\Gamma}_\lambda + \rho_\lambda \varphi_\lambda (\vec{v}_\lambda - \vec{v}_{\lambda\alpha}) \right) \cdot \vec{n}_\lambda d\mathcal{A} \end{cases} \quad (2.21)$$

Le fait que les différentes phases échangent de la matière et de la chaleur oblige à se concentrer sur les équations de bilan à l'échelle des produits de chacune des phases. On définit/rappelle ainsi :

- la masse du composé k dans la phase α $\mathcal{M}_{k\alpha} = \int_{\Omega_\alpha} \rho_\alpha c_{k\alpha} d\mathcal{V}$. On a $\mathcal{M}_\alpha = \sum_k \mathcal{M}_{k\alpha}$;
- la concentration massique de l'élément k dans la phase α : $c_{k\alpha} = \mathcal{M}_{k\alpha}/\mathcal{M}_\alpha$;
- la masse volumique de k dans α : $\rho_{k\alpha} = c_{k\alpha} \rho_\alpha$;
- le débit massique du produit k issu de l'échange de matière avec le puits $\mathcal{Q}_{k\alpha} = - \int_{\mathcal{O}_\alpha} \rho_{k\alpha} \vec{v}_{k\alpha} \cdot \vec{n} d\mathcal{A}$;

On a l'équation $\sum_{k=1}^{q_\alpha} c_{k\alpha} = 1$, où q_α représente le nombre de constituants de la phase α . Cette contrainte sur la concentration est importante car elle permet de réduire le nombre d'inconnues dans la résolution du système : il reste ainsi à évaluer la pression, la température et les concentrations des $(q_\alpha - 1)$ constituants de la phase. Les équations de bilan deviennent :

$$\begin{cases} d\Phi_{k\alpha}/dt = \int_{\Omega_\alpha} \rho_{k\alpha} \varphi_{k\alpha}^* d\mathcal{V} + \mathcal{Q}_{k\alpha}^E \varphi_{k\alpha}^E + \varphi_{k\alpha} \mathcal{Q}_{k\alpha}^S - \int_{\Sigma_\alpha} \vec{\Psi}_{k\alpha} \cdot \vec{n} d\mathcal{A} \\ \quad - \int_{\Sigma_{\alpha\lambda}} \left(\vec{\Psi}_{k\alpha} + \rho_{k\alpha} \varphi_{k\alpha} (\vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_{\lambda\alpha}) \right) \cdot \vec{n}_\alpha d\mathcal{A} \\ \sum_k c_{k\alpha} = 1 \\ d\Phi_{k\lambda}/dt = \int_{\Omega_\lambda} \rho_{k\lambda} \varphi_{k\lambda}^* d\mathcal{V} + \mathcal{Q}_{k\lambda}^E \varphi_{k\lambda}^E + \varphi_{k\lambda} \mathcal{Q}_{k\lambda}^S - \int_{\Sigma_{\lambda\sigma}} \left(\vec{\Psi}_{k\lambda} + \rho_{k\lambda} \varphi_{k\lambda} (\vec{v}_{k\lambda} - \vec{w}_{\lambda\sigma}) \right) \cdot \vec{n}_\lambda d\mathcal{A} \\ \quad - \int_{\Sigma_{\lambda\alpha}} \left(\vec{\Psi}_{k\lambda} + \rho_{k\lambda} \varphi_{k\lambda} (\vec{v}_{k\lambda} - \vec{v}_{\lambda\alpha}) \right) \cdot \vec{n}_\lambda d\mathcal{A} \\ \sum_k c_{k\lambda} = 1 \end{cases} \quad (2.22)$$

Cette équation est utilisée pour l'établissement du bilan de masse des différents constituants.

Synthèse

- Quelques hypothèses importantes sont adoptées pour modéliser la cavité :
 - état thermodynamique uniforme sur la phase et matière considérée au repos dans la cavité ;
 - transfert de masse de sel dans la cavité limité à la dissolution de celui-ci (pas de cristallisation ou d'interaction avec les autres phases fluides) ;
 - absence de toute réaction chimique.
- Dans ce cas, seules deux grandeurs physiques (la masse et l'énergie totale) sont concernées par l'établissement des équations de bilan, appliquées sur les phases et/ou leurs constituants, pour un stockage en cavité.

A partir des hypothèses et du modèle physique exposés jusque-là, les équations de bilan de la masse et de l'énergie peuvent être déclinées pour chacune des phases. Ces équations s'inscrivent dans un cadre moins général que celles développées par Rouabhi et al. [2017], puisque ce dernier travail considèrerait également les équations chimiques.

2.3.3 Bilan de la masse

Dans le cas de la conservation de la masse, on a, en appliquant l'Équation 2.21 :

$$\begin{cases} \Phi_\alpha = \mathcal{M}_\alpha \\ \varphi_\alpha = 1 \\ \gamma_\alpha = 0 \\ \vec{\Gamma}_\alpha = \vec{0} \end{cases} \quad (2.23)$$

L'équation de bilan de la masse de chaque phase devient :

$$\begin{cases} d\mathcal{M}_\alpha/dt = \mathcal{Q}_\alpha^E + \mathcal{Q}_\alpha^S - \int_{\Sigma_{\alpha\lambda}} \rho_\alpha (\vec{v}_\alpha - \vec{v}_{\lambda\alpha}) \cdot \vec{n}_\alpha d\mathcal{A} & \text{avec : } \alpha = \{\gamma, \iota\} \\ d\mathcal{M}_\lambda/dt = \mathcal{Q}_\lambda^E + \mathcal{Q}_\lambda^S - \int_{\Sigma_\lambda} \rho_\lambda (\vec{v}_\lambda - \vec{w}_\lambda) \cdot \vec{n}_\lambda d\mathcal{A} - \int_{\Sigma_{\lambda\alpha}} \rho_\lambda (\vec{v}_\lambda - \vec{v}_{\lambda\alpha}) \cdot \vec{n}_\lambda d\mathcal{A} \end{cases} \quad (2.24)$$

On note $\hat{\pi}_{\alpha\beta}$ la variation de masse de la phase α relative à l'échange de masse de celle-ci avec une phase en contact β : $\hat{\pi}_{\alpha\beta} = -\hat{\pi}_{\beta\alpha} = -\int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \rho_\alpha (\vec{v}_\alpha - \vec{v}_{\beta\alpha}) \cdot \vec{n}_\alpha d\mathcal{A}$. Dans le contexte cavité (voir Figure 2.2), les équations de bilan dans chaque phase s'écrivent :

- cas de la phase du fluide à stocker γ : les fluides peuvent être injectés (débit \mathcal{Q}_γ^E) et soutirés (débit \mathcal{Q}_γ^S) à travers les puits et échangent de la masse avec la saumure (masse échangée par unité de temps $\hat{\pi}_\gamma$). L'équation de bilan de la masse devient :

$$d\mathcal{M}_\gamma/dt = \mathcal{Q}_\gamma^E + \mathcal{Q}_\gamma^S + \hat{\pi}_\gamma \quad (2.25)$$

- cas de la phase de la saumure λ : cette phase peut être soumise à des échanges de masse avec les puits (débits \mathcal{Q}_λ^E et \mathcal{Q}_λ^S), avec la phase du fluide (masse entrante par unité de temps $-\hat{\pi}_\gamma$) et avec le massif salin (masse de sel se dissolvant par unité de temps $\hat{\pi}_s \geq 0$, car on néglige la cristallisation du sel de la saumure). L'équation de bilan de la masse s'écrit :

$$d\mathcal{M}_\lambda/dt = \mathcal{Q}_\lambda^E + \mathcal{Q}_\lambda^S - \hat{\pi}_\gamma + \hat{\pi}_s \quad (2.26)$$

- cas de la phase des insolubles : ceux-ci sont considérés comme des résidus de la dissolution du massif dans la saumure ; on néglige ici l'extraction d'insolubles dans les puits. En supposant leur concentration massique dans le massif salin c_i homogène, la dissolution d'une masse $\hat{\pi}_s \Delta t$ de sel entraîne l'érosion d'une masse $\hat{\pi}_\sigma \Delta t = (\hat{\pi}_s / (1 - c_i)) \Delta t$ du massif σ et la formation d'une masse $c_i \hat{\pi}_\sigma \Delta t$ d'insolubles au fond de la cavité. Ainsi, on a l'équation :

$$d\mathcal{M}_i/dt = (c_i / (1 - c_i)) \hat{\pi}_s \quad (2.27)$$

Si les deux phases γ et λ sont multiconstituantes, il est également nécessaire de poser les équations de bilan des espèces présentes dans chacune d'elles, afin d'établir des relations sur leur concentration. Dans le cas du sel dissous dans la saumure, sa concentration n'est pas vouée à rester constante tout au long du temps, puisqu'elle correspond à la concentration à saturation en sel dans l'eau pure, laquelle dépend des conditions thermodynamiques évolutives (p_λ, T_λ) . Les concentrations des autres espèces chimiques interviennent si l'on prend en compte les échanges de masse entre les deux phases fluides, et sont alors elles aussi régies par les mêmes équations de bilan de masse :

$$\begin{cases} \Phi_{k\alpha} = \mathcal{M}_{k\alpha} \\ \varphi_{k\alpha} = 1 \\ \gamma_{k\alpha} = 0 \\ \vec{\Gamma}_{k\alpha} = \vec{0} \end{cases} \quad (2.28)$$

On considère que la phase α échange le constituant k avec la phase β ; on définit $\hat{\pi}_{k\alpha\beta} = -\int_{\Sigma_{\beta\alpha}} \rho_{k\alpha} (\vec{v}_{k\alpha} - \vec{v}_{\beta\alpha}) \cdot \vec{n}_\alpha d\mathcal{A}$ le débit massique de k entrant dans α en provenance de β . L'équation de bilan de k dans la phase α peut s'écrire, à partir de l'Équation 2.22 : $d\mathcal{M}_{k\alpha}/dt = d(c_{k\alpha} \mathcal{M}_\alpha)/dt = \mathcal{Q}_{k\alpha}^E + \mathcal{Q}_{k\alpha}^S + \hat{\pi}_{k\alpha\beta} = c_{k\alpha}^E \mathcal{Q}_\alpha^E + c_{k\alpha} \mathcal{Q}_\alpha^S + \hat{\pi}_{k\alpha\beta}$. Cette équation peut être combinée à celle de la conservation de la masse appliquée sur l'ensemble de la phase α , afin d'établir une équation différentielle sur la concentration de ses constituants. Dans le contexte de stockage en cavité, on peut décomposer le débit $\hat{\pi}_\gamma$ (équations 2.25 et 2.26) en fonction des constituants k échangés : $\hat{\pi}_\gamma = \sum_k \hat{\pi}_{k\gamma\lambda} = -\sum_k \hat{\pi}_{k\lambda\gamma}$; ainsi, on a :

— dans la phase γ :

$$\mathcal{M}_\gamma dc_{k\gamma}/dt = (c_{k\gamma}^E - c_{k\gamma})\mathcal{Q}_\gamma^E + (1 - c_{k\gamma})\hat{\pi}_{k\gamma\lambda} - c_{k\gamma} \sum_{j \neq k} \hat{\pi}_{j\gamma\lambda} \quad (2.29)$$

— dans le cas de la phase λ :

$$\begin{cases} \mathcal{M}_\lambda dc_s/dt = (c_s^E - c_s)\mathcal{Q}_\lambda^E + (1 - c_s)\hat{\pi}_s + c_s \sum_{k \neq s} \hat{\pi}_{k\gamma\lambda} \\ \mathcal{M}_\lambda dc_{k\lambda}/dt = (c_{k\lambda}^E - c_{k\lambda})\mathcal{Q}_\lambda^E - (1 - c_{k\lambda})\hat{\pi}_{k\gamma\lambda} - c_{k\lambda}(\hat{\pi}_s - \sum_{j \neq k} \hat{\pi}_{j\gamma\lambda}) \end{cases} \quad (2.30)$$

Enfin, la connaissance du débit massique de sel se dissolvant dans la saumure permet d'accéder à l'évolution temporelle du volume de référence de la cavité (défini en section 2.2). Ce lien est obtenu par l'équation :

$$dV_{ref}/dt = \nu_\sigma \hat{\pi}_\sigma = \nu_\sigma \hat{\pi}_s / (1 - c_i) \quad (2.31)$$

où ν_σ représente le volume massique de la roche saline.

Synthèse

- Les équations de bilan de la masse représentent q_α équations pour chaque phase, puisqu'elles sont appliquées sur la phase en elle-même, ainsi que sur $(q_\alpha - 1)$ de ses constituants ;
- L'ensemble de ces équations fait intervenir des grandeurs de couplages avec le puits (\mathcal{Q}_α^E , \mathcal{Q}_α^S , c_k^E) et avec le massif $\hat{\pi}_s$, ainsi que des grandeurs d'interface internes à la cavité $\hat{\pi}_{k\gamma\lambda}$ qu'il faudra déterminer en dehors des couplages.

2.3.4 Bilan de l'énergie

L'équation générale du bilan de l'énergie totale à l'échelle de la phase α s'écrit, en supposant nuls les termes volumiques et après développement :

$$\begin{aligned} d\mathcal{E}_\alpha/dt &= - \int_{\partial\Omega_\alpha} \left(\vec{\Gamma}_\alpha + \rho_\alpha e_\alpha (\vec{v}_\alpha - \vec{\omega}_\alpha) \right) \cdot \vec{n}_\alpha d\mathcal{A} \\ &= - \int_{\partial\Omega_\alpha} \left(\vec{\psi}_\alpha - \underline{\zeta}_\alpha \vec{v}_\alpha + p_\alpha \vec{\omega}_\alpha + \sum_{k=1}^{q_\alpha} \rho_{k\alpha} (\check{h}_{k\alpha}^1 \vec{v}_{k\alpha} - h_\alpha^1 \vec{\omega}_\alpha) \right) \cdot \vec{n}_\alpha d\mathcal{A} \end{aligned} \quad (2.32)$$

On a fait apparaître, de la même manière qu'en sous-section 2.3.1, deux termes assimilables à des enthalpies massiques : h_α^1 s'apparentant à une enthalpie totale massique de la phase α (voir p. 66) et $\check{h}_{k\alpha}^1$, semblable à une enthalpie massique partielle d'un constituant k . Cette dernière grandeur se calcule de façon similaire à un potentiel chimique :

$$\begin{aligned} k < q_\alpha &\Rightarrow \check{h}_{k\alpha}^1 = h_\alpha^1 + \partial_{c_{k\alpha}} h_\alpha - \sum_{j=1}^{q_\alpha-1} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} h_\alpha \\ k = q_\alpha &\Rightarrow \check{h}_{k\alpha}^1 = h_\alpha^1 - \sum_{j=1}^{q_\alpha-1} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} h_\alpha \end{aligned}$$

où h_α correspond à l'enthalpie massique de la phase. On introduit, pour la suite, les termes $\vec{\varphi}_\alpha$ et $\hat{\varphi}_{\alpha\sigma}$, tels que :

$$\begin{cases} \vec{\varphi}_\alpha = \vec{\psi}_\alpha - \underline{\zeta}_\alpha \vec{v}_\alpha \\ \hat{\varphi}_{\alpha\sigma} = - \int_{\Sigma_\alpha} \vec{\varphi}_\alpha \cdot \vec{n}_\alpha d\mathcal{A} - p_\alpha \int_{\Sigma_\alpha} \vec{\omega}_\alpha \cdot \vec{n}_\alpha d\mathcal{A} \end{cases}$$

On peut dès lors caractériser les échanges de chaleur des phases fluides contenues dans la cavité avec l'extérieur aux différentes interfaces répertoriées :

- aux orifices du puits $\mathcal{O}_\alpha^\kappa$: en négligeant toute contribution liée à la viscosité des phases $\underline{\zeta}_\alpha$ et à la conduction de chaleur $\vec{\psi}_\alpha$ et en sachant que l'interface est immobile, le flux de chaleur échangée avec le puits est donné par :

$$- \int_{\mathcal{O}_\alpha} \vec{\Gamma}_\alpha \cdot \vec{n} d\mathcal{A} = \sum_k \mathcal{Q}_{k\alpha}^E \check{H}_{k\alpha}^E + \mathcal{Q}_{k\alpha}^S \check{H}_{k\alpha}^S \quad (2.33)$$

où $\check{H}_{k\alpha}^\kappa = \check{h}_{k\alpha}^1$ à l'orifice $\mathcal{O}_\alpha^\kappa$. En prenant l'hypothèse de fluides au repos dans la cavité, on peut poser $\check{h}_{k\alpha}^1 = \check{h}_{k\alpha}$ avec $\check{h}_{k\alpha}$ enthalpie partielle massique du constituant k dans la phase α . Cette hypothèse est appliquée pour la matière sortante, pour laquelle il n'y aura pas de saut d'enthalpie avec la matière contenue dans la cavité, mais pas pour la matière entrante, dont le saut d'enthalpie se manifeste à la fois à travers les différences de vitesse et de température avec le fluide stocké. De ce fait, on pose $\check{H}_{k\alpha}^S = \check{h}_{k\alpha}$ mais $\check{H}_{k\alpha}^E \neq \check{h}_{k\alpha}$;

- à l'interface Σ_γ : dans la mesure où l'on ignore tout transfert de masse entre les deux phases γ et σ (voir en section 2.2), la puissance thermique échangée avec le massif rocheux se traduit :

$$- \int_{\Sigma_\gamma} \vec{\Gamma}_\gamma \cdot \vec{n} d\mathcal{A} = \hat{\phi}_{\gamma\sigma}$$

- à l'interface Σ_λ , on considère la dissolution du massif dans la saumure comme le seul et unique transfert de masse pouvant avoir lieu avec le massif salin (voir l'équation du mouvement sur cette surface en Équation 2.1). On suppose que la relation $\check{h}_\lambda^1 = \check{h}_\lambda$ reste valide à cette interface, ce qui permet d'écrire :

$$- \int_{\Sigma_\lambda} \vec{\Psi}_\lambda \cdot \vec{n} d\mathcal{A} = \hat{\phi}_{\lambda\sigma} + \int_{\Sigma_\lambda} \check{h}_s \rho_s (\vec{v}_s - \vec{\omega}_\lambda) d\mathcal{A}$$

où \check{h}_s respecte la propriété sur l'enthalpie de la phase $\mathcal{H}_\lambda = \sum_k \mathcal{M}_{k\lambda} \check{h}_{k\lambda} = \sum_k \mathcal{M}_{k\lambda} \partial_{\mathcal{M}_{k\lambda}} \mathcal{H}_\lambda$. Ainsi, $\mathcal{M}_s \check{h}_s$ représente l'enthalpie de la phase λ spécifiquement liée à la présence de sel dissous : lorsqu'il y a dissolution de la halite ($\hat{\pi}_s = - \int_{\Sigma_\lambda} \rho_s (\vec{v}_s - \vec{\omega}_\lambda) \cdot \vec{n}_\lambda d\mathcal{A} > 0$), la variation d'enthalpie de la phase λ , causée par ce phénomène, correspond à l'apport d'enthalpie du sel transféré, supposé dans les mêmes conditions thermodynamiques (p_λ, T_λ), et peut alors s'écrire $h_\sigma \hat{\pi}_s$. On peut ainsi poser :

$$- \int_{\Sigma_\lambda} \vec{\Psi}_\lambda \cdot \vec{n} d\mathcal{A} = - \int_{\Sigma_\lambda} \vec{\varphi}_\lambda \cdot \vec{n} d\mathcal{A} - p_\lambda \int_{\Sigma_\lambda} \vec{\omega}_\lambda \cdot \vec{n} d\mathcal{A} + \hat{\pi}_s h_\sigma = \hat{\phi}_{\lambda\sigma} + \hat{\pi}_s h_\sigma \quad (2.34)$$

Du fait de la présence d'insolubles dans le massif rocheux, l'érosion de la cavité entraîne également un apport d'enthalpie dans le domaine Ω_l . On a donc à l'interface Σ_l l'équation :

$$- \int_{\Sigma_l} \vec{\Psi}_l \cdot \vec{n} d\mathcal{A} = - \int_{\Sigma_l} \vec{\varphi}_l \cdot \vec{n} d\mathcal{A} - p_l \int_{\Sigma_l} \vec{\omega}_l \cdot \vec{n} d\mathcal{A} + c_i / (1 - c_i) \hat{\pi}_s h_l = \hat{\phi}_{l\sigma} + c_i / (1 - c_i) \hat{\pi}_s h_l \quad (2.35)$$

- À l'interface entre la phase λ et ses phases voisines, la puissance perdue d'un côté est gagnée de l'autre, d'après la condition d'interface (voir l'Équation 2.20). On peut ainsi définir cette puissance reçue par la phase saumure $\hat{\phi}_{\lambda\alpha}$ à l'interface avec la phase α de telle sorte que :

$$\hat{\phi}_{\lambda\alpha} = -p_\lambda \int_{\Sigma_{\lambda\gamma}} \vec{\omega}_\lambda \cdot \vec{n}_\lambda d\mathcal{A} - \int_{\Sigma_{\lambda\gamma}} (\vec{\psi}_\lambda - \underline{\zeta}_\lambda \vec{v}_\lambda) \cdot \vec{n}_\lambda d\mathcal{A} = -\hat{\phi}_{\alpha\lambda} \quad (2.36)$$

Par ailleurs, il est nécessaire de développer le terme \mathcal{E}_α pour l'exprimer en fonction des variables primaires. Dans la mesure où le système est supposé au repos, le vecteur vitesse barycentrique de la phase est considéré comme nul, ce qui a pour conséquence, dans une phase uniforme : $\mathcal{E}_\alpha = \mathcal{M}_\alpha e_\alpha = \mathcal{M}_\alpha u_\alpha = \mathcal{U}_\alpha$. On cherche à exprimer cette énergie totale en termes d'enthalpie \mathcal{H}_α plutôt que d'énergie interne : $\mathcal{E}_\alpha = \mathcal{H}_\alpha - p_\alpha \mathcal{V}_\alpha$. D'où :

$$d\mathcal{E}_\alpha / dt = d\mathcal{H}_\alpha / dt - \mathcal{V}_\alpha dp_\alpha / dt - p_\alpha d\mathcal{V}_\alpha / dt \quad (2.37)$$

L'enthalpie globale de la phase peut être décomposée en enthalpies massiques partielles de chaque constituant, de sorte que : $\mathcal{H}_\alpha = \mathcal{M}_\alpha h_\alpha(p_\alpha, T_\alpha, \vec{c}_\alpha) = \sum_k \mathcal{M}_{k\alpha} \check{h}_{k\alpha}$. Ces dernières, dont un développement similaire est présenté en Équation 1.52, respectent les propriétés suivantes :

$$\check{h}_{k\alpha} = \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} \mathcal{H}_\alpha \Rightarrow \begin{cases} \check{h}_{k\alpha} = h_\alpha + \partial_{c_{k\alpha}} h_\alpha - \sum_{j=1}^{q_\alpha-1} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} h_\alpha & (\text{avec } k \neq q_\alpha) \\ \check{h}_{q_\alpha\alpha} = h_\alpha - \sum_{j=1}^{q_\alpha-1} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} h_\alpha \end{cases} \quad (2.38)$$

$$\sum_{k=1}^{q_\alpha} \check{h}_{k\alpha} d\mathcal{M}_{k\alpha}/dt = h_\alpha d\mathcal{M}_\alpha/dt + \sum_k^{q_\alpha-1} \mathcal{M}_\alpha \partial_{c_{k\alpha}} h_\alpha dc_{k\alpha}/dt$$

Compte tenu de ces propriétés, des dérivées partielles de l'enthalpie massique (voir le Tableau A.1) et des définitions des coefficients thermodynamiques (voir p. 154), le développement de l'évolution de l'énergie totale de la phase α conduit à l'expression suivante, fonction des variables p_α , T_α et $c_{k\alpha}$:

$$\begin{aligned} d\mathcal{H}_\alpha/dt - \nu_\alpha dp_\alpha/dt &= \mathcal{M}_\alpha \left((\partial_{p_\alpha} h_\alpha - \nu_\alpha) dp_\alpha/dt + \partial_{T_\alpha} h_\alpha dT_\alpha/dt + \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} \partial_{c_{k\alpha}} h_\alpha dc_{k\alpha}/dt \right) + h_\alpha d\mathcal{M}_\alpha/dt \\ \Rightarrow d\mathcal{H}_\alpha/dt - \nu_\alpha dp_\alpha/dt &= \mathcal{M}_\alpha (T_\alpha \partial_{p_\alpha} s_\alpha dp_\alpha/dt + \partial_{T_\alpha} h_\alpha dp_\alpha/dt) + \sum_{k=1}^{q_\alpha} \check{h}_{k\alpha} d\mathcal{M}_{k\alpha}/dt \\ \Rightarrow d\mathcal{E}_\alpha/dt &= \mathcal{M}_\alpha (c_{p\alpha} dT_\alpha/dt - \nu_\alpha T_\alpha A_{p\alpha} dp_\alpha/dt) - p_\alpha d\nu_\alpha/dt + \sum_{k=1}^{q_\alpha} \check{h}_{k\alpha} d\mathcal{M}_{k\alpha}/dt \end{aligned} \quad (2.39)$$

Dans le contexte de la cavité, seule la phase des insolubles peut toujours être considérée comme monoconstituante ($q_l=1$), comme mentionné en sous-section 2.3.3, d'où $\check{h}_{k_l} = h_l$. En revanche, dans les deux phases multiconstituantes γ et λ , les constituants doivent être recensés pour faire intervenir l'enthalpie massique partielle de chacun d'eux, de sorte que les équations d'évolution de l'énergie totale de chaque phase peuvent être développées sous la forme :

$$\begin{cases} d\mathcal{E}_\gamma/dt = \mathcal{M}_\gamma (c_{p\gamma} dT_\gamma/dt - \nu_\gamma T_\gamma A_{p\gamma} dp_\gamma/dt) - p_\gamma d\nu_\gamma/dt + \sum_k \check{h}_{k\gamma} d\mathcal{M}_{k\gamma}/dt \\ d\mathcal{E}_\lambda/dt = \mathcal{M}_\lambda (c_{p\lambda} dT_\lambda/dt - \nu_\lambda T_\lambda A_{p\lambda} dp_\lambda/dt) - p_\lambda d\nu_\lambda/dt + \check{h}_s d\mathcal{M}_s/dt + \sum_{k \neq s} \check{h}_{k\lambda} d\mathcal{M}_{k\lambda}/dt \\ d\mathcal{E}_l/dt = \mathcal{M}_l (c_{p_l} dT_l/dt - \nu_l T_l A_{p_l} dp_l/dt) - p_l d\nu_l/dt + h_l d\mathcal{M}_l/dt \end{cases} \quad (2.40)$$

L'ensemble de ces données permet de poser les équations de bilan de l'énergie totale pour les 3 phases considérées :

$$\left\{ \begin{aligned} \mathcal{M}_\gamma (c_{p\gamma} dT_\gamma/dt - \nu_\gamma T_\gamma A_{p\gamma} dp_\gamma/dt) &= p_\gamma \left(d\nu_\gamma/dt - \int_{\Sigma_{\gamma\sigma}} \vec{\omega}_\gamma \cdot \vec{n} d\mathcal{A} \right) - \int_{\Sigma_{\gamma\sigma}} (\vec{\psi}_\gamma - \underline{\zeta}_\gamma \vec{v}_\gamma) \cdot \vec{n} d\mathcal{A} \\ &\quad - \hat{\phi}_{\lambda\gamma} + \sum_{k=1}^{q_\gamma} \mathcal{Q}_{k\gamma}^E (\check{H}_{k\gamma}^E - \check{h}_{k\gamma}) - \sum_{k=1}^{q_\gamma} \hat{\pi}_{k\gamma\lambda} \check{h}_{k\gamma} \\ \mathcal{M}_\lambda (c_{p\lambda} dT_\lambda/dt - \nu_\lambda T_\lambda A_{p\lambda} dp_\lambda/dt) &= p_\lambda \left(d\nu_\lambda/dt - \int_{\Sigma_{\lambda\sigma}} \vec{\omega}_\lambda \cdot \vec{n} d\mathcal{A} \right) - \int_{\Sigma_{\lambda\sigma}} (\vec{\psi}_\lambda - \underline{\zeta}_\lambda \vec{v}_\lambda) \cdot \vec{n} d\mathcal{A} \\ &\quad + \hat{\phi}_{\lambda\gamma} + \hat{\phi}_{\lambda l} + \sum_{k=1}^{q_\lambda} \mathcal{Q}_{k\lambda}^E (\check{H}_{k\lambda}^E - \check{h}_{k\lambda}) + \hat{\pi}_s (h_\sigma - \check{h}_s) + \sum_{k=1}^{q_\lambda} \hat{\pi}_{k\gamma\lambda} \check{h}_{k\lambda} \\ \mathcal{M}_l (c_{p_l} dT_l/dt - \nu_l T_l A_{p_l} dp_l/dt) &= p_l \left(d\nu_l/dt - \int_{\Sigma_{l\sigma}} \vec{\omega}_l \cdot \vec{n} d\mathcal{A} \right) - \int_{\Sigma_{l\sigma}} (\vec{\psi}_l - \underline{\zeta}_l \vec{v}_l) \cdot \vec{n} d\mathcal{A} - \hat{\phi}_{\lambda l} \end{aligned} \right. \quad (2.41)$$

où l'on peut remarquer, dans l'équation de la phase λ , la grandeur $(h_\sigma - \check{h}_s)$, qui correspond à la chaleur massique de dissolution du sel dans la saumure. De la même façon, si l'on additionne les équations des deux phases γ et λ , on peut faire apparaître, pour chaque constituant transféré k de la phase γ vers la phase λ , sa chaleur latente de changement de phase $(\check{h}_{k\gamma} - \check{h}_{k\lambda})$.

En combinant les équations de bilan de l'énergie avec celles de la masse dans une phase α , on dispose $(q_\alpha + 1)$ équations pour autant d'inconnues primaires $(T_\alpha, p_\alpha, (c_{k\alpha})_{k=1}^{q_\alpha-1})$, l'équation permettant d'accéder à la dernière concentration $c_{q_\alpha\alpha}$ étant immédiate ($c_{q_\alpha\alpha} = 1 - \sum_{k=1}^{q_\alpha-1} c_{k\alpha}$). Ces grandeurs primaires permettent d'accéder aux coefficients thermodynamiques que l'on retrouve dans les équations du modèle $(A_{p\alpha}, \rho_\alpha \dots)$ par l'intermédiaire des équations d'état des phases, qui jouent le rôle d'équations complémentaires.

Synthèse

- Le bilan de l'énergie totale, uniquement réalisé à l'échelle des phases, ajoute une nouvelle équation par phase au système sur les variables primaires $(p_\alpha, T_\alpha, \vec{c}_\alpha)$, ce qui permet de le fermer ;
- Ces équations font également intervenir de nouvelles grandeurs de couplage avec le massif $(\hat{\phi}_{\alpha\sigma})$ et le puits $(\hat{H}_{k\alpha}^E)$, ainsi que des grandeurs locales $\hat{\phi}_{\lambda\alpha}$ à déterminer par des lois constitutives ;
- Les lois de transfert de masse $\hat{\pi}_{k\alpha\lambda}$ interviennent dans l'expression des échanges de chaleur qui accompagnent ceux de matière. Cet échange de chaleur correspond au produit de la masse transférée par unité de temps et de la différence d'enthalpie partielle du constituant dans chacune de ses phases.

2.4 Hypothèses complémentaires et couplage du système

2.4.1 Modèle thermodynamique simplifié de la cavité

Malgré le nombre important d'hypothèses simplificatrices déjà retenues (voir en sous-section 2.3.2), d'autres sont généralement formulées pour permettre de disposer d'une formulation "simple" du système d'équations et faciliter sa résolution. Les intégrales de surface contenues dans $\hat{\phi}_{\alpha\lambda}$, traduisant les échanges de chaleur de la saumure avec les autres phases, constituent des grandeurs inaccessibles à l'échelle de la cavité, au vu du peu de données dont on peut disposer dans un stockage. Il serait alors nécessaire, pour fermer le système d'équations 2.41, de recourir à des lois d'interface empiriques, dont la validation expérimentale ou *in situ* est encore difficile à mettre en place. Pour cette raison, on adopte l'hypothèse forte consistant à supposer que les conditions de pression et de température sont les mêmes dans l'ensemble de la cavité :

$$\begin{cases} p_\alpha = p \\ T_\alpha = T \end{cases}, \quad \text{avec : } \alpha = \{\gamma, \lambda, \iota\} \quad (2.42)$$

Cette hypothèse d'homogénéité globale à travers l'ensemble du domaine $\Omega(t)$ est plus large encore que celle adoptée jusqu'alors, consistant à limiter l'homogénéité des conditions thermiques à la simple échelle d'une phase. Elle va notamment empêcher de rendre compte de l'impact thermique que la phase saumure peut exercer sur la phase du fluide stocké, si leur température respective est différente (la saumure étant généralement plus froide que le fluide stocké d'après Berest [2011]). Bien que simpliste, cette hypothèse reste communément admise dans la littérature [Hagoort, 1994; Berest, 2011; Kushnir et al., 2012], car les écarts de pression et de température entre le haut et le bas de la phase γ semblent marginaux [Klafki et al., 2003; Djizanne, 2014], et la phase λ n'est pas considérée. Elle permet de réduire le nombre d'équations en traitant la cavité d'une manière globale et reste acceptable si l'on suppose que l'on travaille avec des valeurs moyennes des grandeurs thermodynamiques.

Grâce à cette hypothèse, on peut supposer que la cavité peut être réduite à un espace ponctuel constitué de trois domaines aux propriétés thermodynamiques spécifiques (définies par leur loi d'état respective). Les équations de bilan qui en régissent le comportement peuvent alors être additionnées pour aboutir à un système à deux équations à l'échelle des phases :

- bilan de la masse : l'équation est modifiée pour porter sur le volume de la cavité ($\mathcal{V}(t) = \sum_{\alpha} \mathcal{V}_{\alpha}(t)$). On a :

$$d\mathcal{V}/dt = \sum_{\alpha} d(\mathcal{V}_{\alpha})/dt = \sum_{\alpha} d(\nu_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha})/dt \quad (2.43)$$

Or, en faisant intervenir les volumes massiques partiels des constituants $\check{\nu}_{k\alpha} = \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} \mathcal{V}_{\alpha}$ (dont les propriétés sont rappelées en Équation 2.38), on peut déduire une expression de l'équation de bilan de la masse globale du stockage :

$$\begin{aligned} d\mathcal{V}_{\alpha}/dt &= \mathcal{M}_{\alpha}(\partial_p \nu_{\alpha} dp/dt + \partial_T \nu_{\alpha} dT/dt) + \sum_{k=1}^{q_{\alpha}} \check{\nu}_{k\alpha} d\mathcal{M}_{k\alpha}/dt \\ \Rightarrow \sum_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{p\alpha} dT/dt - \sum_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha} \nu_{\alpha} B_{T\alpha} dp/dt &= d\mathcal{W}/dt = d\mathcal{V}/dt - \sum_{\alpha} \sum_{k=1}^{q_{\alpha}} \check{\nu}_{k\alpha} d\mathcal{M}_{k\alpha}/dt \end{aligned} \quad (2.44)$$

A_p et B_T correspondant respectivement à la dilation thermique isobare et à la compressibilité isotherme (voir Appendice A) ;

- bilan de l'énergie totale : en additionnant les termes dans chaque phase, tout en négligeant la contribution du tenseur de viscosité $\underline{\zeta}_{\alpha}$ et en gardant en mémoire que $d\mathcal{V}/dt = \int_{\Sigma} \vec{\omega} \cdot \vec{n} d\mathcal{A}$, on aboutit à l'équation :

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha} c_{p\alpha} dT/dt - \sum_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{p\alpha} T dp/dt &= - \int_{\Sigma(t)} \vec{\psi} \cdot \vec{n} d\mathcal{A} + \sum_{\alpha} \sum_{k=1}^{q_{\alpha}} \mathcal{Q}_{k\alpha}^E (\check{H}_{k\alpha}^E - \check{h}_{k\alpha}) \\ &\quad + \hat{\pi}_s (h_{\sigma} - \check{h}_s) + \sum_k \hat{\pi}_{k\gamma\lambda} (\check{h}_{k\lambda} - \check{h}_{k\gamma}) \end{aligned} \quad (2.45)$$

On distingue ici trois sources de flux de chaleur :

- un flux échangé entre les fluides contenus dans la cavité et le massif rocheux $\Psi^{\sigma} = - \int_{\Sigma(t)} \vec{\psi} \cdot \vec{n} d\mathcal{A}$;
- un flux de chaleur provenant de la matière injectée dans la cavité, en distinguant bien les flux apportés dans chacune des phases $\Psi^E = \sum_{k=1}^{q_{\gamma}} \mathcal{Q}_{k\gamma}^E (\check{H}_{k\gamma}^E - \check{h}_{k\gamma}) + \sum_{k=1}^{q_{\lambda}} \mathcal{Q}_{k\lambda}^E (\check{H}_{k\lambda}^E - \check{h}_{k\lambda})$;
- un flux de chaleur issu des transferts de masse entre phases de la cavité ainsi que de la dissolution de la roche saline dans la saumure $\hat{\Psi} = \hat{\pi}_s (h_{\sigma} - \check{h}_s) + \sum_k \hat{\pi}_{k\gamma\lambda} (\check{h}_{k\lambda} - \check{h}_{k\gamma})$

Le système à résoudre sur les conditions thermodynamiques dans la cavité peut ainsi se mettre sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \sum_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{p\alpha} & - \sum_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha} \nu_{\alpha} B_{T\alpha} \\ \sum_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha} c_{p\alpha} & - \sum_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{p\alpha} T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dT/dt \\ dp/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d\mathcal{W}/dt \\ \Psi^{\sigma} + \Psi^E + \hat{\Psi} \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

Il est complété par les équations sur les concentrations, inchangées par rapport à l'Équation 2.29 et l'Équation 2.30 :

$$\begin{aligned} \text{Phase } \gamma &\Rightarrow \mathcal{M}_{\gamma} dc_{k\gamma}/dt = (c_{k\gamma}^E - c_{k\gamma}) \mathcal{Q}_{\gamma}^E + (1 - c_{k\gamma}) \hat{\pi}_{k\gamma\lambda} - c_{k\gamma} \sum_{j \neq k} \hat{\pi}_{j\gamma\lambda} \\ \text{Phase } \lambda &\Rightarrow \begin{cases} \mathcal{M}_{\lambda} dc_s/dt = (c_s^E - c_s) \mathcal{Q}_{\gamma}^E + (1 - c_s) \hat{\pi}_s + c_s \sum_k \hat{\pi}_{k\gamma\lambda} \\ \mathcal{M}_{\lambda} dc_{k\lambda}/dt = (c_{k\lambda}^E - c_{k\lambda}) \mathcal{Q}_{\gamma}^E - (1 - c_{k\lambda}) \hat{\pi}_{k\gamma\lambda} - c_{k\lambda} (\hat{\pi}_s - \sum_{j \neq k} \hat{\pi}_{j\gamma\lambda}) \end{cases} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Jusqu'à présent, seul le transfert de masse par dissolution du sel était pris en compte dans le modèle : $\hat{\Psi} = \hat{\pi}_s (h_{\sigma} - \check{h}_s)$. On s'intéresse désormais au stockage de fluides tels que le CO₂ pur : on considère alors le transfert de masse de deux espèces, la dissolution du CO₂ et le transfert de H₂O dans la phase γ . La phase γ est ainsi constituée du fluide stocké f et de l'eau pure e échangée avec la phase λ , tandis que cette dernière est un mélange d'eau liquide w , de sel s et de fluide stocké

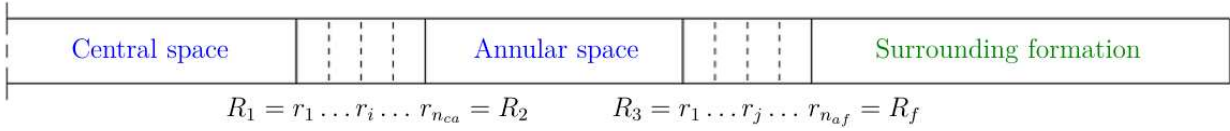


FIGURE 2.3 – Schéma de la géométrie considérée d'une section de puits [Rouabhi et al., 2017].

dissous électriquement neutre n . On a $c_f = 1 - c_e$ dans la phase γ et $c_w = 1 - c_s - c_n$ dans la phase λ , et on note $\hat{\pi}_e$ et $\hat{\pi}_n$ les masses respectives de H_2O entrant dans la phase γ et de CO_2 entrant dans la phase λ par unité de temps. Le flux de chaleur issu des deux transferts de masse s'exprime alors : $\hat{\Psi} = \hat{\pi}_e(\check{h}_w - \check{h}_e) + \hat{\pi}_n(\check{h}_f - \check{h}_n) + \hat{\pi}_s(\check{h}_\sigma - \check{h}_s)$ et le système d'équations sur les concentrations (Équation 2.47) devient :

$$\begin{cases} \mathcal{M}_\gamma dc_e/dt = (c_e^E - c_e) \mathcal{Q}_\gamma^E + (1 - c_e) \hat{\pi}_e + c_e \hat{\pi}_n \\ c_f = 1 - c_e \\ \mathcal{M}_\lambda dc_s/dt = (c_s^E - c_s) \mathcal{Q}_\gamma^E + (1 - c_s) \hat{\pi}_s + c_s(\hat{\pi}_e - \hat{\pi}_n) \\ \mathcal{M}_\lambda dc_n/dt = (c_n^E - c_n) \mathcal{Q}_\gamma^E + (1 - c_n) \hat{\pi}_n - c_n(\hat{\pi}_s - \hat{\pi}_e) \\ c_w = 1 - c_s - c_n \end{cases} \quad (2.48)$$

Cependant, que l'on considère le dernier cas particulier présenté ou un cas plus général avec un fluide stocké multiconstituant, la résolution de ces systèmes d'équations n'est possible qu'à la condition de connaître les grandeurs globales ($\mathcal{Q}_{k\alpha}^E, \mathcal{Q}_{k\alpha}^S, \check{H}_{k\alpha}^E, d\mathcal{V}/dt$ et Ψ^σ) et les grandeurs de transfert de masse, qu'elles soient internes à la cavité $\hat{\pi}_{k\gamma\lambda}$, ou avec le massif $\hat{\pi}_s$. Les premières grandeurs sont liées au couplage avec le massif ($d\mathcal{V}/dt, \Psi^\sigma$) et le puits ($\mathcal{Q}_{k\alpha}^E, \mathcal{Q}_{k\alpha}^S, \check{H}_{k\alpha}^E$), tandis que les secondes sont exclusivement liées à l'interaction entre les phases et nécessitent des lois complémentaires ou des hypothèses particulières dans le domaine cavité.

Synthèse

- Afin de simplifier le système d'équations de ce domaine d'étude, la cavité est réduite en un domaine ponctuel, en postulant que les conditions de pression et de température sont identiques dans l'ensemble des phases fluides ;
- Le problème dans la cavité se réduit à la résolution d'un système d'équations différentielles en p et T , avec des conditions données sur l'évolution des compositions des différentes phases, considérées comme homogènes ;
- Comme mentionné précédemment, ces équations ne peuvent être résolues qu'en connaissant ou en adoptant de nouvelles hypothèses sur des grandeurs de couplage (avec le puits et avec le massif) et d'interface entre les phases fluides.

2.4.2 Domaine du puits

Les lois de bilan, appliquées au puits, permettent d'accéder aux valeurs des débits à l'interface du puits avec la cavité, ainsi qu'aux conditions thermodynamiques du fluide à cette profondeur, ces données étant fixées en tête de puits par les opérateurs pendant l'injection.

Le puits d'une cavité est généralement composé, soit d'une unique colonne (destinée aux opérations d'injection-soutirage successives durant la phase d'exploitation d'un stockage de gaz), soit de deux colonnes concentriques (pendant le lessivage et pendant la phase opératoire d'un stockage de produit liquide). Dans le second cas, l'ensemble comprend un tube central et un tube annulaire (voir Figure 2.3) afin de permettre l'injection de l'un des fluides et le soutirage simultané de l'autre ; les colonnes sont séparées l'une de l'autre et/ou vis-à-vis du massif rocheux qui les entoure par une ou plusieurs couches concentriques (métal, ciment), à travers lesquelles s'échangent la chaleur des fluides circulant et celle fournie par le massif. On suppose que, quel que soit le nombre de tubes

dans le puits, tous seront, à tout instant, intégralement remplis de fluide, et que leur section Σ_p reste constante sur toute la longueur du puits (de surface \mathcal{A}). Afin d'être en mesure de considérer le problème dans le puits comme unidimensionnel, on admet que, à l'intérieur d'une section centrale prépondérante Σ_p^* , toutes les variables d'état sont uniformes et le vecteur vitesse est parallèle à l'axe du puits \vec{t} ($v = \|\vec{v}\| = |\vec{v} \cdot \vec{t}|$). On suppose ainsi l'existence éventuelle d'une couche limite de faible épaisseur au voisinage des parois, dans laquelle les grandeurs physiques peuvent varier fortement, avec la présence d'efforts visqueux s'opposant à la vitesse moyenne et d'échanges de chaleur avec l'extérieur ; par la suite, on négligera son impact sur l'écoulement des fluides. On considère enfin que le débit massique à travers une section du puits ne dépend que du temps (hypothèse de régime hydraulique stabilisé $\partial_z Q = 0$).

La description du comportement des fluides dans le puits passe par la résolution du système suivant d'inconnues $(p, T, (c_k)_{k=1}^{q-1}, v)$:

$$\begin{cases} q\partial_z c_k = -\rho\partial_t c_k \\ \partial_z(p + \rho v^2) = \rho\mathcal{G} + (L_\zeta/\mathcal{A})\tau_w - dq/dt \\ q\partial_z(h + v^2/2) = (L_\psi/\mathcal{A})\psi_w + q\mathcal{G} - \rho\partial_t u - (q/\rho)dq/dt \end{cases} \quad (2.49)$$

où $q(t) = \rho(z = 0, t)v(z = 0, t)$ représente le flux massique en tête de puits et $\mathcal{G} = \vec{g} \cdot \vec{z}$ traduit l'accélération de la pesanteur (\vec{z} étant le vecteur de l'axe du puits orienté vers la cavité).

La première équation provient du bilan de la masse appliqué aux $(q - 1)$ constituants du fluide (avec $\dot{c}_k = 0$). La seconde est issue de l'équation de bilan de la quantité de mouvement. On fait apparaître, dans cette équation, le terme L_ζ désignant le périmètre intérieur de la paroi du tube à une profondeur donnée, en contact avec le fluide (on parle du périmètre hydraulique) et τ_w , tel que $\tau = (L_\zeta/\mathcal{A})\tau_w$ corresponde à la contrainte tangentielle de frottement exercée par viscosité par la paroi sur le fluide. Ce dernier terme peut être relié au coefficient de frottement pariétal $C_f = -2\tau_w/(\rho v|v|)$, lequel peut être obtenu à partir d'une formule empirique faisant notamment intervenir le nombre de Reynolds Re [Vetu, 2008], coefficient adimensionnel caractérisant le type d'écoulement du fluide (laminaire ou turbulent), mais également éventuellement la rugosité de la paroi ϵ et le diamètre hydraulique D_H [Churchill, 1977]. En posant $D_H = 4\mathcal{A}/L_\zeta$, on peut ainsi aboutir à une expression : $\tau = -2C_f(Re, \epsilon, D_H)\rho v|v|/D_H$.

Enfin, la dernière équation découle du bilan de l'énergie totale. De la même façon que pour la conservation de la quantité de mouvement, le terme L_ψ correspond au périmètre d'échange thermique avec l'extérieur, soit le périmètre extérieur de la paroi à une profondeur donnée. Le terme ψ_w est, quant à lui, tel que $\varphi = (L_\psi/\mathcal{A})\psi_w$ désigne l'échange thermique par conduction de la paroi avec l'extérieur. Ce dernier terme peut être obtenu à partir de la loi empirique du flux thermique entre un fluide et un solide, définie par Newton : $\varphi = (\hat{\mathcal{P}}^t(r_{int}) + \hat{\mathcal{P}}^t(r_{ext}))/\mathcal{A}$ avec $\hat{\mathcal{P}}^t(r) = \hbar(2\pi r)(T(r) - T)$ puissance thermique entrante dans le fluide par unité de longueur, r le rayon de l'interface entre la paroi et la phase fluide, $T(r)$ la température de la paroi et T celle du fluide circulant dans le puits. Le coefficient d'échange entre les deux milieux \hbar est généralement obtenu, lui aussi, à partir d'un nombre adimensionnel : $\hbar = \lambda Nu/D_T$ ou Nu est le nombre de Nusselt, λ la conductivité thermique du fluide et $D_T = 4\mathcal{A}/L_\psi$ le diamètre thermique. Le nombre de Nusselt peut être lui-même obtenu par une corrélation empirique, fonction du nombre de Reynolds Re et du coefficient de frottement pariétal C_f , mais également du nombre adimensionnel de Prandtl $Pr = \mu c_p/\lambda$ (μ viscosité dynamique), comparant les vitesses des phénomènes thermiques et hydrodynamiques [Gnielinski, 1975].

Synthèse

- Dans un même souci de simplification que pour la cavité, le puits est modélisé en le supposant unidimensionnel. Pour ce faire, on ne considère qu'une section prépondérante, dans laquelle, à une abscisse donnée de l'axe du puits, toutes les variables d'état des fluides y circulant sont uniformes et leur vecteur vitesse est parallèle à cet axe ;
- Aux équations de bilan appliquées pour chaque fluide, doivent être ajoutées des lois empiriques définissant les déperditions par frottement avec la paroi et les échanges de chaleur et la loi d'état ;
- Le puits permet de calculer, à l'entrée des colonnes annulaire et centrale, les grandeurs d'interface Q_α^E , ainsi que les conditions thermodynamiques des fluides $(p_\alpha^E, T_\alpha^E, \vec{c}_\alpha^E)$, permettant d'accéder à $\check{H}_{k\alpha}^E$.

2.4.3 Domaine du massif salin autour de la cavité

La modélisation du massif salin a pour but de prendre en compte la fermeture de la cavité (dV/dt), due au comportement viscoplastique du sel gemme et ses échanges thermiques avec les phases de la cavité (Ψ^σ). La cavité étant modélisée de façon ponctuelle, on la suppose isolée, creusée dans un milieu infini, homogène et isotrope. Dans la mesure où l'on ne s'intéresse qu'à des grandeurs globales de la cavité et non à d'éventuelles instabilités locales de la paroi rocheuse, on peut s'autoriser à simplifier la géométrie et à traiter le massif de manière unidimensionnelle : on ne tient alors compte de la forme de la cavité qu'à travers des facteurs de forme (voir α_f dans la définition du volume de la cavité en section 2.2 ou dans celle de la surface de sa paroi $\int_{\Sigma(t)} dA = (1 + K)\alpha_f A(t)^K$). On attribue à ce milieu unidimensionnel une masse volumique ρ_σ , un module d'Young E , un coefficient de Poisson ν , un coefficient de dilatation thermique linéique α_ℓ , une conductivité thermique λ_σ et une capacité thermique sous contrainte constante C_σ .

En négligeant tout phénomène de transfert de masse et de diffusion du fluide stocké dans le massif, les équations régissant le massif rocheux découlent des équations de bilan de la quantité de mouvement et de l'énergie et s'expriment, à l'état local :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + \rho_\sigma \vec{g} = \rho_\sigma \vec{v} \\ \rho_\sigma C_\sigma \dot{T} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi} = 0 \end{cases} \quad (2.50)$$

où $\vec{\phi}$ est le vecteur flux de chaleur géothermique. Ce dernier peut être associé à une relation telle que la loi de Fourier ($\vec{\phi} = -\underline{\underline{\Lambda}} \vec{\nabla} T$, avec $\underline{\underline{\Lambda}}$ conductivité thermique), permettant de disposer d'une équation d'évolution de la température dans le massif :

$$\dot{T} = K \Delta T \quad (2.51)$$

ou $K = \lambda / (\rho_\sigma(\vec{x}, t = 0) C_\sigma)$ est la diffusivité thermique du massif. Dans l'Équation 2.50 \dot{X} est la vitesse particulière de la grandeur X associée au mouvement des particules solides, situées initialement à la position \vec{x}_0 (dans la configuration de référence) et à la position \vec{x} à l'instant t (dans la configuration "déformée") : $\dot{X}(\vec{x}, t) = \partial_t X + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} X$ avec $\vec{v} = \dot{\vec{u}} = \partial_t \vec{u}(\vec{x}_0, t)$ le vecteur vitesse et $\vec{u}(\vec{x}_0, t) = \vec{x} - \vec{x}_0$ le vecteur déplacement. Les opérateurs différentiels, quant à eux, le sont par rapport à la configuration actuelle, qui fait elle-même partie des inconnues du système ; cette remarque, sans grande importance dans le cas de déplacements infinitésimaux, doit être considérée lorsque l'on traite de transformations finies.

Comme expliqué en section 2.2, on distingue, pour le massif, sa configuration de référence de sa configuration actuelle : la première représente le massif à l'instant $t = 0$, avant toute déformation thermomécanique, cette dernière étant prise en compte dans la seconde. En désignant $A(t)$ et $a(t)$ les rayons de la cavité dans les deux configurations respectives de référence et actuelle, on peut conclure que pour toute particule située, à l'instant t , à une distance $r(t) \geq a(t)$ de l'axe d'une cavité

cylindrique ou du centre d'une cavité sphérique, se trouvait initialement à une distance $R \geq A(t)$ de celui-ci. Le vecteur déplacement de la particule du massif, que la cavité soit cylindrique ou sphérique, est porté par le vecteur unitaire radial \vec{e}_r , de sorte que l'on peut poser $\vec{u} = (r(R, t) - R)\vec{e}_r$ et $\dot{\vec{u}} = \dot{r}\vec{e}_r$. On introduit les fonctions déformations de Henky, respectivement dans les directions radiale et tangentielle, $H_r(R, t)$ et $H_\theta(R, t)$ telles que la partition des déformations devient :

$$\begin{cases} \dot{H}_r = \partial_r \dot{r} = (1 + \nu)\dot{\sigma}_{rr}/E - (\nu/E)\text{Tr}(\underline{\dot{\sigma}}) + \dot{\varepsilon}_{rr}^{ne} + \alpha_\ell \dot{T} \\ \dot{H}_\theta = \dot{r}/r = (1 + \nu)\dot{\sigma}_{\theta\theta}/E - (\nu/E)\text{Tr}(\underline{\dot{\sigma}}) + \dot{\varepsilon}_{\theta\theta}^{ne} + \alpha_\ell \dot{T} \end{cases} \quad (2.52)$$

ou $\underline{\varepsilon}^{ne}$ est la composante non-élastique du tenseur taux de déformation et α_ℓ le coefficient de dilatation thermique. Ces fonctions sont valables si l'on suppose que les déformations élastiques dans le massif sont infinitésimales, et donc très faibles par rapport aux déformations totales.

Le tenseur $\underline{\varepsilon}^{ne}$ est défini par la loi rhéologique du sel gemme. Si sa caractérisation a fait l'objet de nombreuses études depuis les années 1980, aucune des lois constitutives du comportement thermomécanique du sel développées à ce jour (Lubby2 [Heusermann et al., 2003], Lemaitre [Tijani, 2008], Norton-Hoff [Berest et al., 2008]...) ne peut donner pleinement satisfaction, du fait du nombre important de phénomènes à prendre en compte (dilatance, fluage, cicatrisation...) et de leur forte dépendance au temps, en plus de celle à l'état de contraintes, aux déformations non élastiques $\underline{\varepsilon}^{ne}$ et à la température [Labaune, 2018]. Si la description élasto-viscoplastique (absence de déformations plastiques instantanées) fait consensus, les modèles utilisés pour le caractériser font, encore aujourd'hui, l'objet de nombreux développements, afin d'en améliorer les performances ou d'y incorporer des phénomènes supplémentaires.

On retient la loi constitutive basée sur le modèle de Lemaitre pour le décrire. Selon ce modèle, le tenseur de déformation non-élastique peut se mettre sous la forme :

$$\underline{\dot{\varepsilon}}^{ne} = \underline{\dot{\varepsilon}}^{vp} = (D(\dot{\xi})^\alpha/\sigma)\underline{\sigma}^{dev} \quad (2.53)$$

où :

- $\underline{\sigma}^{dev}$ est la partie déviatorique du tenseur de contraintes de Cauchy ($\underline{\sigma}^{dev} = \underline{\sigma} - \text{Tr}(\underline{\sigma})/3\underline{I}$);
- σ est la contrainte équivalente de Von Mises ($\sigma = \sqrt{3/2}\|\underline{\sigma}^{dev}\|$);
- ξ est la variable d'écroûissage;
- α est un paramètre à calibrer.
- $D = 1,5 \times 10^{-6}$ est une constante permettant d'écrire $\varepsilon^{vp} = D\xi^\alpha/(3/2)$, où ξ est telle que la puissance par unité de volume $\underline{\sigma} : \underline{\dot{\varepsilon}}^{ne}$ soit égale à la puissance développée par σ au cours d'une déformation équivalente ε^{vp} ;

La loi d'évolution de ξ est fonction de σ et de la température, et s'écrit sous la forme : $\dot{\xi} = B e^{-A/T} \sigma^{\beta/\alpha}$, qui, à une température de référence quelconque T_r , s'exprime aussi $\dot{\xi}(\sigma, T_r) = (\sigma/K_r)^{\beta/\alpha}$. Il en résulte :

$$\dot{\xi}(\sigma, T) = e^{(A/T_r - A/T)} (\sigma/K_r)^{\beta/\alpha} \quad \text{avec : } K_r^{-\beta/\alpha} = B e^{-A/T_r} \quad (2.54)$$

Pour compléter ce modèle, on peut y introduire une limite élastique $2C$, de sorte que :

$$\dot{\xi}(\sigma, T) = e^{(A/T_r - A/T)} (< \sigma - 2C > / K_r)^{\beta/\alpha} \quad (2.55)$$

où, pour tout y réel, on a $< y > = (y + |y|)/2$. Le modèle est ainsi défini par 5 paramètres intrinsèques positifs ($\alpha, B > 0$ et $\beta, A, C \geq 0$), le paramètre B pouvant, lui, être remplacé par les données de T_r et $K_r > 0$ associées à cette température de référence. Ce modèle est présenté de façon plus exhaustive, puis calibré sur un sel des Landes dans [Labaune and Rouabhi, 2019].

Le tenseur de contraintes initial $\underline{\sigma}^0$ est choisi égal au tenseur de contraintes géostatiques $\underline{\sigma}^\infty$, tandis que la température initiale T^0 correspond à la température géothermique T^∞ , tous évalués à la profondeur moyenne de la cavité \mathcal{Z} . Cette dernière grandeur est définie telle que

$\int_{\Sigma(t)} z(t) d\mathcal{A} = \mathcal{Z}(t) \int_{\Sigma(t)} d\mathcal{A}$. Dans le problème unidimensionnalisé, les conditions initiales correspondent alors à :

$$\begin{aligned} \text{cas d'une cavité cylindrique} & \quad \begin{cases} \sigma_{rr}^0 = \sigma_{\theta\theta}^0 = -p_H^\infty(\mathcal{Z}(t=0)) \\ \sigma_{zz}^0 = -p_V^\infty(\mathcal{Z}(t=0)) \\ T^0 = T^\infty(\mathcal{Z}(t=0)) \end{cases} \\ \text{cas d'une cavité sphérique} & \quad \begin{cases} \sigma_{rr}^0 = \sigma_{\theta\theta}^0 = \sigma_{\varphi\varphi}^0 = -p_H^\infty(\mathcal{Z}(t=0)) = -p_V^\infty(\mathcal{Z}(t=0)) \\ T^0 = T^\infty(\mathcal{Z}(t=0)) \end{cases} \end{aligned} \quad (2.56)$$

où T^∞ désigne la température géothermique à la profondeur moyenne de la cavité, et p_H^∞ et p_V^∞ , respectivement la pression géostatique horizontale et verticale.

En sachant que $\partial_r \dot{r} = \partial_t(\partial_{RR}(R, t))/\partial_{RR}(R, t)$ et $\dot{r}/r = \partial_t r(R, t)/r(R, t)$, on aboutit à l'expression des déformations de Henky :

$$\begin{cases} H_r(R, t) = \ln(\partial_{RR}(R, t)) = \ln(1 + \partial_{Ru}(R, t)) = (1 + \nu)S_{rr}/E - (\nu/E)\text{Tr}(\underline{S}) + H_r^{ne} + \alpha_\ell\Theta \\ H_\theta(R, t) = \ln(r(R, t)/R) = \ln(1 + u(R, t)/R) = (1 + \nu)S_{\theta\theta}/E - (\nu/E)\text{Tr}(\underline{S}) + H_\theta^{ne} + \alpha_\ell\Theta \\ H_z = 0 \quad (\text{cas cylindrique}) \\ H_\varphi(R, t) = H_\theta \quad (\text{cas sphérique}) \end{cases}$$

avec : $\underline{S} = \underline{\sigma}(R, t) - \underline{\sigma}^0$, $\Theta(R, t) = T(R, t) - T^0$, $H_i^{ne}(R, t) = \int_0^t \dot{\varepsilon}_{ii}^{ne}(R, \tau) d\tau$,
 $S_{zz} = \nu(S_{rr} + S_{\theta\theta}) - E(H_z^{ne} + \alpha_\ell\Theta)$ (cas cylindrique), $S_{\varphi\varphi} = S_{\theta\theta}$ (cas sphérique) (2.57)

La configuration actuelle peut également être retrouvée à partir de la configuration de référence grâce à la relation $H_\theta(R, t) = \ln(r(R, t)/R) \Rightarrow r(R, t) = R(t) \exp(H_\theta(R, t))$.

Synthèse

- Dans un souci de simplification, le modèle du massif est développé de façon unidimensionnelle, et traité à la profondeur moyenne de la cavité ;
- La modélisation du comportement thermomécanique du massif nécessite d'adopter une loi constitutive de la roche saline. On applique le modèle rhéologique de Lemaitre pour caractériser ce comportement, reconnu pour être de type viscoplastique ;
- La modélisation de ce système doit permettre d'exprimer les déplacements dans le massif causés par la déformation thermomécanique de celui-ci et de distinguer l'influence thermomécanique de celle chimique (dissolution du sel dans la saumure) sur l'évolution du volume de la cavité. Il permet également d'estimer les échanges de chaleur ayant lieu avec le stockage (Ψ^σ).

2.5 Application du modèle pour des stockages sans échange de matière entre phases fluides

Le modèle de stockage présenté en section 2.4 a pu être éprouvé et conforté sur des fluides usuellement stockés en cavité saline (CH_4 , gaz naturel et air comprimé [Labaune and Rouabhi, 2019; Rouabhi et al., 2017]) et les nouveaux fluides d'intérêt H_2 et He , en prenant l'hypothèse de l'absence de tout transfert de masse entre les deux phases γ et λ ($\hat{\pi}_{k\gamma\lambda} = 0$, concentration c_n en gaz dissous dans λ et c_e en H_2O dans γ nulles). Bien que les nouveaux produits de stockage tels que le CO_2 ou le O_2 présentent des solubilités supérieures en saumure, on choisit, dans un premier temps, de comparer leur comportement en stockage avec ceux des fluides connus en négligeant les transferts de masse avec la saumure, dans le but de mettre en évidence d'éventuelles différences, spécifiques à leur thermodynamique de stockage.

Pour ce faire, les simulations réalisées considèrent initialement que la cavité du stockage, de forme sphérique et de 50 m de rayon, est constituée, pour 90 % de son volume, du fluide stocké (phase γ), tandis que la saumure (phase λ) occupe les 10 % restants de ce volume (phase des insolubles ι négligée). Afin de réduire les risques de changement de phase en cavité pour le CO_2 , on choisit d'injecter l'ensemble des fluides à une température $T = 50$ °C, largement supérieure à celle du point critique du CO_2 . Les comparaisons sont effectuées pour des stockages à cycles lents, de période annuelle (opérations d'injection et de soutirage de 151 jours entrecoupées de périodes de repos de 31 et 32 jours) et des cycles rapides mensuels, en considérant, dans un premier temps, un stockage idéal, puis dans un second temps, un stockage en cavité saline, à partir duquel il sera possible d'estimer les masses de produit dissous dans la saumure. Les cycles sont définis à partir du rapport entre la masse actuelle du fluide stocké et sa masse initiale $\chi = \mathcal{M}(t)/\mathcal{M}(t = 0)$.

2.5.1 Simulations des réponses thermodynamiques des fluides soumis à des cyclages dans un contexte de stockage adiabatique de volume constant

On considère, tout d'abord, un stockage idéal, en-dehors d'un contexte géologique du stockage particulier, en supposant :

- l'absence de flux géothermique $\Psi^\sigma = 0$;
- un volume du stockage constant $\mathcal{V} = \mathcal{V}_\gamma + \mathcal{V}_\lambda = \mathcal{V}(t = 0)$;
- l'absence de roche saline $\hat{\pi}_s = 0$ et $\hat{\Psi} = 0$.

On choisit une température initiale correspondant à la température géothermique à 800 m de profondeur, soit $T_0 = T(t = 0) = 34$ °C, supposant ainsi que le fluide est initialement à l'équilibre thermique avec le massif. Concernant la pression, on choisit une valeur initiale faible $p_0 = p(t = 0) = 5$ MPa, de sorte que la première opération à réaliser sur le stockage est une injection de fluide. L'objectif est ici de faire en sorte de s'éloigner des conditions thermodynamiques critiques du CO_2 , puisque, d'après la sous-section 1.4.1, l'augmentation de la pression, induit par cette opération, devrait s'accompagner d'une augmentation de la température. Ce faisant, on cherche à s'assurer que le CO_2 reste stocké sous forme liquide. Pour les deux types de cyclage, long et court, on fait varier χ entre 1 et 2,5.

L'évolution de la pression et de la température du stockage en réponse à un cyclage long, est observée, au cours des dix premiers cycles, pour les nouveaux fluides à stocker (CO_2 , O_2 et H_2), et comparée avec celle du CH_4 en Figure 2.4. Comme on peut s'y attendre, les conditions de pression et de température restent constantes durant les périodes de repos, quel que soit le fluide considéré. En revanche, on peut constater que ces deux données thermodynamiques évoluent toujours de la même façon, lorsqu'une opération est effectuée sur le stockage : elles augmentent durant les périodes d'injection et diminuent, à l'inverse, au cours des opérations de soutirage. Ce constat n'était pas acquis *a priori* pour le H_2 à la vue de la Figure 1.8, même si l'on pouvait s'y attendre en partant du principe que les hypothèses adoptées se rapprochent de celles caractérisant les transformations isentropiques. Ainsi, malgré un coefficient de Joule-Thomson opposé à celui des autres produits, on peut conclure que le H_2 répond de la même façon que le CH_4 à une compression ou une détente, à l'instar du CO_2 ou du O_2 .

La différence des produits se manifeste à travers l'amplitude des variations de pression et de température, en réponse aux sollicitations. Cette différence était prévisible au vu de la Figure 1.8, puisqu'une même transformation adiabatique entraîne des variations des conditions thermodynamiques de plus ou moins grande ampleur. Elle est particulièrement sensible au cours de la première opération d'injection, où tous les fluides sont initialement soumis aux mêmes conditions thermodynamiques. On peut corrélérer les amplitudes de variation de la pression et de la température : plus l'amplitude de la pression sur un cycle est importante, plus celle de la température pour un même fluide est restreinte. Ainsi, le CO_2 est le produit présentant l'amplitude de pression la plus faible et celle de température la plus forte, tandis que le H_2 , en est l'exact inverse. L'échange de chaleur avec le système se manifeste, selon le fluide, plus de façon mécanique (exemple avec le H_2) ou de façon thermique (cas du CO_2). Ce constat peut être relié au coefficient de Joule-Thomson, au regard de

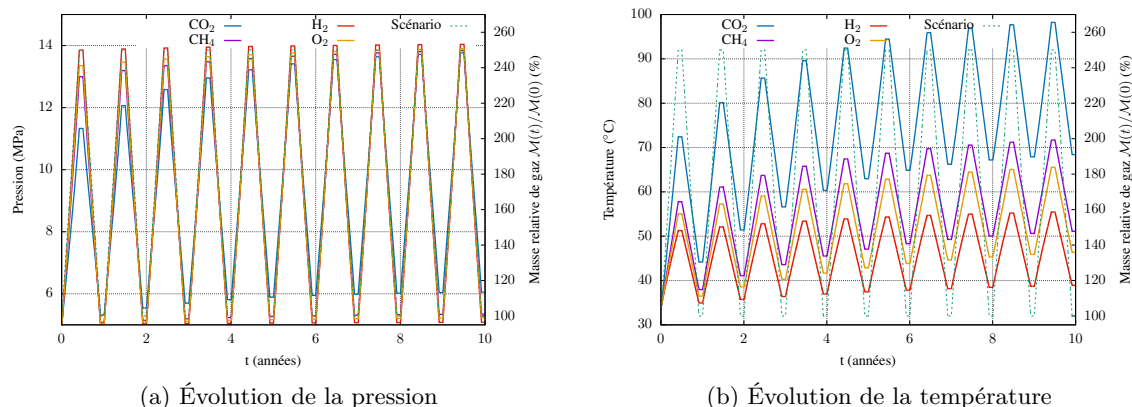


FIGURE 2.4 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans un stockage adiabatique isochore selon un cycle d'exploitation annuel, débutant par une injection.

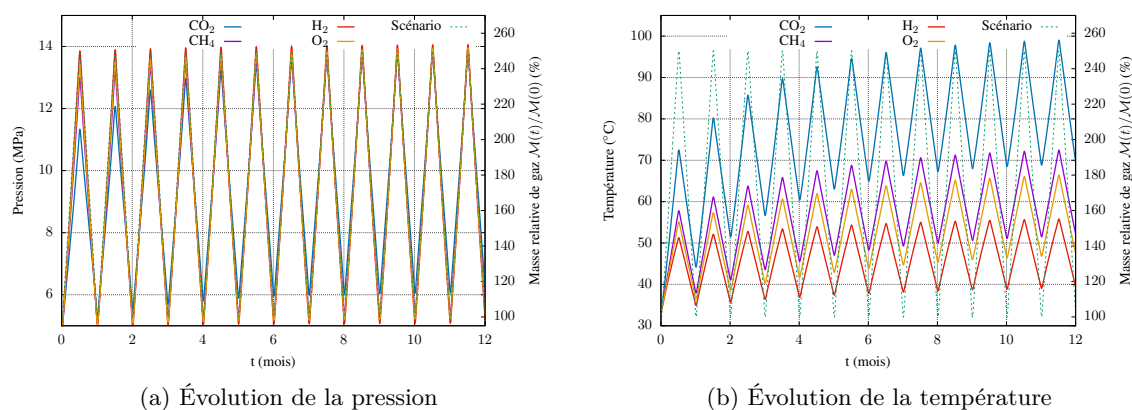


FIGURE 2.5 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans un stockage adiabatique isochore selon un cycle d'exploitation mensuel, débutant par une injection.

Figure 1.8 : plus l'augmentation thermique causée par une compression isenthalpique est forte, plus l'amplitude des températures durant un cycle est élevée.

Par ailleurs, au-delà de l'amplitude d'un cycle, on peut constater que les valeurs extrêmes (maximales et minimales) des conditions thermodynamiques augmentent d'un cycle à l'autre : ainsi, bien que la masse du fluide à la fin d'un cycle n'ait pas changé par rapport à celle du début de ce même cycle, la pression et la température finales sont supérieures à leur valeur initiale. Ce phénomène s'explique par le choix de la température d'injection des fluides, plus élevée que la température initiale T_0 . Cet apport de chaleur ne peut être intégralement évacué lors des soutirages et se traduit par une augmentation de la température. Si la température d'injection avait été fixée à hauteur de T_0 , la température des stockages de H_2 et de O_2 auraient tendance à diminuer de cycle en cycle, tandis que celle du CH_4 et du CO_2 augmenterait de façon beaucoup moins nette.

Dans le cas d'un cyclage rapide du stockage, on ignore les périodes de repos, enchaînant les opérations d'injection et de soutirage durant chacune 15 jours. L'évolution des conditions de stockage est représentée en Figure 2.5. On peut constater que, pour une même masse injectée ou soutirée de produit dans un stockage adiabatique, le débit de l'opération (et donc sa durée) n'influe pas sur l'évolution des conditions du stockage. Cette conclusion, formulée dans le cas d'un comportement idéal du stockage, ne devrait pas être valable pour un stockage réel, les échanges thermiques avec le massif et la fermeture viscoplastique de ce dernier étant notamment amenés à modifier plus ou moins la température et la pression, selon de la durée de l'opération.

Synthèse

- Les différents fluides modélisés voient leurs conditions thermodynamiques évoluer de la même manière dans un stockage adiabatique (cas idéal) : celles-ci augmentent au cours d'injection et diminuent pendant un soutirage (pas de cas particulier pour le H_2) ;
- Les amplitudes des réponses aux cycles de stockage appliqués ne dépendent pas des débits appliqués, mais uniquement du fluide considéré et des conditions d'injection adoptées : le CO_2 est ainsi le produit induisant les plus importantes variations thermiques sur le stockage, ce qui pourra avoir un impact sur le comportement thermomécanique du massif salin.

2.5.2 Simulations des réponses thermodynamiques des fluides soumis à des cycles dans un contexte de stockage en cavité saline

Paramètres thermoélastiques					
E (GPa)	ν (-)	α_ℓ (K^{-1})	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	k (m^2/s)	
25	0,25	4.10^{-5}	5,8	0,25	
Paramètres viscoplastiques (modèle de Lemaitre)					
α (-)	β (-)	K_r (MPa)	C (MPa)	A (K)	T_r (K)
0,3	3,24	0,72	0	2500	303,15

TABLE 2.2 – Paramètres thermo-viscoplastiques adoptés pour caractériser le massif salin (issus de Rouabhi et al. [2017]).

Si l'hypothèse d'un stockage adiabatique permet simplement d'avoir une première idée du comportement global du stockage, elle est insuffisante pour tirer des conclusions définitive dans le cas réel. D'où l'intérêt de tenir compte du contexte du stockage et donc d'adopter des hypothèses proches de la réalité géologique pour la cavité. On considère ainsi une cavité à une profondeur moyenne de 800 m (soit sous une pression géostatique $p^\infty = 17$ MPa et une température géothermique $T^\infty = 34$ °C), échangeant de la chaleur avec le massif ($\Psi^\sigma \neq 0$), et dont le volume, de valeur initiale identique à celui de la sous-section 2.5.1, varie, tant du fait de la dissolution éventuelle de la roche saline, qu'en raison du comportement thermomécanique viscoplastique de cette dernière (défini ici par la loi de Lemaitre, dont les paramètres adoptés sont présentés dans le Tableau 2.2). On suppose, par ailleurs, que la saumure est initialement saturée en sel NaCl ($c_s(t=0) = c_s^{sat}(p_0, T_0)$), et on réduit les transferts de masse entre les phases λ et σ (massif salin exclusivement composé de halite) à la seule dissolution du sel (comme évoqué en sous-section 2.3.3, on néglige toute recristallisation, qui nécessiterait d'adopter des hypothèses additionnelles dans le modèle). Enfin, on part du principe que la dissolution du sel est instantanée (à tout instant, on a : $c_s(t) = c_s^{sat}(p(t), T(t))$, calculé à partir de l'égalité des potentiels $g_\lambda + (1 - c_s^{sat})\partial_{c_s}g_\lambda = g_\sigma$).

Simulations du comportement thermodynamique des fluides soumis initialement à une injection dans le contexte de stockage souterrain

Dans un premier temps, on applique exactement les mêmes cycles que ceux adoptés dans la sous-section 2.5.1 dans ce nouveau contexte de simulation (voir Figure 2.6 et Figure 2.7). Le scénario de stockage, toujours défini selon χ , suppose que la première opération de stockage est une injection de fluide, à une température $T = 50$ °C. Ce choix permet de comparer l'influence du contexte de stockage sur l'évolution des conditions de pression et de température.

Comme on peut le constater, le contexte géologique va exercer une influence sur :

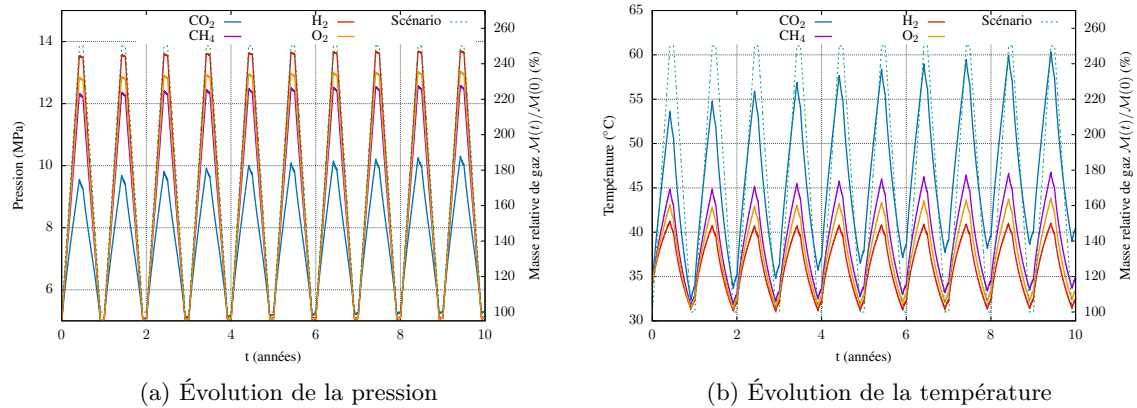


FIGURE 2.6 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans le contexte d'un stockage en cavité saline selon un cycle d'exploitation annuel, débutant par une injection.

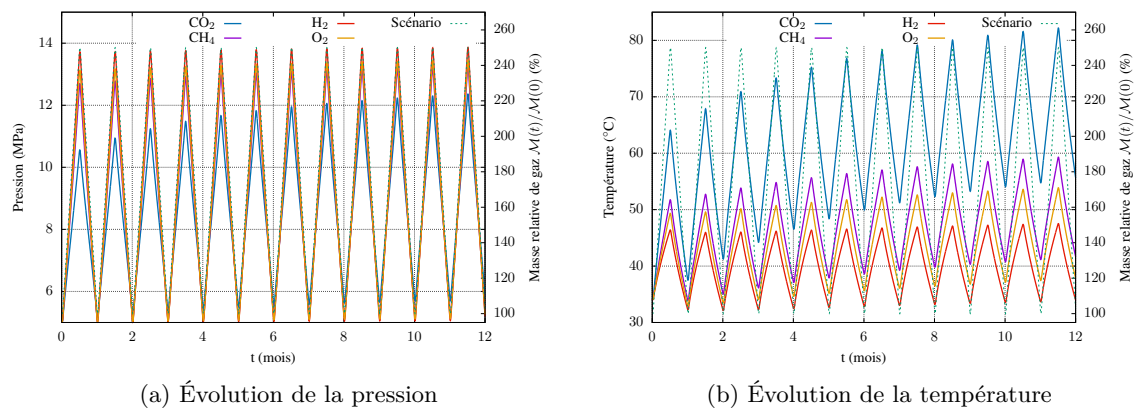


FIGURE 2.7 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans le contexte d'un stockage en cavité saline selon un cycle d'exploitation mensuel, débutant par une injection.

- le comportement thermodynamique lors des périodes de repos : la température et la pression des fluides ne sont désormais plus constantes, en raison des échanges de chaleur avec l'environnement extérieur. On constate que les deux grandeurs tendent à diminuer après une injection et, inversement, augmenter à la suite d'un soutirage, quel que soit le fluide et la température d'injection. Le stockage se comporte ainsi comme s'il existait des conditions intermédiaires d'équilibre thermodynamique, différentes des conditions géostatiques et géothermiques du massif, vers lesquelles la pression et la température tendraient si le système était soumis à une période de repos prolongée ;
- l'amplitude de la réponse thermodynamique à la première opération d'injection : on peut remarquer que celle-ci est minorée par rapport au cas adiabatique. Cette remarque est d'autant plus sensible, dans le cas de la pression, que cette l'amplitude de la réponse était faible en sous-section 2.5.1. Ainsi, la pression du H_2 augmente dans le premier cas pour passer de 5 à 13,9 MPa ; cette augmentation s'étendant jusqu'à 13,6 MPa dans le second. D'un autre côté, concernant le CO_2 , l'évolution de 5 à 11,2 MPa dans le cas de référence devient une évolution de 5 à 9,5 MPa dans les nouvelles simulations. Concernant la température, l'impact du contexte est très net, la température à la fin de la première injection de produit dans le nouveau cas étant d'au moins 10 °C inférieure à celle du cas de référence : l'amplitude thermique de cette opération diminue de 40 à 50 % par rapport au cas idéal adiabatique. Cela s'explique par la forte inertie thermique du système, la chaleur apportée par l'opération

- d'injection pouvant être partiellement évacuée dans le massif ;
- la tendance globale d'évolution des conditions de stockage : il convient de distinguer l'analyse de l'évolution de la pression de celle de la température. En termes de pression, les valeurs extrêmes des cycles d'opération ne font qu'augmenter, indépendamment de la température d'injection du fluide. L'évolution de la pression se rapproche ainsi de celle du cas adiabatique. Dans le cas de la température, on constate que celle-ci diminue globalement au cours du premier cycle (la température à la fin de ce premier cycle de stockage est inférieure à la température initiale, quel que soit le fluide considéré). Cette baisse n'est cependant pas permanente : elle n'a, en effet, lieu que sur les premiers cycles de stockage (1 à 2 en cas d'injection du fluide à 50 °C, un peu plus sous 34 °C), avant que la température ne se mette à augmenter de cycle en cycle, comme en sous-section 2.5.1 ;
 - l'impact de la fréquence des cycles : celle-ci va influencer l'amplitude de la réponse thermodynamique du stockage. On remarque ainsi que, dans le cas d'un cyclage rapide, les valeurs de pression et de température sont bien plus élevées, pour une valeur donnée de χ , que pour un cyclage long et se rapprochent de celles du cas adiabatique. On peut l'expliquer, dans ce cas, par le fait que le stockage dispose de moins de temps pour échanger de la chaleur avec le massif (durée des opérations fortement réduite et absence de période de repos dans le scénario du cyclage rapide).

Simulations du comportement thermodynamique des fluides soumis initialement à un soutirage dans le contexte de stockage souterrain

L'analyse effectuée précédemment peut être complétée par la réalisation de simulations similaires débutant le processus de cyclage par une opération de soutirage, ce qui serait, en principe, plus proche des modes de gestion réels d'une cavité saline, après l'opération de première mise en gaz. Dans cette optique, on fixe une pression initiale $p_0 = 14$ MPa, tandis que la température initiale ne varie pas ($T_0 = 34$ °C). L'objectif est ici de déterminer si l'évolution des conditions de stockage va affecter le comportement du fluide stocké, et en particulier du CO₂. Les résultats des simulations, appliquées chacune à un scénario de stockage à cycle long et court, sont présentés respectivement en Figure 2.8 et Figure 2.9.

On peut remarquer que le comportement du CO₂ est très nettement différent de celui des trois autres fluides. Ce fluide est, en effet, responsable du fait que les quantités de matière injectées et soutirées sont très faibles (on fait varier le paramètre χ entre 1 et 0,87 pour un cyclage long, et entre 1 et 0,9 pour une période de cycle mensuelle) : les variations de pression et de température, conséquences de ces cycles, sont très importantes pour le CO₂, malgré le peu de matière échangée, tandis qu'elles sont extrêmement restreintes pour les trois autres fluides analysés. Cette différence

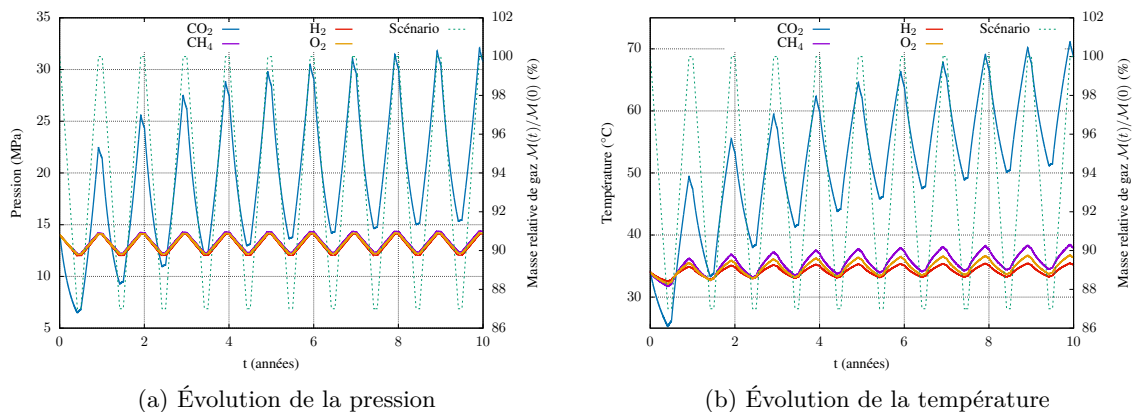


FIGURE 2.8 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH₄, CO₂, O₂, H₂) dans le contexte d'un stockage en cavité saline selon un cycle d'exploitation annuel, débutant par un soutirage.

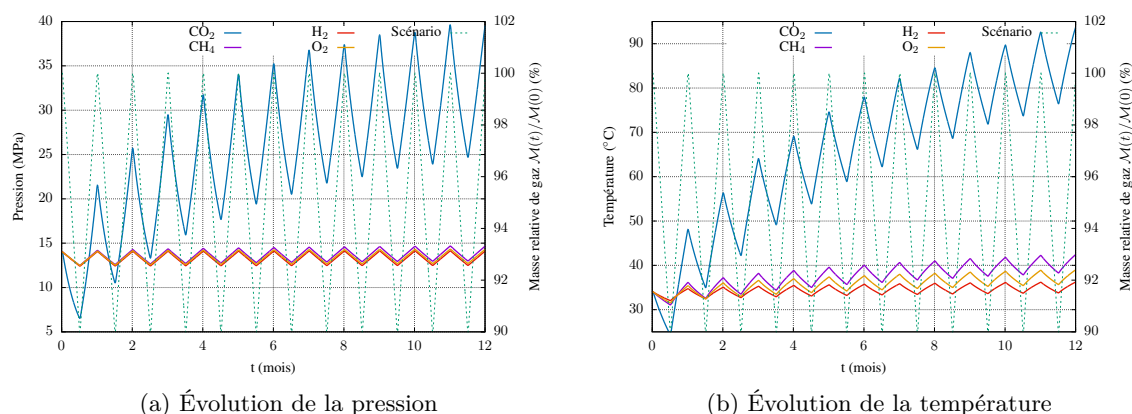


FIGURE 2.9 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans le contexte d'un stockage en cavité saline selon un cycle d'exploitation mensuel, débutant par un soutirage.

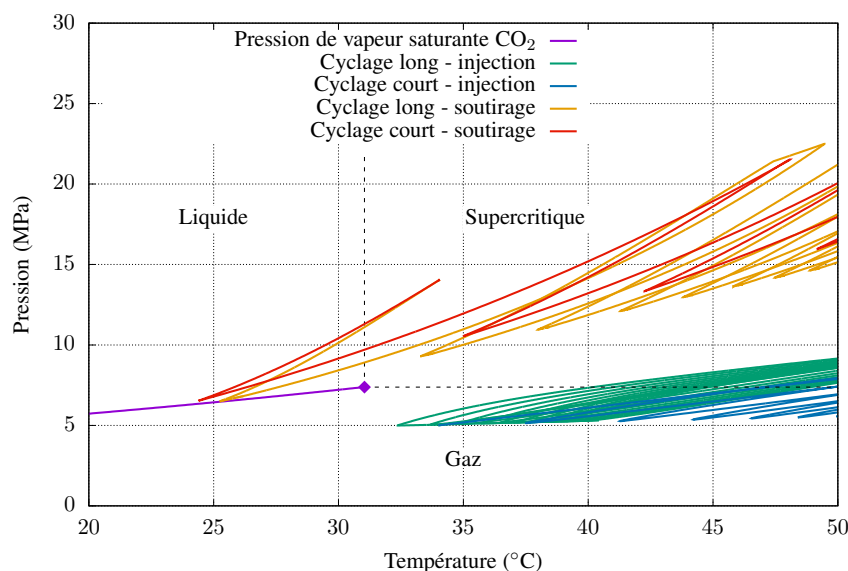


FIGURE 2.10 – Évolution des conditions thermodynamiques de stockage du CO_2 dans le contexte de cavité saline suivant les scénarii adoptés (fréquence des cycles et nature de la première opération effectuée sur le stockage), tracée dans le diagramme pression–température.

majeure de comportement est liée à l'état thermodynamique du CO_2 : comme montré en Figure 2.10, la baisse conjuguée de la température et de la pression durant le soutirage est telle que le CO_2 passe inévitablement de l'état supercritique à l'état liquide, quelle que soit la fréquence des cycles considérée. Très peu compressible dans les conditions thermodynamiques initiales, le CO_2 n'est pas adapté à un mode de gestion par compression-détente (au contraire des trois autres fluides), car le moindre soutirage de matière entraîne de trop fortes variations de pression et de température pour lui permettre de passer à l'état gazeux. Le procédé de gestion par balancement de saumure est ainsi plus adapté pour un stockage de CO_2 dans ce cas.

L'amplitude des cycles imposés du facteur χ a ensuite été choisie délibérément faible, de sorte que le CO_2 reste monophasique dans les simulations (la modélisation d'un stockage contenant du CO_2 biphasique serait plus complexe, car elle nécessiterait de revoir les interactions entre les phases fluides de la cavité et éventuellement de devoir prendre en compte les interfaces entre les phases fluides et la cinétique de transfert de masse). Elle dépend des débits d'injection pratiqués : plus ceux-ci sont importants, plus les variations de pression et de température le sont également et, en conséquence, plus la quantité de matière à échanger avec l'extérieur est faible pour garantir

une phase riche en CO_2 monophasique. Ce choix explique que les variations de pression et de température des trois autres fluides soient très faibles. En revanche, il n'empêche pas la très forte augmentation globale de la pression et de la température du CO_2 au-delà du premier cycle de stockage. Ainsi, lors du dixième cycle annuel effectué, la pression oscille entre 15 et 30 MPa, tandis que la température évolue entre des valeurs comprises entre 50 et 70 °C ; dans le cas d'une période de stockage mensuelle, ces variations sont respectivement comprises entre 25 et 40 MPa, d'une part, et 75 et 95 °C d'autre part. Si les valeurs de température, bien que très élevées, ne semblent pas à même de menacer l'intégrité thermomécanique du massif salin, ce n'est pas le cas de celles relatives à la pression du stockage, ces dernières dépassant très largement la pression géostatique de 17 MPa, et par conséquent la pression maximale admissible.

Évolution du volume de la cavité saline

Le fait de prendre en compte le comportement thermomécanique du massif salin permet également de modéliser la réponse thermomécanique de la cavité en fonction du temps. Dans la mesure où la pression de stockage du CO_2 excède la pression géostatique dans les deux derniers scénarios analysés, on considère ces derniers inapplicables pour le stockage de ce fluide et on se focalise sur la réponse thermomécanique du massif soumis aux sollicitations de ceux débutant par une opération d'injection (Figure 2.6 et Figure 2.7). À cette fin, on observe l'évolution du volume de la cavité saline selon la nature du produit stocké (voir Figure 2.11).

Puisque la pression de stockage est inférieure à la pression géostatique, le volume de la cavité doit diminuer, ce qui est effectivement le cas. On peut constater que, quelle que soit la période des cycles (mensuelle ou annuelle), cette baisse de capacité de stockage est la plus importante pour le CO_2 , alors qu'elle évolue de manière relativement similaire pour les 3 autres fluides. Il est cependant plus intéressant de la rapprocher des variations de pression et de température que la cavité subit : plus les variations de pression sont importantes sur chaque cycle, et donc plus les variations de température sont faibles, moins la perte de volume de la cavité par cycle est prononcée. Cette remarque semble assez cohérente car, d'un côté, des amplitudes de pression plus fortes par cycle impliquent que la différence entre la pression interne et la pression géostatique est en moyenne plus faible (d'où une opposition à la fermeture viscoplastique de cette dernière plus marquée), et, de l'autre, des variations de température plus faibles déforment moins le massif thermiquement. La baisse de volume est également liée à la durée considérée du stockage : à la fin d'un certain nombre de cycles, elle sera plus importante pour les cycles de stockage longs. Cette remarque est liée au comportement viscoplastique du sel ; elle sera, en revanche, peu influencée par le nombre de cycles, car, au bout d'une année de stockage, le volume de la cavité diffère peu, selon que la période de gestion est annuelle ou mensuelle.

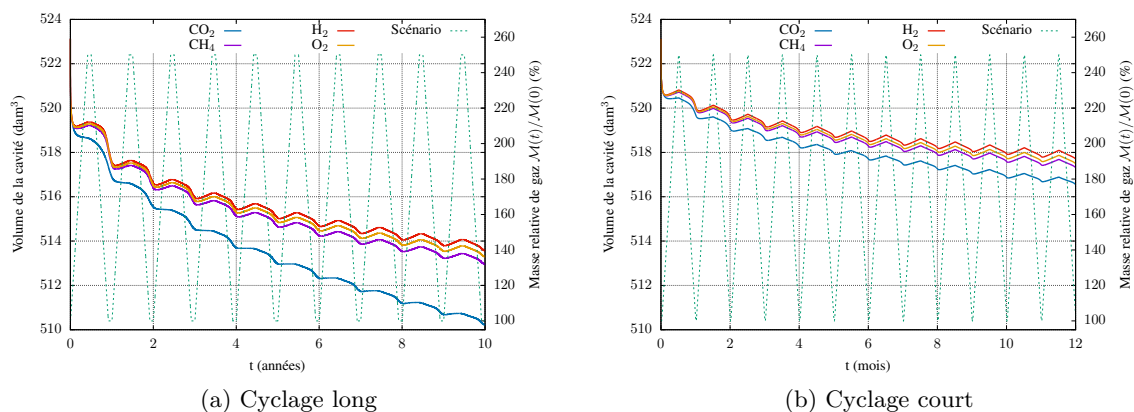


FIGURE 2.11 – Évolution des volumes de la cavité en fonction du type de produit stocké et de la période des cycles (annuelle en Figure 2.11a et mensuelle en Figure 2.11b), dans les conditions de stockage respectives des Figures 2.6 et 2.7.

Synthèse

- La prise en compte du contexte géologique du stockage a tendance à modifier fortement la réponse thermodynamique des stockages par rapport au cas adiabatique, que ce soit lors des opérations de stockage ou au cours des périodes de repos. Les débits d'injection et de soutirage appliqués ont leur importance sur l'évolution des conditions du stockage ;
- Si l'ordre des différentes opérations d'exploitation, réalisées par compression-détente, n'est pas déterminant pour la majorité des fluides, ce n'est pas le cas pour le CO₂, en raison des coordonnées thermodynamiques de son point critique. Pour ce fluide, il est important de débiter par une injection pour éloigner les conditions thermodynamiques de celles de son point critique et lui permettre d'avoir un comportement proche de celui d'un gaz ;
- L'évolution du volume de la cavité saline est uniquement conditionnée par le comportement viscoplastique du sel gemme ici. Ce dernier est relié aux variations de pression et de température, et diffère ainsi selon le fluide observé, et selon les débits d'injection et de soutirage appliqués.

2.5.3 Première estimation de la masse de fluide stocké dissous en saumure

À partir des résultats de simulation obtenus, on peut évaluer, en première approximation, les quantités de fluide dissoutes dans la saumure par un calcul par post-traitement. Ce dernier consiste, connaissant l'évolution des conditions thermodynamiques de stockage (en termes de pression, température et salinité) et de la masse des deux phases au cours du temps, à calculer la concentration à saturation des constituants dans chacune d'elles, et ainsi déterminer les quantités de matière échangées. Cette évaluation permet ainsi de disposer d'ordres de grandeur quant à la masse de fluide dissous et l'importance de celle-ci par rapport à la masse totale de produit contenue dans la cavité, de faire ressortir les espèces pour lesquelles la dissolution est susceptible d'avoir le plus d'impact sur les conditions du stockage, et donc, pour lesquelles l'utilisation du nouveau modèle incluant les transferts de masse serait la plus pertinente.

Ce calcul par post-traitement est effectué à partir des résultats de simulation présentés en Figure 2.6 pour une gestion par cycles annuels de la cavité et Figure 2.7 pour des cycles plus courts. Comme en sous-section 1.4.2, la solubilité du CO₂ dans la saumure est calculée à partir de l'égalité des potentiels chimiques des deux phases, tandis que la loi de solubilité du CH₄ employée provient de la formulation de Duan and Mao [2006]. En Figure 2.12 est ainsi exposée l'évolution des masses de CO₂ et de CH₄ dissous dans la saumure (\mathcal{M}_n) et du taux de celles-ci par rapport à la masse totale de ces fluides contenue dans la cavité ($\mathcal{M}_n/(\mathcal{M}_n + \mathcal{M}_f)$), selon les deux scénarios envisagés.

On remarque, en premier lieu, que valeurs absolues et relatives des masses dissoutes du fluide stocké sont en opposition de phase, tout au long du temps : plus la masse de fluide dissous est élevée, moins elle est importante rapportée à la masse totale de fluide introduit dans la cavité. La raison est simple : la solubilité est la plus forte sous une pression élevée, ce qui signifie que la masse de fluide dissous est maximale suite à une injection (en l'absence d'opération sur la saumure). Or, la masse de saumure étant relativement faible, la masse supplémentaire de fluide qu'elle peut dissoudre du fait de l'augmentation de la pression, le devient aussi au regard de la masse totale introduite au cours de l'opération d'injection qui cause cette hausse. Par conséquent, le rapport des masses entre quantités dissoutes et non-dissoutes ne dépendra que des masses des phases γ et λ .

On peut également observer que les quantités de CO₂ dissous sont nettement plus importantes que celles du CH₄ : en termes de masse, celle du CO₂ dissous semble être, à tout instant, 35 à 60 fois supérieure à celle du CH₄. La masse de CH₄ définitivement dissous dans la saumure est ainsi estimée à environ 12 t (environ 10 t supplémentaires sont échangées entre les phases γ et λ), quand celle du CO₂ semble être largement supérieure à 500 t (à voir avec son évolution au cours de la

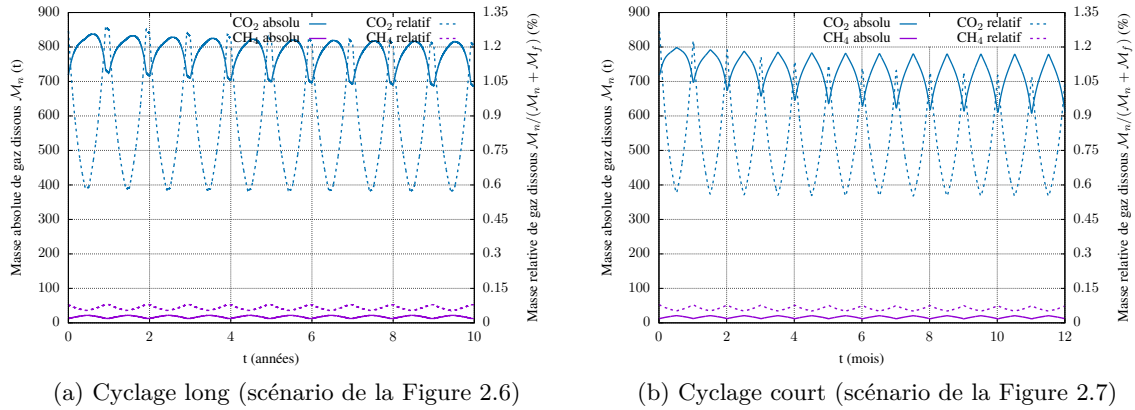


FIGURE 2.12 – Évolution des masses de CH_4 et de CO_2 dissous, estimée de façon absolue et relative par rapport à la masse totale dans la cavité par post-traitement des résultats de simulation présentés en Figure 2.6 et Figure 2.7.

succession de cycles) et peut temporairement atteindre jusqu'à 800 t. Comparée aux masses totales de fluide injecté dans la cavité, la différence entre CO_2 et CH_4 est moins flagrante, mais toujours existante : la part massique de CH_4 dissous varie, d'après les calculs effectués, entre 0,55 et 0,8 ‰, tandis que celle du CO_2 oscille entre 5,7 et 12,9 ‰ (soit une proportion 10 à 15 fois supérieure pour le CO_2). Deux raisons expliquent cette différence moins importante que ce que l'on pouvait craindre à la simple observation des solubilités de CO_2 et CH_4 en saumure (Figure 1.9) :

- des conditions thermodynamiques évoluant différemment au cours du temps : le fait que la température du CO_2 soit constamment supérieure à celle du CH_4 fait baisser l'écart de leur solubilité respective en saumure par rapport à celui existant sous les mêmes conditions de pression et de température ;
- des masses volumiques différentes entre les deux fluides : le CO_2 étant plus dense que le CH_4 , à une concentration égale en fluide dissous, le rapport des masses CO_2 dissous - CO_2 contenu dans la cavité sera fatalement plus faible que pour le CH_4 .

Ce calcul montre, malgré tout, que la dissolution du CO_2 dans la saumure est significativement supérieure à celle du CH_4 , et ainsi plus susceptible d'impacter de façon sensible les conditions thermodynamiques du stockage.

Enfin, on peut constater que la masse de fluide dissous tend à diminuer au fur et à mesure des cycles d'exploitation effectués : la concentration en CO_2 en amont de chaque injection (minimum par cycle) diminue plus fortement d'un cycle à l'autre que celle à la fin de cette opération (valeur maximale sur un cycle). C'est tout particulièrement le cas pour le CO_2 et lorsque la cavité est soumise à des cycles de stockage courts. Cette diminution globale est causée par l'évolution progressive des conditions thermodynamiques régnant dans la cavité, et plus spécifiquement par la température. En effet, comme évoqué en sous-section 1.4.2, une augmentation de la température réduit la solubilité du gaz stocké (CO_2 ou CH_4) ; le fait que les stockages de CO_2 présentent les plus fortes hausses de température par cycle que le CH_4 , explique ainsi la baisse plus marquée pour le stockage de ce fluide. Il en va de même pour les cyclages rapides par comparaison aux cyclages longs (voir en sous-section 2.5.2),

Ce calcul par post-traitement ne peut cependant être pris pour argent comptant, dans la mesure où l'évaluation des conditions thermodynamiques n'a pas intégré le phénomène de transfert de masse, ni leur impact, par exemple sur les masses des phases et leurs propriétés. Cette approximation ne peut donc pas remplacer une modélisation plus complète, incluant le transfert de masse dans le calcul des pressions, températures et concentrations des différentes phases fluides de la cavité, à moins d'avoir pu montrer, au préalable, que ceux-ci n'auront que peu d'incidence sur les résultats. Il y a ainsi un intérêt à appliquer le modèle complété, afin de pouvoir trancher la question de la prise en compte ou non des transferts de masse de l'impact des transferts de masse sur les conditions de

stockage et la nécessité réelle de les considérer.

Synthèse

- L'évaluation par post-traitement de la quantité de gaz échangé par dissolution fournit une indication quant à l'ordre de grandeur de l'ampleur du phénomène dans la cavité. Elle n'est cependant pas représentative car elle consiste à calculer la concentration du gaz dissous à partir des résultats d'un modèle l'ayant sciemment ignorée ;
- Elle permet, malgré tout, de confirmer que l'ampleur de la dissolution du CO_2 est plus importante que celle du CH_4 (en termes de masse dissoute et de rapport entre masse de gaz dissous et total présent dans la cavité), et d'observer son évolution au cours de cycles de stockage. Elle semble montrer que la différence entre le CO_2 et le CH_4 , en termes d'ampleur de transfert de masse dans la saumure, serait légèrement moindre que ce à quoi on pouvait s'attendre en comparant simplement les solubilités à l'équilibre thermodynamique avec le massif. Elle reste néanmoins suffisamment élevée pour nécessiter une investigation complémentaire, destinée à déterminer si ce phénomène doit être pris en compte ou peut être ignoré dans les modélisations.

Le code de simulation de stockage en cavité saline DEMETHER a été enrichi pour pouvoir tenir compte des effets des transferts de masse entre les phases fluides du stockage. Cette amélioration permet de conserver sa grande force, à savoir le couplage du comportement thermodynamique du stockage dans la cavité avec les autres domaines composant le système (puits, massif salin), couplage validé pour des fluides tels que le CH_4 [Rouabhi et al., 2017], et d'élargir son domaine d'application à des fluides, dont la solubilité en saumure n'est pas négligeable. Elle consiste à incorporer, dans les équations de bilan de la masse et de l'énergie, des grandeurs d'interface $\hat{\pi}_k$ de chaque constituant échangé, représentant la quantité de matière échangée entre les phases fluides et liées à la chaleur que ce transfert dégage ou consomme. En augmentant le nombre de variables d'état et donc le nombre d'équations à résoudre, elle complexifie cependant grandement la résolution du système. L'intérêt d'intégrer les transferts de masse dans les calculs a toutefois pu être mis en évidence en section 2.5 : pour des fluides tels que le CO_2 , il n'a pas été possible de montrer en amont que l'impact de sa dissolution sur les conditions de stockage pourrait être trop faible pour pouvoir être occulté. La première approximation du comportement du CO_2 en stockage est suffisante pour faire ressortir ses spécificités par rapport au CH_4 ou aux autres fluides à stocker (H_2 , O_2). Toutefois, au vu des problématiques de gestion de stockage que le CO_2 est susceptible de poser, notamment le risque de son changement de phase, il est nécessaire d'améliorer la précision des calculs et donc d'intégrer des phénomènes supplémentaires. On est ainsi à même d'observer l'impact de ces derniers sur les résultats des simulations et donc conclure de l'intérêt de les prendre en compte. Dans ce but, on se doit d'inclure les deux transferts de masse, de H_2O et CO_2 , entre les phases γ et λ et d'analyser leur influence. La question qui doit alors être résolue est la suivante : quelles hypothèses ou lois complémentaires adopter pour évaluer la grandeur d'interface $\hat{\pi}_k$?

Chapitre 3

Étude des échanges de masse entre fluides de la cavité

La dissolution des fluides stockés dans la saumure de la cavité n'est généralement pas prise en compte dans les modèles. Cependant, puisque certains des nouveaux fluides, et tout particulièrement le CO_2 , présentent des solubilités dans la saumure plus importantes que celles des fluides classiquement stockés en cavité, on ne peut pas considérer *a priori* que l'influence de ce phénomène sur les conditions thermodynamiques du stockage est négligeable. Par conséquent, il est important de pouvoir caractériser cet impact, afin de confirmer ou d'infirmer le bien-fondé de l'hypothèse conventionnellement retenue, lors de la modélisation du stockage de ces nouveaux fluides. C'est ainsi l'objectif de cette partie, que de déterminer si les transferts de masse entre les phases γ et λ doivent être intégrés aux modélisations de stockage de fluides tels que le CO_2 , de quelle façon il convient de les prendre en compte, et quelles en sont les répercussions sur les résultats de simulation. On se focalise ici sur l'intérêt d'intégrer (ou non) le terme d'interface de la cavité $\hat{\pi}_{k\gamma\lambda}$ (voir p. 76) dans les équations du modèle et sur la manière de l'exprimer.

On se sert, tout au long de ce chapitre, du CO_2 comme cas d'étude pour en comparer le comportement avec celui du fluide de référence qu'est le CH_4 . La méthodologie et les modèles employés resteraient cependant les mêmes avec tout autre produit que le CO_2 , seules la loi d'état des mélanges dans chacune des deux phases étant concernée par le choix du produit. Au cours de ce chapitre, on commence par modéliser les différentes phases d'exploitation d'un stockage de CO_2 en cavité saline en supposant son transfert de masse dans la saumure instantané. Cette modélisation met en lumière l'impact maximal que peut avoir le transfert de masse entre les phases fluides sur les conditions de stockage, en fonction du processus de gestion de stockage appliqué. Les différences observées par rapport au cas sans transfert de masse justifient la mise en place d'une étude expérimentale sur la cinétique de dissolution du gaz en saumure et d'une première modélisation numérique de celle-ci. La finalité de cette dernière étape est d'être en mesure d'étendre le modèle de cinétique de transfert de masse à l'échelle d'une cavité pour déterminer une durée de dissolution en fonction des conditions de stockage. Ainsi, on pourrait déterminer laquelle des deux approches de modélisation du stockage (supposer les transferts de masse instantanés ou les ignorer) serait la plus représentative, ou éventuellement, si une loi de transfert de masse doit être implémentée (cas intermédiaire).

3.1 Impact du transfert de masse sur le comportement du stockage

En section 2.5, les simulations de stockage de CO_2 effectuées se sont toujours basées sur l'hypothèse $\hat{\pi}_{\lambda\gamma} = 0$, que l'on peut comprendre comme le fait que le transfert de masse est infiniment long. L'estimation de la masse de CO_2 dissous dans la saumure en sous-section 2.5.3 doit ainsi être nuancée au regard du fait que ce terme n'est pas pris en compte dans les bilans de masse et d'énergie. L'évolution des conditions thermodynamiques de la cavité, de même que celle des masses des différentes phases, n'est donc pas réellement représentative et ne permet que d'avoir un réel

aperçu des tendances et des ordres de grandeur. On revient, dans cette section, sur cette hypothèse pour le CO_2 , pour en confronter les résultats avec ceux de simulations basées sur un postulat opposé, à savoir celui d'un transfert de masse instantané. On pourra ainsi observer l'influence maximale que le transfert de masse peut exercer sur le comportement thermodynamique global du stockage. On distingue, au cours de cette section, trois cas d'étude extrêmes, dont les influences sur le comportement du stockage, lors des différentes étapes du processus d'exploitation de la cavité saline, sont comparées :

- le cas qualifié de référence, adopté tout au long de la section 2.5, consistant à ignorer les interactions entre les phases γ et λ : ce cas se traduit, en termes de cinétique, par un temps de dissolution infini. Dans les équations du modèle, on fixe : $c_e = c_n = 0$;
- un premier cas, noté cas A, consistant à considérer le transfert de masse instantané dans les deux sens : la phase saumure est ainsi constituée d'eau pure, de sel dissous et du fluide dissous en tant que soluté électriquement neutre ($\lambda = \{w, s, n\}$), tandis que l'autre phase est composée du fluide stocké et d'eau ($\gamma = \{f, e\}$). Les fonctions $\hat{\pi}_k$ doivent ainsi être déterminées pour assurer, à tout instant, l'équilibre thermodynamique de chaque constituant, c'est-à-dire que chacun d'eux se trouve à sa concentration de saturation dans les conditions de pression et de température considérées ;
- un second cas, intermédiaire et nommé cas B, supposant que seule la dissolution du fluide stocké dans la saumure doit être pris en compte : considérant que le transfert de masse de H_2O n'a que peu d'influence sur le comportement du stockage au vu de sa faible concentration à saturation dans la phase riche en CO_2 (voir [Spycher and Pruess, 2005; Chabab et al., 2019]), ce cas implique l'existence d'une phase γ monoconstituante et d'une phase λ constituée de trois espèces différentes : $\lambda = \{w, s, n\}$. On a alors $\hat{\pi}_e = 0$, tandis que la fonction $\hat{\pi}_n$ garantit que le CO_2 dissous se trouve à sa concentration de saturation. Bien que physiquement moins rigoureux, ce cas peut être intéressant, car il permet de réduire la durée de calcul des simulations, sans modifier très significativement ses résultats.

L'intérêt de distinguer ces différents cas de figure tient aux différences de résultat qu'ils vont impliquer. Si les différences que les deux derniers présentent par rapport au premier, sont très minces, on pourra en conclure qu'il n'est pas nécessaire de poursuivre les investigations autour du transfert de masse, car un modèle ignorant ce phénomène conserverait des durées de calcul raisonnables, tout en restant relativement performant. Les autres hypothèses de simulation relatives à la cavité (données géométriques de la cavité, propriétés thermomécaniques du massif salin données dans le Tableau 2.2, absence d'insolubles, température d'injection du CO_2 ...) sont, elles, conservées dans les simulations (voir la sous-section 2.5.2).

3.1.1 Modélisation des premières opérations d'exploitation d'un stockage de CO_2 en cavité saline en considérant le transfert de masse

L'objectif de cette analyse étant de déterminer dans quelle mesure le comportement du CO_2 en stockage est affecté par sa capacité à se dissoudre dans la saumure présente dans la cavité, on simule les premières années d'un stockage en adoptant les hypothèses du cas B (équilibre thermodynamique instantané concernant le CO_2 dissous, absence de transfert de masse de H_2O). Il s'agit, entre autres, de répondre aux questions : quelles étapes de l'exploitation de la cavité voient les conditions thermodynamiques du stockage le plus sensiblement affectées par le transfert de masse et quelle peut être l'ampleur de cette influence ?

À cette fin, on modélise une cavité pour laquelle le processus de lessivage vient tout juste de s'achever : celle-ci étant initialement remplie de saumure, on effectue, au cours de la simulation, une opération de premier remplissage, en injectant du CO_2 et soutirant simultanément la saumure, avant de procéder à la phase d'exploitation à proprement parler, à travers une succession d'opérations d'extraction et d'injection de ce fluide. À la fin de l'opération de premier remplissage, le volume de la saumure représente environ 5,5 % du volume total actuel de la cavité, tandis que le CO_2 a été introduit en veillant à faire baisser la pression interne dans la cavité de façon à ne pas excéder, au début du premier soutirage de gaz, la pression maximale d'exploitation. Cette dernière correspond

à la limite supérieure de la pression du stockage que l'on fixe durant la phase opérationnelle, afin de réduire les risques d'apparition de contraintes de traction dans le massif, susceptibles de l'endommager. On définit également une pression minimale d'exploitation, en-deçà de laquelle le risque d'effondrement de la cavité deviendrait trop important, en raison de la différence entre la pression dans la cavité et les contraintes géostatiques du massif. Ces deux limites sont fixées de manière empirique, et vont, en réalité, dépendre des caractéristiques du massif salin (propriétés thermomécaniques, concentration des insolubles). Dans le cas d'étude actuel, on fixe ces limites respectivement à 80 % et 30 % de la pression géostatique p^∞ ; ainsi, pour une cavité similaire à celles définies en sous-section 2.5.2 (notamment en termes de profondeur moyenne $\mathcal{Z} = 800$ m $\Rightarrow p^\infty(\mathcal{Z}) = 17$ MPa), on doit faire en sorte de toujours maintenir la pression dans un intervalle compris 5 et 14,5 MPa.

Gestion du stockage par le principe de compression-détente

Une première simulation du stockage a été réalisée en considérant sa gestion par le procédé de compression-détente, comme en section 2.5. On a émis l'hypothèse que l'opération de premier remplissage (aussi appelée ici opération de première mise en gaz) entraînerait une augmentation de la température du stockage suffisamment forte pour pouvoir débiter la phase de gestion par un soutirage de CO_2 , sans que celui-ci n'entre dans un état liquide. Les résultats de cette première simulation, présentés en Figure 3.1, permettent de faire plusieurs constats.

Tout d'abord, l'hypothèse qui avait été formulée n'est pas vérifiée. S'il y a effectivement une hausse de la température du stockage au cours de la première mise en gaz, celle-ci est limitée à 3 °C

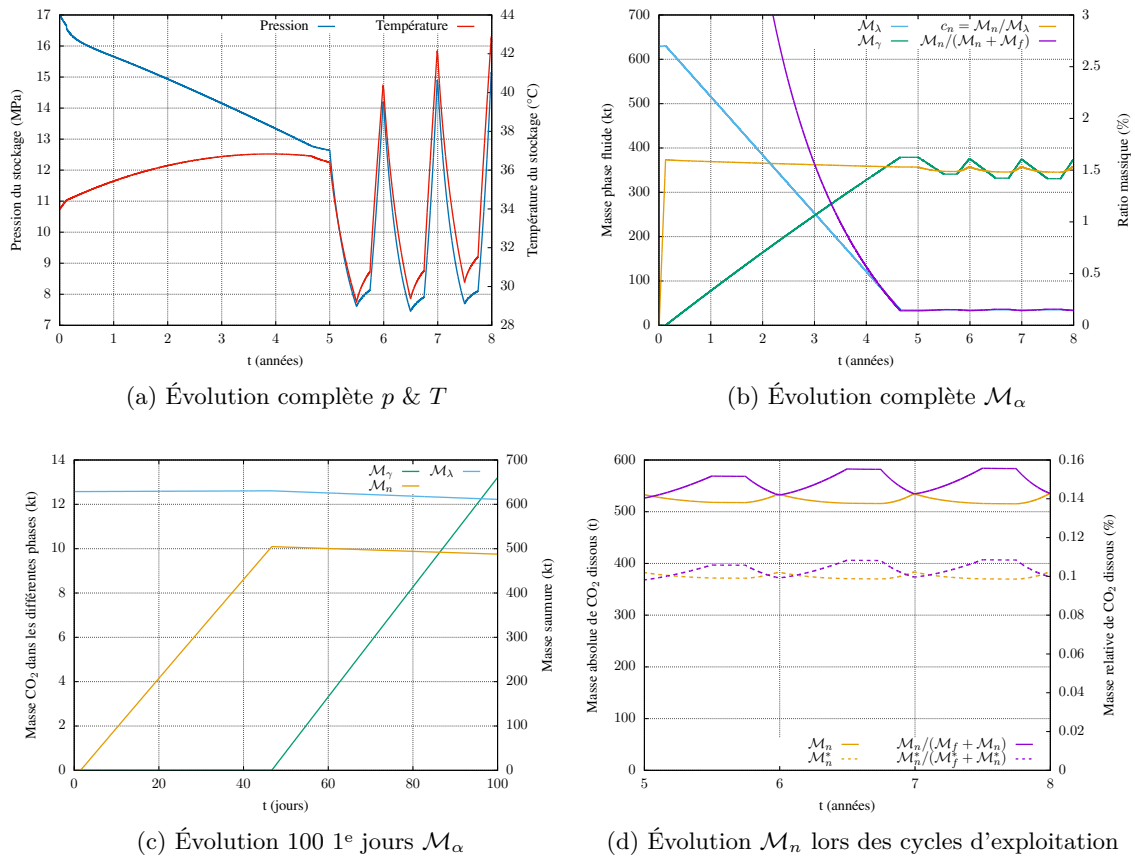


FIGURE 3.1 – Simulation du stockage de CO_2 en cavité saline selon le cas B suivant un procédé de gestion par compression-détente : évolution de la pression et de la température du fluide (Figure 3.1a) et des masses des différentes phases et du CO_2 dissous (Figure 3.1b à Figure 3.1d) au cours du premier remplissage et des premiers cycles d'exploitation menés (\mathcal{M}_k^* correspond ici à la masse du constituant k dans sa phase associée après un calcul de solubilité par post-traitement).

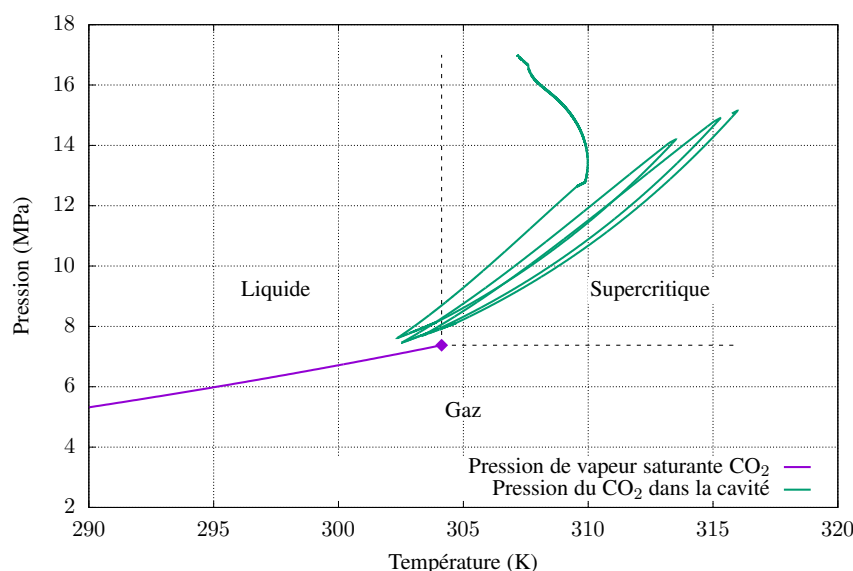


FIGURE 3.2 – État thermodynamique du CO_2 au cours de la première mise en gaz et des premiers cycles de compression-détente (pression de vapeur saturante calculée à partir de [Span and Wagner, 1996]).

maximum. C'est insuffisant pour empêcher le CO_2 d'entrer dans son état liquide à la fin des opérations de soutirage, comme on peut le constater en Figure 3.2 ; on est ramené à la situation de la Figure 2.10. Pour espérer enrayer le problème, il faudrait injecter le CO_2 à une température encore supérieure à la température utilisée (ici à hauteur de 50°C) lors de la première mise en gaz, ce qui pourrait poser des problèmes sur le comportement thermomécanique du massif.

Le CO_2 n'est ainsi pas adapté à ce genre de procédé de gestion, car trop peu compressible dans les conditions de stockage. Cela soulève la question de la quantité de fluide immobilisé : afin d'éviter son changement d'état à l'intérieur de la cavité (phénomène que l'on a refusé d'envisager), cette quantité de fluide-coussin est très élevée (environ 90 % de la masse de CO_2 injecté durant le premier remplissage, voir Figure 3.1b). Ce résultat, s'il contredit les constats de Bünger et al. [2016], selon lesquels la proportion de gaz coussin en cavité saline serait la plus faible parmi les différents milieux dédiés au stockage souterrain, de l'ordre de 30 % de la quantité stockée, est conforme aux observations réalisées en sous-section 2.5.2 : la première opération étant un soutirage, on se retrouve dans une situation similaire à celle présentée en Figure 2.8, où le CO_2 finit par entrer dans les conditions thermodynamiques favorables à son état liquide (voir Figure 3.2). Si, de plus, on cherche à empêcher la pression de dépasser la pression maximale admissible, il faudrait encore réduire la quantité de CO_2 échangé avec le puits. Cela fait perdre tout son intérêt au stockage, puisque les quantités stockées et recouvrables diminuent au fil du temps.

Si l'on s'intéresse désormais aux conséquences de la prise en compte du transfert de masse du CO_2 entre les phases γ et λ dans les simulations, il semble, d'un point de vue qualitatif, que cela n'ait qu'un impact minime sur l'évolution des conditions thermodynamiques du stockage : pression et température sont très similaires dans les deux cas. On retrouve ainsi les mêmes problématiques liées au CO_2 que lorsque la dissolution n'est pas prise en compte. En revanche, les différences peuvent être sensibles lorsque l'on se concentre sur l'évolution des masses des phases γ et λ et de leurs constituants. On peut distinguer deux périodes critiques :

- Au début de la phase de première mise en gaz (voir Figure 3.1c) : durant les premiers jours de l'injection, la phase γ n'est pas en équilibre avec la phase λ . Le CO_2 doit se dissoudre dans la saumure encore fraîche et le fait instantanément dans cette modélisation. Au cours de cette période, la masse de saumure dans la cavité, au lieu de diminuer comme attendu, tend au contraire à augmenter, car elle absorbe la phase γ , alors que le rôle de cette dernière consistait pourtant à l'en expulser. Cette période, que l'on appelle par la suite période de "latence", se poursuit, tant que la quantité totale cumulée de CO_2 injecté dans la cavité est inférieure

à celle nécessaire pour permettre à la saumure d'en être saturée. Ce n'est qu'une fois que la concentration de saturation du CO_2 dissous est atteinte, que la phase γ peut apparaître et voir sa masse commencer à augmenter, tandis que celle de la phase λ se met à diminuer normalement ;

- Lors des opérations d'injection et de soutirage (voir Figure 3.1d) : on peut constater que le calcul par post-traitement sous-estime d'environ 30 % la masse de CO_2 dissous dans la saumure (que ce soit en absolu ou en relatif par rapport à la masse totale de CO_2 contenu dans la cavité). L'expression de la solubilité étant partagée au calcul par post-traitement et au calcul direct, de même que les conditions thermodynamiques (pression, température, salinité), la seule différence réside dans la masse de saumure fraîche encore présente dans la cavité. Comme la période de latence n'existe pas dans le calcul par post-traitement, une masse plus importante de saumure a pu être extraite lors du premier remplissage, ce qui engendre une quantité moindre de CO_2 pouvant s'y dissoudre. Si l'on n'avait pas modélisé la première mise en gaz, la différence des résultats dans les deux cas de modélisation aurait été très ténue. Ainsi, le recours à un modèle de stockage incluant la dissolution ne se justifie pour une gestion par compression-détente que dans le cas où l'opération de première mise en gaz est simulée.

Une fois la saumure saturée en CO_2 , la quantité de gaz se dissolvant dans la saumure ne dépendra que de l'évolution de la concentration à saturation, liée aux paramètres thermodynamiques (p, T, c_s). Cette dernière reste, cependant, globalement stable tout au long du temps, à hauteur d'environ 1,5 %, malgré les variations importantes de la pression et de la température occasionnées par les injections et soutirages successifs (Figure 3.1b). Comme la masse de saumure restant dans la cavité est faible, une fois la première mise en gaz achevée, la masse de gaz dissous dans la saumure le sera aussi en comparaison de la masse totale de CO_2 stocké : il y a ainsi environ 550 t de CO_2 dissous dans la saumure de la cavité à tout instant, à rapporter à la masse minimale de la phase γ , surpassant les 330 kt. Cette quantité de CO_2 peut donc être considérée comme définitivement perdue pour le stockage, puisque peu susceptible de varier, mais s'avère être très faible au vu des quantités totales en jeu.

Gestion du stockage par le principe de balancement de saumure

Dans la mesure où le procédé de gestion par compression-détente est inadéquat pour un stockage de CO_2 , il convient d'employer la méthode alternative qu'est le balancement de saumure, bien plus adaptée à un fluide à faible compressibilité. Il est convenu, dès lors, d'observer les effets de la dissolution du CO_2 sur le comportement d'un stockage soumis à ce procédé. On suppose, dans la simulation effectuée, que la saumure injectée et entrant dans la cavité est fraîche et saturée, c'est-à-dire qu'elle ne contient pas de CO_2 dissous ($c_n^E = 0$) et que sa concentration en sel est proche de la saturation, dans les conditions du stockage.

On constate, d'après la Figure 3.3, que l'amplitude des cycles d'injection et de soutirage de CO_2 peut être bien plus importante que précédemment, alors que l'on pourrait appliquer des cyclages bien plus agressifs encore. Néanmoins, ce scénario permet déjà de faire apparaître la principale faiblesse du procédé : si l'opération de premier remplissage se déroule exactement de la même façon que pour la gestion par compression-détente, la phase d'exploitation est nettement plus impactée par la dissolution que n'avait pu l'être celle d'un procédé par compression-détente (Figure 3.3b). En effet, alors que la concentration à saturation du CO_2 dans la saumure reste globalement constante tout au long du temps, la concentration réelle de celui-ci diminue naturellement avec l'apport de saumure fraîche au système. Le transfert de masse du CO_2 dans la saumure est ainsi encouragé pour garantir l'équilibre chimique entre les deux phases. Ce faisant, lors des périodes d'injection de saumure, la masse de la phase γ diminue, d'une part en raison du soutirage du CO_2 , et d'autre part, à cause du nécessaire transfert de masse de ce dernier dans la phase λ afin de maintenir l'équilibre chimique. La proportion de CO_2 dissous va ainsi augmenter et dépasser, pour le scénario de stockage envisagé, 2 % de la masse totale de CO_2 contenu dans la cavité, ce qui représente ici un total de plus de 4,5 kt. Lors de l'opération suivante, consistant à injecter du CO_2 et à soutirer simultanément de la saumure, comme la concentration à saturation du CO_2 dans cette dernière

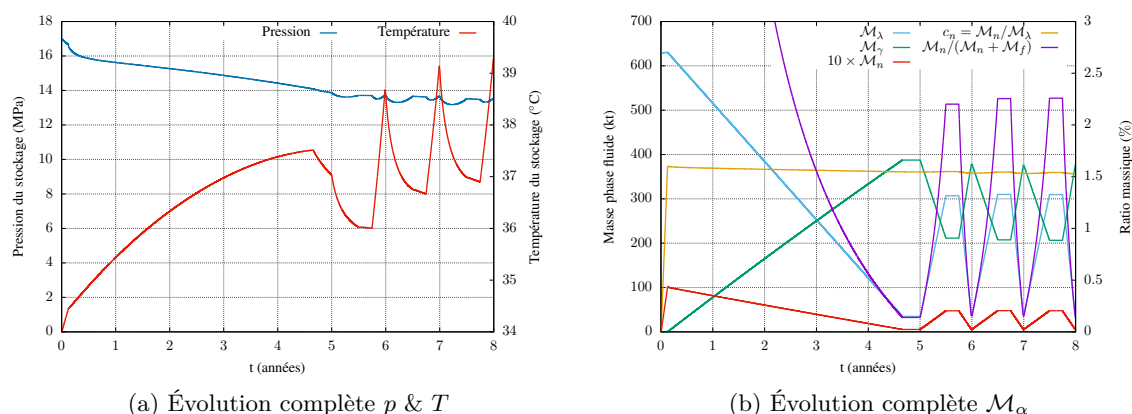


FIGURE 3.3 – Résultats d’une première simulation de stockage de CO_2 en cavité suivant la méthode de balancement de saumure : évolution de la pression et de la température du fluide (Figure 3.3a) et des masses des différentes phases et du CO_2 dissous (Figure 3.3b) au cours du premier remplissage et des premières opérations menées.

reste constante, tout le CO_2 dissous est extrait de la cavité en même temps que la saumure. À la fin d’un cycle d’exploitation, la masse de la phase λ et sa concentration en CO_2 revenant à des valeurs proches de celles de la fin du premier remplissage, la masse de CO_2 dissous reprend la même valeur d’environ 550 t, ce qui signifie que le soutirage de saumure a également entraîné l’expulsion d’environ 4 kt de CO_2 dissous. Cette quantité peut, certes, paraître relativement faible au regard des quelque 180 kt de CO_2 injectés et soutirés au cours de chaque cycle ; cependant, cette perte (déjà dommageable si l’on souhaite que l’ensemble des produits en jeu reste en boucle fermée, comme dans le projet FluidSTORY) se cumule sur chacun des cycles, ce qui peut la rendre très significative à terme.

C’est pour cette raison qu’une gestion par compression-détente d’un stockage de CO_2 , et plus généralement de tout fluide interagissant fortement avec la saumure, est préférable, car le peu de saumure et l’absence d’apport extérieur de celle-ci limitent les pertes. Ces pertes se concentrent exclusivement au début de l’opération de premier remplissage et peuvent ensuite ne plus être considérées.

Synthèse

- La dissolution d’un fluide dans la saumure résiduelle de la cavité ne constitue, en règle générale, pas un problème important pour un stockage en cavité saline géré selon le procédé de compression-détente, au cours de la phase de cyclage. En revanche, ce mode de gestion est difficilement applicable pour un stockage de CO_2 , si celui-ci n’est pas injecté à des températures très élevées, afin d’éloigner les conditions thermodynamiques du stockage de ses conditions critiques ;
- Les pertes par dissolution peuvent devenir importantes en cas de gestion de la cavité saline par le procédé de balancement, si la saumure injectée est fraîche (c’est-à-dire ne contient pas de CO_2 préalablement dissous) : cela entraîne un transfert de masse supplémentaire pour assurer l’équilibre chimique entre les deux phases ;
- L’impact de la dissolution du CO_2 est susceptible d’être le plus significatif lors de la phase de premier remplissage : en supposant une mise à l’équilibre immédiate, elle induit une période durant laquelle la saumure dissout le CO_2 au lieu d’être expulsée de la cavité, jusqu’à temps que la concentration de CO_2 dissous atteigne la concentration de saturation.

3.1.2 Retard de soutirage de saumure causé par le transfert de masse durant le premier remplissage

On a pu constater en sous-section 3.1.1 que les échanges de gaz par dissolution augmentent le plus fortement lorsqu'il y a rupture d'équilibre chimique dans la cavité, que ce soit par l'injection d'une saumure fraîche pendant les opérations de balancement ou par l'injection de CO_2 au début de l'opération de premier remplissage. Dans le cas de l'opération de premier remplissage, ce phénomène a tendance à introduire un temps qualifié de "latence" au début du processus, correspondant au temps nécessaire avant qu'une quantité suffisante de CO_2 ait été introduite dans la cavité pour en saturer la saumure et permettre ainsi aux deux phases λ et γ de coexister. Cela implique un allongement de la durée du premier remplissage qui doit être analysé. Ce temps de latence n'existe, en revanche, pas durant la phase opérationnelle, tant que la phase γ peut exister : la masse totale de CO_2 contenu dans la cavité surpasse alors celle à dissoudre dans la saumure pour maintenir l'équilibre chimique entre les deux phases (il n'y a donc pas besoin d'apport extérieur de CO_2 pour assurer la saturation de la saumure). On cherche à s'intéresser à cette période au cours de cette sous-section.

Manifestations du temps de latence sur les résultats de simulation

Afin de rendre plus visible ce temps de latence, on simule une opération de premier remplissage d'un stockage en cavité saline, durant laquelle on impose un débit d'injection de CO_2 dans la colonne annulaire et une pression en tête de colonne centrale constants. On peut ainsi comparer l'évolution de la masse de saumure et de gaz à l'intérieur de la cavité, dans le cas de référence (sans aucun transfert de masse) et les deux cas prévoyant un transfert de masse A et B (voir p. 92) dans les mêmes conditions.

Par définition, le temps de latence est nul dans le cas de référence : les deux phases fluides de la cavité coexistent sans interaction. Ainsi, dès le début du premier remplissage, la masse de la phase γ croît, tandis que celle de la phase λ diminue. Le temps de latence correspond donc au retard que prend initialement le premier remplissage, causé par la dissolution du CO_2 dans la saumure, comme on peut l'observer en Figure 3.4.

On peut simultanément observer l'évolution de la masse de gaz dissous dans la saumure au cours du temps. Dans les conditions de la simulation, cette phase cumule, à la fin de la période de latence, environ 10 kt de CO_2 dissous. À la fin de l'opération de premier remplissage, en supposant qu'il ne reste que 5 % du volume initial de saumure à l'intérieur de la cavité, et sachant que sa concentration n'a pas évolué de façon significative, il ne reste qu'approximativement 500 t de CO_2 dissous. Cela signifie que le temps de latence est responsable de la perte d'environ 9,5 kt de CO_2 , extrait de la cavité car contenu dans la phase λ (voir l'évolution de $\Delta\mathcal{M}_n$ en Figure 3.4a). Cette perte initiale, uniquement dépendante des dimensions de la cavité, est inévitable si l'on se place dans le cas d'un équilibre thermodynamique immédiatement atteint, et quand on emploie le CO_2 pour extraire la saumure.

L'une des solutions pour remédier à ce phénomène serait d'utiliser un fluide inerte pour effectuer l'opération de premier remplissage, puis de le remplacer par le CO_2 une fois cette dernière achevée. Néanmoins, cette solution soulèverait d'autres questions telles que celles concernant le risque de contamination du CO_2 avec ce fluide ou de la gestion de ce fluide inerte une fois celui-ci remplacé dans la cavité. Une autre solution pourrait consister à introduire, avant l'injection de CO_2 , une autre phase liquide, non-miscible avec la saumure, de masse volumique intermédiaire, comprise entre celle de la saumure et celle du CO_2 et dans lequel ce dernier est très peu soluble. Cette phase aurait pour rôle de séparer physiquement les deux phases λ et γ . La solution la plus confortable resterait cependant l'extraction complète de saumure de la cavité, par exemple, par l'intermédiaire d'une pompe aspirant la saumure non soutirée par le premier remplissage. Ces différentes solutions permettraient de réduire, voire d'annuler le temps de latence.

Du point de vue de la gestion de la cavité, le temps de latence peut également être mis en évidence par l'intermédiaire de l'évolution des débits de saumure soutirée à l'interface entre la cavité et le puits. Comme on peut le constater en Figure 3.5, le temps de latence va se manifester par

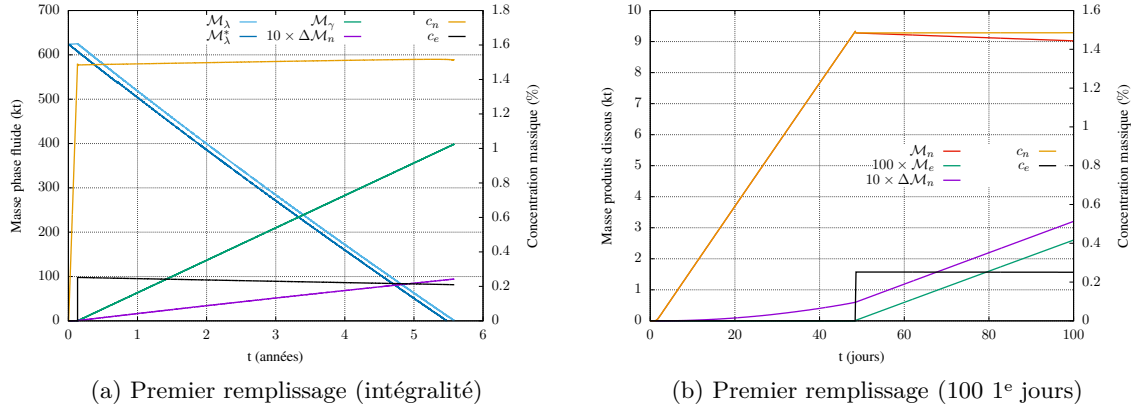


FIGURE 3.4 – Simulation d’une opération de premier remplissage dans une cavité sphérique (rayon 50 m), à débit d’injection de CO_2 ($Q_f = 200 \text{ t/j}$) et pression constante dans la cavité $p = 15 \text{ MPa}$: comparaison de l’évolution de la masse de la phase saumure dans le cas de référence (\mathcal{M}_λ^*) ou selon les hypothèses du cas A (\mathcal{M}_λ), et des différents paramètres de la cavité (masse de la phase riche en CO_2 \mathcal{M}_n , concentration en CO_2 dans la saumure c_n et humidité c_e), ainsi que de la masse cumulée de CO_2 dissous soutiré avec la saumure ($\Delta\mathcal{M}_n$).

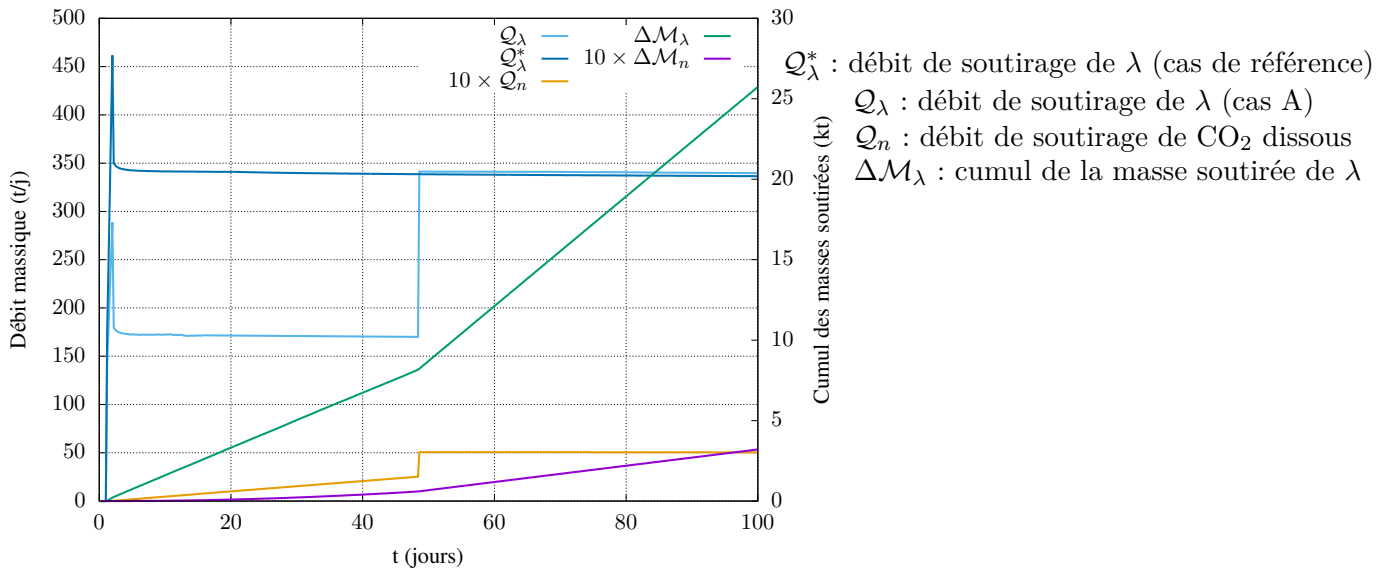


FIGURE 3.5 – Exemple d’évolution du débit de soutirage de la saumure et du CO_2 qui s’y est dissous au niveau de l’interface cavité-puits, afin de maintenir la pression constante dans la cavité (rayon de la cavité $R = 50 \text{ m}$, débit d’injection $Q_f^E = 200 \text{ kt/j}$), et de la masse cumulée de saumure et de CO_2 dissous soutirés, selon le cas A.

une période au cours de laquelle le soutirage de saumure se fera à débit réduit par rapport à ce qui est attendu lorsque l’on ignore le transfert de masse. Une fois la saturation de la saumure atteinte, soit au bout d’environ 48 jours dans la simulation réalisée, le débit de soutirage augmente immédiatement et atteint le niveau attendu dans le cas de référence.

Pour éviter toute mauvaise interprétation de la part des opérateurs quant au fait que les débits de soutirage sont faibles sur une période pouvant paraître relativement longue (de l’ordre de plusieurs semaines ici), il est indispensable d’être conscient de l’existence de ce régime initial réduit. Celui-ci est normal et n’indique pas, comme on pourrait très bien le penser au premier abord, la présence de fuites du produit dans le puits ou dans le massif. Néanmoins, cela ne signifie pas non plus l’absence de pertes en CO_2 , au cours de cette période de latence : le peu de saumure extrait contient également une quantité non négligeable de gaz dissous, la concentration de celui-ci augmentant

progressivement (voir Figure 3.4). On peut ainsi constater que le débit de CO₂ dissous soutiré (\mathcal{Q}_n dans la Figure 3.5) évolue, bien que de façon discontinue : il semble augmenter de façon linéaire au cours du régime réduit, du fait de l'augmentation progressive de la concentration en CO₂, car le débit de soutirage de saumure reste globalement constant, puis, à la fin de la période de latence, il connaît un saut jusqu'à atteindre son propre palier et s'y maintenir (concentration en gaz dissous et débits de soutirage de saumure globalement constants).

Facteurs influençant le temps de latence et la durée totale de l'opération de premier remplissage

Ce régime réduit de soutirage est à l'origine du retard global que va accumuler l'opération de premier remplissage et qui a été mis en évidence en figure 3.4a. Ainsi, dans la planification du premier remplissage, il est important de prendre en compte le phénomène de dissolution et l'allongement de la durée d'opération qu'il induit. Cette dernière dépend, d'une part, de la masse initiale de cette phase, et, d'autre part, du débit d'injection de CO₂ appliqué. Plus la masse initiale de saumure dans la cavité est importante, et donc plus le rayon initial de cette cavité l'est aussi, plus la masse de CO₂ à dissoudre est élevée pour pouvoir atteindre une certaine valeur de la concentration. De même, plus le débit est important, plus vite est introduite dans la cavité la masse de CO₂ suffisante afin de saturer la saumure.

Pour vérifier ces affirmations, on simule une opération de premier remplissage se poursuivant jusqu'à temps que la phase γ occupe 95 % du volume de la cavité ; on qualifie cette durée le temps "nominal de l'opération de premier remplissage", noté $\tau_{r95\%}$. Ces simulations sont appliquées, dans les différents cas considérés, sur des stockages identiques pour lesquels seuls le rayon initial de la cavité et le débit d'injection de CO₂ varient. Comme précédemment, une consigne de pression en tête de la colonne centrale est imposée pour pouvoir extraire la saumure dans les mêmes conditions quel que soit le cas d'étude considéré (exemple en Figure 3.4). Les assertions trouvent leur confirmation en Figure 3.6 et Figure 3.7, quel que soit le cas d'étude adopté.

Le temps de latence est le même dans les deux cas A et B, pour une raison simple : dans la mesure où la phase γ ne peut coexister avec la saumure tout au long de la période de latence, le transfert de masse de l'eau pure vers cette phase n'est pas possible. Ainsi, les deux cas sont similaires jusqu'à la fin de cette première période. Ils vont, par la suite, se différencier de façon minime mais réelle, le temps nominal du premier remplissage étant légèrement plus élevé dans le cas de la dissolution

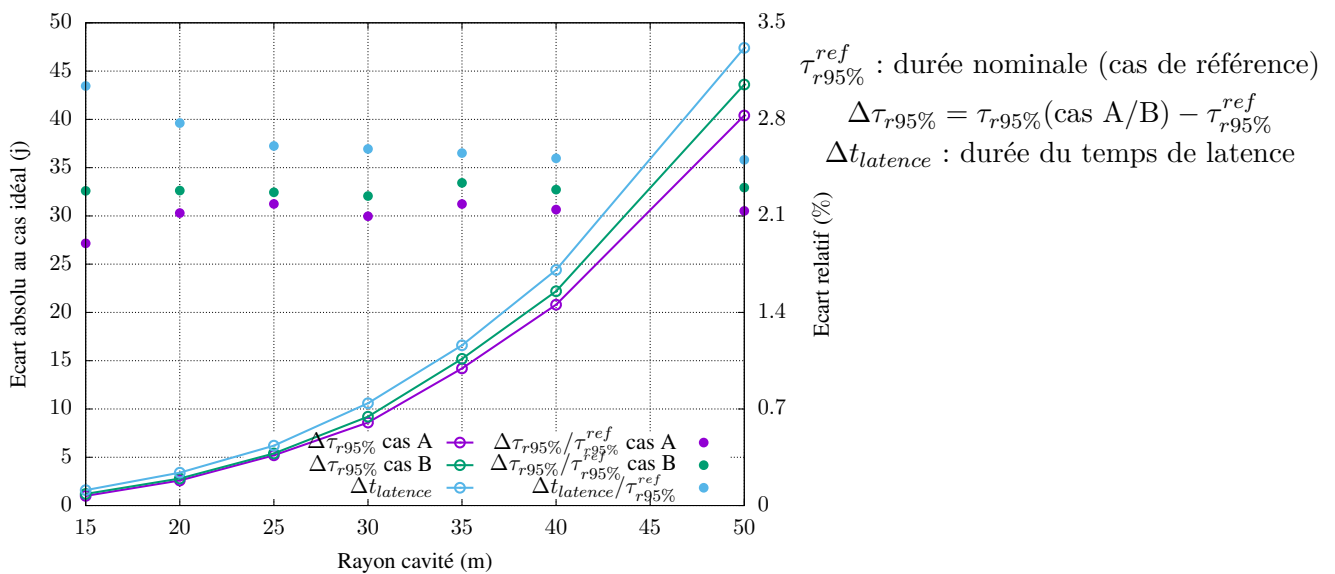


FIGURE 3.6 – Influence du rayon de la cavité sur le temps de latence et sur l'allongement du temps nominal de premier remplissage par rapport au cas de référence, pour un débit d'injection de CO₂ fixé ($\mathcal{Q}_f^E = 200$ t/j).

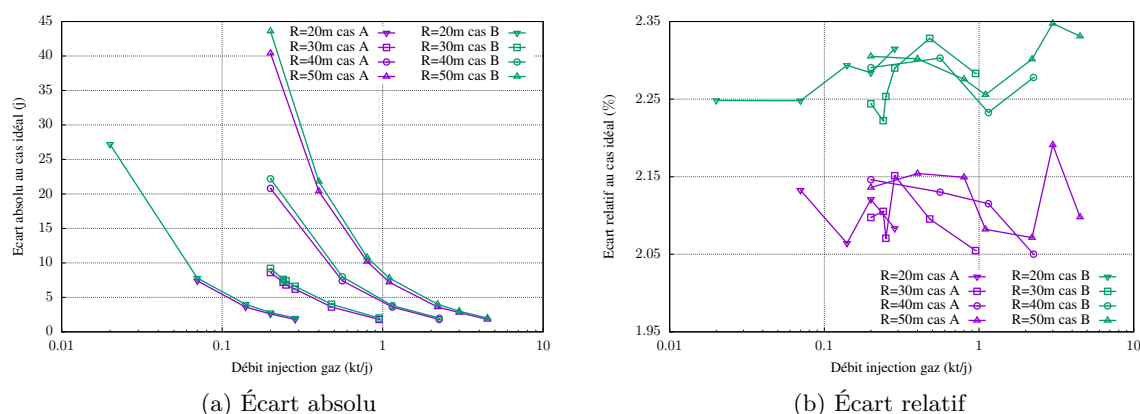


FIGURE 3.7 – Influence du débit d'injection de CO₂ sur l'augmentation du temps nominal du premier remplissage par rapport au cas de référence dans des cavités de rayon fixé : écart absolu en Figure 3.7a, écart relatif par rapport à la durée totale de l'opération en Figure 3.7b.

seule (cas B). L'explication la plus plausible concernant la différence entre les deux cas tient au fait que l'eau pure, solvant et donc produit majoritaire de la phase λ , y est justement présente en quantité moindre dans le cas considérant son évaporation. La baisse de la masse et du volume de la phase λ dans le cas A est donc due à deux phénomènes distincts (soutirage et évaporation de H₂O), contrairement au cas B, ce qui réduit la durée du premier remplissage du premier par rapport au second. La différence de ces deux cas par rapport au cas de référence reste toutefois assez limitée : l'allongement de l'opération de premier remplissage dans les cas A et B représente 2 à 3 % de la durée nominale dans le cas de référence, ce quels que soient la taille de la cavité et les débits d'injection de CO₂ appliqués. Limiter le transfert de masse à la seule dissolution du CO₂ dans la phase γ peut ainsi être une hypothèse simplificatrice acceptable pour gagner en temps de calcul.

On peut, par ailleurs, constater que la durée nominale du premier remplissage est toujours légèrement inférieure au temps de latence. Cela peut s'expliquer en observant la Figure 3.5 : lors du régime de soutirage normal, le débit d'émission de la saumure est un peu plus important lorsque la saumure est chargée en CO₂. Le processus de remplissage de la cavité est ainsi accéléré à la marge, une fois le temps de latence terminé, sans que cette accélération ne permette de compenser ce dernier.

Synthèse

- Le phénomène de dissolution du CO₂ dans la saumure entraîne un temps de latence au cours duquel les débits de soutirage de CO₂ sont moindres qu'en régime normal et pourraient laisser penser à une fuite de produit, s'il n'est pas anticipé ;
- Le temps de latence dépend des dimensions de la cavité, ainsi que des débits d'injection de fluide, représentant jusqu'à 3 % de la durée de l'opération, que l'on prenne en compte le transfert de masse de H₂O dans la phase γ ou non ;
- Ce temps de latence est responsable de l'augmentation de la durée nominale du premier remplissage, même si l'augmentation totale de la durée de cette opération est légèrement moindre.

3.1.3 Comparaison générale de la cinétique des processus de transfert de masse en stockage souterrain

Les impacts du transfert de masse entre les deux phases fluides γ et λ sur la gestion de la cavité ont pu être analysés. Néanmoins, il est important d'avoir conscience que les simulations sur lesquelles on s'est basé, n'ont été réalisées que pour des cas extrêmes : elles ont considéré une durée de dissolution τ soit très courte ($\tau \rightarrow 0$, cas A et B), soit très longue ($\tau \rightarrow \infty$, cas de référence).

Dans la pratique, cette durée sera intermédiaire à ces deux cas de figure. Le retard réel de l'opération de premier remplissage causé par la dissolution de CO_2 est ainsi forcément inférieur à celui évoqué ; il en va de même à propos de la quantité de CO_2 dissous soutiré avec la saumure, puisque la phase λ est saturée plus tardivement et ne peut être instantanément homogène. Cet aspect cinétique de l'interaction avec la saumure n'est pas traité dans les études de comportement thermodynamique de stockages temporaires, le phénomène de dissolution étant habituellement négligé ; il l'est, en revanche, pour des stockages souterrains de CO_2 à caractère permanent. L'abondante littérature à-propos de l'enfouissement à long-terme du CO_2 permet ainsi d'anticiper différents phénomènes susceptibles de se produire dans la cavité. Trois grands mécanismes de piégeage de CO_2 , lorsque celui-ci est enfoui, y sont distingués [De Silva et al., 2015; Bachu, 2008] :

- le piégeage géologique du CO_2 : le CO_2 est conservé dans des pièges géologiques, qu'il s'agisse de cavités souterraines chapeautées d'une couche étanche (piégeage structural) ou de pores (stockage résiduel) ;
- le piégeage hydrodynamique du CO_2 : il correspond au déplacement du CO_2 dans son piège géologique en suivant la saumure qui s'y trouve (processus de diffusion habituellement extrêmement lent) ;
- le piégeage géochimique du CO_2 : il comprend plusieurs processus successifs, à savoir la dissolution en elle-même ($\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(aq)}$), puis la précipitation en carbonates H_2CO_3 (appelé piégeage par dissolution en Figure 3.8, ou piégeage par solubilisation) puis HCO_3^- et CO_3^{2-} (piégeage ionique), et enfin l'association avec certains composés minéraux tels que les ions Ca^{2+} (piégeage par minéralisation). Il s'agit du processus recherché dans les stockages permanent car le plus sûr de tous d'après Bachu et al. [1994].

Le stockage du gaz en cavité saline correspond généralement à un piégeage exclusivement structural, au vu des très faibles perméabilité et porosité du sel gemme et du peu d'interaction que les fluides habituellement stockés présentent avec la saumure. Néanmoins, si le phénomène de dissolution en saumure est d'une ampleur suffisamment importante, on peut considérer que le stockage connaît également des pertes par piégeage géochimique.

Ce second type de piégeage est cependant très lent cinétiquement, comme on peut le constater en observant l'évolution de l'avancement au cours du temps des différents processus physico-chimiques liés au stockage souterrain de CO_2 présentée en Figure 3.8. Au vu des durées en jeu dans des contextes de stockage temporaire, les vitesses d'avancement des processus de solubilisation et de

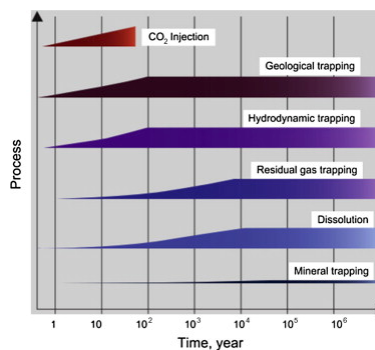


FIGURE 3.8 – Comparatif des durées caractéristiques de mise en place des phénomènes de piégeage souterrain du CO_2 au cours du temps, extrait de [De Silva et al., 2015] (dissolution correspond ici à solubilisation).

minéralisation paraissent bien trop faibles pour que les pertes qu'ils impliquent ne puissent être significatifs à l'échelle de la cavité. Malgré tout, la Figure 3.8 ne présente pas la cinétique de la dissolution à proprement parler, alors que cette dernière est connue pour être nettement plus rapide cinétiquement que les processus géochimiques qui lui font suite [Gunter et al., 2004; Bachu and Adams, 2003]. Dans le cas d'un stockage temporaire de CO_2 , il apparaît ainsi que la dissolution est le seul phénomène géochimique potentiellement capable d'affecter sensiblement le stockage, au regard des périodes typiques des cycles, tous les autres évoluant trop lentement pour avoir un impact significatif.

Synthèse

- Si on a pu observer l'impact du transfert de masse sur le comportement du stockage en sous-section 3.1.1 et sous-section 3.1.2, celui-ci donne une surestimation de l'influence réelle que peut avoir ce phénomène, de par le fait qu'il s'agit d'un cas extrême où l'équilibre est supposé instantané;
- La littérature relative à l'enfouissement définitif du CO_2 considère la cinétique de dissolution comme relativement rapide, mais ne fournit pas d'ordres de grandeur. Elle réfute, en revanche, l'idée que d'autres réactions chimiques, de solubilisation et de minéralisation, puissent avoir la moindre influence sensible sur le stockage et les pertes, leur cinétique étant bien trop lente, au regard des durées de stockage et des cycles.

Afin d'être en mesure de proposer une modélisation fiable et précise du comportement du CO_2 en cavité, il est important de disposer d'une idée assez précise de la cinétique du phénomène. Cela revient à savoir si le temps caractéristique de dissolution du CO_2 en saumure est très faible (auquel cas la prise en compte du transfert de masse est nécessaire) ou, *a contrario* très élevé (l'aspect transfert de masse ne devient alors plus un enjeu fondamental), par rapport à la durée typique des opérations de stockage et des cycles d'exploitation appliqués. Si aucune des deux possibilités envisagées n'est vraiment réaliste (temps caractéristique de dissolution considéré comme "intermédiaire"), un modèle empirique des paramètres $\hat{\pi}_k(t)$ devra être ajouté au modèle de cavité proposé. L'ordre de grandeur de la durée de dissolution du CO_2 en saumure, nécessaire pour déterminer le cas le plus représentatif d'un stockage en cavité saline, ne pouvant pas être obtenu à partir de la littérature (absence de données précises, importance du contexte), on cherche à y accéder par l'expérimentation.

3.2 Étude expérimentale de la cinétique de dissolution

La détermination de la durée typique de dissolution du CO_2 dans l'eau pure et l'eau salée passe par une étude expérimentale de la cinétique de dissolution. Le principe de cette étude est d'essayer de reproduire un stockage de CO_2 en laboratoire, stockage dans lequel le CO_2 entre en contact avec une saumure. On laisse ainsi l'équilibre thermodynamique se faire naturellement entre les deux phases et on mesure la durée nécessaire pour l'atteindre.

3.2.1 État de l'art sur les données de cinétique de dissolution

L'étude de la cinétique de mise en équilibre d'un système n'est pas l'axe de recherche le plus courant dans les laboratoires de thermodynamique. En effet, on est généralement plus intéressé à caractériser l'état d'équilibre thermodynamique (mesures de densité d'un fluide ou de la solubilité d'un fluide dans un autre par exemple) qu'à observer l'évolution du système et la durée de celle-ci pour atteindre cet équilibre. Les moyens techniques existent pourtant, car ils peuvent être relativement simples et/ou dériver de moyens expérimentaux développés pour d'autres thématiques, mais l'étude de la cinétique de transfert de masse ne semble être motivée que par quelques sujets précis, en particulier :

- l'évolution dans le temps de l'absorption de fluides réfrigérants dans l'huile lubrifiante : cette connaissance est un critère de choix important lors de la sélection des lubrifiants [Sell and Barbosa Jr, 2004] ;
- l'amélioration des méthodes de recouvrement d'huiles très visqueuses dans des réservoirs (Enhanced Oil Recovery) : comme les huiles perdent en viscosité à mesure qu'un gaz se diffuse en elles, les études cherchent à décrire l'évolution de cette diffusion [Zarghami et al., 2017] ;
- l'estimation des durées des processus de dissolution à des fins d'enfouissement géologique de CO₂ [Amshoff et al., 2018] ;
- la mesure de l'évolution de certaines propriétés du fluide liquide au cours du temps (coefficient de diffusion du gaz dans le fluide, la variation de volume de la phase liquide,...) [Renner et al., 1988; Riazi, 1996].

L'évolution du système thermodynamique est ici observée pour pouvoir anticiper l'évolution au cours du temps des paramètres recherchés et les relier au transfert de masse qui a eu lieu. En revanche, le temps à attendre avant que le système puisse être considéré à l'équilibre n'est que très rarement une donnée recherchée (exception faite, donc, aux travaux de Amshoff et al. [2018]).

Il existe différentes méthodes expérimentales permettant d'étudier l'évolution du transfert de masse d'un gaz dans une phase liquide, toutes consistant à mettre les deux phases en contact et en les laissant atteindre naturellement l'équilibre thermodynamique. Les méthodes dites conventionnelles, aussi appelées méthodes directes, requièrent le prélèvement d'échantillons de la phase liquide à différents instants pour en mesurer certaines données en lien avec le transfert de masse (il s'agit ici, en général, de la composition des échantillons collectés, afin de faire apparaître l'évolution de la concentration en gaz dissous dans le temps et/ou l'espace). Cette méthode a été employée dans l'expérience de Nguyen et al. [1998] pour accéder à la diffusivité d'une phase gazeuse de CO₂ contenant jusqu'à 30 % d'impuretés d'azote dans une huile : une mesure de la composition de l'huile a été effectuée en deux points, après avoir laissé le temps au système d'évoluer. Le fait qu'elles demandent du temps pour atteindre l'équilibre et qu'elles soient chères et intrusives (entraînant ainsi une perturbation dans le système analysé et rendant l'expérimentation sujette à des erreurs de manipulation) les rend toutefois peu intéressantes pour des études de cinétique de transfert de masse.

D'autres méthodes, dites non-conventionnelles, recensées par Policarpo and Ribeiro [2011], existent et présentent l'avantage d'être non-intrusives lors de l'évaluation de la composition des phases : il peut s'agir, par exemple, d'observer l'évolution de la concentration par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire [Woessner et al., 1969] ou par tomographie aux rayons X. Parmi ces méthodes non-conventionnelles de mesure de la cinétique de transfert de masse, celles basées sur des mesures de grandeur globale en cellule sapphire, appelée aussi cellule PVT, prennent une importance croissante. Il s'agit ici, une fois que les deux phases sont mises en contact, de mesurer l'évolution en temps réel des conditions thermodynamiques. L'équilibre est atteint lorsque ces conditions se sont stabilisées : en l'absence d'échanges entre les deux fluides, le système semble inerte aux yeux des instruments de mesure. On peut décliner cette méthode en trois procédés expérimentaux, selon le paramètre observé, sous une température maintenue constante [Haugen and Firoozabadi, 2009] :

- la masse de gaz : l'expérience est réalisée dans une cellule de volume constant reliée à une pompe pour acheminer le gaz. On pilote l'injection de ce dernier afin de maintenir une pression constante dans la cellule. On obtient ainsi l'évolution de la masse injectée de gaz au cours du temps, ce qui permet de déterminer la masse exacte de fluide dissous, une fois déduite la masse initiale de la phase gazeuse. Cette méthode a été employée par Etminan et al. [2010] pour étudier la diffusion du CH₄ et du CO₂ dans des huiles ;
- le volume de la cellule : on réalise l'essai de cinétique dans un piston, dont on suit le déplacement, alors que la pression interne reste constante. L'information sur la variation de volume de la phase gazeuse peut ainsi être reliée à la masse transférée, puisque la masse volumique reste constante, la pression tout comme la température l'étant également. D'autres mesures de la diffusion du CH₄ dans des huiles ont été effectuées par l'intermédiaire de cette

méthode [Jamialahmadi et al., 2006; Renner et al., 1988], ainsi que la majorité des expériences d'absorption de gaz réfrigérants dans les huiles lubrifiantes [Yokozeki, 2002; Gessner and Barbosa Jr, 2006];

- la pression interne dans la cellule : aussi appelée *Pressure-Decay* [Farajzadeh, 2009] ou méthode synthétique isotherme par Zhang [2015], cette méthode consiste à effectuer le transfert de masse dans une cellule isochore et à relever l'évolution de la pression de la phase gazeuse. Elle a été élaborée pour la première fois en 1996 par Riazi [1996] pour déterminer des coefficients de diffusion du CH_4 dans différentes huiles. Elle a, depuis, été appliquée dans un grand nombre d'études expérimentales portant sur la diffusion de gaz dans les liquides [Gholami et al., 2015; Farajzadeh et al., 2009; Behzadfar and Hatzikiriakos, 2014].

Ces trois procédés expérimentaux, et en particulier le *Pressure-Decay*, présentent l'avantage de la simplicité de la mise en œuvre, puisque ne nécessitant pas d'infrastructures de prélèvement des phases, d'échantillonnage et d'analyse des phases. Dans le cas d'un stockage souterrain, ils peuvent permettre de reproduire, à l'échelle du laboratoire, une cavité contenant les deux phases γ et λ en contact. Cette analogie avec les cavités salines est intéressante pour pouvoir trancher la question du temps caractéristique de dissolution. Ce dispositif oblige, toutefois, à prendre des hypothèses contraignantes sur sa modélisation, du fait du manque de données sur les différentes phases, et impose des durées d'expérimentation potentiellement importantes jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, il est sensible à la présence d'impuretés, qui peuvent fausser la mesure de la pression d'équilibre [Zhang, 2015]; par conséquent, il est indispensable que les différents produits introduits dans la cellule PVT soient très purs.

Dans l'optique de reproduire des conditions proches de celles en cavité saline, l'objectif est de travailler avec une phase gazeuse constituée de CO_2 et d'une saumure en tant que phase liquide. Comme on a pu le constater dans ce qui précède, la littérature a traité abondamment de la diffusion du CH_4 et du CO_2 dans les huiles lourdes, et on peut également trouver des données de cinétique de dissolution dans l'eau pure (par exemple, les travaux de Unatrakarn et al. [2011], Civan and Rasmussen [2001] ou Nazari Moghaddam et al. [2012]). En revanche, relativement peu de travaux ont réalisé des essais avec le système CO_2 –saumure :

- l'étude de Bahar et al. [2008] porte sur la dissolution de CO_2 dans une saumure de fraction massique en sel d'environ 6 %. Le volume de celle-ci (800 cm^3) représente un peu plus de 50 % du volume de la capsule, annoncé à hauteur de 1,5 L. Le CO_2 est injecté sous une pression de 17,8 MPa et une température de 83 °C. Le système a besoin d'environ 20 h pour atteindre son équilibre;
- Renner et al. [1988] ont également travaillé sur la question avec une saumure de salinité 0,25 mol/L. Les tests sont effectués dans une cellule à volume variable, pour laquelle la pression est maintenue constante (les différents essais ont été effectués à des pressions fixées entre 1,54 MPa et 5,83 MPa) à une température de 38 °C. La durée de l'essai n'est cependant pas présentée, car les données présentées sont arrêtées avant l'atteinte de l'équilibre entre les deux phases;
- les travaux de Azin et al. [2013] et Raad et al. [2015] s'intéressent à des saumures fortement salées (jusqu'à 200 g de NaCl par litre de saumure). Ils traitent également de saumure naturelle, saturée et composée de différents ions, afin d'être plus proche des conditions souterraines. Les pressions initiales sont comprises entre 5,9 MPa et 6,9 MPa pour des températures, constantes tout au long des essais, allant de 32 °C à 50 °C. Dans des cellules contenant 120 mL de saumure, les essais présentés durent environ 20 h. Malgré le fait que les résultats présentés ne semblent pas traduire le fait que l'équilibre a bien été atteint, les auteurs estiment à environ 0,3 MPa les baisses de pression dans la cellule à l'équilibre par rapport à la pression initiale. Ces articles ne donnent en revanche pas de précision sur le volume de la phase gazeuse, ce qui en rend l'exploitation délicate;
- une autre étude [Zhang et al., 2015] s'est contentée des résultats de l'état temporaire sans attendre que le système n'atteigne l'état d'équilibre. La température étudiée est de 25 °C et

la pression de 1,17 MPa. La saumure, d'une salinité massique de 3 %, représente ici 95 % du volume de la cellule ;

- une analyse de l'influence de la concentration en sel sur l'évolution du transfert de masse est effectuée dans l'article de Zarghami et al. [2017]. Dans cette étude, le gaz est injecté à une pression de 17,45 MPa et à une température de 68 °C dans une cellule contenant une saumure de diverses salinités (eau pure et saumures de salinité 5,9 %, 11,4 % et 21,1 %). Les essais sont arrêtés au bout de 24 h, laissant apparaître des différences de cinétique de dissolution, bien que, pour aucun d'entre eux, l'équilibre ne soit atteint au bout de ce délai. Ces essais ont par ailleurs pour particularité d'être réalisés dans des conditions particulières, puisque le volume initialement occupé par la saumure représente 96 % du volume disponible dans la cellule. Par conséquent, il est probable que la quantité de CO₂ introduite ne soit pas suffisante pour que sa concentration dans la saumure, à l'état final, atteigne la concentration à saturation ;
- Shi et al. [2018] comparent l'évolution du transfert de masse du CO₂ dans de l'eau pure et de l'eau fortement salée (pour reproduire la composition d'une saumure naturelle) au cours du temps. Les essais sont menés à une température de 50 °C et des pressions initiales comprises entre 0,7 MPa et 6,1 MPa, dans des cellules de 54,8 cm³ et 83,3 cm³ de volume. On observe une baisse de la pression, à l'équilibre, de l'ordre de 30 % dans l'eau pure et de 15 % dans la saumure fortement salée, par rapport à la valeur initiale. Cet article ne fournit cependant pas les données de volumes de gaz et de saumure contenus dans la cellule initialement.

Ces données ne semblent pas parfaitement satisfaisantes, car soit nous ne disposons pas de toutes les informations nécessaires, soit celles-ci ont été collectées dans des conditions de salinité trop éloignées de celles que l'on peut rencontrer en cavité saline. De plus, ces expériences ont été réalisées dans le but d'évaluer le coefficient de diffusion du CO₂ dans la saumure. Pour la plupart, elles sont interrompues sans avoir pris le temps de s'assurer que l'équilibre thermodynamique était bien atteint, ce qui est pénalisant pour évaluer le temps de réponse du système pour atteindre l'équilibre. Enfin, aucun de ces articles ne discute de la précision des ajustements du coefficient de diffusion proposés, en dehors de [Zarghami et al., 2017] qui indique une précision de l'ordre de 15 %. Pour ces raisons, de nouvelles expériences de *Pressure-Decay* ont été réalisées au laboratoire du Centre de Thermodynamique des Procédés, à Fontainebleau.

Synthèse

- Les méthodes d'étude directe de la cinétique du transfert de masse d'une phase dans une autre existent, mais demandent des moyens expérimentaux importants et/ou sont facilement sujettes à des erreurs expérimentales (en raison de leur caractère intrusif) ;
- Des méthodes dites non-conventionnelles, consistant à s'intéresser au transfert de masse de façon indirecte, en se focalisant sur un paramètre qui peut être aisément relié à lui, se généralisent (tests à volume/pression/masse gazeuse constant), malgré le fait que leur modélisation nécessite d'importantes hypothèses simplificatrices ;
- Les données expérimentales de la littérature, du point de vue de la durée de dissolution du CO₂ en saumure salée, sont relativement peu nombreuses et pour la plupart incomplètes, car les rares essais présentés s'arrêtent généralement avant même que l'état d'équilibre ne soit atteint.

3.2.2 Dispositif et protocole expérimentaux

Les tests de cinétique de dissolution selon le procédé du *Pressure-Decay* ont été effectués avec trois saumures de salinité différente : la première est de l'eau pure déionisée, en tant qu'échantillon de référence (fraction massique de sel $c_s = 0$ %), la seconde est une saumure moyennement salée (fraction massique de sel $c_s \approx 11,0$ %), tandis que la dernière est fortement salée ($c_s \approx 22,5$ %). Les saumures sont préparées en mélangeant une eau pure déionisée à du sel NaCl (pur à 99,6 %,

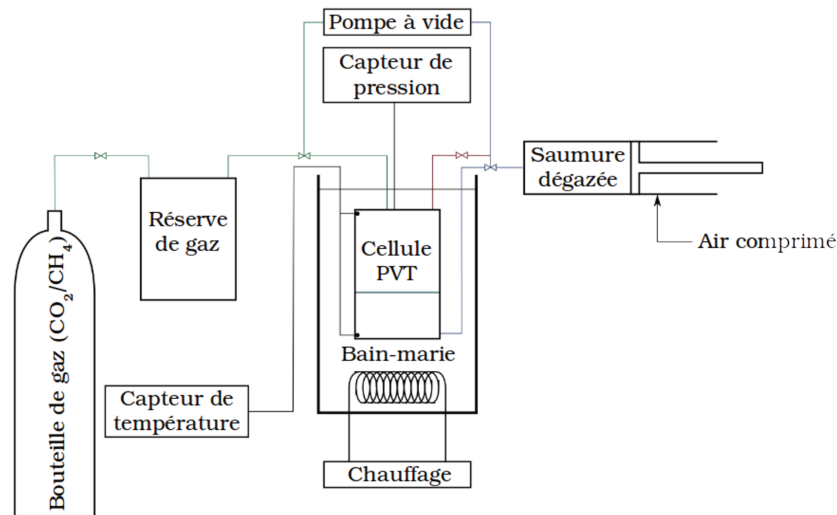


FIGURE 3.9 – Schéma du dispositif expérimental

d'après son fournisseur) : une fois pesée la masse de H₂O utilisée pour créer la saumure, la masse de sel nécessaire pour atteindre la salinité souhaitée est introduite dans le b cher qui la contient. La solution est ensuite chauffée, afin d'accélérer le processus de dissolution, et homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique. Puis, le mélange est mis sous vide une première fois et transféré dans une cellule à volume variable, afin qu'un volume connu précisément puisse être introduit dans la cellule PVT.

Dans l'idéal, les essais auraient du être réalisés avec une saumure saturée en sel (donc de fraction massique en sel d'environ 26 %), mais une telle salinité pose de nombreux problèmes techniques dus à l'importante cristallisation du sel, dans les différents contenants de la saumure (dont, par exemple, la cellule PVT), et tout particulièrement dans les conduits, causant leur obturation, et au niveau des vannes, empêchant, au contraire, leur fermeture hermétique. C'est pour cette raison que la concentration de la saumure la plus salée n'atteint pas la valeur de saturation. Cette salinité moindre n'a, malgré tout, pas suffi pour éradiquer toute recristallisation, mais l'ampleur de celle-ci a été ainsi fortement diminuée et n'a pas affecté le bon déroulement des essais menés.

Le dispositif expérimental, présenté en Figure 3.9, est constitué d'une cellule saphire cylindrique de 4 cm de diamètre interne et de 8 cm de hauteur, plongée dans un bain maintenant une température constante (imposée ici à 40±0,2  C).   l'intérieur de la cellule se trouve un dispositif d'agitation, constitué de deux étages de pales et contrôlé électromagnétiquement : celui-ci reste immobile tout au long de l'essai, mais est mis en mouvement à la fin pour vérifier que l'équilibre thermodynamique entre les deux phases a bel et bien été atteint. Le volume de ce dispositif ayant été estimé à environ 4 cm³, le volume disponible aux fluides dans la cellule est ainsi évalué à V₀ = 96 cm³. Deux sondes de température en platine sont positionnées en haut et en bas de la cellule afin de vérifier que le gradient thermique est faible dans la cellule, tout au long de l'essai. La pression est mesurée par un capteur de pression placé en haut de la cellule : on suppose que la pression mesurée dans la phase gazeuse est homogène dans l'ensemble de la cellule. Les incertitudes liées à ces instruments de mesure sont présentées en Appendice B.

La saumure est la première phase introduite dans la cellule, préalablement mise sous vide pour faciliter ce transfert. La cellule est ensuite maintenue sous vide afin d'évacuer la plus grande partie des gaz dissous dans la saumure et de s'assurer ainsi de la pureté de cette dernière avant le début du test, ainsi que de celle du gaz qui sera introduit. Le gaz est, avant son injection dans la cellule, placé dans une réserve, également mise sous vide préalablement, dont on peut mesurer la pression et la température. Cette réserve va permettre d'évaluer la masse volumique du gaz et donc la quantité introduite dans la cellule.   l'instant $t = 0$, la phase gazeuse est introduite le plus vite possible, jusqu'à atteindre une pression dans la cellule $p_0 = 10,5 \pm 0,2$ bar. Une fois cette pression

atteinte, la cellule est fermée hermétiquement et le système évolue librement, tandis que la pression et la température sont enregistrées toutes les 1,5 secondes au début, puis toutes les 10 secondes au bout de 2 à 3 heures d'essai. L'équilibre n'est atteint que lorsque la pression de la phase gazeuse se stabilise à un palier. En utilisant le dispositif d'agitation, on peut vérifier que la pression d'équilibre est effectivement atteinte ou est très proche. À la fin de chaque essai, la cellule est vidée des fluides qu'elle contenait et lavée, à l'eau déionisée pour diluer toute trace de sel cristallisé, puis à l'éthanol pour éliminer les dernières gouttes de saumure. Enfin, la cellule est, à nouveau, mise sous vide, permettant l'évaporation des résidus d'éthanol.

3.2.3 Résultats expérimentaux

Les essais expérimentaux ont été menés avec deux gaz : le CO_2 pour étudier la cinétique de sa dissolution, et le CH_4 , pris en tant que gaz de référence pour le stockage en cavité saline. L'aspect transfert de masse du CH_4 étant considéré comme négligeable dans une cavité saline, il s'agit de savoir si la faiblesse de sa solubilité en saumure en est la seule et unique raison, ou si la lenteur de ce processus plaide aussi en faveur de sa non-prise en compte. Cette comparaison des cinétiques de dissolution est ici le premier objectif de l'étude expérimentale. Les tests sur le CO_2 sont également menés avec différents volumes de saumure et de gaz : on fait varier les volumes de saumure dans la cellule à hauteur de 10 à 80 % du volume de cette dernière, tout en conservant la même pression initiale de l'essai $p_0 = 10,5$ bar. Le but est alors de vérifier l'impact de la proportion du volume de saumure par rapport au volume de la capsule et de la salinité sur la cinétique de dissolution.

Comparaison des résultats d'essais expérimentaux entre CO_2 et CH_4

La comparaison des évolutions des transferts de masse de CH_4 et CO_2 a été faite dans une configuration où la saumure est prépondérante par rapport à la phase gazeuse : son volume $V_\lambda \approx 80 \text{ cm}^3$ est ainsi environ 5 fois supérieur à celui de la phase gazeuse (voir les discussions sur les incertitudes expérimentales en Appendice B). Le but est ici de bien mettre en évidence le transfert de masse des deux gaz dans la saumure, et de souligner les différences de comportement liées à la nature et la composition des fluides considérés. L'évolution de la pression mesurée dans la cellule est présentée en Figure 3.10.

On constate que, quelle que soit la salinité de la saumure considérée, la baisse de pression est nettement plus importante pour le CO_2 que pour le CH_4 , à tout instant (à l'équilibre, comme

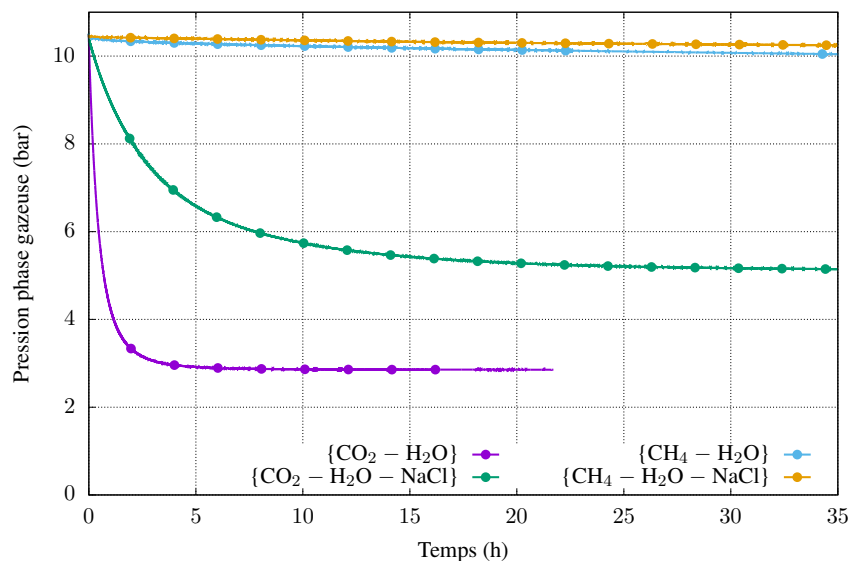


FIGURE 3.10 – Évolution de la pression du CO_2 et du CH_4 dans la cellule au cours de l'essai, en présence d'un volume $V_\lambda \approx 80 \text{ cm}^3$ d'eau pure ou de saumure fortement salée ($c_s \approx 22,5 \%$).

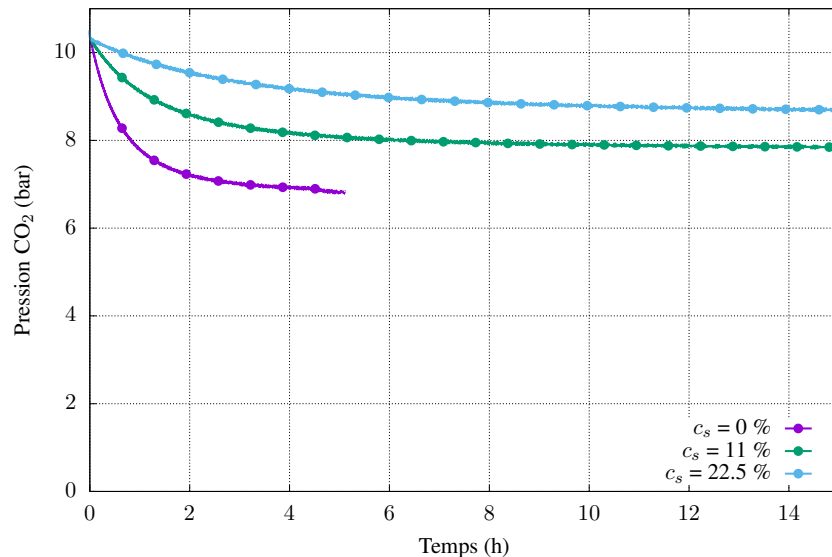


FIGURE 3.11 – Évolution de la pression du CO₂ dans la cellule au cours de l'essai, en présence d'un volume $V_\lambda \approx 48 \text{ cm}^3$ d'eau pure, d'une saumure moyennement salée (de salinité 11 %) et d'une fortement salée (de salinité 22,5 %).

hors équilibre). Comme mentionné en sous-section 3.2.1, cette baisse de pression par rapport à la pression initiale p_0 est directement liée à la masse de gaz transféré dans la phase liquide : plus elle est forte, plus la quantité de gaz dissous, et donc sa concentration dans la saumure, est importante. À l'équilibre, la masse de gaz transféré est telle que sa concentration, homogène dans l'ensemble de la phase λ , correspond à la concentration à saturation c_n^{sat} , paramètre lui-même dépendant de la pression. Ainsi, plus la solubilité du gaz dans la phase λ est importante, plus la baisse de pression à l'équilibre le sera également. La solubilité du CO₂ étant connue pour être plus élevée que celle du CH₄, quelle que soit la salinité de la saumure (comme on peut le constater par exemple à travers les publications [Duan and Sun, 2003] et [Duan and Mao, 2006] ou en Figure 1.9), il paraît logique que la diminution globale de la pression soit plus marquée pour le CO₂ que pour le CH₄. Le présence de sel tend toutefois à limiter le transfert de masse (voir en Figure 3.11 pour le CO₂), puisque l'augmentation de sa concentration entraîne une baisse de la solubilité des deux gaz dans la saumure.

Par ailleurs, on peut se concentrer sur le temps nécessaire pour que l'équilibre puisse être atteint. On constate en Figure 3.10 que le système CO₂–H₂O est à l'équilibre au bout de 4 h environ. La présence de sel dans la phase liquide a pour effet de ralentir le transfert de masse puisqu'il faudra désormais attendre une vingtaine d'heures avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique dans la cellule contenant une saumure H₂O–NaCl fortement salée. À l'inverse, lorsque la phase gazeuse est constituée de CH₄, l'équilibre n'est pas atteint au bout des 35 h présentées, quelle que soit la salinité de la solution. Lorsque la phase liquide est constituée d'eau pure, on attend une baisse de pression aux alentours de 1,5 bar, en se basant sur les travaux de Duan and Mao [2006] ; or, cette baisse de pression dépasse à peine 0,5 bar au bout des 35 h d'essai, ce qui montre que la cinétique de dissolution du CH₄ est beaucoup plus lente que celle du CO₂. La variation de pression du CH₄ en présence de saumure fortement salée est, elle, difficilement perceptible (de l'ordre de 0,2 bar après 35 h), malgré l'excès de saumure. Cela signifie qu'en plus d'être limité en termes d'ampleur, le transfert de masse du CH₄ dans une saumure fortement salée est un phénomène dont la lenteur peut, lui aussi, justifier sa non-prise en compte dans les simulations de cavités salines.

Impact de la salinité et des volumes des phases fluides sur la cinétique de dissolution du CO₂

Les essais précédents confirment que l'impact du transfert de masse du CH₄ dans la saumure est insignifiant dans une cavité saline, en particulier lors de la phase de cyclage, lors de laquelle le volume de la phase λ est très largement inférieur à celui de la phase γ . Il semble, en effet, trop lent et trop limité, pour influencer significativement la pression et la température dans un stockage en cavité saline. Néanmoins, le fait que le CO₂ interagisse beaucoup plus fortement et rapidement avec la saumure peut laisser penser, là encore, que cette dernière affirmation n'est pas valable pour cette espèce. Il est ainsi important de pouvoir évaluer la vitesse et la durée du transfert de masse de CO₂ dans des conditions plus proches de celles de la cavité, notamment en termes de proportion de saumure dans le réservoir. C'est pourquoi on procède à des essais de dissolution de CO₂ à différents volumes de saumure et pour les trois salinités évoquées précédemment (voir Figure 3.11 et Figure 3.12).

Ces graphiques confirment l'influence de la concentration en sel, quel que soit le volume de saumure considéré (baisse de l'ampleur et ralentissement du transfert de masse). Par ailleurs, et comme attendu, l'amplitude de la baisse de pression totale est directement liée au volume de saumure dans la cellule : le fait d'avoir une faible quantité de saumure induit une faible masse de CO₂ dissous à une concentration donnée, masse paraissant d'autant plus faible qu'elle est rapportée à une masse de la phase gazeuse élevée. La faible variation de masse de la phase gazeuse, donc de sa masse volumique, entraîne une faible diminution globale de la pression.

La durée de la dissolution semble suivre la même logique et augmenter à mesure que le volume de saumure des essais augmente. Ainsi, cette durée de dissolution serait affectée par deux grandeurs :

- la salinité de la saumure : par sa présence, le sel entraverait la diffusion du CO₂ dans la saumure, en conséquence de quoi la concentration en gaz aurait besoin de plus de temps pour atteindre la concentration de saturation et s'homogénéiser dans la saumure ;
- le volume de la phase liquide : si le volume de la saumure est important, la masse de gaz à dissoudre est plus élevée, de sorte que l'atteinte de la concentration de saturation est plus tardive que pour un système à volume de saumure faible. De plus, comme la section de la cellule est constante, le volume de la phase λ est proportionnel à la hauteur de son interface avec la phase γ . Un volume plus élevé implique une distance plus importante entre l'interface et le bas de la capsule, ce qui augmente le temps de diffusion du gaz dissous dans la phase λ .

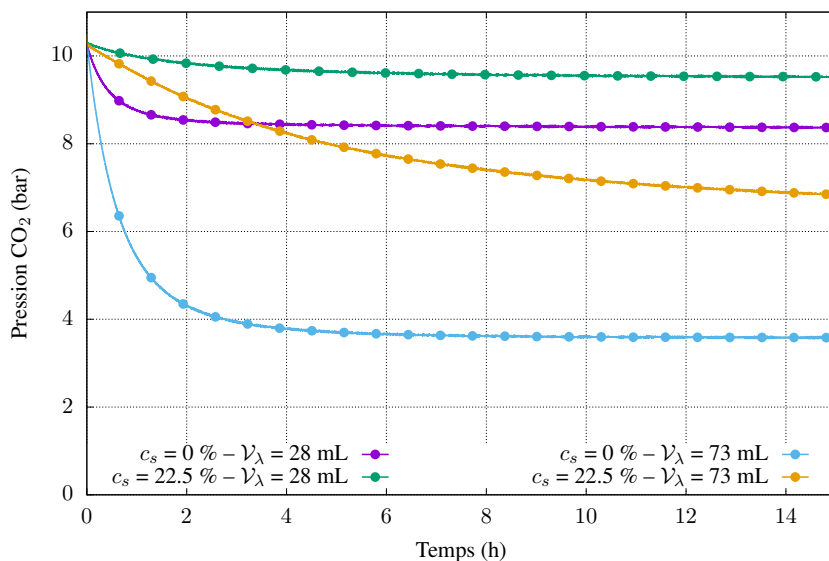


FIGURE 3.12 – Évolution de la pression du CO₂ dans la cellule au cours de l'essai, en présence des volumes $V_\lambda \approx 28$ cm³ et $V_\lambda \approx 73$ cm³ d'eau pure et de saumure fortement salée (de salinité 22,5%).

La durée de dissolution du CO₂ dans la phase saumure de la cavité, ainsi que le terme $\hat{\pi}_n$, dépendent ainsi au moins de ces 2 grandeurs c_s et \mathcal{V}_λ . La variation de pression, induite par le transfert de masse, dépend, elle, du volume \mathcal{V}_γ et du comportement thermodynamique (à travers notamment l'évolution du facteur de compressibilité Z_γ) de la phase gazeuse. Établir un lien valable à l'échelle de la cellule PVT comme à celle d'une cavité saline, entre les caractéristiques du transfert de masse (durée, loi de transfert de masse, variation de pression) et les grandeurs répertoriées dont elles dépendent, nécessite de passer par une modélisation numérique de ces essais.

Synthèse

- Les expériences montrent une réelle différence quant à l'interaction qu'entretiennent les deux fluides gazeux CO₂ et CH₄ avec la phase saumure, que l'on s'intéresse à l'ampleur de celle-ci ou à sa cinétique. Les expériences tendent à conforter l'idée de pouvoir négliger ce transfert de masse dans les modélisations de stockage de CH₄ ; en revanche, adopter sans étude complémentaire la même hypothèse pour le CO₂ ne semble pas pertinent ;
- La présence de sel déjà dissous dans la phase liquide a une influence manifeste sur le comportement cinétique de cette dissolution : la durée de mise en équilibre thermodynamique du système augmente, malgré la diminution de la quantité de fluide échangé ;
- Le volume de saumure, ainsi que celui du gaz, joue également un rôle important sur la durée de ce transfert de masse.

3.3 Modélisation de l'évolution du transfert de masse du CO₂ au cours du temps

Les essais effectués ont été réalisés dans une cellule, dont les dimensions sont très éloignées de celles que l'on rencontre dans le cas d'un stockage souterrain. Ces différences d'échelle vont obligatoirement jouer un rôle sur le temps caractéristique de dissolution, notamment en raison d'un volume et donc d'une hauteur de saumure plus élevés. Néanmoins, pour pouvoir disposer de données sur les durées de dissolution ainsi que sur le paramètre $\hat{\pi}_n$ que l'on recherche, il est nécessaire de pouvoir étendre ces résultats expérimentaux à plus grande échelle, et à des conditions, notamment en termes de pression, plus proches de celles rencontrées en cavité à la fin de l'opération de lessivage. Cette extension passe par une modélisation numérique des essais, puis par le calibrage de celle-ci. Les paramètres ainsi ajustés doivent, eux, pouvoir être utilisés ensuite dans une simulation numérique similaire à l'échelle de la cavité saline.

3.3.1 Analyse des modèles existants

Si la littérature s'est peu penchée sur l'aspect cinétique de la dissolution du CO₂, elle traite de façon assez large les phénomènes qui lui sont liés, à savoir le transport du CO₂ dans la phase liquide, une fois celui-ci dissous. C'est pourquoi certaines des expériences de *Pressure-Decay* du CO₂ en saumure salée présentées en sous-section 3.2.1 ne sont pas poursuivies jusqu'à l'établissement de l'état d'équilibre dans la cellule : leur but est de disposer de suffisamment de données sur la cinétique du transfert de masse pour pouvoir calibrer un modèle d'évolution, dans le temps et l'espace, de la concentration en CO₂ dissous et retrouver les valeurs du coefficient de diffusion en saumure. Si la finalité n'est pas la même dans ce mémoire, puisqu'il s'agit ici de déterminer des durées de dissolution en fonction des conditions de stockage, la méthode est semblable : cette durée correspond, en effet, au temps dont a besoin le système pour que la concentration en CO₂ dissous atteigne sa concentration à saturation de façon homogène dans l'ensemble de la phase. On doit donc comprendre comment le CO₂ dissous se propage dans la phase liquide jusqu'à arriver à l'état d'équilibre.

Modélisation par analogie avec un comportement diffusif

Une première approche est construite sur le constat que l'évolution de la pression, et donc de la masse de CO_2 transférée dans la saumure, s'apparente à un comportement de type purement diffusif. Cela permet de réaliser une modélisation simplifiée du système en établissant une analogie avec la diffusion de la chaleur, et en faisant régir l'évolution spatio-temporelle de la concentration en CO_2 dissous par la loi de Fick :

$$\begin{cases} \partial_t c_n(\vec{X}, t) = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} c_n(\vec{X}, t)) \\ \text{Conditions initiales : } c_n(\vec{X}, t = 0) = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

où D représente le coefficient de diffusion et \vec{X} , le vecteur position dans la phase liquide. Cette approche est employée à de très nombreuses reprises pour reproduire des résultats d'expérience de *Pressure-Decay*, le but étant ici de déduire une valeur du coefficient de diffusion du gaz dans la phase liquide ([Farajzadeh, 2009; Upreti and Mehrotra, 2000; Zhang et al., 2015] pour ne citer que quelques travaux). Cette approche est cependant contrainte d'adopter des hypothèses importantes [Upreti and Mehrotra, 2000] :

- on néglige le transfert de masse de H_2O de la phase liquide vers la phase gazeuse ($c_e = 0$) : on ne dispose, en effet, pas de données de cinétique de transfert de masse de l'eau pure dans la phase gazeuse. On considère ainsi la pression partielle de l'eau comme négligeable par rapport à la pression totale, ce qui reste acceptable au vu de la différence d'ordre de grandeur entre les solubilités mutuelles ;
- le gradient de concentration du CO_2 dissous est perpendiculaire à l'axe de l'interface entre les deux phases liquides ;
- les conditions thermodynamiques de pression et de températures sont considérées comme uniformes dans l'ensemble de la cavité.

Une autre hypothèse est généralement adoptée, bien qu'il existe des travaux pour lesquels ce n'est pas le cas [Upreti and Mehrotra, 2000; Riazi, 1996] : on néglige toute variation du volume de saumure engendrée par la dissolution de gaz. L'équation de diffusion du système peut ainsi être simplifiée et s'exprimer :

$$\partial_t c(z, t) = \partial_z (D \partial_z c(z, t)) \quad (3.2)$$

Les autres équations du système vont dépendre du modèle choisi. Ce choix concerne l'équation d'état de la phase gazeuse (en général, l'équation des gaz parfaits est adoptée), la relation entre la pression et la concentration à saturation du gaz dans la saumure (la plupart du temps, il s'agit de la loi de Henry $p = H c_n^{sat}$ où H désigne le facteur de Henry), et l'équation à l'interface entre les deux phases liquide et gazeuse. Comme synthétisé par Etminan et al. [2013], les conditions aux limites à cette interface (d'abscisse $z = 0$), peuvent être de trois types :

- condition de type Dirichlet (quasi-équilibre à l'interface [Tharanivasan et al., 2004]) : on impose, à l'interface entre les deux phases, la concentration à hauteur de la concentration de saturation, à la pression évaluée ou mesurée à l'instant t ($c_n^{int}(t) = c_n^{sat}(p(t))$). Dans les travaux adoptant cette condition aux limites [Zhang et al., 2000; Upreti and Mehrotra, 2000; Shi et al., 2018], la pression est prise comme une donnée d'entrée du problème et les données observées sont, par exemple, la quantité de matière contenue dans la phase gazeuse ou la masse volumique de la saumure ;
- condition de type Neumann : on impose, à l'interface, un flux de matière entrant dans la phase liquide plutôt qu'une concentration $d\mathcal{M}_\gamma/dt = (\mathcal{V}_\gamma/(TZ_\gamma))dp/dt = -D\mathcal{A}\partial_z c_n(z = 0, t)$ où \mathcal{A} est la surface de contact entre les deux phases. Cette condition est communément adoptée dans la littérature [Sheikha et al., 2005; Farajzadeh, 2009; Nazari Moghaddam et al., 2012] ;
- condition de type Robin : cette condition impose comme la condition de Neumann un flux de matière aux limites, mais réfute l'idée d'un équilibre immédiat à l'interface, par l'introduction d'une résistance au transfert de masse $1/k$, de telle sorte que l'on peut écrire :

$-D\partial_z c_n(z=0, t) = k(c_n^{int} - c_n(z=0, t))$ où c_n^{int} désigne la concentration imposée à l'interface. On peut décliner cette condition avec une valeur de c_n^{int} constante, correspondant à la concentration à saturation sous la pression d'équilibre ($c_n^{int} = c_n^{sat}(p_{eq})$) comme Civan and Rasmussen [2001] où p_{eq} correspond à la pression à l'équilibre, mesurée à la fin de l'essai), tout comme dépendante de l'évolution de la pression au cours du temps ($c_n^{int} = c_n^{sat}(p(t))$) [Gholami et al., 2015; Etminan et al., 2013]).

L'ensemble de ces conditions aux limites expliquent la diversité des modèles de diffusion appliqués pour analyser les résultats du *Pressure-Decay* dans la littérature.

L'approche par diffusion a pour principal intérêt sa simplicité, puisque l'évolution de la pression en fonction du temps peut être exprimée analytiquement. Cela permet de calibrer relativement facilement le coefficient de diffusion D dans l'Équation 3.2, comme cela a été fait, entre autres, dans les travaux de Upreti and Mehrotra [2000], Civan and Rasmussen [2001], ou Farajzadeh [2009], chaque auteur ayant appliqué ses propres modèles et conditions à l'interface. Les travaux de Tveteraas [2011] sont les plus complets à ce sujet, car ils proposent les expressions analytiques d'un certain nombre de modèles, selon les hypothèses adoptées (coefficient de diffusion évolutif ou non ; hauteur de la phase liquide ; condition aux limites à l'interface de type Dirichlet, Neumann ou Robin ; conditions initiales homogènes ou non). Ils détaillent l'expression analytique de la pression $p(t)$, obtenue à partir d'une étude par transformée de Laplace du système d'équations ; cette expression de la pression permet de réaliser l'ajustement du coefficient de diffusion D en la calant aux résultats expérimentaux.

Néanmoins, cette approche simplifiée présente des limites importantes. En effet, on constate que les valeurs calibrées de D , dans ces différents articles, diffèrent largement des mesures présentées dans la littérature. C'est notamment le cas du coefficient de diffusion du CO₂ dans l'eau pure, dont les valeurs calibrées par la méthode du *Pressure-Decay* sont de deux ordres de grandeur supérieures à celles attendues, et qui ont été obtenues par des méthodes expérimentales différentes (méthode de dispersion de Taylor-Aris [Frank et al., 1996; Cadogan et al., 2014], méthode de la sphère mouillée [Al-Ghawas et al., 1989], par spectroscopie de Raman [Lu et al., 2013; Perera et al., 2018]) : les valeurs réelles de la littérature situent le coefficient de diffusion du CO₂ dans l'eau pure entre 2×10^{-9} et $3,5 \times 10^{-9}$ m²/s pour une température inférieure à 50 °C, cette valeur étant peu affectée par la pression comme montré dans les articles [Perera et al., 2018; Lu et al., 2013]. Les valeurs ajustées des coefficients de diffusion du CO₂ dans l'eau pure à partir des résultats expérimentaux d'essais de *Pressure-Decay* sont nettement plus élevés : par exemple, d'après Farajzadeh et al. [2009], ce paramètre se situerait entre $1,4 \times 10^{-7}$ et $2,8 \times 10^{-7}$ m²/s pour des pressions allant de 1 à 5 MPa et à 30 °C (on remarque d'ailleurs que ce coefficient de diffusion ajusté est dépendant de la pression), Shi et al. [2018] l'évaluent à $2,9 \times 10^{-7}$ m²/s sous 5,9 MPa et 30 °C, tandis que Tveteraas [2011] assigne une valeur de $2,4 \times 10^{-7}$ m²/s pour calibrer ses essais effectués à une pression initiale de 5 MPa et une température 21 °C.

L'ajout de sel dans la phase liquide modifie la valeur du coefficient de diffusion mesuré par les méthodes de référence : Perera et al. [2018] évoquent une baisse du coefficient de diffusion du CO₂ aux alentours de 50 % par rapport à l'eau pure pour une saumure de salinité massique d'environ 18 % (molalité de 4 m). D'après les mesures de Sell et al. [2013], la valeur de ce coefficient est même divisée par 3 pour une saumure à fraction massique de sel de 21,7 % (≈ 5 m), soit environ 5×10^{-10} m²/s sous une pression de 0,5 MPa et à 26 °C. Cependant, la calibration des essais expérimentaux par un modèle purement diffusif aboutit toujours à des valeurs du coefficient de diffusion très supérieures : d'après Yang and Gu [2006], le coefficient de diffusion ajusté pour une saumure faiblement salée (concentration en sel de 4,3 g/L) reste supérieur à $2,5 \times 10^{-7}$ m²/s à 58 °C et $1,7 \times 10^{-7}$ m²/s à 27 °C, tandis que Shi et al. [2018] l'estiment à environ $1,1 \times 10^{-7}$ m²/s dans les conditions des essais effectués, soit près de 3 fois inférieur à la valeur dans l'eau pure. Quelle que soit la méthode expérimentale employée, la présence de sel semble entraîner une baisse de D du même ordre de grandeur. L'estimation de sa valeur à partir des résultats d'essais de *Pressure-Decay* et de l'ajustement d'un modèle purement diffusif aboutit à une valeur à peu près cent fois plus élevée du coefficient de diffusion, quelle que soit la salinité de la saumure.

Cette différence peut s'expliquer par le fait que les phénomènes accompagnant la diffusion du gaz

dissous dans la phase liquide ne sont pas pris en compte, malgré leur importance dans l'ensemble du processus de transfert de masse. C'est pourquoi on a tendance à parler, dans le cas des modèles calibrés par la diffusion simple, de coefficient de diffusion apparent (noté D_{app}), par opposition au coefficient de diffusion réel (d'un point de vue physique), qualifié d'effectif D_{eff} . Pour obtenir des valeurs plus proches des valeurs attendues tout en conservant la même approche de modélisation, certains auteurs distinguent deux périodes de diffusion du CO_2 dissous dans la saumure : la première présentant un coefficient de diffusion élevé (de l'ordre de $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$), tandis que la seconde affiche un coefficient de diffusion plus proche des valeurs données par la littérature [Nazari Moghaddam et al., 2012; Zarghami et al., 2017]. Cette différenciation permet de distinguer un premier régime, au cours duquel les gradients de concentration en gaz dissous dans la saumure sont suffisamment importants pour que la convection naturelle puisse jouer un rôle dans le transport de ce soluté, d'un second, dans lequel la diffusion est devenue le phénomène prépondérant. D'autres publications [Renner et al., 1988; Raad et al., 2015; Azin et al., 2013] sont même allées jusqu'à ne pas tenir compte de ce premier régime, pour ne calibrer le coefficient de diffusion que sur la période où la diffusion prédomine. Cette première approche est assez intéressante, car elle permet relativement simplement de modéliser la cinétique de la dissolution du gaz ayant lieu dans la cellule. Une fois calibré à une salinité donnée, ce modèle peut *a priori* permettre d'évaluer la durée de dissolution du CO_2 dans la saumure de la cellule, quel que soit le volume introduit de cette dernière. Cependant, son extension à une échelle plus importante est sujette à caution : les valeurs des données calibrées ne reposent pas sur des fondements physiques, mais sur de simples analogies formulées *a priori*, et qui ne sont pas vérifiées en pratique.

Modélisation améliorée du transport du CO_2 incluant la convection naturelle

C'est la raison pour laquelle une autre approche de modélisation, plus complexe, a été proposée dans la littérature, cherchant à intégrer les différents processus physiques accompagnant la dissolution du CO_2 . Son objectif est d'étudier l'influence de ces différents phénomènes, dont notamment la convection naturelle, afin d'en connaître le rôle et l'influence dans la cinétique du transfert de masse. De nombreuses publications et thèses s'intéressent à la question de leur intégration dans les modèles de dissolution. Ainsi, certaines vont s'intéresser au temps critique à partir duquel les instabilités causées par le gradient de masse volumique prennent le pas sur la diffusion du CO_2 [Hassanzadeh et al., 2007; Ranganathan et al., 2012; Riaz and Cinar, 2014] quand d'autres vont, par exemple, se focaliser sur les régimes successifs de la convection [Bolster, 2014], dans le but de modéliser de façon fiable le transport des solutés [Sin, 2015]. Enfin, la question de la dilatation de la phase liquide liée à l'augmentation de la concentration du CO_2 dans la saumure est abordée [Azin et al., 2013], afin de discuter l'hypothèse consistant à négliger l'augmentation de volume de la saumure dans les modèles. Cet article évalue, à l'équilibre, à hauteur de 1,5–2 % du volume initial de la phase liquide cette augmentation.

Le rôle de la convection naturelle est attendu pour être crucial dans le transport du CO_2 dissous, en raison du brassage qu'elle génère et de l'homogénéisation rapide de la phase liquide qui en résulte. Elle est causée par les gradients de densité dans la saumure, eux-mêmes issus des gradients de concentration du gaz dissous. Des protocoles expérimentaux permettent d'en visualiser les effets, notamment dans des cellules Hele-Shaw (cellules rectangulaires de faible épaisseur [Kneafsey and Pruess, 2009; Tsai et al., 2013]). L'article de Gholami et al. [2015] illustre à quel point ce phénomène accélère la mise en équilibre du système dans les modélisations d'essais de *Pressure-Decay*, par rapport à celles se limitant à la diffusion simple, pour un même coefficient de diffusion. Dans les modélisations d'essais de *Pressure-Decay* basées sur un modèle de convection-diffusion dans la phase liquide, l'ajustement du coefficient de diffusion aboutit à des valeurs très proches de celles de la littérature sur l'ensemble du test, d'après l'exemple donné par Farajzadeh et al. [2009], soit une diminution d'un facteur d'ordre 100 de celui-ci par rapport à la valeur ajustée pour la diffusion simple. Il n'y a toutefois pas d'autres modélisations incluant diffusion et convection naturelle pour reproduire des essais de *Pressure-Decay* avec du CO_2 et de l'eau, pure ou salée.

Synthèse

- D'un point de vue général, la modélisation d'essais de *Pressure-Decay* est abondamment traitée dans la littérature, notamment pour traiter des expériences de dissolution du CO₂ dans H₂O ;
- Cette modélisation est généralement effectuée en supposant que la diffusion du CO₂ dissous dans la phase saumure est le seul phénomène à prendre en compte. À l'image du coefficient de diffusion, les résultats d'ajustement des paramètres du modèle peuvent être très différents de ceux attendus. Cette approche est dangereuse si l'on souhaite étendre la modélisation du transfert de masse à une autre échelle que celle de la cellule, car elle n'est pas basée sur le comportement physique réel ;
- La modélisation par un modèle associant diffusion et convection du CO₂ dissous est plus proche de la réalité physique, mais peu d'études ont été effectuées en incluant la convection pour reproduire une expérience de *Pressure-Decay* sur un système H₂O–CO₂ ou H₂O–NaCl–CO₂.

3.3.2 Cadre global de modélisation des essais expérimentaux

La modélisation des essais expérimentaux est plus complexe qu'il ne peut y paraître, dans la mesure où la conservation de la masse dans l'ensemble de la cellule PVT doit être incluse dans le modèle. On ne peut se contenter de traiter le problème par une analogie avec la diffusion de la chaleur et une condition aux limites simples. Malheureusement, la littérature ne donne que peu de détails, quant à la formulation des équations du système et surtout de ses conditions aux limites, comme on peut le constater dans les articles de Farajzadeh et al. [2009] ou Gholami et al. [2015]. C'est pourquoi on se propose de présenter la démarche complète de modélisation au cours de cette sous-section. Celle-ci doit être assez globale pour permettre de simuler la cinétique du transfert de masse en tenant compte ou non des phénomènes de transport par convection.

Du point de vue de la modélisation, les essais expérimentaux peuvent se décomposer en trois périodes :

- une première à $t \leq 0$: la cellule contient une masse \mathcal{M}_L de la phase liquide (eau pure ou saumure), en équilibre hydrostatique sous une pression très faible ;
- une seconde entre les instants $t = 0$ et $t = t_0$: cette étape correspond à l'injection d'une masse \mathcal{M}_G de gaz dans la cellule. L'évolution de la masse totale de fluide contenu dans la cellule au cours du temps peut s'exprimer, en supposant un débit d'injection \mathcal{Q} constant : $\mathcal{M}(t) = \mathcal{M}_L + \mathcal{M}_G t / t_0$ avec $\mathcal{Q} = \dot{\mathcal{M}} = \mathcal{M}_G / t_0$;
- une dernière à $t \geq t_0$: la cellule est hermétiquement fermée et le système évolue vers son état d'équilibre, alors que l'évolution de la pression est mesurée à intervalle régulier. Le principe de conservation de la masse dans la cellule impose : $\mathcal{M}(t) = \mathcal{M}_L + \mathcal{M}_G \Rightarrow \dot{\mathcal{M}} = 0$.

On peut ainsi considérer que la cellule contient deux phases, celle du gaz γ et celle liquide (de l'eau pure ou de la saumure) λ , séparées par une interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$ (voir Figure 3.13). Chacune occupe un domaine Ω_α de volume \mathcal{V}_α et échange de la matière à travers $\Sigma_{\gamma\lambda}$.

Comme évoqué en sous-sections 3.2.1 et 3.3.1, la modélisation des essais de *Pressure-Decay* oblige à adopter des hypothèses simplificatrices. On a retenu, au cours de ce mémoire, les suivantes :

- le volume des deux phases \mathcal{V}_α ne varie pas, de sorte que l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$ est fixe, d'abscisse $z = 0$ et de section constante ;
- la perte de pression mesurée expérimentalement (et observée en sous-section 3.2.3) est uniquement due au transfert de masse du fluide (supposé pur) constituant la phase γ vers la phase λ , à travers l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$. La cellule est ainsi supposée parfaitement étanche et on néglige le transfert de masse de H₂O de la phase λ vers la phase γ ;

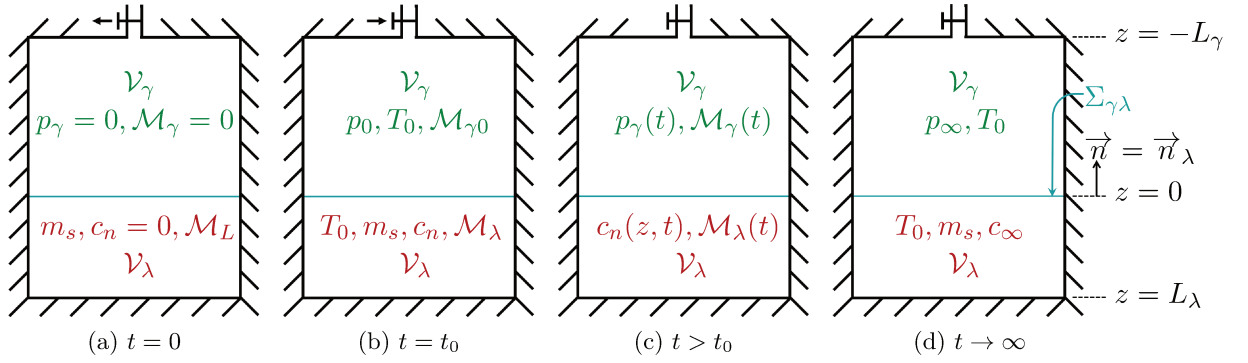


FIGURE 3.13 – Représentation schématique des différentes étapes de l’essai : début (Figure 3.13a) et fin de la période d’injection de gaz (Figure 3.13b), puis évolution naturelle du système (Figure 3.13c) jusqu’à atteindre l’équilibre thermodynamique entre les deux phases à $t \rightarrow \infty$ (Figure 3.13d)

- la température est uniforme dans toute la cellule et reste constante tout au long de l’essai ($T = T_0 = 40 \text{ °C}$);
- la phase γ est régie par la loi d’état des gaz parfaits, de sorte que sa masse volumique peut s’exprimer : $\rho_\gamma = \rho_\gamma(p_\gamma) = p_\gamma / (T_0 \bar{Z}_\gamma)$, T_0 et \bar{Z}_γ étant des constantes. Cette hypothèse est acceptable dans les conditions des essais réalisés, puisque la pression est faible ($p_\gamma \leq 1,1 \text{ MPa}$);
- la masse volumique de la phase λ ne dépend que des concentrations massiques en sel et gaz dissous, mais est indépendante de la pression : $\rho_\lambda = \rho_\lambda(c_s, c_n)$. La salinité étant fixée lors de la préparation de la phase liquide, c_s doit être considérée comme une donnée invariable et uniforme sur tout Ω_λ (absence de cristallisation), et on pose, pour chaque essai considéré : $\rho_\lambda = \rho_\lambda(c_n)$.

Il y a deux façons, expérimentalement, de pousser le système à évoluer vers son état d’équilibre : la première consiste à utiliser le dispositif d’agitation dans la phase λ , afin de maintenir son homogénéité à tout instant et d’accélérer la mise en équilibre du système, tandis que la seconde laisse évoluer le système naturellement, sans intervention extérieure. Dans les deux cas, on suppose la phase γ homogène ($\mathcal{M}_\gamma = \rho_\gamma \mathcal{V}_\gamma$).

Cas des phases γ et λ homogènes

On suppose dans un premier temps que, quel que soit l’instant de la dissolution considéré, les deux phase γ et λ sont homogènes. L’évolution de la masse du système au cours du temps peut s’exprimer :

$$\dot{\mathcal{M}} = \dot{\mathcal{M}}_\gamma + \dot{\mathcal{M}}_\lambda \quad \text{avec :} \quad \begin{cases} \dot{\mathcal{M}}_\gamma = \partial_{p_\gamma} \rho_\gamma \dot{\bar{p}}_\gamma \mathcal{V}_\gamma \\ \dot{\mathcal{M}}_\lambda = \partial_{c_n} \rho_\lambda \dot{\bar{c}}_n \mathcal{V}_\lambda \end{cases} \quad (3.3)$$

où \bar{c}_n représente à la concentration du gaz dissous dans la saumure, en la supposant uniforme dans l’ensemble de la phase λ , et \bar{p}_γ l’évolution de la pression de la phase γ dans un tel cas (correspond à un cas idéal). Avec l’hypothèse d’un comportement de gaz parfait dans la phase γ et en supposant que ρ_λ évolue linéairement avec c_n , on en déduit que $\partial_{p_\gamma} \rho_\gamma$ et $\partial_{c_n} \rho_\lambda$ sont des constantes. On aboutit ainsi à l’expression sur la concentration en gaz dissous :

$$\dot{\bar{c}}_n = (\dot{\mathcal{M}} - \dot{\mathcal{M}}_\gamma) / (\partial_{c_n} \rho_\lambda \mathcal{V}_\lambda)$$

L’établissement de l’expression analytique de la concentration \bar{c}_n en fonction du temps passe par une distinction des deux périodes de l’essai :

- période d’injection de gaz ($0 \leq t \leq t_0$) : on peut intégrer directement l’expression de $\dot{\bar{c}}_n$. Sachant qu’initialement, le vide est fait dans la cellule, qui ne contient qu’une phase λ (valeurs

initiales de \mathcal{M}_γ , c_n et p_γ supposées nulles), on aboutit à l'expression :

$$\bar{c}_n(t) = \left(\dot{\mathcal{M}}t - \mathcal{V}_\gamma \bar{p}_\gamma(t) / (T_0 \bar{Z}_\gamma) \right) / (\partial_{c_n} \rho_\lambda \mathcal{V}_\lambda) \quad (3.4)$$

- période de mise en équilibre du système ($t > t_0$) : \bar{c}_n dépend des conditions à la fin de la période d'injection de gaz (soit à t_0), puisque la masse globale du système n'évolue plus. Ainsi, on a :

$$\bar{c}_n(t) = \bar{c}_n(t_0) - \left(\mathcal{V}_\gamma (\bar{p}_\gamma(t) - \bar{p}_\gamma(t_0)) / (T_0 \bar{Z}_\gamma) \right) / (\partial_{c_n} \rho_\lambda \mathcal{V}_\lambda)$$

En adoptant les notations suivantes :

$$\begin{cases} \bar{p}_0 = \bar{p}_\gamma(t_0) \\ \mathcal{M}_{\gamma 0} = \mathcal{M}_\gamma(t_0) = \bar{p}_0 \mathcal{V}_\gamma / (T_0 \bar{Z}_\gamma) \\ \mathcal{M}_0 = \mathcal{M}(t_0) = \mathcal{M}_L + \mathcal{M}_G \end{cases}$$

on arrive à l'expression :

$$\bar{c}_n(t) = \left(\mathcal{M}_G - \mathcal{V}_\gamma \bar{p}_\gamma / (T_0 \bar{Z}_\gamma) \right) / (\partial_{c_n} \rho_\lambda \mathcal{V}_\lambda) = \mathcal{M}_{\gamma 0} / (\partial_{c_n} \rho_\lambda \mathcal{V}_\lambda) \left(\mathcal{M}_G / \mathcal{M}_{\gamma 0} - \bar{p}_\gamma / \bar{p}_0 \right) \quad (3.5)$$

Expérimentalement, on a cherché à réaliser l'injection dans le plus court intervalle de temps possible. La durée t_0 est si faible, que l'on ne dispose pas de mesures durant cette période (la mesure de pression avait lieu toutes les 1,5 s). Dès lors, on se propose de substituer l'expérience réalisée par l'expérience théorique suivante : jusqu'à t_0 , la phase λ est séparée de la phase γ par un film imperméable empêchant tout échange de masse entre les deux phases, mais ne présentant pas de résistance mécanique à l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$. La relation à l'interface $\bar{p}_\gamma(t) = \bar{p}_\lambda(t)$ est maintenue, mais on impose $c_n(t < t_0) = 0$ dans toute la phase λ , y compris à l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$ (on a alors $\bar{c}_n(t < t_0) = 0$). À l'instant t_0 , la vanne d'injection est refermée et on enlève simultanément le film à l'interface, de sorte que le transfert de matière peut commencer à avoir lieu. On peut ainsi considérer que l'instant initial de l'essai correspond à t_0 et on pose désormais $t_0 = 0$. Par conséquent, on peut poser :

$$\begin{cases} \mathcal{M}_\gamma(t=0) = \mathcal{M}_G = \mathcal{M}_{\gamma 0} \\ \bar{p}_\gamma(t=0) = p_\gamma(t=0) = p_0 \end{cases} \Rightarrow \bar{c}_n(t) = \mathcal{M}_{\gamma 0} / (\partial_{c_n} \rho_\lambda \mathcal{V}_\lambda) (1 - \bar{p}_\gamma / p_0) = \alpha (1 - \bar{p}_\gamma / p_0)$$

avec $\alpha = \mathcal{M}_{\gamma 0} / (\partial_{c_n} \rho_\lambda \mathcal{V}_\lambda)$. Cette expérience conceptuelle permet de reproduire de façon satisfaisante le déroulement des essais expérimentaux réels, mais induit un choc dans la modélisation, qui est une potentielle source d'erreur numérique. Pour rendre le changement de conditions d'interface moins brusque, il aurait été préférable de réaliser les essais avec un t_0 important ; ce protocole serait différent de ce qui est proposé dans la littérature, rendant ses résultats plus difficilement comparables avec ceux que l'on y trouve.

La concentration maximale en gaz dissous est fixée par une loi de solubilité du CO₂ dans la saumure, fonction de la pression, de la température et de la salinité. Afin de simplifier le problème, on choisit d'adopter une expression de la forme loi de Henry, que l'on peut écrire $c_n^{sat}(t) = p_\gamma(t) / H$ (voir l'Équation 1.47) puisque la phase γ est un corps pur régi par la loi des gaz parfaits et que l'on suppose que la concentration en gaz dissous reste suffisamment faible pour considérer la phase λ comme idéale. Le coefficient de Henry H est ici une constante, à une molalité de sel dissous dans λ donnée, dans la mesure où la température est elle-même prise comme constante ($H = H(T = T_0)$). Il convient de noter que le coefficient de Henry adopté ici est massique et non molaire comme en sous-section 1.3.1 ; cependant, si l'on considère que la concentration à saturation du CO₂ dissous reste proche de 0, on peut écrire :

$$p = x_n H^0 = c_n H$$

$$\Rightarrow H = \frac{x_n}{c_n} H^0 = \frac{H^0 / M_n}{1/M_w + \sum_j (1/M_j - 1/M_w) c_j} \xrightarrow{c_n \rightarrow 0} \frac{1/M_n}{1/M_w + \sum_{j \neq n} (1/M_j - 1/M_w) c_j} H^0$$

où $H^0(T)$ désigne le coefficient de Henry molaire tel que présenté en sous-section 1.3.1. On peut ainsi conserver la relation de proportionnalité entre la pression et la concentration massique, ce qui permet de déduire, en particulier, la concentration à saturation du gaz dissous c_0 au début de l'essai et celle à l'équilibre thermodynamique dans la cellule après avoir considéré que la phase λ reste homogène \bar{c}_∞ :

$$\begin{cases} c_0 = c_n^{sat}(t=0) = p_0/H \\ \bar{c}_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{c}_n(t) = 1/(1/\alpha + 1/c_0) = \bar{p}_\infty/H \end{cases} \quad (3.6)$$

Cette dernière relation ne permet pas de déterminer la vraie valeur de la concentration en gaz dissous à l'équilibre thermodynamique de l'essai c_∞ , car le calcul intégral auquel elle a fait appel ne correspond pas à la réalité physique. En revanche, elle est utile puisqu'elle montre que l'état d'équilibre ne dépend que du facteur de Henry et des conditions de l'essai. Les coefficients D et K ne jouent pas de rôle dans l'équilibre final.

Condition à l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$ de la phase λ non-homogène

Au cours de la dissolution, on ne pourra cependant pas considérer la phase λ comme homogène à tout instant. Les masses de chacune des deux phases et leur variation peuvent ainsi s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(t) &= \mathcal{M}_\gamma(t) + \mathcal{M}_\lambda(t) & \dot{\mathcal{M}} &= \dot{\mathcal{M}}_\gamma + \dot{\mathcal{M}}_\lambda \\ \mathcal{M}_\gamma(t) &= \rho_\gamma(t)\mathcal{V}_\gamma & \dot{\mathcal{M}}_\gamma &= \mathcal{M}_{\gamma 0}\dot{p}_\gamma/p_0 \\ \mathcal{M}_\lambda(t) &= \int_{\Omega_\lambda} \rho_\lambda(\vec{x}, t)d\mathcal{V} & \dot{\mathcal{M}}_\lambda &= - \int_{\Sigma_{\gamma\lambda}} \rho_\lambda \vec{v}_\lambda \cdot \vec{n} d\mathcal{A} = \dot{\mathcal{M}} - \dot{\mathcal{M}}_\gamma \end{aligned} \quad (3.7)$$

La quantité de mouvement barycentrique $\rho_\lambda \vec{v}_\lambda$ de la phase peut être décomposée en observant celle des différents constituants :

$$\rho_\lambda \vec{v}_\lambda = \rho_n \vec{v}_n + \rho_b \vec{v}_b$$

où on a considéré deux produits : le gaz dissous, noté n et le solvant (ici indifféremment l'eau pure ou le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$), noté b , la concentration en sel dissous étant supposée uniforme dans l'ensemble de λ . Sachant que $\rho_{k\lambda} = c_{k\lambda}\rho_\lambda$, cette équation fait apparaître le vecteur vitesse de diffusion des constituants $\vec{J}_{k\lambda}$:

$$\vec{J}_n = c_n(\vec{v}_n - \vec{v}_\lambda) = -(1 - c_n)(\vec{v}_b - \vec{v}_\lambda) = -\vec{J}_b \quad (3.8)$$

La diffusion du gaz dissous dans la phase λ étant admise, on modélise ce phénomène en adoptant le modèle de Fick ; on peut alors poser $\vec{J}_n = -D\vec{\nabla}c_n$. Si l'on ne dispose pas d'information sur \vec{v}_b dans Ω_λ (\vec{v}_b n'est pas nécessairement nul à tout instant), on peut lui établir une relation sur $\Sigma_{\gamma\lambda}$, puisque l'on a supposé que ni l'eau, ni le sel ne peuvent être transférés dans la phase γ , soit $\vec{v}_b = \vec{0}$ au niveau de cette interface. On peut en déduire :

$$\vec{v}_\lambda = \frac{\vec{J}_n}{1 - c_n} \quad \text{sur } \Sigma_{\gamma\lambda} \quad (3.9)$$

Équations de bilan appliquées à la phase λ

On s'intéresse à deux équations de bilan : celle de la masse et celle de la quantité de mouvement dans la phase λ . L'état de cette phase n'est défini que par deux variables p_λ et c_n , puisque la température est maintenue constante et la quantité de sel dissous est fixe.

Dans le cas du bilan de masse, en se référant au Tableau 2.1, on a :

$$\begin{cases} \text{(a)} & \dot{\rho}_\lambda + \rho_\lambda \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_\lambda = 0 \\ \text{(b)} & \rho_\lambda \dot{c}_n + \vec{\nabla} \cdot (\rho_\lambda \vec{J}_n) = 0 \end{cases} \quad (3.10)$$

Si l'on intègre la convection naturelle dans le modèle, le bilan de la quantité de mouvement, qui découle toujours du Tableau 2.1, permet d'aboutir à :

$$\rho_\lambda \vec{v}_\lambda = -\vec{\nabla}p_\lambda + \vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\zeta}}_\lambda + \rho_\lambda \vec{g} \quad (3.11)$$

Contrairement à p_γ , supposée homogène sur Ω_γ , la pression p_λ dépend de la position \vec{x} dans l'espace Ω_λ . On pose $p_{\lambda 0}(\vec{x}) = p_\lambda(\vec{x}, t = 0)$, de sorte que, en supposant la phase λ initialement au repos ($\vec{v}_\lambda = \vec{0}$ et $\underline{\underline{\zeta}}_\lambda = \underline{\underline{0}}$), on peut écrire, à $t = 0$, $\vec{\nabla} p_{\lambda 0} = \vec{\nabla} p_\lambda(t = 0) = \rho_\lambda(t = 0) \vec{g} = \rho_0 \vec{g}$. De la même façon, on pose $P_\lambda = p_\lambda(\vec{x}, t) - p_\gamma(t)$, qui vérifie $\vec{\nabla} P_\lambda = \vec{\nabla} p_\lambda$ et $P_{\lambda 0} = p_{\lambda 0}(\vec{x}) - p_\gamma(0)$. On peut alors transformer l'Équation 3.11 en utilisant la variable $p = P_\lambda - P_{\lambda 0}$:

$$\rho_\lambda \vec{v} = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\zeta}} + (\rho_\lambda - \rho_0) \vec{g} \quad (3.12)$$

Afin de rendre le problème indépendant de la taille du système, on se propose de le rendre adimensionnel. On définit une longueur caractéristique de la géométrie de la cellule L_c et une vitesse caractéristique v_c . Cette dernière n'a pas de réelle signification physique pour un écoulement naturel causé par un gradient de température ou de concentration (contrairement à un écoulement forcé), mais elle permet, associée à L_c , de définir un temps caractéristique τ et un vecteur position caractéristique \vec{X} :

$$\begin{cases} \vec{X} = (1/L_c) \vec{x} \\ \tau = tv_c/L_c \end{cases}$$

On rend également adimensionnelles les données de concentration et de masse volumique en posant :

$$\begin{cases} \chi = c_n/c_0 \\ \epsilon = \rho_\lambda/\rho_0 \end{cases}$$

Ces changements de variables amènent au système d'équations adimensionnelles suivant :

$$\begin{cases} \text{(Équation 3.10(a))} & \Rightarrow \partial_\tau \epsilon + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{u}) = 0 \\ \text{(Équation 3.10(b))} & \Rightarrow \epsilon \dot{\chi} - \vec{\nabla} \cdot (\epsilon D / (L_c v_c) \vec{\nabla} \chi) = 0 \\ \text{(Équation 3.11)} & \Rightarrow \epsilon \vec{u} = -\vec{\nabla} (p / (\rho_0 v_c^2)) + 1 / (\rho_0 L_c v_c) \vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\zeta}} + (\rho_\lambda - \rho_0) L_c / (\rho_0 v_c^2) \vec{g} \end{cases} \quad (3.13)$$

où $\underline{\underline{\zeta}} = \mu(\underline{\underline{\nabla}} \vec{v}_\lambda + (\underline{\underline{\nabla}} \vec{v}_\lambda)^T - (2/3) \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_\lambda \underline{\underline{1}})$ voit ses termes être également rendus adimensionnels. Ce système d'équations, comptant pour inconnues χ , ϵ , p et \vec{u} , est fermé avec un bilan de masse adimensionnel dans l'ensemble de la cellule (obtenu à partir de l'Équation 3.7, avec $\dot{\mathcal{M}}$ connu). Cet ensemble d'équations permet de modéliser le transport du CO₂ dissous, en intégrant les deux phénomènes de diffusion et de convection naturelle. On peut cependant le simplifier pour créer un modèle de diffusion simple, en définissant \vec{u} comme nul, de sorte que l'on obtient, à partir de l'Équation 3.10(a), $\epsilon = 1$; seule reste alors à résoudre l'Équation 3.10(b) avec le bilan de masse dans la cellule.

Conditions initiales et aux limites du problème

Initialement, la phase λ est soumise à la pression exercée par la phase γ , mais le transfert de masse n'a pas pu débuter, en raison de la séparation conceptuelle des deux phases par un film étanche. Les conditions initiales sur les inconnues du système sont ainsi :

$$\begin{cases} P_\lambda(\vec{X}, \tau = 0) = P_{\lambda 0}(\vec{X}) \Rightarrow p(\vec{X}, \tau = 0) = 0 \\ \vec{u}(\vec{X}, \tau = 0) = \vec{0} \\ c_n(\vec{X}, \tau = 0) = 0 \Rightarrow \chi(\vec{X}, \tau = 0) = 0 \end{cases} \quad (3.14)$$

Il reste à déterminer les conditions à l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$, soit à l'abscisse $z = 0$. Puisque $p_\lambda(z = 0, t) = p_\gamma(t)$, la variable p est contrainte de respecter la condition $p(z = 0, \tau) = 0$. Par ailleurs, d'après l'Équation 3.9, $\vec{v}_\lambda = \vec{J}_n / (1 - c_n)$, ce qui donne, après transformation en adimensionnel et application de l'hypothèse de Fick : $\vec{u}(z = 0, \tau) = -D / (1/c_0 - \chi) \vec{\nabla} \chi$, avec

$\mathcal{D} = D/(v_c L_c)$. On en déduit ainsi une expression sur le flux de matière entrant dans la phase λ :

$$-\int_{\Sigma_{\gamma\lambda}} \rho_\lambda \vec{v}_\lambda \cdot \vec{n} dA = \rho_0 v_c L_c^2 \int_{\Sigma_{\gamma\lambda}(\vec{x})} \epsilon \vec{u} \cdot \vec{n} dA = \rho_0 L_c \mathcal{D} Y(t) = v_c (\dot{\mathcal{M}} - \mathcal{M}_{\gamma 0} \dot{p}_\gamma / p_0) / L_c \quad (3.15)$$

avec : $Y(t) = \int_{\Sigma_{\gamma\lambda}(\vec{x})} \epsilon / (1/c_0 - \chi) \vec{\nabla} \chi \cdot \vec{n} dA$

En définissant le facteur adimensionnel de la pression $\pi(t) = (p_0 - p_\gamma(t))/(p_0 - p_\infty)$, on aboutit à l'équation différentielle suivante :

$$\dot{\pi} = \left(\rho_0 L_c^3 \mathcal{D} Y(t) - \dot{\mathcal{M}} \right) / \left(\mathcal{M}_{\gamma 0} (1 - p_\infty / p_0) \right) \quad (3.16)$$

avec $\pi(t=0) = 0$ comme condition initiale. Enfin, concernant la concentration, on choisit d'imposer une condition de type Robin ($\vec{J}_n \cdot \vec{n} = K(c_n(z=0, t) - c_n^{sat}(t))$). Celle-ci se traduit par l'équation adimensionnelle suivante :

$$\vec{J}_n \cdot \vec{n} = K(c_n(z=0, t) - c_n^{sat}(t)) \Rightarrow \vec{\nabla} \chi(z=0, \tau) = -K(\chi(z=0, \tau) - \chi^{sat}(\tau)) / (\mathcal{D} v_c) \quad (3.17)$$

Concernant les autres contours de la phase λ (interface avec la paroi de la cavité), le vecteur vitesse est considéré comme nul.

Synthèse

- La modélisation de l'essai repose sur les équations de bilan de la masse et de la quantité de mouvement dans la phase liquide λ , ainsi que sur la conservation de la masse dans l'ensemble de la cellule. Le modèle de transport du CO_2 dans la saumure purement diffusif n'est qu'un cas particulier de celui associant diffusion et convection (champ de vitesses nul dans λ , qui ne subit pas de variation de sa masse volumique avec la concentration en gaz dissous) ;
- Les conditions d'interface entre les deux phases fluides sont peu détaillées dans la littérature, mais jouent pourtant un rôle crucial dans la modèle. Si celle portant sur la pression est évidente et celle sur la concentration est choisie parmi les conditions existantes, il ne faut pas oublier la condition sur le champ de vitesse dans λ : on a supposé ici que seul le champ de vitesse de la saumure \vec{v}_b est nul, afin d'empêcher son transfert de masse dans la phase γ ;
- Afin de ne pas la faire dépendre de la taille du système considéré (important puisque les dimensions de la cellule employée lors des essais expérimentaux sont très éloignées de celles des cavités salines), la modélisation est adimensionnée.

3.3.3 Modélisation du système par un modèle simplifié de diffusion

Malgré ses défauts vis-à-vis de l'objectif de modélisation recherché dans ce mémoire, l'approche de calibration à partir d'un modèle de diffusion simple est envisagée en premier lieu ($\vec{u} = \vec{0}$ et $\epsilon = 1$ dans l'Équation 3.13), afin de rendre compte de l'évolution de la durée de dissolution en fonction des données du stockage. Le modèle est simulé avec le logiciel de calcul par éléments finis Comsol Multiphysics pour les différentes salinités et les différents volumes de saumure et de gaz testés afin de calibrer les paramètres D , H et K intervenant respectivement dans l'Équation 3.13, l'Équation 3.6 et l'Équation 3.17. Cette étude est partie intégrante de l'article [Soubeyran et al., 2019].

Hypothèses et modélisation

Le modèle de diffusion simple reprend toutes les hypothèses formulées en p. 114. Cependant, afin de simplifier les calculs, des hypothèses supplémentaires ont été adoptées. La première concerne

les trois facteurs à calibrer à la température T_0 que sont le coefficient de diffusion D , le facteur de Henry (massique) H et le coefficient de transfert de masse K : on suppose qu'ils ne dépendent que de la molalité en sel, et donc que leur valeur n'est pas affectée par l'évolution de la pression p_γ et de la concentration en gaz dissous c_n . Ils sont considérés ici comme apparents, car valables dans un cas de figure simplifié, d'où l'usage de l'indice *app* pour chacun d'eux au cours de cette section (on les note D_{app} , H_{app} et K_{app} respectivement). On suppose, par ailleurs, que la masse volumique de la saumure est une fonction affine de la concentration en gaz dissous c_n : on écrit $\rho_\lambda = \rho_0(1 + \beta c_n)$ avec $\beta = \partial_{c_n} \rho_\lambda / \rho_0$ constante ne dépendant que de la température et de la salinité de la solution et ρ_0 masse volumique de la saumure fraîche considérée. Enfin, si l'on prend en compte la présence de la tige du dispositif d'agitation magnétique au centre de la cellule, celle des pales et de l'aimant est ignorée par simplicité. L'espace occupé par la phase λ n'est donc pas un cylindre plein, mais "évidé" sur un faible rayon autour de son axe.

Le système est décrit par les deux équations suivantes, découlant de l'Équation 3.13 :

$$\begin{cases} \dot{\chi} - \mathcal{D}_{app} \Delta \chi = 0 \\ \dot{\pi} = \rho_0 L_c^3 \mathcal{D}_{app} Y(t) / (\mathcal{M}_{\gamma 0} (1 - p_\infty / p_0)) \end{cases} \quad (3.18)$$

avec $\mathcal{D}_{app} = D_{app} / (L_c v_c)$. Les deux autres termes H_{app} et K_{app} sont tous deux contenus dans la fonction $Y(t)$.

Calibration des paramètres apparents

On se concentre, dans un premier temps, sur les conditions régnant dans la cellule PVT à l'équilibre thermodynamique, soit à $t \rightarrow \infty$. Comme on a pu le constater en Équation 3.6, le facteur de Henry est le seul paramètre du modèle pouvant influencer sur les conditions d'équilibre, et ce, indépendamment de la cinétique suivie, puisque cela signifierait autrement qu'il peut exister plusieurs valeurs de la concentration de saturation en gaz dissous sous les mêmes conditions de pression et de température. Ce coefficient ne doit donc pas être considéré comme apparent ($H_{app} = H$), et il peut ne pas être ajusté sur les essais expérimentaux. Cet ajustement est réalisé à partir des données de solubilité du CO₂ dans l'eau pure et la saumure calculées selon la méthode présentée en sous-section 1.4.2, afin de s'assurer de la validité de l'hypothèse $H = \text{constante}$ sur la gamme de pression considérée. Comme on peut le constater dans la Figure 3.14, cette hypothèse est parfaitement apte à approximer la concentration de saturation du CO₂ dans la saumure, quelle qu'en soit la salinité. La valeur calculée de H du CO₂ dans H₂O, présentée en Tableau 3.1, est cohérente avec celle proposée par Carroll et al. [1991] après transformation en coefficient de Henry molaire. L'impact des deux autres paramètres D_{app} et K_{app} sur l'évolution de la pression et de la concentration à l'interface, durant la phase transitoire, est résumé à travers l'étude de sensibilité présentée par Etminan et al. [2013]. Lors de la mise en contact des deux phases, avant que le processus de diffusion ne puisse débuter, la saumure cherche à "aspirer" la plus grande quantité possible de gaz pour atteindre l'équilibre à l'interface. Ce flux est limité par la résistance au transfert de masse ($1/K_{app}$). Plus cette résistance est élevée, moins ce flux est important, ce qui réduit le saut initial de la concentration en gaz dissous à l'interface, et ainsi, moins la pente de la courbe de la pression, évoluant au cours du temps, est forte. Le gaz dissous à l'interface commence ensuite à diffuser dans la saumure, entraînant une diminution locale de la concentration à l'interface, compensée voire contrebalancée par le transfert de masse vers la saumure. Dès lors, trois cas de figure se présentent :

- si la diffusion est le phénomène dominant (D_{app} fort) : l'ensemble de la matière qui se dissout va alimenter la diffusion, ce qui a pour conséquence de ralentir l'évolution de la concentration à l'interface. Cette dernière reste ainsi très proche de la concentration moyenne dans la phase saumure, et les deux augmentent jusqu'à atteindre l'équilibre ;
- à l'inverse, si la diffusion est le phénomène limitant (K_{app} fort et D_{app} faible) : la concentration à l'interface va augmenter rapidement et atteindre la concentration à saturation en peu de temps. Un gradient de concentration très marqué se met ainsi en place, entre une concentration très rapidement proche de celle de saturation à proximité de l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$

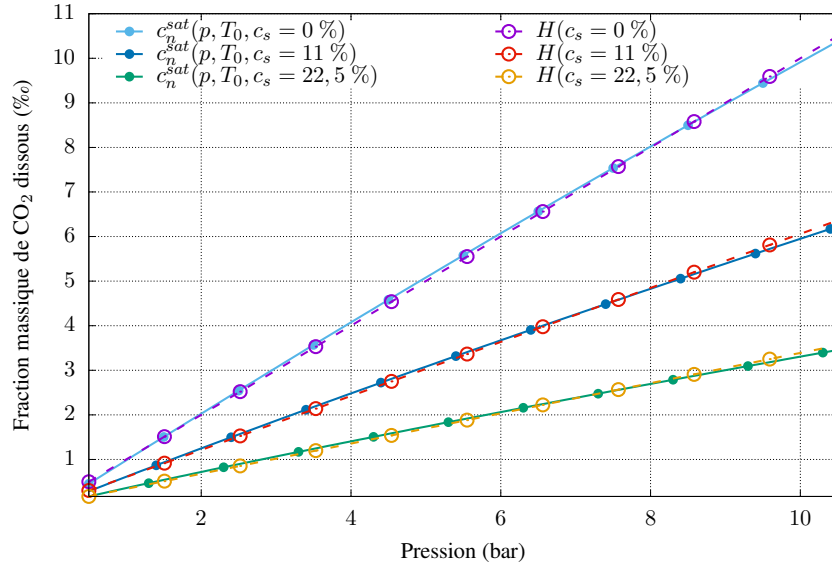


FIGURE 3.14 – Ajustement du coefficient de Henry H pour le CO_2 dans l'eau pure et les deux saumures utilisées lors des essais, en fonction de la pression sous une température de $T_0 = 40^\circ\text{C}$.

c_s %	ρ_0 kg/m^3	$\rho_0\beta$ kg/m^3	H_{app} MPa/fraction massique	D_{app} m^2/s	K_{app} kg/s/m^2
0	992	315	100	$1,4 \times 10^{-7}$	0,025
11	1070	265	165	$1,1 \times 10^{-7}$	0,016
22,5	1158	210	295	$6,0 \times 10^{-8}$	0,008

TABLE 3.1 – Valeurs ajustées des paramètres du modèle de diffusion, en fonction de la salinité de la saumure.

et une autre longtemps nulle aux alentours du bas de la capsule. Dès lors, la concentration à l'interface tend à suivre l'évolution de la concentration à saturation, amenée à diminuer, puisque proportionnelle à la pression, jusqu'à atteindre l'équilibre (correspondant au moment où la phase s'est homogénéisée) ;

- En l'absence d'un phénomène particulièrement dominant, une fraction importante de la masse de gaz dissous diffuse dans le reste de la phase, de sorte que la concentration à l'interface augmente progressivement et continûment. En bas de la cellule PVT, l'augmentation de la concentration en gaz dissous débute avec un retard plus ou moins important, qui tend à être comblé ensuite. Dans ce cas, le coefficient de transfert K_{app} est surtout influent initialement, puisqu'il joue alors principalement sur la baisse instantanée de la pression, tandis que le coefficient de diffusion D_{app} joue le plus grand rôle à moyen terme sur l'évolution de celle-ci.

Les valeurs retenues de ces deux derniers facteurs sont synthétisées dans le Tableau 3.1. Elles correspondent à la moyenne des ajustements effectués pour les différents volumes de saumure testés. Une comparaison de ces ajustements avec les données expérimentales est réalisée en Figure 3.15. On peut remarquer, concernant la cinétique de transfert de masse du CO_2 dans l'eau pure, que la valeur calibrée du coefficient de diffusion apparent s'accorde bien avec les données de la littérature, présentées en sous-section 3.3.1. Dans une saumure fortement salée, les données de la littérature manquent, mais le fait que le coefficient de diffusion apparent ajusté soit près de trois fois moins important à celui dans l'eau pure rejoint les observations de la littérature sur l'influence du sel sur le coefficient de diffusion réel. La littérature ne fournissant, en revanche, aucune valeur du coefficient de transfert de masse du CO_2 dans l'eau ou la saumure, il est impossible de discuter les résultats de la calibration de ce paramètre. L'ajustement proposé, bien qu'il respecte les données de la littérature, est, malgré tout, perfectible, puisqu'il ne peut reproduire avec une grande précision les différentes données expérimentales. Cette erreur peut provenir à la fois d'une calibration pas

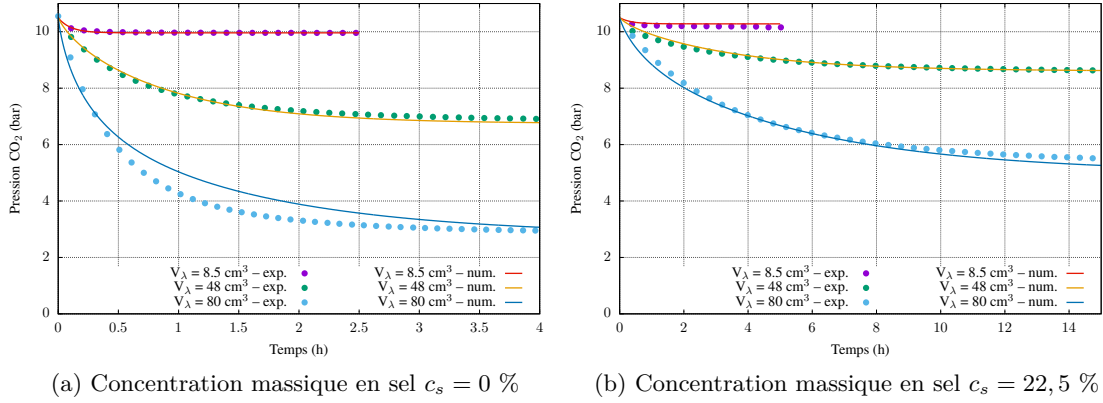


FIGURE 3.15 – Comparaison de l'évolution de la pression, mesurée expérimentalement ou calculée numériquement avec les paramètres calibrés du modèle de diffusion, au cours du temps dans des volumes de saumure $V_\lambda = 8,5 \text{ cm}^3$, $V_\lambda = 28 \text{ cm}^3$ et $V_\lambda = 80 \text{ cm}^3$ d'eau pure (Figure 3.15a) et de saumure fortement salée (Figure 3.15b).

encore optimale, d'hypothèses de modélisation à remettre en cause (par exemple, le fait que le coefficient de diffusion apparent reste constant, quelle que soit la pression et la concentration en CO₂ dissous), ou encore des incertitudes expérimentales, dont les effets peuvent être sensibles au vu de la taille de la cellule.

Évolution de la durée de dissolution

A partir du modèle ainsi calibré, on peut observer l'évolution de la durée de dissolution. On la caractérise à travers le facteur $\tau_{95\%}$, que l'on définit comme étant le temps nécessaire au système pour que la masse de CO₂ transféré dans la phase liquide ne dépasse le seuil de 95 % de la masse totale de CO₂ à transférer pour atteindre l'équilibre :

$$\mathcal{M}_n(\tau_{95\%}) = 0,95\mathcal{M}_n(t \rightarrow \infty) \Rightarrow (1/V_\lambda) \int_{V_\lambda} c_n(\vec{x}, \tau_{95\%}) dV = 0,95c_\infty$$

où c_∞ est la concentration en gaz dissous lorsque le système a atteint son équilibre thermodynamique. La masse du CO₂ étant supposée proportionnelle à la pression dans la cellule (le gaz suivant la loi d'état des gaz parfaits), cette durée peut tout aussi bien correspondre au temps nécessaire pour que la baisse de pression atteigne 95 % de la perte totale de pression à l'équilibre par rapport à la pression initiale.

La comparaison de ces durées en fonction de la salinité de la saumure (voir Figure 3.16) confirme les observations expérimentales, selon lesquelles la présence de sel dissous dans la phase liquide tend à ralentir la dissolution de CO₂. Cependant, l'évolution de la durée de dissolution en fonction du volume de la phase liquide est moins évidente à caractériser : s'il augmente de façon régulière pour les faibles volumes de saumure, il semble connaître une stabilisation, voire une inversion à partir d'un certain rapport de volume. L'explication la plus rationnelle, en excluant la possibilité que la pression devienne inférieure à la pression de changement de phase de la phase λ , serait :

- pour des volumes de saumure très faibles : toute augmentation du volume de la phase liquide entraîne une masse supplémentaire de CO₂ à y transférer pour atteindre l'équilibre. Toutefois, au vu du rapport des volumes très favorable à la phase γ , ce supplément de matière de la phase gazeuse transféré vers la phase liquide a très peu d'impact sur la masse volumique de cette dernière, et donc sur la pression et la solubilité du CO₂ dans la saumure. Le temps $\tau_{95\%}$ semble ainsi augmenter plus ou moins linéairement avec le volume de saumure ;
- pour des volumes de saumure importants : une augmentation, même minime, du volume de la phase liquide se répercute fortement sur la masse de initiale de la phase γ . La moindre quantité de CO₂ transférée dans la saumure est ainsi significative par rapport à la quantité

totale de CO_2 introduite dans la cellule, ce qui peut se traduire par une baisse sensible de la pression, et par voie de conséquence, de la concentration de saturation du CO_2 . La masse totale de gaz se dissolvant au cours de l'essai pour atteindre l'équilibre tend à diminuer, ce qui peut expliquer la stabilisation puis la réduction de la durée de dissolution.

La grandeur $\tau_{95\%}$ est intéressante, car, comme on peut le constater sur le profil des concentrations présenté en Figure 3.17, la phase λ est quasiment homogène à partir de cet instant.

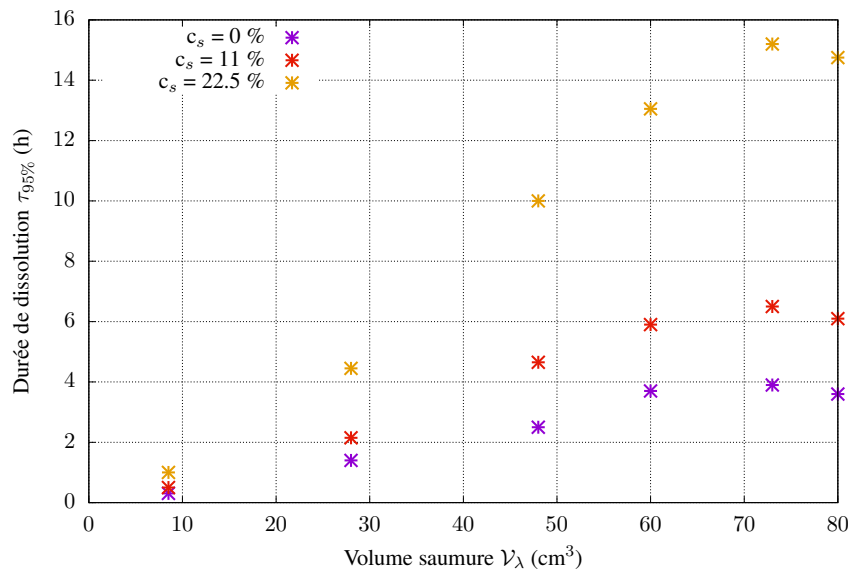


FIGURE 3.16 – Évolution de la durée de dissolution $\tau_{95\%}$ du CO_2 dans les différents volumes de saumure ou d'eau pure considérées, évaluées à partir des simulations réalisées avec un modèle de diffusion.

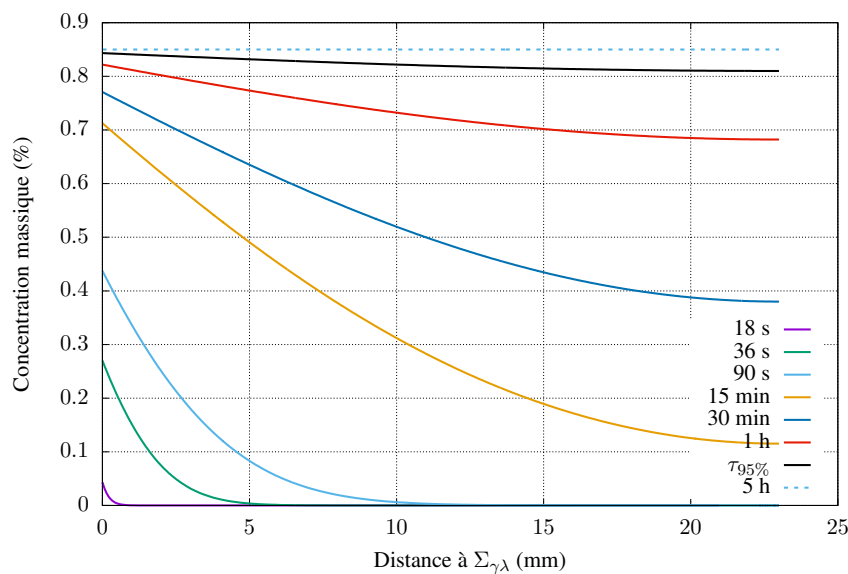


FIGURE 3.17 – Profil de concentration en gaz dissous dans le volume $V_\lambda = 28 \text{ cm}^3$ de saumure, calculé avec le modèle de diffusion.

Synthèse

- Le choix de la valeur du coefficient de Henry H étant indépendant de la cinétique d'évolution du système, il est ajusté à partir des données de solubilités du CO₂ dans H₂O et dans le mélange H₂O–NaCl ;
- Le choix de modéliser les essais par un modèle de diffusion pure oblige à ajuster, sur les courbes d'évolution de la pression, des valeurs apparentes du coefficient de diffusion D_{app} et du coefficient de transfert de masse K_{app} (ou résistance au transfert de masse $1/K_{app}$). On dispose cependant de peu de données sur lesquelles s'appuyer pour conforter les résultats de l'ajustement ;
- La modélisation des essais par la diffusion pure n'est physiquement pas justifiée, mais permet, à une salinité de saumure donnée et dans les conditions expérimentales adoptées (température, volume de la cellule, pression initiale), de pouvoir anticiper la durée de dissolution $\tau_{95\%}$ en fonction de la proportion des volumes des deux phases liquide et gazeuse. Cette grandeur augmente avec le rapport des volumes $R_v = \mathcal{V}_\lambda/\mathcal{V}_\gamma$ pour des faibles quantités de saumure, mais semble inversement liée à ce ratio pour des volumes de saumure très élevés.

La modélisation de la cinétique de transfert de masse par diffusion simple est intéressante pour évaluer, en première approximation, la durée du transfert de masse. Néanmoins, comme il s'agit d'un modèle très simplifié, reposant sur des hypothèses fortes, qui ne se vérifient pas en pratique d'après la littérature, les valeurs ajustées de ses paramètres (coefficients de diffusion et de transfert de masse) ne peuvent être considérées comme "physiquement vraies". Par conséquent, l'utilisation de ce modèle en l'état à une autre échelle, et notamment celle d'une cavité saline, n'est pas envisageable. Cela l'est d'autant moins que d'autres phénomènes physiques seront à prendre en compte, comme, par exemple, les courants de convection issus des gradients thermiques dans la saumure. D'où l'intérêt de travailler sur le modèle moins simplifié, afin de reproduire de façon plus satisfaisante la physique du transport du CO₂ dissous dans la saumure et ainsi la cinétique du transfert de masse. C'est pourquoi un ajustement du modèle complet de la cinétique de dissolution, présenté en sous-section 3.3.2, est effectué et fait l'objet de la sous-section 3.3.4.

3.3.4 Modélisation de l'essai par le modèle complet associant diffusion et convection

Si ce modèle, basé sur le système d'équations 3.7 et 3.13, est plus complet et plus appuyé, d'un point de vue physique, que le modèle de diffusion, il s'en réapproprie cependant certaines de ses hypothèses : il suppose lui aussi, que les valeurs de différents coefficients (de diffusion et de transfert de masse), lesquels sont considérés comme effectifs et non apparents, restent constantes, quelles que soient la pression p_γ et la concentration c_n et conserve la relation proposée entre masse volumique ρ_λ et concentration c_n . De la même façon que précédemment à propos de sa masse volumique, on suppose que la phase λ voit sa viscosité ne dépend que de la concentration en sel, malgré le fait que Bando et al. [2004] ou Calabrese et al. [2019] aient pu établir une corrélation de celle-ci avec c_n . Les valeurs de la viscosité de la phase λ μ_0 adoptées dans le modèle sont issues de [Kestin et al., 1981], fournissant cette donnée dans l'eau pure ou dans une saumure fraîche allant jusqu'à la saturation en NaCl. Enfin, la représentation du système d'agitation ne change pas et reste très simplifiée.

Calibration des paramètres du modèle

Comme précédemment, on cherche à caler le couple de paramètres (D, K) pour pouvoir reproduire les courbes de pression obtenues expérimentalement, puisque le facteur de Henry H , qui n'a pas lieu de changer selon le modèle de cinétique de dissolution considéré, n'est pas calé sur les essais. Il reste à déterminer les deux coefficients K_{eff} et D_{eff} , qui n'ont ici été calibrés que sur les essais

c_s	ρ_0	$\rho_0\beta$	μ	H	D_{eff}	K_{eff}
%	kg/m ³	kg/m ³	Pa.s	MPa/fraction massique	m ² /s	kg/s/m ²
0	992	310	$6,5 \times 10^{-4}$	100	3×10^{-6}	0,008
22,5	1158	215	$1,1 \times 10^{-3}$	295	1×10^{-6}	0,003

TABLE 3.2 – Paramètres ajustés du modèle complet de cinétique de transfert de masse, en fonction de la salinité de la saumure.

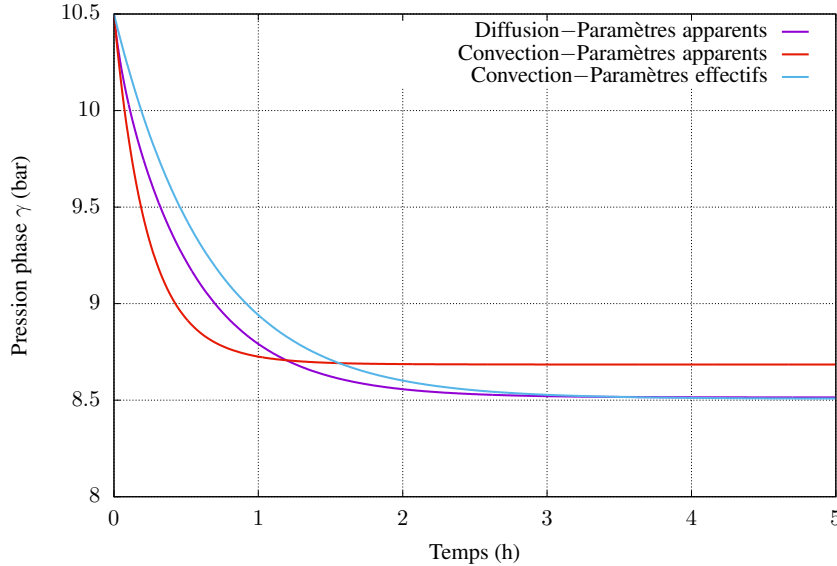


FIGURE 3.18 – Comparaison de l'évolution de la pression calculée, dans la cellule PVT contenant un volume $V_\lambda = 28 \text{ cm}^3$ d'eau pure, avec le modèle simplifié de diffusion ou avec le modèle complet de cinétique de transfert de masse (en utilisant les deux jeux de paramètres apparent ou effectif).

dans lesquels la cellule PVT contient $V_\lambda = 28 \text{ cm}^3$ de la phase λ . Les résultats de l'ajustement sont présentés dans le Tableau 3.2.

Les valeurs calibrées du coefficient de diffusion sont très surprenantes, car bien plus élevées qu'attendues et même supérieures à celles obtenues dans la calibration par un modèle de diffusion, alors que l'on pouvait s'attendre à ce que le brassage induit par les champs de vitesse accélère le processus et tende à faire baisser notamment ce coefficient en particulier dans l'ajustement des essais. Une partie de l'explication est donnée par la Figure 3.18 : en dépit de ce qui a été avancé jusqu'ici, il semble que les deux paramètres D et K influent sur la valeur de c_∞ , comme on peut l'observer en comparant, à l'équilibre, les deux modèles avec le même jeu de paramètres. Pour faire baisser la valeur de c_∞ , il faut augmenter la valeur du coefficient de diffusion D et/ou baisser celle du coefficient de transfert de masse K . Vouloir maintenir, voire faire baisser la valeur de D entraînerait également la diminution de K pour maintenir la valeur souhaitée de c_∞ , de sorte que l'évolution de la pression hors équilibre ne pourrait plus être reproduite de façon satisfaisante. Par conséquent, la valeur du coefficient de diffusion calibré D_{eff} est de l'ordre de mille fois supérieure de celle attendue dans la littérature pour le CO_2 dans l'eau pure sous la température $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (de l'ordre de $2,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ selon Frank et al. [1996] ou Lu et al. [2013]). En revanche, on retrouve la même influence de la présence de sel dissous à concentration élevée dans la phase λ sur le coefficient de diffusion que ce qu'ont évoqué Sell et al. [2013], à savoir une division d'un facteur 3 de sa valeur à une concentration en sel proche de la saturation par rapport à un même cas de figure dans l'eau pure.

Comme mentionné plus haut, l'ajustement de ce modèle n'a été réalisé qu'à partir d'un seul essai expérimental. La Figure 3.19 présente les résultats de simulation du modèle avec le jeu de paramètres adopté, lorsqu'il est appliqué à d'autres volumes de saumure. On constate que la valeur

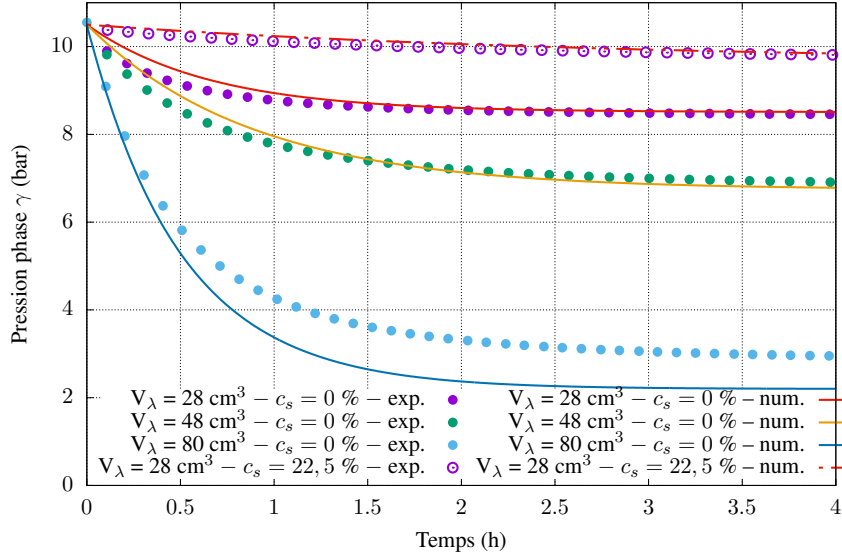


FIGURE 3.19 – Comparaison de l'évolution au cours du temps de la pression, mesurée expérimentalement ou calculée numériquement avec les paramètres ajustés du modèle complet de cinétique de dissolution, dans différents volumes d'eau pure V_λ .

de c_∞ , pour d'autres volumes de saumure que celui utilisé lors de la calibration, n'est pas très satisfaisante (c'est tout particulièrement le cas pour $V_\lambda = 80 \text{ cm}^3$). Plus globalement, si l'allure des courbes expérimentales semble assez bien reproduite, il est manifeste que la calibration n'est pas optimale et pourrait être largement améliorée en faisant une moyenne des valeurs ajustées pour chaque volume de saumure considéré. Il faut, au préalable, parvenir à retrouver des valeurs qui semblent plus cohérentes, notamment avec celles proposées par la littérature.

Interprétation du comportement calculé avec le modèle complet

La valeur de D_{eff} est si élevée qu'elle laisse à penser que la diffusion est le mécanisme dominant de la cinétique de dissolution : elle tend à homogénéiser la phase λ suffisamment rapidement pour limiter les instabilités et ainsi, empêcher les mouvements de convection de se mettre en place. Cela se confirme en observant le profil de la concentration c_n dans un volume de 28 cm^3 de la phase λ , présenté en Figure 3.20a : c_n évolue de façon monotone, ce qui ne permet pas d'envisager la présence de boucles de convection, mais plutôt d'un front de diffusion. Par ailleurs, le gradient de la concentration c_n (et par conséquent, le gradient de la masse volumique de la saumure) paraît très faible entre l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$ et le bas de la cellule, ce qui tend à diminuer les instabilités entre le haut et le bas de la phase. Toutefois, pour des hauteurs de saumure plus importantes (voir Figure 3.20b), on peut remarquer l'apparition d'une inflexion, voire d'une inversion selon le volume de saumure considéré, environ 1 cm sous l'interface, ce qui traduit la mise en place de courants de convection. Le fait que l'augmentation du volume de saumure facilite l'apparition de boucles de convection est logique, puisqu'une plus forte hauteur de saumure implique un gradient de masse volumique plus fort et donc plus d'instabilités dans la phase λ . C'est d'ailleurs ce que traduit le nombre de Rayleigh, élevé lorsque la convection prend le pas sur la diffusion ; celui-ci est proportionnel à la différence maximale de masse volumique de la phase et au cube de la longueur caractéristique, et inversement proportionnel au coefficient de diffusion (voir [Gholami et al., 2015]). Il semble ainsi acquis que, pour les valeurs du coefficient de diffusion prévues dans la littérature, le nombre de Rayleigh serait suffisamment élevé pour impliquer l'apparition de boucles de convection dans la phase λ , quel que soit le volume considéré : en effet, la Figure 3.20 montre que le système est à la limite du changement de régime de transport, malgré un coefficient de diffusion adopté mille fois plus important que ce qui attendu.

Pour rendre compte de ces boucles de convection, on représente la concentration du gaz dissous

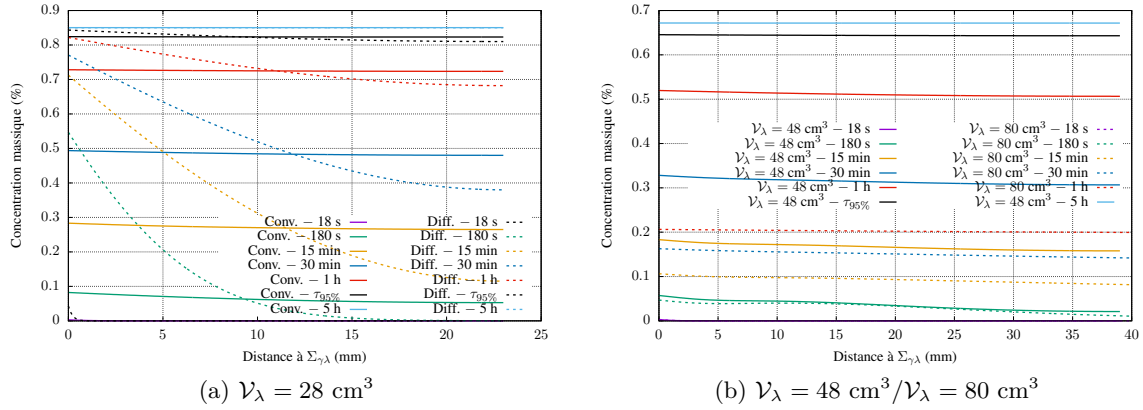


FIGURE 3.20 – Profil de concentration en gaz dissous autour de l’interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$ dans différents volumes d’eau pure, calculé avec le modèle complet de cinétique de dissolution, sur un axe vertical situé à égale distance entre la paroi de la cellule et la tige du dispositif d’agitation.

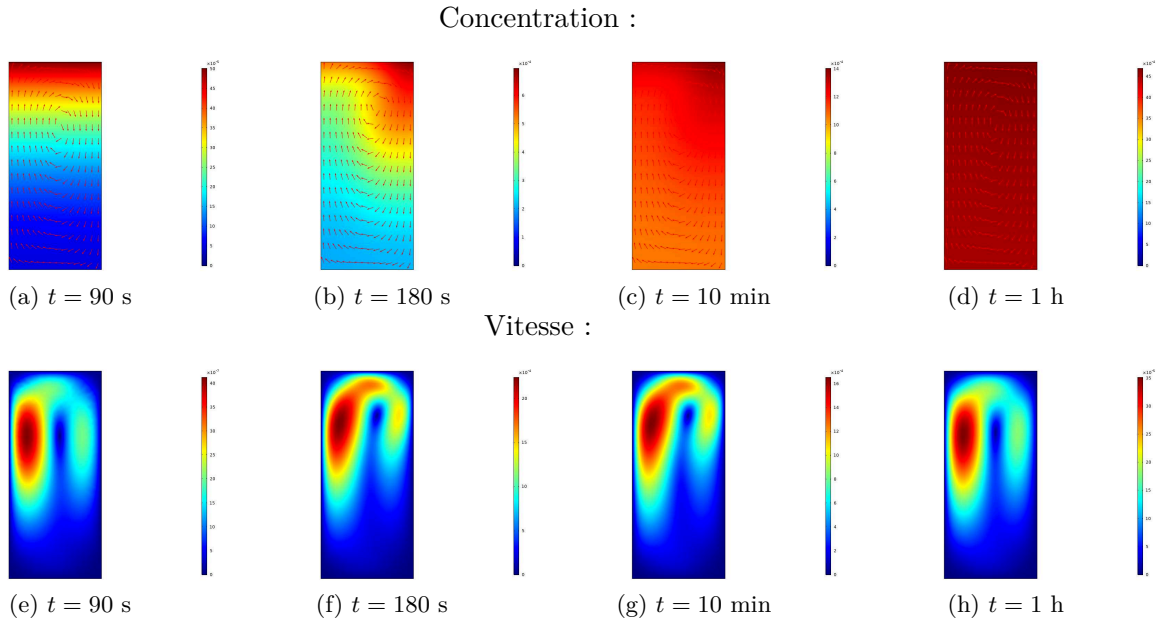


FIGURE 3.21 – Évolution de la concentration c_n (Figures 3.21a à 3.21d, avec la représentation du champ de vitesse normalisé) et de la norme du vecteur vitesse v_λ (Figures 3.21e à 3.21h) dans le volume $V_\lambda = 48 \text{ cm}^3$ d’eau pure au cours du temps, calculée par un modèle complet de cinétique de dissolution.

dans l’ensemble de la phase λ à différents instants en Figure 3.21. On représente également la norme de la vitesse pour définir les zones où les courants sont les plus intenses et leur direction.

On remarque que, initialement, le transport du CO_2 dissous est uniquement de la diffusion (front de concentration perpendiculaire à l’axe de la cellule en Figure 3.21a et magnitude des vitesses très faible en Figure 3.21e). Cela semble logique, puisque l’apparition des instabilités nécessite un gradient de masse volumique dans la phase λ suffisamment important, ce qui n’est pas le cas initialement, car c_n est encore faible à l’interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$. Cette période de diffusion peut également s’observer en Figure 3.18. Cette dernière montre que, si le modèle complet utilise les valeurs apparentes des coefficients de diffusion et de transfert de masse, ses résultats, lors des premiers instants de la modélisation sont exactement identiques à ceux du modèle de diffusion. L’accélération du processus de transfert de masse par la suite est liée à la mise en place des mouvements convectifs, qui tendent à brasser et homogénéiser rapidement la saumure. Cette observation tend à conforter la modélisation effectuée, malgré les difficultés rencontrées lors de sa calibration.

Par la suite, la mise en place d'une boucle de convection est très nette en observant la direction du champ de vitesse de la phase λ (Figure 3.21b) : on peut remarquer un fort courant ascendant dans la partie centrale de la phase et un courant descendant, bien moins rapide, situé sur l'extérieur de la cellule. Le front de concentration c_n n'est désormais plus perpendiculaire à l'axe de la cellule et fait apparaître un "doigt de convection" (*fingering* dans la littérature). Cette disposition semble se maintenir par la suite, bien que l'amplitude du champ de vitesses diminue à mesure que la saumure s'homogénéise, ce qui semble cohérent avec le fait que le processus de diffusion tende à reprendre le pas sur la convection. Ces résultats concordent avec ceux présentés par Farajzadeh et al. [2009] (même évolution de la concentration en gaz dans l'espace, même ordre de grandeur des vitesses des courants de convection et même sens de rotation des boucles), malgré des valeurs de coefficient de diffusion très éloignées.

Synthèse

- Les résultats de calibration du modèle complet, présentés en sous-section 3.3.2 et associant convection et diffusion, ne correspondent pas à ce qui était attendu au vu de la littérature. La valeur calibrée du coefficient de diffusion effectif du CO₂ dans l'eau pure ou la saumure fortement salée est supérieure à celle du coefficient de diffusion apparent ajusté en sous-section 3.3.3, contrairement à ce qu'avance la littérature. Elle est environ mille fois plus forte qu'attendu ;
- On peut, en revanche, confirmer que, si la valeur du coefficient de diffusion effectif est recalibrée à hauteur de sa valeur attendue, la convection jouera un rôle dans la cinétique de dissolution, quel que soit le volume de la phase λ dans la cellule. Le nombre de Rayleigh étant proportionnel à la longueur caractéristique du stockage, cela signifie que, à l'échelle d'une cavité saline, la convection prendra aussi le pas sur la diffusion du CO₂ ;
- Les ajustements réalisés sont, malgré tout, encore assez sommaires, faute de temps, et nécessiteraient une étude plus approfondie, notamment en étant menés sur d'autres volumes de saumure que sur le simple cas $V_\lambda = 28 \text{ cm}^3$.

Si l'on a cherché à reproduire fidèlement les essais de cinétique de dissolution menés, tout au long de la section 3.3, il ne faut pas oublier que ces simulations numériques n'ont pas été réalisées dans

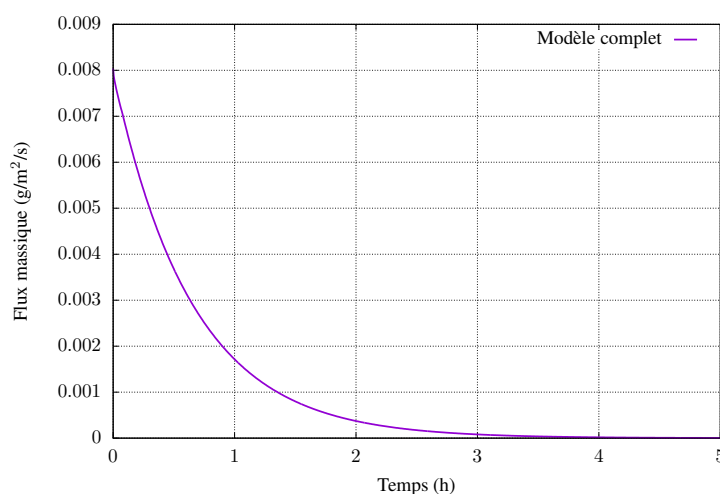


FIGURE 3.22 – Évolution au cours du temps du flux massique de CO₂ entrant dans un volume $V_\lambda = 28 \text{ cm}^3$ d'eau pure, calculé à partir du modèle simplifié de diffusion et du modèle complet associant convection et diffusion.

le but précis de modéliser parfaitement le transport du CO_2 en saumure, mais à deux fins :

- savoir si la cinétique de ce transfert de masse peut être considérée comme suffisamment extrême (rapide ou lente) pour accepter l'hypothèse d'immédiateté ou d'absence de transfert de masse, ou bien si, au contraire, l'approximation que ces deux hypothèses génèrent est trop grossière pour être acceptable dans les simulations du stockage ;
- pouvoir déterminer, le plus fidèlement possible à la réalité, la grandeur d'interface du modèle liée au transfert de masse $\hat{\pi}_n(t)$ dans les conditions du stockage, quelle que soit la salinité de la saumure, si on a préalablement conclu de l'importance de modéliser ces échanges numériquement (voir la loi de transfert de masse calculée pour un volume $\mathcal{V}_\lambda = 28 \text{ cm}^3$ de saumure en Figure 3.22).

Des conclusions définitives sur ces deux points ne peuvent être tirées qu'en étendant le modèle créé à l'échelle d'une cavité saline. Cela n'est possible que si le modèle repose sur des fondements physiques, afin de ne pas dépendre de la taille du système considéré. Ce n'est pas le cas du modèle de diffusion, trop restrictif et *a priori* non-valide à l'échelle d'une cavité saline. Le modèle complet de cinétique de dissolution pourra, quant à lui, être étendu si la calibration qui en est faite des paramètres permet de retrouver les valeurs théoriques, ce qui n'est pas encore le cas actuellement.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Les problématiques de géoingénierie ont la particularité d'associer aux problèmes de mécanique des sols ou des roches des disciplines qui peuvent en paraître, de premier abord, éloignées, et qui sont, de manière générale, abordées et traitées de façon séparée. Celle du stockage souterrain de fluides est dans ce cas : elle ajoute au problème mécanique posé par le massif salin le problème thermodynamique causé par la présence de fluides. Cette problématique compte ainsi deux aspects distincts : l'un mécanique ayant pour finalité de s'assurer de la bonne stabilité de l'infrastructure, et le second thermodynamique afin d'optimiser la gestion de son contenu. Ces deux faces du problème se doivent toutefois d'être traitées simultanément, dans un seul et unique modèle afin de traduire l'influence mutuelle qu'exercent les deux domaines.

Pour différentes qu'elles pourraient sembler, ces deux disciplines n'en sont pourtant pas moins basées sur la même philosophie, à savoir l'application des équations de bilan sur les matériaux solides ou les phases fluides en présence, complétées par l'expression, respectivement, de leur loi de comportement rhéologique et de leur loi d'état, ainsi que par des lois d'interface. C'est cette similarité des approches qui a permis d'établir un modèle couplant comportements thermodynamique du stockage et thermomécanique du massif. Ce modèle a été validé pour des applications de stockage en cavités salines de certains fluides (au premier rang desquels figure le CH_4), moyennant quelques hypothèses restrictives communément admises et confirmées par la pratique (absence de réaction chimique, transfert de masse du fluide dans la saumure négligeable).

Néanmoins, ces hypothèses sont susceptibles d'être bien moins pertinentes lorsqu'elles sont appliquées à certains fluides, dont le stockage en cavités salines est envisagé dans des projets industriels récents (CO_2 , O_2 , H_2). Pour pouvoir modéliser le comportement en stockage de ces nouveaux fluides, et ainsi prévoir leurs modes de gestion les plus adéquats, il est nécessaire de déterminer quelles hypothèses sont encore valables et quels sont les phénomènes à incorporer désormais dans le modèle développé jusque-là. En l'absence de toute donnée *in situ*, cela n'est possible qu'en se référant, dans un premier temps, aux thèmes scientifiques déjà abordés dans la littérature et maîtrisés, et pour lesquels un lien peut être établi avec la problématique de stockage souterrain temporaire. Ceux-ci englobent :

- la connaissance des données physiques générales du stockage : ces données sont issues des retours d'expérience de stockage en cavité saline existants, sans pour autant concerner spécifiquement un produit. Elles couvrent les fourchettes des conditions thermodynamiques de stockage (en termes de pression, température, salinité de la saumure), les données thermoporo-mécaniques du massif salin, les quantités usuelles de saumure présente dans la cavité durant l'exploitation, ainsi que les modes opératoires et les fluides déjà stockés (qui seront par la suite utilisés comme fluides de référence) ;
- le retour d'expérience éventuel issu du stockage souterrain de ces nouveaux fluides dans d'autres réservoirs : celui-ci existe, en particulier, pour le CO_2 à travers les projets d'enfouissement définitif en aquifères salins (voir [Eiken et al., 2011; Ringrose et al., 2013]). Ce retour d'expérience permet d'écarter certains phénomènes, ou, au contraire, de confirmer l'importance de les considérer. La décision de ne pas inclure un phénomène dans le modèle de stockage peut être motivée, soit parce que les retours d'expérience montrent que le phénomène en question est trop limité pour pouvoir significativement influencer sur le comportement

global du stockage, soit parce que son influence n'est perceptible qu'à trop long terme, au vu des durées de vie prévues des stockages en cavité saline ;

- la description précise du comportement thermodynamique des nouveaux fluides, sur la gamme des conditions de stockage en cavité saline : cette description passe par l'établissement des lois d'état des différentes phases présentes dans la cavité, et la connaissance des données spécifiques de chaque fluide (les coordonnées thermodynamiques du point critique, par exemple). Selon que les transferts de masse entre les phases fluides ou d'éventuelles transformations chimiques sont pris en compte ou non, ces équations d'état sont des équations de corps purs ou de mélanges ;
- la caractérisation de l'évolution au cours du temps des éventuels phénomènes additionnels : si ces phénomènes, liés aux spécificités des nouveaux fluides, doivent être intégrés au modèle, il est important de pouvoir décrire leur évolution au cours du temps et leur répercussion sur les conditions du stockage. Par exemple, dans le cas où les transferts de masse entre phases fluides sont pris en compte, il est important de déterminer les principaux phénomènes physiques qui leur sont associés, afin de modéliser leur cinétique de façon satisfaisante et d'en établir une loi transposable à l'échelle de la cavité. L'introduction de ces lois de cinétique dans le modèle global de stockage permet la prise en compte de l'impact réel du phénomène considéré sur le comportement du stockage.

Si ce mémoire s'est plus focalisé sur le CO_2 que sur les autres nouveaux produits (O_2 ou H_2), c'est en raison du fait que ce fluide présente plusieurs spécificités thermodynamiques par rapport aux fluides pris comme référence, de par sa solubilité potentiellement assez importante et rapide pour influencer significativement sur le comportement global du stockage, ainsi que par l'incertitude quant à son état thermodynamique dans les conditions du stockage. Ce produit présente, en outre, l'avantage d'avoir fait l'objet de nombreuses études sur bon nombre de points à analyser avant d'envisager son stockage, ce qui est beaucoup moins le cas, par exemple, pour le O_2 . À la manière d'un puzzle, on a ainsi pu regrouper l'ensemble des informations pour améliorer le modèle de stockage, en l'adaptant aux contraintes nouvelles posées par le CO_2 , et, plus spécifiquement, en incorporant la modélisation des transferts de masse entre les phases fluides.

En raison du manque d'informations à ce sujet dans la littérature, le modèle ainsi bâti a considéré les deux cas de figure extrêmes quant à l'évolution temporelle des transferts de masse entre la phase riche en CO_2 et la phase de la saumure : on suppose, d'un côté, l'absence de tout transfert de masse entre les deux phases (soit une durée de dissolution infinie), et, de l'autre, un transfert de masse instantané (ce qui correspond à un temps de transfert de masse infinitésimal). On a ainsi pu constater que les transferts de masse se manifestent de façon plus sensible au cours du premier remplissage et lorsque le stockage est géré par balancement de saumure. En revanche, si l'on n'effectue que des simulations de gestion de stockage par compression-détente, sans prévoir une première mise en gaz dans le scénario, le modèle simplifié sans transfert de masse produit des résultats très satisfaisants ; les pertes liées à la dissolution peuvent être évaluées par post-traitement, mais devraient rester constantes au cours du temps et relativement peu conséquentes. Dans les deux premiers cas de figure, il est important de passer par le modèle étendu aux transferts de masse, car leur influence sur le comportement du stockage va se manifester par des pertes importantes du fluide stocké, extrait de la cavité dès lors que de la saumure est soutirée.

Cette prise en compte des transferts de masse dans le modèle de stockage est même plus fondamentale encore pour l'opération de premier remplissage, car ceux-ci induisent une augmentation de la durée de l'opération et leur impact peut conduire à des interprétations erronées du comportement du stockage : en effet, le fait que l'on puisse soutirer la saumure à débit réduit pendant une période pouvant s'étendre sur plusieurs semaines peut laisser croire à la présence de fuites dans le stockage et amener à prendre des décisions inappropriées. Pour plus de précision quant à cet allongement des durées d'opération, il est nécessaire de définir une loi d'évolution du transfert de masse, et donc de réaliser une étude expérimentale de cinétique de dissolution. On a appliqué la méthode du *Pressure-Decay*, en raison de l'analogie de son procédé avec un stockage en cavité saline. Deux modèles numériques ont été ensuite élaborés dans le but d'ajuster les différents facteurs physiques impliqués dans la cinétique de dissolution. Le premier, se limitant à la diffusion du gaz dissous dans

la saumure, est un modèle simplifié, dont la pertinence de l'extension à l'échelle d'une cavité saline est remise en doute, malgré le fait que son ajustement reste cohérent avec ceux trouvés dans la littérature. Le second, bien plus fidèle à la physique du transport de CO_2 dissous, serait plus à même d'être appliqué à l'échelle des cavités salines. Mais les résultats de l'ajustement de ses paramètres ne sont pas encore satisfaisants, car ne concordant pas sur tous les points avec les valeurs physiques attendues.

La méthodologie employée a aussi permis de disposer d'un aperçu quant au comportement en stockage en cavité saline des nouveaux fluides à étudier. On a ainsi pu constater que le stockage de H_2 et surtout de O_2 devrait être très semblable à celui, connu, du CH_4 . Ces fluides sont attendus pour être stockés à l'état supercritique avec des propriétés thermodynamiques les rapprochant de leur état gazeux. La gestion de tels stockages par le procédé de compression-détente serait ainsi parfaitement adéquate, bien que le mode de stockage par balancement de saumure reste lui aussi envisageable afin de réduire au maximum la quantité de gaz-tampon immobilisé dans la cavité (une étude complémentaire serait alors intéressante pour s'assurer du faible transfert de masse de ces produits dans la saumure). Concernant le CO_2 , le stockage par compression-détente ne semble possible qu'à faible profondeur ou éventuellement à très grande profondeur. Le premier cas n'est valable que tant que les conditions thermodynamiques régnant dans le massif salin assurent que le CO_2 puisse être stocké sous forme gazeuse; cela ne devrait être possible que pour des cavités salines creusées à une profondeur bien inférieure à 500 m. Le second cas est lié au fait que les conditions thermodynamiques du stockage tendent à s'éloigner des coordonnées du point critique avec la profondeur; le CO_2 serait ainsi stocké sous une forme supercritique dont les propriétés thermodynamiques (et notamment la compressibilité isotherme) seraient plus éloignées de celles de son état liquide. Un tel comportement en stockage ne semble possible qu'à des profondeurs bien supérieures à 1200 m. À des profondeurs de cavité intermédiaires, le mode de gestion par compression-détente n'est pas adapté pour le stockage de CO_2 , et on devrait lui privilégier le mode de gestion par balancement de saumure, car le comportement thermodynamique du CO_2 supercritique se rapproche très fortement de celui de son état liquide: ainsi, la quantité de fluide-coussin immobilisée à l'intérieur de la cavité pourrait représenter plus de 80 %, voire même plus de 90 % de la quantité de fluide introduite dans la cavité lors du premier remplissage. En adoptant le mode de gestion par balancement de saumure, la difficulté d'exploitation principale rencontrée pour des stockages en cavité de profondeur intermédiaire est liée aux problèmes de déperdition de CO_2 à travers l'extraction de saumure dans laquelle ce fluide s'est dissous.

Poursuite du travail d'investigation sur la modélisation de la cinétique de dissolution du CO_2 en saumure

L'investigation de la cinétique de dissolution doit être poursuivie, dans un premier temps, pour permettre de retrouver des coefficients ajustés de ce modèle cohérents vis-à-vis de la littérature. Il s'agit ici de résoudre les problèmes soulevés par les ajustements dans l'eau pure, et poursuivre la calibration dans une saumure salée (qui n'a été réalisée qu'au tout dernier moment). Pour la dissolution dans l'eau pure, les différences constatées par rapport aux valeurs attendues s'expliquent peut-être partiellement par certaines des hypothèses adoptées. On a, par exemple, supposé que le coefficient de diffusion D est une constante, puisque la littérature a montré qu'il est indépendant de la pression. Elle ne dit cependant que peu de choses sur sa dépendance éventuelle à la composition. Or il semblerait logique qu'une forte concentration en gaz dissous réduise la capacité de ce fluide à diffuser dans la saumure [Bahar et al., 2008], de la même façon que la concentration en sel agit sur D . Il serait donc intéressant de voir si une éventuelle dépendance du coefficient de diffusion à c_n peut en améliorer son ajustement. Il en va de même pour la viscosité μ , qui est supposée constante, malgré l'existence de corrélations la reliant à c_n . Cependant, l'influence du gaz dissous est très faible par rapport à celle du sel et ne semble pas de nature à influencer significativement sur les résultats. Par ailleurs, l'absence de dilatation de la phase λ durant la dissolution de CO_2 pourrait être remise en cause en observant la Figure 3.5 durant la période de latence: comme on peut le constater, on parvient à soutirer la saumure, certes à un débit réduit, alors que l'intégralité du CO_2 injecté dans la cavité s'y dissout, malgré la pression interne de cette dernière maintenue constante et une baisse

du volume de la cavité trop faible pour expliquer un tel débit. Enfin, la non-prise en compte de la forme exacte du dispositif d'agitation, et notamment de ses pales, peut jouer un rôle sur la mise en place et la forme des boucles de convection.

Le traitement des résultats expérimentaux peut aussi être remis en cause. D'une part, au vu des faibles quantités de CO₂ et de saumure en jeu, les incertitudes sur les masses réelles des phases λ et γ initialement et leur impact sur les résultats sont importants. D'autre part, les résultats expérimentaux présentent toujours, dans les secondes faisant suite à la fermeture de la vanne d'injection de gaz, une très forte baisse de la pression, trop importante pour pouvoir être expliquée dans les modèles. On a supposé que la pression mesurée au moment de la fermeture de la vanne était surestimée, car un champ de vitesse subsiste dans la phase γ , dû au fait que le gaz est introduit très rapidement. On a donc cherché à atténuer cette chute rapide, ce qui peut se répercuter sur la calibration des paramètres du modèle, basée sur ces résultats. Pour s'assurer de disposer de résultats fiables, il serait intéressant de refaire des essais dans une cellule PVT de plus grand volume et en modifiant le protocole d'injection : le but ne serait pas d'injecter le plus vite possible, mais, au contraire, d'étaler l'injection sur une période de temps sensible (comme évoqué déjà en sous-section 3.3.2).

Dans un second temps, il est important de pouvoir étendre ce modèle pour passer des dimensions de la cellule PVT à celles d'une cavité saline, et augmenter la pression, afin de la rendre représentative d'un stockage souterrain. Ce changement d'échelle oblige à modifier en profondeur le modèle, puisque quelques hypothèses simplificatrices importantes ne sont désormais plus valables (à savoir, à tout le moins, adopter une loi d'état de gaz réels plutôt que parfaits pour décrire le comportement de la phase gazeuse, implémenter une loi de solubilité plus appropriée que la loi de Henry et définir une rampe pour caractériser l'injection de gaz plutôt qu'une impulsion...), et évidemment le complexifie fortement.

À terme, l'objectif doit être de pouvoir simuler par éléments finis une opération de premier remplissage en suivant un scénario similaire à celui employé en sous-section 3.1.2, pour en déterminer le temps nominal effectif $\tau_{r95\%}^{eff}$ (pour un débit d'injection en CO₂ et un rayon de cavité donnés). Il paraît alors nécessaire de modéliser, dans cette simulation, les deux phases γ et λ et de prendre en compte l'évolution de leur masse et de leur volume respectifs. Le fait que l'on retienne le second modèle de cinétique de dissolution, basé sur la physique du transport du CO₂ dissous, permet, dans cette application, d'inclure aussi les mouvements de fluides liés aux gradients thermiques existant dans la saumure. Cela ne peut qu'améliorer la représentativité du résultat de $\tau_{r95\%}^{eff}$, qui peut ensuite être comparé à la durée de l'opération calculée pour le même stockage en ignorant tout transfert de masse. On fait alors apparaître le retard effectif causé par le transfert de masse $\Delta\tau_{r95\%}^{eff}$, de la même façon que ce qui a été réalisé en Figure 3.7. Si ce retard réel est très faible, on pourrait alors supposer que le transfert de masse est suffisamment lent pour avoir une très faible incidence sur le comportement du stockage et ainsi, simuler un stockage de CO₂ en saumure en négligeant tout phénomène de dissolution (soit la même hypothèse que pour les simulations de stockage de CH₄). *A contrario*, si ce retard se rapproche de la valeur obtenue par le modèle de transfert de masse instantané, on pourrait considérer que ce dernier présente les résultats les plus proches de la réalité et donc devoir le privilégier pour les futures simulations de stockage de CO₂.

Il est préférable d'adopter l'un de ces deux cas, plutôt que d'introduire une loi d'interface $\hat{\pi}_n$, car cela permet de maintenir une certaine cohérence dans le modèle : la cavité étant considérée comme ponctuelle, la composition de chaque phase doit pouvoir être considérée comme homogène à tout instant, ce qui n'est pas le cas si l'on se réfère aux simulations de cinétique de dissolution réalisées (exemples avec les évolutions de la concentration en gaz dissous de la saumure en sous-section 3.3.3 et sous-section 3.3.4). Les deux scénarios extrêmes, à l'inverse, voient les phases fluides toujours conserver une composition homogène, la concentration en gaz dissous étant soit nulle, soit à hauteur de la concentration de saturation dans l'ensemble de la phase λ .

Si l'une des deux approximations était retenue pour assurer la modélisation du premier remplissage, elle mériterait toutefois d'être vérifiée lors de la phase de cyclage, tout particulièrement si le stockage est géré par le principe de balancement de saumure. On peut s'attendre, en effet, à ce que l'impact du transfert de masse sur les conditions de stockage, de même que les pertes définitives par dissolution,

soit peu significatif en cas de gestion de stockage par compression-détente, du fait du faible volume de la phase saumure. Mais la donne est toute autre dans le cas d'un stockage par balancement de saumure, son principe se rapprochant de celui du premier remplissage. Comme précédemment, si l'on constate que la durée du transfert de masse faisant suite à des opérations d'injection de saumure et soutirage de CO_2 est très largement supérieure à la période complète d'un cycle d'injection-soutirage, le phénomène de transfert de masse pourrait ne pas avoir à être pris en compte, à moins d'effectuer des simulations sur tout le cycle de vie de la cavité.

Dans le cas où il semblerait indispensable de disposer de la loi d'interface $\hat{\pi}_n$ pour modéliser de façon fiable le comportement du stockage (cas où les résultats des deux cas extrêmes ne sont pas satisfaisants), son établissement doit alors tenir compte, à tout le moins, des débits d'injection Q_α^E et des volumes \mathcal{V}_α des deux phases λ et γ , ainsi que de la concentration initiale en gaz dissous $c_n(t=0)$ et de l'évolution de la concentration à saturation c_n^{sat} . Toutefois, il semble utopique de trouver une corrélation liant analytiquement $\hat{\pi}_n$ à ces termes, d'autant que ces derniers ne sont pas forcément constants tout au long du temps. C'est pourquoi, dans un premier temps, on peut partir du principe que l'évolution du transfert de masse est fonction unique du temps $\hat{\pi}_n = \hat{\pi}_n(t)$ et calculée numériquement de façon spécifique pour chacune des opérations, avant d'être introduite dans le modèle de stockage. La modélisation de l'opération de stockage se réalise ainsi en deux temps : la modélisation par éléments finis pour déterminer $\hat{\pi}_n(t)$, puis la simulation avec le modèle de stockage dans lequel cette loi d'évolution est implémentée.

Recherche d'éventuelles lois d'évolution de transfert de masse supplémentaires

Un autre axe de recherche peut consister à étudier la cinétique du transfert de masse inverse, c'est-à-dire celle de la concentration de H_2O dans la phase γ . On n'a, tout au long de ce mémoire, jamais remis en cause le fait que sa cinétique soit infiniment longue (la phase γ n'est jamais humide) ou instantanée (H_2O est à la concentration de saturation dans la phase γ , dès que celle-ci apparaît). Pourtant, des questions pourraient également se poser à propos de la cinétique de l'humidification de la phase γ et de l'évolution de la grandeur $\hat{\pi}_e$ (issue du système d'équations présenté en sous-section 2.4.1).

Pour cette problématique, les données expérimentales ou de la littérature semblent difficiles à recueillir, car, du fait de sa faible ampleur, ce transfert de masse n'est pas observé et est même, la plupart du temps, considéré comme négligeable pour faciliter l'interprétation des résultats de la cinétique de dissolution. Pourtant, il est important de connaître l'évolution de la concentration c_e , car elle conditionne une partie des investissements dans les infrastructures de surface (besoin d'unités de séchage du fluide stocké avant de réaliser la transformation prévue). De la même façon que pour le gaz dissous, cette étude doit permettre d'aboutir à une loi d'interface exprimée en fonction du temps $\hat{\pi}_e(t)$.

Le transfert de masse entre les deux phases fluides de la cavité n'est pas le seul que l'on peut envisager : pour des fluides dont les molécules sont de très petite dimension (typiquement H_2 ou He), il est possible que la perméabilité du sel gemme soit, malgré tout, trop importante pour empêcher leur migration dans le massif. La cinétique de ce transfert de masse pourrait être décrite au travers de l'expression de la loi de Darcy, tandis que les équations du modèle cavité de la sous-section 2.4.1 feraient intervenir une loi d'interface $\hat{\pi}_{\gamma\sigma}$ traduisant la fuite du produit. Pour s'assurer de l'existence de ce phénomène et observer son évolution, on pourrait envisager une expérience similaire à celle de la cinétique de transfert de masse du CO_2 dans la saumure : elle consisterait à introduire, dans une cellule hermétique, une carotte de sel gemme et injecter le fluide à une pression donnée, puis observer l'évolution de la pression dans la cellule au cours du temps. La difficulté majeure de cette expérience réside dans le fait de s'assurer que l'éventuelle baisse de pression observée dans la cellule est uniquement liée au transfert de masse du H_2 dans la carotte, et non à une fuite. Si l'on y parvient, il serait possible d'en déduire une loi d'évolution du transfert de masse dans le massif et ainsi une loi d'interface $\hat{\pi}_{\gamma\sigma}$.

Axes d'amélioration de la modélisation du stockage en tenant compte des transferts de masse entre les phases fluides

Afin d'améliorer la précision des résultats et d'éviter d'approximer le comportement du stockage en passant par les cas extrêmes de cinétique de transfert de masse, on a préconisé, jusqu'ici, de procéder en deux temps : on effectue une simulation de la cinétique du transfert de masse par un calcul par éléments finis dont les résultats sont ensuite introduits dans le modèle couplé de la cavité. Néanmoins, cette démarche présente quelques failles :

- elle augmente la durée de modélisation : en réalisant deux simulations au lieu d'une seule, le temps total de calcul est amené à considérablement augmenter, d'autant que les simulations de cinétique de dissolution, en incluant le phénomène de convection libre, peuvent être déjà longues à l'échelle d'une simple cellule saphire (quelques heures de simulation pour effectuer la calibration sur 5 heures de données expérimentales). La possibilité de calculer rapidement le comportement thermodynamique du stockage est ainsi perdu ;
- elle casse partiellement le couplage mis en place pour lier comportement thermodynamique du stockage et thermomécanique du massif : les simulations relatives à la cinétique de dissolution étant effectuées en amont, elles ne prennent en compte ni la fermeture mécanique de la cavité, ni l'évolution éventuelle de la température (et ses effets sur les paramètres comme le coefficient de diffusion D ou la viscosité μ) que le transfert de masse engendre. Ainsi, la loi introduite du paramètre $\hat{\pi}_n(t)$ ne traduirait pas le flux massique de CO_2 échangé effectivement entre les deux phases, mais une simple estimation à partir d'un scénario idéalisé, ce qui fait perdre de la finesse au calcul ;
- comme évoqué plus haut, elle peut engendrer une incohérence sur la concentration du gaz dans la saumure : les simulations effectuées sur la cinétique de dissolution montrent que la concentration en gaz dissous n'est pas homogène dans la saumure. Dans la modélisation du stockage, on travaille cependant avec une valeur moyenne de la concentration c_n sur l'ensemble de la phase λ (du fait du caractère ponctuel de la cavité). Or, si cette valeur moyenne de la concentration peut suffire pour la formulation de la loi d'état globale de la phase λ de la cavité, la prise en compte du puits pose problème, si des opérations de stockage sont modélisées. En effet, la concentration en CO_2 dissous dans la saumure prélevée dans le puits dépend de la distance entre l'extrémité de la colonne centrale et l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$. Si l'on suppose cette extrémité très proche du fond de la cavité, considérer que la composition de la saumure soutirée correspond à sa composition moyenne dans la cavité conduit à surestimer les pertes en CO_2 liées au soutirage de la saumure. Il y a ainsi un risque, si l'on suit la loi d'évolution, que c_n soit inférieur à c_n^{sat} à l'équilibre : le modèle de la cavité considère une masse extraite de gaz dissous dans la saumure plus importante que ce que la modélisation numérique n'avait envisagé. Pour une meilleure compatibilité des deux modèles, il faudrait imposer au modèle de stockage, à partir de la simulation par éléments finis, à la fois la loi d'évolution du transfert de masse $\hat{\pi}_n(t)$, afin de disposer d'une concentration moyenne dans la saumure c_n^{moy} , et la concentration à l'entrée de la colonne centrale c_n^{pui} , qui lui est différente. Ce choix obligerait toutefois à revoir le couplage entre la cavité et le puits dans le modèle de stockage ;
- elle cherche à assembler deux modèles basés sur des hypothèses opposées : outre les divergences sur la prise en compte des gradients de concentration, les deux phases sont considérées, dans un cas, au repos à tout instant, tandis que dans l'autre, les champs de vitesse sont non-nuls. Les deux modèles ne sont donc pas compatibles ; l'utilisation des résultats de l'un des modèles pour les appliquer dans l'autre ne peut pas être pleinement satisfaisante.

L'intégration de la cinétique de dissolution dans le modèle de stockage constitue l'une des limites de la représentation ponctuelle du stockage. Si l'on peut s'attendre à une amélioration des résultats en appliquant une démarche de double modélisation (par éléments finis tout d'abord, puis par l'approche ponctuelle), celle-ci nécessite encore quelques développements pour prédire de façon assez cohérente le comportement d'un stockage de CO_2 en dehors de l'état d'équilibre thermodynamique. On peut cependant envisager de revenir à cette représentation en prenant en compte les interfaces des phases fluides dans la cavité. On pourrait ainsi considérer des températures différentes dans

chacune des phases fluides, ce qui serait plus conforme aux mesures *in situ* de Klafki et al. [2003] réalisées sur un stockage de gaz naturel, et imaginer y intégrer des champs de vitesse. La cavité ne serait ainsi plus considérée comme un ensemble de différents mélanges pris dans les mêmes conditions thermodynamiques, mais comme une superposition de phases pouvant interagir à travers les surfaces de contact avec les phases voisines. Cela n'aurait, en revanche, encore que peu d'influence sur l'intégration de lois de cinétique de transfert de masse $\hat{\pi}_n$, qui ne pourraient être que simples (par exemple de la forme $\hat{\pi}_n = K(c_n - c_n^{sat})$ où K est une constante) et non reliées aux équations physiques du transfert et de la dispersion dans la phase liquide.

Pour introduire un module permettant de résoudre numériquement les équations différentielles de cinétique de dissolution dans le contexte cavité, il semble nécessaire de passer par une modélisation du système couplé cavité-puits-massif en 2 ou 3 dimensions. Ce choix permettrait de ne plus considérer les phases comme homogènes en termes de conditions thermodynamiques (pression, température, composition), ni comme étant au repos, ce qui correspond aux observations *in situ* de Klafki et al. [2003] et aux conclusions de AbuAisha and Rouabhi [2019]. Cette nouvelle modélisation permettrait, par exemple, de prendre en compte, outre les hétérogénéités en termes de température ou de composition et les déplacements de matière qu'elles induisent, la dynamique des fluides induite par les échanges de matière avec le puits. Les simulations que l'on peut réaliser à partir d'un tel modèle peuvent notamment permettre d'observer l'influence réelle de la convection naturelle sur la dispersion du gaz dissous dans la saumure par rapport aux mouvements de convection générés par les autres causes phénomènes de la cavité.

Ce développement, qui revient à renoncer définitivement au couplage élaboré jusqu'ici, risque cependant d'être utopique et inexploitable industriellement, au vu de sa complexité et des temps de calculs qu'il implique. L'application de l'un des modèles considérant les cas extrêmes de cinétique de transfert de masse peut amplement suffire aux acteurs industriels, pour pouvoir modéliser les tendances de comportement de stockage, quitte à effectuer une seconde modélisation plus précise sur une opération d'exploitation en particulier.

Potentiels développements du modèle thermodynamique de stockage

Il existe, par ailleurs, et en dehors des considérations de cinétique de transfert de masse, d'autres axes d'amélioration du modèle thermodynamique présenté en chapitre 2. En premier lieu, la question de la recristallisation du sel doit être traitée, phénomène dont l'existence a déjà été évoquée pour le stockage de CO₂ en aquifère salin [Miri and Hellevang, 2016]. L'hypothèse consistant à l'ignorer a l'avantage de simplifier le modèle, sans modifier significativement les résultats de calculs si on limite la prise en compte du transfert de masse à la seule dissolution du CO₂, puisque le phénomène est alors minime (voir la différence entre c_s^{sat*} et c_s^{sat+} en Figure 1.11). En revanche, il prend de l'importance si le transfert de masse de H₂O vers la phase γ est lui aussi pris en compte, car la baisse de la masse de solvant dans la saumure entraîne mécaniquement l'augmentation de la concentration des solutés. Comme ce transfert de masse s'opère surtout à chaque injection de CO₂, la concentration en sel de la saumure croît de cycle en cycle, sans connaître de limite et peut ainsi excéder la concentration de saturation. Ce non-sens physique ne peut être résolu qu'en complétant ce modèle avec la recristallisation du sel. Les résultats obtenus actuellement restent cependant très acceptables si l'on se limite à quelques cycles de stockage.

En second lieu, la modélisation des opérations de soutirage de saumure doit être améliorée. Celle-ci a, en effet, pu être menée à bien lorsque le fluide est du CO₂, car celui-ci se trouvait dans un état proche du liquide (compressibilité faible). En revanche, lorsque le fluide est sous forme gazeuse ou assimilée, la convergence numérique des calculs est plus complexe, et l'est encore davantage si l'on intègre la possibilité de transferts de masse entre les deux phases. Cette question est importante puisqu'elle peut concerner, outre l'opération de première mise en gaz, la phase de cyclage de la cavité. En effet, l'immobilisation d'une partie du contenu du stockage en tant que gaz-coussin, incontournable lors d'une gestion par compression-détente, est très lourde économiquement et peut rebuter les différents acteurs industriels ; c'est pourquoi le processus de balancement de saumure lui est parfois privilégié, pour la gestion de stockages de gaz. Il est important que le modèle de stockage soit capable de simuler cette opération, malgré les difficultés numériques qu'elle peut impliquer, en

raison de la faible compressibilité du gaz.

Enfin, la problématique du comportement des mélanges dans le puits doit être abordée. Trois questions peuvent être soulevées :

- la première concerne la colonne centrale contenant la phase saumure chargée en gaz dissous : la baisse de pression accompagnant la remontée de ce fluide entraîne une diminution de la solubilité des gaz dissous, et donc la formation de bulles de gaz qui risquent de remonter à une vitesse différente de celle de la phase λ . Si la chute de solubilité est brutale, cela peut se manifester par des émulsions, conférant une apparence mousseuse à la saumure en sortie de puits, mais aussi par des éruptions, dont les conséquences seraient alors plus graves. L'étude de la cinétique de formation de ces bulles et de leur impact sur l'écoulement de la saumure dans le puits peut permettre d'améliorer le modèle et, éventuellement, trouver des solutions pour récupérer le CO_2 soutiré de la cavité à travers cette colonne ;
- la seconde porte sur le comportement de la phase γ dans la colonne annulaire : contrairement au fluide de la colonne centrale, ce mélange ne contient pas de sel. Son absence élargit la fourchette des conditions thermodynamiques de formation de clathrates d'hydrates pour certains fluides (dont le CO_2 , comme évoqué en sous-section 1.3.2) et augmente ainsi le risque d'endommagement des tubes du puits [Kvamme et al., 2014]. La formation de cette espèce peut être intégrée dans le modèle, si l'on dispose de sa loi d'état : dans le cas du CO_2 , Ballard and Jr [2002] ont proposé une expression de son potentiel thermodynamique, reprise et améliorée par Jäger et al. [2013], pour pouvoir définir les conditions précises de leur formation ;
- enfin, si la question du changement d'état fluide a été éludée pour le CO_2 dans la cavité, il est probable que cela ne puisse pas être le cas dans le puits. Les différences de pression et de température entre la tête de puits en surface et le bas de la colonne annulaire peuvent, en effet, conduire le CO_2 à se trouver sous une forme différente aux deux points. Cette particularité doit être anticipée, physiquement et numériquement, pour permettre une simulation complète d'un stockage, sans se limiter à des cas simplifiés.

Ces questions sont essentiellement tournées sur le stockage de CO_2 , notamment en raison de la forte solubilité qu'il présente avec la saumure, mais il est peut être intéressant de savoir si ces phénomènes (et tout particulièrement le premier) sont susceptibles de se manifester pour d'autres fluides.

Bibliographie

- (2016). Cadre pour le climat et l'énergie à l'horizon 2030. Consulté le 09.07.2018.
- (2018). Les énergies renouvelables en France : les chiffres clés 2018. Consulté le 09.07.2018.
- Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures : A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1) :116–128.
- AbuAisha, M. and Rouabhi, A. (2019). On the validity of the uniform thermodynamic state approach for underground caverns during fast and slow cycling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 142 :118424.
- Ahmadi, P. and Chapoy, A. (2018). Co₂ solubility in formation water under sequestration conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 463 :80 – 90.
- Akinfiev, N. N. and Diamond, L. W. (2003). Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 :613–629.
- Akinfiev, N. N. and Diamond, L. W. (2010). Thermodynamic model of aqueous CO₂-H₂O-NaCl solutions from -22 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 295 :104–124.
- Al-Ghawas, H. A., Hagewiesche, D. P., Ruiz-Ibanez, G., and Sandall, O. C. (1989). Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 34(4) :385–391.
- Amshoff, P., Weger, T., and Ostertag-Henning, C. (2018). Dissolution kinetics of co₂ and co₂-so₂ mixtures in water and brine at geological storage conditions of 16 MPa and 333 K. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 79 :173 – 180.
- Archer, D. G. (1992). Thermodynamic Properties of the NaCl+H₂O System. II. Thermodynamic Properties of NaCl(aq), NaCl.2H₂O(cr), and Phase Equilibria. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 21(4) :793–829.
- Archer, D. G. (1997). Enthalpy Increment Measurements for NaCl(cr) and KBr(cr) from 4.5 K to 350 K. Thermodynamic Properties of the NaCl + H₂O System. 3. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(2) :281–292.
- Archer, D. G. and Carter, R. W. (2000). Thermodynamic Properties of the NaCl + H₂O System. 4. Heat Capacities of H₂O and NaCl(aq) in Cold-Stable and Supercooled States. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(35) :8563–8584.
- Azin, R., Mahmoudy, M., Raad, S. M. J., and Osfouri, S. (2013). Measurement and modeling of CO₂ diffusion coefficient in Saline Aquifer at reservoir conditions. *Central European Journal of Engineering*, 3(4) :585–594.
- Bachu, S. (2008). CO₂ storage in geological media : Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(2) :254–273.

- Bachu, S. and Adams, J. (2003). Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change : capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Conversion and Management*, 44(20) :3151 – 3175.
- Bachu, S., Gunter, W., and Perkins, E. (1994). Aquifer disposal of CO₂ : Hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion and Management*, 35(4) :269 – 279.
- Bahar, M. M., Liu, K., et al. (2008). Measurement of the diffusion coefficient of CO₂ in formation water under reservoir conditions : implications for CO₂ storage. In *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Ballard, A. and Jr, E. S. (2002). The next generation of hydrate prediction : I. hydrate standard states and incorporation of spectroscopy. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197 :371 – 383.
- Bando, S., Takemura, F., Nishio, M., Hihara, E., and Akai, M. (2004). Viscosity of Aqueous NaCl Solutions with Dissolved CO₂ at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(5) :1328–1332.
- Behzadfar, E. and Hatzikiriakos, S. G. (2014). Diffusivity of CO₂ in Bitumen : Pressure–Decay Measurements Coupled with Rheometry. *Energy & Fuels*, 28(2) :1304–1311.
- Benedict, M., Webb, G. B., and Rubin, L. C. (1940). An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane. *The Journal of Chemical Physics*, 8(4) :334–345.
- Berest, P. (2011). Thermomechanical Aspects of high frequency cycling in salt storage caverns . In *International Gas Union Research Conference 2011*, Seoul, South Korea.
- Berest, P., Karimi-Jafari, M., and Brouard, B. (2008). Comportement mécanique à très long terme des mines et cavernes dans le sel gemme : loi de Norton-Hoff ou loi de Lemaître ? *Revue française de Géotechnique*, 124 :45–59.
- Bittkow, P., Riechel, M., and Boor, G. (1997). Management of a Complex Cavern Storage Facility for Natural Gas. In *SPE-38865-MS*, page 10, SPE. Society of Petroleum Engineers.
- Bolster, D. (2014). The fluid mechanics of dissolution trapping in geologic storage of CO₂. *Journal of Fluid Mechanics*, 740 :1–4.
- Brignole, E. and Pereda, S. (2013). Chapter 4 - Physical Properties and Thermodynamic Models. In Brignole, E. and Pereda, S., editors, *Phase Equilibrium Engineering*, volume 3 of *Supercritical Fluid Science and Technology*, pages 57 – 89. Elsevier.
- Böttcher, N., Görke, U.-J., Kolditz, O., and Nagel, T. (2017). Thermo-mechanical investigation of salt caverns for short-term hydrogen storage. *Environmental Earth Sciences*, 76(3).
- Bünger, U., Michalski, J., Crotogino, F., and Kruck, O. (2016). 7 - Large-scale underground storage of hydrogen for the grid integration of renewable energy and other applications. In Ball, M., Basile, A., and Veziroğlu, T. N., editors, *Compendium of Hydrogen Energy*, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 133 – 163. Woodhead Publishing, Oxford.
- Cadogan, S. P., Maitland, G. C., and Trusler, J. P. M. (2014). Diffusion Coefficients of CO₂ and N₂ in Water at Temperatures between 298.15 K and 423.15 K at Pressures up to 45 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(2) :519–525.
- Calabrese, C., McBride-Wright, M., Maitland, G. C., and Trusler, J. P. M. (2019). Extension of Vibrating-Wire Viscometry to Electrically Conducting Fluids and Measurements of Viscosity and Density of Brines with Dissolved CO₂ at Reservoir Conditions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(9) :3831–3847.

- Carden, P. and Paterson, L. (1979). Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4(6) :559 – 569.
- Carroll, J. J., Slupsky, J. D., and Mather, A. E. (1991). The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(6) :1201–1209.
- Carvalho, P. J., Pereira, L. M., Gonçalves, N. P., Queimada, A. J., and Coutinho, J. A. (2015). Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of NaCl : Measurements and modeling with electrolyte equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 388 :100 – 106.
- Chabab, S., Théveneau, P., Corvisier, J., Coquelet, C., Paricaud, P., Houriez, C., and Ahmar, E. E. (2019). Thermodynamic study of the CO₂ – H₂O – NaCl system : Measurements of CO₂ solubility and modeling of phase equilibria using Soreide and Whitson, electrolyte CPA and SIT models. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 91 :102825.
- Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G., and Radosz, M. (1990). New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(8) :1709–1721.
- Churchill, S. W. (1977). Comprehensive correlating equations for heat, mass and momentum transfer in fully developed flow in smooth tubes. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 16(1) :109–116.
- Civan, F. and Rasmussen, M. L. (2001). Accurate Measurement of Gas Diffusivity in Oil and Brine Under Reservoir Conditions. In *SPE production and operations symposium*. Society of Petroleum Engineers.
- Cornet, J. S., Dabrowski, M., and Schmid, D. W. (2018). Long term creep closure of salt cavities. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 103 :96 – 106.
- Cosenza, P., Ghoreychi, M., Bazargan-Sabet, B., and de Marsily, G. (1999). In situ rock salt permeability measurement for long term safety assessment of storage. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 36(4) :509 – 526.
- De Silva, G. P. D., Ranjith, P. G., and Perera, M. S. A. (2015). Geochemical aspects of CO₂ sequestration in deep saline aquifers : A review. *Fuel*, 155 :128–143.
- Deiters, U. K. and Kraska, T. (2012). *High-pressure fluid phase equilibria : phenomenology and computation*, volume 2. Elsevier.
- Diamantonis, N. I. and Economou, I. G. (2012). Modeling the phase equilibria of a h₂o–co₂ mixture with pc-saft and tpc-psaft equations of state. *Molecular Physics*, 110(11-12) :1205–1212.
- Diamond, L. W. and Akinfiev, N. N. (2003). Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa : evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria*, 208(1–2) :265–290.
- Djizanne, H. (2014). *Mechanical stability of a salt cavern submitted to rapid pressure variations : Application to the underground storage of natural gas, compressed air and hydrogen*. These, Ecole Doctorale Polytechnique.
- Docherty, H. and Galindo, A. (2006). A study of wertheim’s thermodynamic perturbation theory (tpt1) for associating fluids with dispersive interactions : the importance of the association range. *Molecular Physics*, 104(22-24) :3551–3560.
- Duan, Z., Hu, J., Li, D., and Mao, S. (2008). Densities of the CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl Systems Up to 647 K and 100 MPa. *Energy & Fuels*, 22(3) :1666–1674.
- Duan, Z. and Mao, S. (2006). A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523K and from 1 to 2000bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(13) :3369 – 3386.

- Duan, Z., Møller, N., Greenberg, J., and Weare, J. H. (1992a). The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250°C and from 0 to 1600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4) :1451 – 1460.
- Duan, Z., Møller, N., and Weare, J. H. (1992b). An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system : I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7) :2605 – 2617.
- Duan, Z., Møller, N., and Weare, J. H. (1992c). An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system : II. Mixtures from 50 to 1000°C and 0 to 1000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7) :2619 – 2631.
- Duan, Z., Møller, N., and Weare, J. H. (1995). Equation of state for the NaCl-H₂O-CO₂ system : prediction of phase equilibria and volumetric properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(14) :2869 – 2882.
- Duan, Z. and Sun, R. (2003). An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 193(3–4) :257–271.
- Dubacq, B., Bickle, M. J., and Evans, K. A. (2013). An activity model for phase equilibria in the H₂O–CO₂–NaCl system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 110 :229 – 252.
- Ebbesen, S. D., Jensen, S. H., Hauch, A., and Mogensen, M. B. (2014). High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells. *Chemical reviews*, 114(21) :10697–10734.
- Eiken, O., Ringrose, P., Hermanrud, C., Nazarian, B., Torp, T. A., and Høier, L. (2011). Lessons learned from 14 years of CCS operations : Sleipner, In Salah and Snøhvit. *Energy Procedia*, 4 :5541 – 5548.
- Enick, R. M. and Klara, S. M. (1990). CO₂ solubility in water and brine under reservoir conditions. *Chemical Engineering Communications*, 90(1) :23–33.
- Etminan, S. R., Maini, B. B., Chen, Z., and Hassanzadeh, H. (2010). Constant-Pressure Technique for Gas Diffusivity and Solubility Measurements in Heavy Oil and Bitumen. *Energy Fuels*, 24(1) :533–549.
- Etminan, S. R., Pooladi-Darvish, M., Maini, B. B., and Chen, Z. (2013). Modeling the interface resistance in low soluble gaseous solvents-heavy oil systems. *Fuel*, 105 :672 – 687.
- Evans, K. and Powell, R. (2006). A method for activity calculations in saline and mixed solvent solutions at elevated temperature and pressure : A framework for geological phase equilibria calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(22) :5488 – 5506.
- Faccanoni, G. (2008). *Study of a Fine Model of Liquid-Vapor Phase Change. Contribution to the Boiling Crisis Study*. These, École Polytechnique X.
- Fantoni, R. and Pastore, G. (2015). Wertheim perturbation theory : thermodynamics and structure of patchy colloids. *Molecular Physics*, 113(17-18) :2593–2607.
- Farajzadeh, R. (2009). *Enhanced transport phenomena in CO₂ sequestration and CO₂ EOR*. Thesis, Delft University of Technology.
- Farajzadeh, R., Zitha, P. L. J., and Bruining, J. (2009). Enhanced Mass Transfer of CO₂ into Water : Experiment and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(13) :6423 – 6431.
- Feistel, R. and Marion, G. M. (2007). A Gibbs–Pitzer function for high-salinity seawater thermodynamics. *Progress in Oceanography*, 74(4) :515 – 539.

- Fer, F. (1970). *Thermodynamique macroscopique*, volume 1. Gordon and Breach.
- Frank, M. J. W., Kuipers, J. A. M., and van Swaaij, W. P. M. (1996). Diffusion Coefficients and Viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH Liquid Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(2) :297–302.
- Friend, D. and Dooley, R. (2009). The International Association for the Properties of Water and Steam.
- Galfré, A. (2014). *Carbon dioxide capture by clathrate hydrate crystallization in presence of cyclopentane : Kinetics and thermodynamics study*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Gessner, T. R. and Barbosa Jr, J. R. (2006). Modeling absorption of pure refrigerants and refrigerant mixtures in lubricant oil. *International Journal of Refrigeration*, 29(5) :773–780.
- Gholami, Y., Azin, R., Fatehi, R., Osfour, S., and Bahadori, A. (2015). Prediction of carbon dioxide dissolution in bulk water under isothermal pressure decay at different boundary conditions. *Journal of Molecular Liquids*, 202 :23 – 33.
- Gnielinski, V. (1975). Neue gleichungen für den wärme- und den stoffübergang in turbulent durchströmten rohren und kanälen. *Forschung im Ingenieurwesen A*, 41(1) :8–16.
- Gregorowicz, J., Peters, C., de Swaan Arons, J., Friedrichs, G., and Jaeschke, M. (1996). Phenomena related to the storage of natural gas in underground caverns. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1) :249 – 256.
- Gross, J. and Sadowski, G. (2001). Perturbed-Chain SAFT : An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(4) :1244–1260.
- Gunter, W. D., Bachu, S., and Benson, S. (2004). The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide. *Geological Society, London, Special Publications*, 233(1) :129–145.
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., Koch, A. M., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., and Kolb, T. (2016). Renewable Power-to-Gas : A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85 :1371 – 1390.
- Hagoort, J. (1994). Simulation of Production and Injection Performance of Gas Storage Caverns in Salt Formations. *SPE Reservoir Engineering*, 9(04) :278–282.
- Hajiw, M. (2014). *Hydrate Mitigation in Sour and Acid Gases*. These, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Hall, K. R. and Iglesias-Silva, G. A. (1994). Cross second virial coefficients for the systems N₂+ O₂ and H₂O+ O₂. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(4) :873–875.
- Harvey, A. H. and Lemmon, E. W. (2004). Correlation for the Second Virial Coefficient of Water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 33(1) :369–376.
- Harvie, C. E. and Weare, J. H. (1980). The prediction of mineral solubilities in natural waters : the na-k-mg-ca-cl-so₄-h₂o system from zero to high concentration at 25° c. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(7) :981 – 997.
- Hassanzadeh, H., Pooladi-Darvish, M., and Keith, D. W. (2007). Scaling behavior of convective mixing, with application to geological storage of CO₂. *AIChE J.*, 53(5) :1121–1131.
- Haugen, K. B. and Firoozabadi, A. (2009). Mixing of two binary nonequilibrium phases in one dimension. *AIChE J.*, 55(8) :1930–1936.

- Heidaryan, E. and Jarraghan, A. (2013). Modified Redlich-Kwong equation of state for supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 81 :92 – 98.
- Heusermann, S., Rolfs, O., and Schmidt, U. (2003). Nonlinear finite-element analysis of solution mined storage caverns in rock salt using the LUBBY2 constitutive model. *Computers & Structures*, 81(8) :629 – 638. K.J Bathe 60th Anniversary Issue.
- Hill, P. G. and MacMillan, R. C. (1988). Virial equations for light and heavy water. *Industrial & engineering chemistry research*, 27(5) :874–882.
- Holland, T. and Powell, R. (2003). Activity–composition relations for phases in petrological calculations : an asymmetric multicomponent formulation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145(4) :492–501.
- Hou, S.-X., Maitland, G. C., and Trusler, J. P. M. (2013). Phase equilibria of (CO₂ + H₂O + NaCl) and (CO₂ + H₂O + KCl) : Measurements and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, 78 :78–88.
- Jamialahmadi, M., Emadi, M., and Müller-Steinhagen, H. (2006). Diffusion coefficients of methane in liquid hydrocarbons at high pressure and temperature. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 53(1) :47 – 60.
- Ji, X., Tan, S. P., Adidharma, H., and Radosz, M. (2005). SAFT1-RPM Approximation Extended to Phase Equilibria and Densities of CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(22) :8419–8427.
- Jäger, A., Vinš, V., Gernert, J., Span, R., and Hrubý, J. (2013). Phase equilibria with hydrate formation in H₂O+CO₂ mixtures modeled with reference equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 338 :100 – 113.
- Kestin, J., Khalifa, H. E., and Correia, R. J. (1981). Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20–150°C and the pressure range 0.1–35 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(1) :71–88.
- Khaledi, K., Mahmoudi, E., Datcheva, M., and Schanz, T. (2016). Analysis of compressed air storage caverns in rock salt considering thermo-mechanical cyclic loading. *Environmental Earth Sciences*, 75(15).
- Kim, Y. (2007). Equation of state for carbon dioxide. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 21(5) :799–803.
- King, M., Mubarak, A., Kim, J., and Bott, T. (1992). The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides. *The Journal of Supercritical Fluids*, 5(4) :296 – 302.
- Klafki, M., Wagler, T., Grosswig, S., and Kneer, A. (2003). Long-term downhole fibre optic temperature measurements and CFD-modeling for investigation of different gas cavern operating modes. In *Solution Mining Research Institute, Fall Meeting, Chester*, pages 5–8.
- Kneafsey, T. J. and Pruess, K. (2009). Laboratory Flow Experiments for Visualizing Carbon Dioxide-Induced, Density-Driven Brine Convection. *Transp Porous Med*, 82(1) :123–139.
- Koschel, D., Coxam, J.-Y., Rodier, L., and Majer, V. (2006). Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration. *Fluid Phase Equilibria*, 247(1) :107 – 120.
- Kunz, O., Klimeck, R., Wagner, W., and Jaeschke, M. (2007). The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures.

- Kunz, O. and Wagner, W. (2012). The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures : An Expansion of GERG-2004. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(11) :3032–3091.
- Kushnir, R., Ullmann, A., and Dayan, A. (2012). Thermodynamic Models for the Temperature and Pressure Variations Within Adiabatic Caverns of Compressed Air Energy Storage Plants. *J. Energy Resour. Technol.*, 134(2) :021901–1 – 021901–10.
- Kvamme, B., Kuznetsova, T., Jensen, B., Stensholt, S., Bauman, J., Sjøblom, S., and Nes Lervik, K. (2014). Consequences of CO₂ solubility for hydrate formation from carbon dioxide containing water and other impurities. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 :8623–8638.
- Labaune, P. (2018). *Thermomechanical behavior of rock salt : Application to cavern design*. These, PSL Research University.
- Labaune, P. and Rouabhi, A. (2019). Dilatancy and tensile criteria for salt cavern design in the context of cyclic loading for energy storage. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 62 :314 – 329.
- Labaune, P., Rouabhi, A., Tijani, M., Blanco-Martín, L., and You, T. (2018). Dilatancy Criteria for Salt Cavern Design : A Comparison Between Stress- and Strain-Based Approaches. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 51(2) :599–611.
- Langlais, C. (2013). Impacts géochimiques de la présence d’oxygène sur les saumures en conditions de stockage géologique de CO₂ : caractérisation de solubilités. *Pau*.
- Lara Cruz, J. (2019). *Caractérisation thermodynamique des équilibres entre phases liquides et vapeur dans les saumures à hautes pressions et températures*. These, Université de Pau et des Pays de l’Adour.
- Lestringant, C., Bérest, P., and Brouard, B. (2010). Thermo-mechanical effects in Compressed Air Storage (CAES). In *SMRI Fall Meeting, Leipzig*, pages 29–44, Germany.
- Li, J., Topphoff, M., Fischer, K., and Gmehling, J. (2001). Prediction of Gas Solubilities in Aqueous Electrolyte Systems Using the Predictive Soave-Redlich-Kwong Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(16) :3703–3710.
- Li, W., Zhu, C., Han, J., and Yang, C. (2019). Thermodynamic response of gas injection-and-withdrawal process in salt cavern for underground gas storage. *Applied Thermal Engineering*, 163 :114380.
- Li, Y.-K. and Nghiem, L. X. (1986). Phase equilibria of oil, gas and water/brine mixtures from a cubic equation of state and henry’s law. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(3) :486–496.
- Liborio, B. (2017). *Dissolution of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions, in the context of geological storage : A thermodynamic approach*. These, Université Clermont Auvergne.
- Llovel, F. and Vega, L. F. (2006). Global Fluid Phase Equilibria and Critical Phenomena of Selected Mixtures Using the Crossover Soft-SAFT Equation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(3) :1350–1362.
- Lu, W., Guo, H., Chou, I., Burruss, R., and Li, L. (2013). Determination of diffusion coefficients of carbon dioxide in water between 268 and 473K in a high-pressure capillary optical cell with in situ raman spectroscopic measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 115 :183 – 204.
- Mahmoudi, E., Khaledi, K., von Blumenthal, A., König, D., and Schanz, T. (2016). Concept for an integral approach to explore the behavior of rock salt caverns under thermo-mechanical cyclic loading in energy storage systems. *Environmental Earth Sciences*, 75(14) :1069.

- Majer, V., Sedlbauer, J., and Wood, R. H. (2004). Chapter 4 - Calculation of standard thermodynamic properties of aqueous electrolytes and nonelectrolytes. In Palmer, D. A., Fernández-Prini, R., and Harvey, A. H., editors, *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures*, pages 99 – 147. Academic Press, London.
- Mazzoccoli, M., Bosio, B., and Arato, E. (2012). Analysis and Comparison of Equations-of-State with p - ρ - T Experimental Data for CO₂ and CO₂-Mixture Pipeline Transport. *Energy Procedia*, 23 :274 – 283.
- Messabeb, H. (2017). *Caractérisation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur des systèmes CO₂ – eaux salées dans des conditions de hautes températures et hautes pressions*. These, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Miri, R. and Hellevang, H. (2016). Salt precipitation during CO₂ storage-A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 51 :136–147.
- Moghadam, S. N., Nazokkar, K., Chalaturnyk, R. J., and Mirzabozorg, H. (2015). Parametric assessment of salt cavern performance using a creep model describing dilatancy and failure. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 79 :250 – 267.
- Müller, E. A. and Gubbins, K. E. (2001). Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids : A Review of SAFT and Related Approaches. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(10) :2193–2211.
- Nakhamkin, M., Swensen, E., and Metha, B. (1990). Analysis of temperature transients of underground air storage in a salt dome during CAES plant operation. In *Solution Mining Research Institute, Fall Meeting, Paris*.
- Nazari Moghaddam, R., Rostami, B., Pourafshary, P., and Fallahzadeh, Y. (2012). Quantification of Density-Driven Natural Convection for Dissolution Mechanism in CO₂ Sequestration. *Transport in Porous Media*, 92(2) :439–456.
- Nguyen, T., Ali, S., et al. (1998). Effect of nitrogen on the solubility and diffusivity of carbon dioxide into oil and oil recovery by the immiscible WAG process. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 37(02).
- Nishiumi, H., Arai, T., and Takeuchi, K. (1988). Generalization of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state by component family. *Fluid Phase Equilibria*, 42 :43 – 62.
- Oliveira, M., Coutinho, J., and Queimada, A. (2007). Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS. *Fluid Phase Equilibria*, 258(1) :58 – 66.
- Patel, N. C. and Teja, A. S. (1982). A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, 37(3) :463 – 473.
- Pellizzaro, C., Berest, P., Brouard, B., and Karimi-Jafari, M. (2012). Nouvelles problématiques posées par le cyclage thermo-mécanique en cavités salines. In *JNGG 2012*, volume Tome 2, pages 691–698. Imprimerie Centrale Université Bordeaux I.
- Peng, D.-Y. and Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1) :59–64.
- Perera, P. N., Deng, H., Schuck, P. J., and Gilbert, B. (2018). Diffusivity of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions under Geologic Carbon Sequestration Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(16) :4566–4572.
- Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2) :268–277.

- Pitzer, K. S. (1991). *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC press, 2nd edition.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984). Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(1) :1–102.
- Policarpo, N. and Ribeiro, P. (2011). Experimental measurement of gas-liquid diffusivity. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 5(3) :171–188.
- Portier, S. (2005). *Solubilité de CO₂ dans les saumures des bassins sédimentaires : Application au stockage de CO₂ (gaz à effet de serre)*. Thèse, Louis Pasteur - Strasbourg 1.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and De Azevedo, E. G. (1998). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education, third edition.
- Privat, R. (2008). *Development of the PPR78 model in order to describe, understand and predict high and low pressure phase diagrams of binary systems and petroleum mixtures*. These, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Privat, R., Jaubert, J.-N., and Moine, E. (2016). Improving students' understanding of the connections between the concepts of real-gas mixtures, gas ideal-solutions, and perfect-gas mixtures. *Journal of Chemical Education*, 93(12) :2040–2045.
- Pruess, K. and Spycher, N. (2007). Eco2n – a fluid property module for the tough2 code for studies of co₂ storage in saline aquifers. *Energy Conversion and Management*, 48(6) :1761 – 1767.
- Raad, S. M. J., Azin, R., and Osfour, S. (2015). Measurement of CO₂ diffusivity in synthetic and saline aquifer solutions at reservoir conditions : the role of ion interactions. *Heat and Mass Transfer*, 51(11) :1587–1595.
- Raju, M. and Khaitan, S. K. (2012). Modeling and simulation of compressed air storage in caverns : A case study of the Huntorf plant. *Applied Energy*, 89(1) :474 – 481.
- Ranganathan, P., Farajzadeh, R., Bruining, H., and Zitha, P. L. J. (2012). Numerical Simulation of Natural Convection in Heterogeneous Porous media for CO₂ Geological Storage. *Transport in Porous Media*, 95(1) :25–54.
- Redlich, O. and Kwong, J. N. S. (1949). On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Reviews*, 44(1) :233–244.
- Renner, T. et al. (1988). Measurement and correlation of diffusion coefficients for CO₂ and rich-gas applications. *SPE reservoir engineering*, 3(02) :517–523.
- Riaz, A. and Cinar, Y. (2014). Carbon dioxide sequestration in saline formations : Part I—Review of the modeling of solubility trapping. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 124 :367 – 380.
- Riazi, M. R. (1996). A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14(3) :235–250.
- Ringrose, P., Mathieson, A., Wright, I., Selama, F., Hansen, O., Bissell, R., Saoula, N., and Midgley, J. (2013). The In Salah CO₂ Storage Project : Lessons Learned and Knowledge Transfer. *Energy Procedia*, 37 :6226 – 6236.
- Rogers, P. S. Z. and Pitzer, K. S. (1982). Volumetric Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11(1) :15–81.
- Rouabhi, A., Hévin, G., Soubeyran, A., Labaune, P., and Louvet, F. (2017). A multiphase multicomponent modeling approach of underground salt cavern storage. *Geomechanics for Energy and the Environment (under review)*.

- Schmidt, R. and Wagner, W. (1985). A new form of the equation of state for pure substances and its application to oxygen. *Fluid Phase Equilibria*, 19(3) :175 – 200.
- Schulze, O., Popp, T., and Kern, H. (2001). Development of damage and permeability in deforming rock salt. *Engineering Geology*, 61(2) :163 – 180.
- Sedaei, B., Mohammadi, M., Esfahanizadeh, L., and Fathi, Y. (2019). Comprehensive modeling and developing a software for salt cavern underground gas storage. *Journal of Energy Storage*, 25 :100876.
- Sell, A., Fadaei, H., Kim, M., and Sinton, D. (2013). Measurement of CO₂ Diffusivity for Carbon Sequestration : A Microfluidic Approach for Reservoir-Specific Analysis. *Environmental Science & Technology*, 47(1) :71–78.
- Sell, L. S. and Barbosa Jr, J. R. (2004). A Simplified Model for the Absorption of Refrigerants by Lubricant Oil. In *Proc. 10th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, ENCIT*.
- Serbin, K., Ślizowski, J., Urbańczyk, K., and Nagy, S. (2015). The influence of thermodynamic effects on gas storage cavern convergence. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 79 :166–171.
- Setzmann, U. and Wagner, W. (1991). A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 100 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(6) :1061–1155.
- Sheikha, H., Pooladi-Darvish, M., and Mehrotra, A. K. (2005). Development of Graphical Methods for Estimating the Diffusivity Coefficient of Gases in Bitumen from Pressure-Decay Data. *Energy Fuels*, 19 :2041–2049.
- Shi, Z., Wen, B., Hesse, M., Tsotsis, T., and Jessen, K. (2018). Measurement and modeling of CO₂ mass transfer in brine at reservoir conditions. *Advances in Water Resources*, 113 :100 – 111.
- Sin, I. (2015). *Numerical simulation of compressible two-phase flow and reactive transport in porous media - Applications to the study of CO₂ storage and natural gas reservoir*. These, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6) :1197 – 1203.
- Soubeyran, A., Rouabhi, A., and Coquelet, C. (2019). Thermodynamic analysis of carbon dioxide storage in salt caverns to improve the Power-to-Gas process. *Applied Energy*, 242 :1090 – 1107.
- Span, R. and Wagner, W. (1996). A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple- Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6) :1509–1596.
- Span, R. and Wagner, W. (2003). Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids. *International Journal of Thermophysics*, 24(1) :41–109.
- Springer, R. D., Wang, Z., Anderko, A., Wang, P., and Felmy, A. R. (2012). A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide : I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H₂O-rich to the CO₂-rich regions. *Chemical Geology*, 322-323 :151 – 171.
- Spycher, N. and Pruess, K. (2005). CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. II. Partitioning in chloride brines at 12–100°C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13) :3309 – 3320.

- Spycher, N., Pruess, K., and Ennis-King, J. (2003). CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16) :3015–3031.
- Steinberger, A., Civan, F., and Hughes, R. G. (2002). Phenomenological Inventory Analysis of Underground Gas Storage in Salt Caverns. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, page 9, SPE. Society of Petroleum Engineers.
- Sterner, S. M. and Pitzer, K. S. (1994). An equation of state for carbon dioxide valid from zero to extreme pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 117(4) :362–374.
- Stewart, R. B., Jacobsen, R. T., and Wagner, W. (1991). Thermodynamic Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K with Pressures to 80 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(5) :917–1021.
- Søreide, I. and Whitson, C. H. (1992). Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂, and H₂S with pure water and NaCl brine. *Fluid Phase Equilibria*, 77 :217 – 240.
- Tharanivasan, A. K., Yang, C., and Gu, Y. (2004). Comparison of three different interface mass transfer models used in the experimental measurement of solvent diffusivity in heavy oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 44 :269–282.
- Tietze, V. and Stolten, D. (2015). Comparison of hydrogen and methane storage by means of a thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35) :11530–11537.
- Tijani, M. (2008). *Contribution à l'étude thermomécanique des cavités réalisées par lessivage dans des formations géologiques salines*. Habilitation à diriger des recherches, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Trebble, M. and Bishnoi, P. (1987). Development of a new four-parameter cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 35(1) :1 – 18.
- Tsai, P. A., Riesing, K., and Stone, H. A. (2013). Density-driven convection enhanced by an inclined boundary : implications for geological CO₂ storage. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 87(1) :011003.
- Tsivintzelis, I., Kontogeorgis, G. M., Michelsen, M. L., and Stenby, E. H. (2011). Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II : Binary mixtures with CO₂. *Fluid Phase Equilibria*, 306(1) :38 – 56.
- Tveteraas, O. (2011). *A Study of Pressure Decay in a Closed CO₂-Water System*. Master's thesis, University of Stavanger (NOR).
- Unatrakarn, D., Asghari, K., and Condor, J. (2011). Experimental studies of CO₂ and CH₄ diffusion coefficient in bulk oil and porous media. *Energy Procedia*, 4 :2170–2177.
- Upreti, S. R. and Mehrotra, A. K. (2000). Experimental Measurement of Gas Diffusivity in Bitumen : Results for Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 :1080–1087.
- Valderrama, J. O., Arce, P. F., and Ibrahim, A. A. (1999). Vapour—liquid equilibrium of H₂S-Hydrocarbon mixtures using a generalized cubic equation of state. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77(6) :1239–1243.
- Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., and Richon, D. (2004). Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2k. *Fluid Phase Equilibria*, 226 :333 – 344.
- van Konynenburg, P. H., Scott, R. L., and Rowlinson, J. S. (1980). Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 298(1442) :495–540.

- Vetu, R. (2008). *Shear stress measurements using luminescent paint*. These, Université de Poitiers.
- Vinš, V., Jäger, A., Hrubý, J., and Span, R. (2012). Phase equilibria of carbon dioxide and methane gas-hydrates predicted with the modified analytical SLV equation of state. In *EPJ Web of Conferences*, volume 25, page 01098. EDP Sciences.
- Wagner, W., de Reuck, K., and Angus, S. (1987). *OXYGEN International Thermodynamic Tables of the Fluid State - 9*. Oxford : Blackwell Scientific Publications.
- Wagner, W., Ewers, J., and Schmidt, R. (1984). An equation of state for oxygen vapour—second and third virial coefficients. *Cryogenics*, 24(1) :37 – 43.
- Wagner, W. and Pruß, A. (2002). The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2) :387–535.
- Wang, P., Anderko, A., and Young, R. D. (2002). A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, 203(1) :141 – 176.
- Wang, Z., Small, M. J., and Karamalidis, A. K. (2013). Multimodel Predictive System for Carbon Dioxide Solubility in Saline Formation Waters. *Environmental Science & Technology*, 47(3) :1407–1415.
- White, R., Dupont, V., and Cockerill, T. (2018). Thermodynamic modelling and energy balance of direct methanation of glycerol for Bio-SNG production. *Energy Conversion and Management*, 160 :354 – 363.
- Woessner, D., Snowden Jr, B., George, R., and Melrose, J. (1969). Dense gas diffusion coefficients for the methane-propane system. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 8(4) :779–786.
- Wu, D., Wang, J., Hu, B., and Yang, S.-Q. (2020). A coupled thermo-hydro-mechanical model for evaluating air leakage from an unlined compressed air energy storage cavern. *Renewable Energy*, 146 :907 – 920.
- Wu, J. and Prausnitz, J. M. (1998). Phase Equilibria for Systems Containing Hydrocarbons, Water, and Salt : An Extended Peng-Robinson Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(5) :1634–1643.
- Xia, C., Zhou, Y., Zhou, S., Zhang, P., and Wang, F. (2015). A simplified and unified analytical solution for temperature and pressure variations in compressed air energy storage caverns. *Renewable Energy*, 74 :718 – 726.
- Yan, W., Huang, S., and Stenby, E. H. (2011). Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(6) :1460 – 1477.
- Yang, C. and Gu, Y. (2006). Accelerated Mass Transfer of CO₂ in Reservoir Brine Due to Density-Driven Natural Convection at High Pressures and Elevated Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(8) :2430–2436.
- Yokozeiki, A. (2002). Time-dependent behavior of gas absorption in lubricant oil. *International Journal of Refrigeration*, 25(6) :695–704.
- Yokozeiki, A. (2003). Analytical Equation of State for Solid-Liquid-Vapor Phases. *International Journal of Thermophysics*, 24(3) :589–620.
- Zarghami, S., Boukadi, F., and Al-Wahaibi, Y. (2017). Diffusion of carbon dioxide in formation water as a result of CO₂ enhanced oil recovery and CO₂ sequestration. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 7(1) :161–168.

- Zemaitis Jr., J. F., Clark, D. M., Rafal, M., and Scrivner, N. C. (1986). *Thermodynamics of Solutions*, chapter 2, pages 12–23. John Wiley & Sons, Ltd.
- Zhan, J., Ansari, O. A., Liu, W., and Chung, C. (2019). An accurate bilinear cavern model for compressed air energy storage. *Applied Energy*, 242 :752 – 768.
- Zhang, F. (2015). *Développement d'un dispositif expérimental original et d'un modèle prédictif pour l'étude thermodynamique des composés soufrés*. PhD thesis, MINES ParisTech.
- Zhang, Q., Duan, K., Jiao, Y., and Xiang, W. (2017). Physical model test and numerical simulation for the stability analysis of deep gas storage cavern group located in bedded rock salt formation. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 94 :43 – 54.
- Zhang, W., Wu, S., Ren, S., Zhang, L., and Li, J. (2015). The modeling and experimental studies on the diffusion coefficient of CO₂ in saline water. *Journal of CO₂ Utilization*, 11 :49 – 53.
- Zhang, Y., Hyndman, C., and Maini, B. (2000). Measurement of gas diffusivity in heavy oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 25(1) :37 – 47.
- Zuo, Y.-X. and Guo, T.-M. (1991). Extension of the Patel—Teja equation of state to the prediction of the solubility of natural gas in formation water. *Chemical Engineering Science*, 46(12) :3251 – 3258.

Annexe A

Grandeurs thermodynamiques

En thermodynamique, les systèmes étudiés représentent un ensemble de particules matérielles en grand nombre. À chacune de ces particules, définie dans le temps et l'espace, peuvent être associées une position, une vitesse, une accélération... Néanmoins, dans la pratique, les systèmes pourront être décrits (c'est-à-dire que toutes ses propriétés physiques instantanées pourront être déterminées), à tout instant, par un nombre fini de fonctions du temps et de l'espace, fonctions appelées variables d'état. Ces dernières, mesurables macroscopiquement de façon directe ou indirecte, évoluent au cours du temps au gré des actions exercées par les systèmes extérieurs (interaction par puissance mécanique, par conduction thermique, diffusion,..), selon deux principes généraux. Ces deux principes font intervenir chacun une grandeur scalaire dépendant intrinsèquement et uniquement des variables d'état : l'énergie interne \mathcal{U} et l'entropie \mathcal{S} . Il s'agit ici de caractéristiques instantanées du système macroscopique, indépendantes des transformations que celui-ci a pu subir, qu'il faut considérer comme une propriété fondamentale, au même titre que la masse \mathcal{M} , la température T ou le volume \mathcal{V} . D'autres grandeurs scalaires seront introduites par la suite, afin de pouvoir manipuler des variables plus simples que celles de l'énergie interne :

- L'énergie libre (aussi appelée fonction de Helmholtz) $\mathcal{F} = \mathcal{U} - T\mathcal{S}$;
- L'enthalpie $\mathcal{H} = \mathcal{U} + p\mathcal{V}$;
- L'enthalpie libre (aussi appelée fonction de Gibbs) $\mathcal{G} = \mathcal{H} - T\mathcal{S}$.

À partir de l'expression du premier et second principe de la thermodynamique, la variation d'énergie interne d'un système fermé, valable pour toute transformation infinitésimale, est donnée par la relation de Gibbs :

$$d\mathcal{U} = -pd\mathcal{V} + Td\mathcal{S} \quad (\text{A.1})$$

L'énergie interne \mathcal{U} est une fonction de l'état thermodynamique, ici définie par les seules variables \mathcal{V} et \mathcal{S} du système. Il n'est ainsi pas nécessaire de disposer de plus que 2 paramètres d'état (\mathcal{V} et \mathcal{S}) pour décrire l'état thermodynamique d'un système fermé. Étendue aux systèmes ouverts, c'est-à-dire échangeant de la matière avec l'extérieur, la relation de Gibbs fait intervenir les masses \mathcal{M}_k des q constituants du système, auxquels elle attribue une fonction nommée potentiel chimique massique μ_k . Celle-ci devient :

$$d\mathcal{U} = -pd\mathcal{V} + Td\mathcal{S} + \vec{\mu} \cdot d\vec{\mathcal{M}} \quad \text{où :} \quad \begin{cases} p = -\partial_{\mathcal{V}}\mathcal{U}(\mathcal{V}, \mathcal{S}, \vec{\mathcal{M}}) \\ T = \partial_{\mathcal{S}}\mathcal{U}(\mathcal{V}, \mathcal{S}, \vec{\mathcal{M}}) \\ \mu_k = \partial_{\mathcal{M}_k}\mathcal{U}(\mathcal{V}, \mathcal{S}, \vec{\mathcal{M}}) \\ \vec{\mu} = [\mu_1, \dots, \mu_q] \\ \vec{\mathcal{M}} = [\mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_q] \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

De la même façon qu'un volume ou une masse, l'énergie interne et l'entropie sont des fonctions additives, ce que ne sont pas leur gradient. De cette propriété découle la relation d'homogénéité d'Euler :

$$\mathcal{U} = -p\mathcal{V} + T\mathcal{S} + \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{M}} \quad (\text{A.3})$$

Fonction thermodynamique	Variables	Relation de Gibbs
Énergie interne u	$(\nu, s, (c_k)_{k=1}^{q-1})$	$du = -pd\nu + Tds + \sum_k \mu_k^* dc_k \Rightarrow \begin{cases} p = -\partial_\nu u \\ T = \partial_s u \\ \mu_k^* = \partial_{c_k} u \end{cases}$
Enthalpie $h = u + p\nu$	$(p, s, (c_k)_{k=1}^{q-1})$	$dh = \nu dp + Tds + \sum_k \mu_k^* dc_k \Rightarrow \begin{cases} \nu = \partial_p h \\ T = \partial_s h \\ \mu_k^* = \partial_{c_k} h \end{cases}$
Énergie libre $f = u - Ts$	$(\nu, T, (c_k)_{k=1}^{q-1})$	$df = -pd\nu - sdT + \sum_k \mu_k^* dc_k \Rightarrow \begin{cases} p = -\partial_\nu f \\ s = -\partial_T f \\ \mu_k^* = \partial_{c_k} f \end{cases}$
Enthalpie libre $g = f + p\nu$	$(p, T, (c_k)_{k=1}^{q-1})$	$dg = \nu dp - sdT + \sum_k \mu_k^* dc_k \Rightarrow \begin{cases} \nu = \partial_p g \\ s = -\partial_T g \\ \mu_k^* = \partial_{c_k} g \end{cases}$
Relation d'Euler : $u = -p\nu + Ts + \sum_{k=1}^{q-1} \mu_k^* c_k + \mu_q \Rightarrow g = \sum_{k=1}^{q-1} \mu_k^* c_k + \mu_q$		
Relation de Gibbs-Duhem : $\nu dp - sdT - d\mu_q - \sum_k c_k d\mu_k^* = 0$		
Potentiel thermodynamique : $\mu_k = \partial_{c_k} g + \mu_q = \partial_{c_k} g + \left(g - \sum_{j=1}^{q-1} c_j \partial_{c_j} g \right)$		

TABLE A.1 – Fonctions thermodynamiques massiques avec leurs propriétés de base et les relations fondamentales

Combinée à la relation de Gibbs (Équation A.2), on peut en déduire la relation de Gibbs-Duhem :

$$\nu dp - SdT - \vec{M} \cdot d\vec{\mu} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Cette dernière égalité montre que, si on fixe les grandeurs dites extensives (c'est-à-dire dépendantes de la taille du système) \mathcal{V} , \mathcal{S} et \vec{M} , les grandeurs intensives (indépendantes de la taille du système) que sont p , T et $\vec{\mu}$ ne sont pas indépendantes les unes des autres.

Par ailleurs, la masse globale du système \mathcal{M} correspondant à la somme des masses de chacun de ses constituants ($\mathcal{M} = \sum_k \mathcal{M}_k$), on peut aboutir à la relation : $\mathcal{U}(\mathcal{V}, \mathcal{S}, \vec{M}) = \mathcal{M}\mathcal{U}(\nu, s, \vec{c})$ où $\nu = \mathcal{V}/\mathcal{M}$ est le volume massique, $s = \mathcal{S}/\mathcal{M}$ la densité massique d'entropie et $\vec{c} = (1/\mathcal{M})\vec{M}$ le vecteur des concentrations massiques des constituants. Ainsi, on peut réécrire ces relations en définissant u la densité massique de l'énergie interne et $c_k = \mathcal{M}_k/\mathcal{M}$ la concentration massique du constituant k :

$$\begin{aligned} u(\nu, s, \vec{c}) &= \mathcal{U}(\nu, s, \vec{c}) = (1/\mathcal{M})\mathcal{U}(\mathcal{V}, \mathcal{S}, \vec{M}) = -p\nu + Ts + \vec{\mu} \cdot \vec{c} \\ du &= -pd\nu + Tds + \vec{\mu} \cdot d\vec{c} \\ \nu dp - sdT - \vec{c} \cdot d\vec{\mu} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Or, comme les concentrations massiques respectant la condition $\sum_k c_k = 1$, il n'existe en réalité que $(q-1)$ concentrations indépendantes dans le système. On peut ainsi poser $\mu_k^* = \mu_k - \mu_q$ et développer les termes : $\vec{\mu} \cdot d\vec{c} = \sum_{k=1}^{q-1} \mu_k^* dc_k$ et $\vec{c} \cdot d\vec{\mu} = d\mu_q + \sum_{k=1}^{q-1} c_k d\mu_k^*$. L'ensemble de ces égalités peuvent également être posées pour les autres fonctions thermodynamiques \mathcal{H} , \mathcal{F} et \mathcal{G} , comme synthétisé dans le Tableau A.1.

Ce tableau fait apparaître le rôle des lois d'état : si les différentes grandeurs thermodynamiques présentées ne dépendent, en plus de la composition, que de deux paramètres d'état, cela signifie que tous les autres paramètres d'état peuvent n'être exprimés, eux aussi, qu'à partir de ces 2 mêmes variables et de la composition. On peut ainsi relier, par exemple, la masse volumique d'un fluide à la pression et la température sous lesquelles celui-ci se trouve ($\nu = 1/\rho = \partial_p g(p, T, \vec{c})$). Ce lien est réalisé par l'intermédiaire des lois d'état, dont l'expression permet de retrouver, de façon explicite ou à travers des calculs aux dérivées partielles, ces paramètres d'état à partir de deux variables d'état préalablement choisies. Les lois d'état permettent ainsi l'expression de coefficients thermodynamiques usuels des fluides à composition fixe, tels que :

- les capacités calorimétriques massiques qui regroupent :
 - la capacité thermique massique isochore : $c_v = \partial_T u(\nu, T) = T \partial_T s(\nu, T) = -T \partial_T^2 f(\nu, T)$;
 - un coefficient ℓ tel que la différentielle de $s(\nu, T)$ puisse se décomposer sous la forme $T ds = c_v dT + \ell d\nu$. On peut ainsi l'exprimer : $\ell = T \partial_\nu s(\nu, T) = T \partial_T p(\nu, T) = -T \partial_{T\nu}^2 f(\nu, T)$;
 - la capacité thermique massique isobare : $c_p = \partial_T h(p, T) = T \partial_T s(p, T) = -T \partial_T^2 g(p, T)$;
 - un coefficient k tel que la différentielle de $s(p, T)$ puisse se décomposer sous la forme $T ds = c_p dT + k dp$. On peut ainsi l'exprimer : $k = T \partial_p s(p, T) = -T \partial_T \nu(p, T) = -T \partial_{pT}^2 g(p, T)$;
- les coefficients thermoélastiques, parmi lesquels on trouve :
 - le coefficient de dilatation thermique volumique à pression constante : $A_p = \partial_T \nu(p, T) / \nu = -\partial_T \rho(p, T) / \rho = \partial_{pT}^2 g(p, T) / \nu$;
 - le coefficient de compressibilité isotherme : $B_T = -\partial_p \nu(p, T) / \nu = \partial_p \rho(p, T) / \rho = -\partial_p^2 g(p, T) / \nu$;
- le coefficient isentropique $\gamma = -(\nu/p) \partial_\nu p(\nu, s) = (\rho/p) \partial_\rho p(\rho, s) = (\nu/p) \partial_\nu^2 u(\nu, s)$;
- le facteur de compressibilité massique $Z = -(\nu/T) \partial_\nu f(\nu, T) = (\rho/T) \partial_\rho f(\rho, T) = (p/T) \partial_p g(p, T)$.

Sachant que $p = -\partial_\nu f(\nu, T)$ et $\nu = \partial_p g(p, T)$, on peut poser une relation, toujours valable, reliant pression, masse volumique et température $p = \rho T Z$. L'un des objectifs des lois d'état sera de parvenir à donner une expression réaliste du facteur de compressibilité en fonction des variables d'état du fluide considéré. Ce coefficient est généralement décomposé en deux parties : $Z = \bar{Z} + \tilde{Z}$, où \bar{Z} représente le facteur de compressibilité d'un gaz parfait ($\bar{Z} = R/M$ où R est la constante universelle des gaz parfaits et M la masse molaire du fluide) et \tilde{Z} la déviation du comportement du gaz réel par rapport à celui du gaz parfait.

On peut enfin définir deux coefficients thermodynamiques, X et Y tels que :

$$\begin{cases} X = (1/T) \partial_\rho p(\rho, T) = \partial_\rho(\rho Z(\rho, T)) \\ Y = (1/\rho) \partial_T p(\rho, T) = \partial_T(T Z(\rho, T)) \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

De la même manière que le facteur de compressibilité, on peut les décomposer en une partie liée au comportement du gaz parfait (X^0 et Y^0) et une autre correspondant à la déviation du comportement réel du gaz par rapport à l'idéalité (\tilde{X} et \tilde{Y}) : on peut écrire $X(\rho, T) = \bar{Z} + \partial_\rho(\rho \tilde{Z}) = \bar{Z} + \tilde{X}(\rho, T)$ et $Y(\rho, T) = \bar{Z} + \partial_T(T \tilde{Z}) = \bar{Z} + \tilde{Y}(\rho, T)$. L'intérêt de ces deux grandeurs réside dans les liens qu'elles permettent d'établir avec les autres coefficients thermodynamiques, dont la compréhension est moins abstraite :

$$\begin{cases} c_p = c_v + Y^2/X \\ A_p = Y/(TX) \\ B_T = 1/(\rho TX) \\ k = -Y/(X\rho) \\ \ell = \rho TY \\ \gamma = (X + Y^2/c_v)/Z \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Si ces équations sont valables dans un cas quasi-statique (on parle d'équations de la thermostatique), c'est-à-dire que l'ensemble des variables intensives sont homogènes dans le système et en équilibre avec l'extérieur, leur extension aux cas de thermodynamique des milieux continus en mouvement n'est possible qu'en adoptant le postulat de l'état local. Celui-ci consiste à considérer le système comme un ensemble de sous-systèmes infinitésimaux (de façon à assurer l'homogénéité des paramètres intensifs dans chacun d'eux) évoluant suffisamment lentement pour pouvoir être considérés comme régis par les équations de la thermostatique. Si l'historique du milieu doit intervenir, ce postulat ajoute aux variables d'état observables (pression, température) des variables d'état internes (qui représentent en général les phénomènes dissipatifs).

Annexe B

Sources d'erreurs expérimentales

On peut recenser plusieurs sources d'erreur des données expérimentales.

Le premier type d'incertitude est dit systématique, c'est-à-dire qu'il concerne l'incertitude intrinsèquement liée aux instruments de mesure. Il concerne :

- le capteur de pression de la cellule PVT : de type UNIK 5000 (de la marque Druck), capable de mesurer des pressions jusqu'à 50 bar, il a été étalonné selon deux méthodes différentes reposant sur un procédé semblable, à savoir l'application d'une force d'intensité connue appliquée sur une surface donnée. À basse pression (soit sous une pression inférieure à 3 bar), cette force est appliquée par un piston, tandis que sous haute pression, elle est transmise par l'intermédiaire d'une balance à poids. L'incertitude de mesure u après étalonnage a été évaluée à $u(p) = 3$ mbar ;
- les sondes de température de la cellule PVT : de type PT-100, c'est-à-dire que leur réponse en termes de résistance électrique est de 100Ω à 0°C , elles sont étalonnées à partir d'une sonde de référence de type PT-25. L'incertitude de l'étalonnage u a été estimée à $u(T) = 0,02^\circ\text{C}$ sur une gamme de température comprise entre 5 et 75°C ;
- la balance employée pour définir la salinité des saumures : la précision des mesures est de l'ordre de $\pm 0,1$ mg ;
- la température du bain : la précision de la consigne est d'environ $\pm 0,2^\circ\text{C}$;
- la cellule à volume variable permettant d'introduire la saumure dans la cellule PVT : elle est cylindrique d'un diamètre $55,03 \pm 0,03$ mm, et permet une course du piston d'environ 17 cm. L'incertitude liée au déplacement de son piston est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$.

D'autres erreurs, dites aléatoires, sont causées par l'expérimentateur et le protocole adopté. Parmi les sources potentielles d'erreurs concernant la salinité de la saumure, on a :

- la masse de sel effectivement introduite dans l'eau pure, induisant une erreur qui peut être estimée à $\pm 0,02\%$;
- l'évaporation de H_2O durant le chauffage ou les différentes périodes de mise sous vide ;
- des pertes de NaCl par cristallisation dans les conduits ;
- la présence éventuelle de traces résiduelles d'eau, de saumure ou d'éthanol d'expériences précédentes.

D'autres sources d'erreur aléatoires apparaissent lors de l'introduction des volumes de saumure et de gaz dans la cellule PVT :

- le déplacement du piston de la cellule à volume variable lors de l'injection de saumure : l'appareil de mesure signale un déplacement du piston, même lorsque la vanne de la presse est fermée. D'où une incertitude quant au déplacement exact du piston et donc à la quantité de fluide réellement introduite dans la cellule ;
- des fuites dans les raccords entre conduits et vannes : lors de l'injection des fluides, une petite quantité de ceux-ci peut s'échapper à travers des raccords pas assez serrés. Les incertitudes qu'elles vont causer vont plus se porter sur le volume de saumure que sur le gaz, car la mesure

de variation de pression dans la réserve peut être confrontée à celle ayant lieu dans la cellule PVT pour déterminer la quantité de gaz réellement introduite ;

- la pression du gaz dans la cellule PVT à la fermeture de la vanne : la vanne étant ouverte et fermée manuellement, une précision de la pression initiale du gaz de l'ordre de $\pm 0,2$ bar a été acceptée pour débiter un essai. La présentation des résultats est, de toute façon, normalisée à la pression $p_0 = 10,5$ bar ;
- un vide insuffisant dans les conduits : la première étape avant l'injection des fluides, liquide ou gazeux, consiste à mettre sous vide les conduits reliant, et la réserve de gaz, et la cellule de volume variable à la cellule PVT. La vanne de chacun de ces deux réservoirs est ensuite ouverte, tandis que la vanne reliant chaque conduit à la cellule PVT reste fermée, de sorte qu'il ne soit pas nécessaire de retrancher les volumes spécifiques des conduits dans l'analyse des volumes introduits. Néanmoins, si le vide n'est pas parfait, et il le sera d'autant moins que les raccords ne sont pas parfaitement hermétiques, la présence de bulles d'air va modifier ces volumes.

Ces erreurs n'ont pas été quantifiées. C'est pourquoi les différents volumes expérimentaux ont été définis avec un signe \approx plutôt que $=$ car leur intervalle d'incertitude respectif n'a pas été déterminé. Au-delà de ces incertitudes purement expérimentales, on peut rappeler la présence du dispositif d'agitation dans la cellule. Celui-ci comporte des pales, et d'un aimant cylindrique perpendiculaire à sa tige. Cette dernière est placée sur l'axe de la cellule et va perturber les déplacements de fluide dans la phase saumure. Ces appendices, qui vont, de par leur forme et leur orientation, perturber les déplacements de fluide dans la phase saumure, ont été ignorés lors du traitement numérique.

RÉSUMÉ

Dans le contexte actuel de transition énergétique, des projets cherchent à stocker de façon temporaire dans le sous-sol de nouveaux fluides (CO_2 , O_2 , H_2). Ces derniers peuvent présenter des caractéristiques thermodynamiques différentes de celles des produits habituellement stockés dans ces structures, tant individuellement qu'en présence des autres espèces que l'on y retrouve (saumure, insolubles, halite). Ce mémoire cherche à modéliser un stockage en cavité saline pour faire ressortir les propriétés thermodynamiques les plus susceptibles d'en affecter le comportement et d'influer ainsi sur son mode de gestion. Dans cette optique, les modélisations effectuées sur ces nouveaux fluides sont comparées à celles réalisées pour un fluide de référence, considéré *a priori* comme proche (ici le CH_4), pour lequel on dispose d'une validation pratique.

Ce mémoire se concentre plus particulièrement sur la prise en compte des transferts de masse entre le fluide stocké et la saumure dans la modélisation. Cela nécessite d'adopter des lois d'état spécifiques pour caractériser thermodynamiquement les mélanges que ces transferts impliquent. Cela oblige également à reprendre les équations du modèle de stockage afin d'y intégrer les échanges de masse entre les phases fluides, mais aussi ceux de chaleur qu'ils induisent. Deux aspects sont traités : d'un côté, l'influence que les transferts de masse peuvent exercer sur les conditions du stockage, en le supposant à l'équilibre thermodynamique à tout instant, et de l'autre, l'évolution de ceux-ci d'un point de vue cinétique. Pour illustrer ces deux points, notamment expérimentalement, le CO_2 est utilisé comme cas d'étude, en raison de sa relativement forte solubilité en saumure, et comparé au CH_4 , qui, à l'inverse, s'y dissout faiblement.

MOTS CLÉS

Cavité saline; Loi d'état; Thermodynamique de stockage; Transfert de masse; Cinétique de dissolution.

ABSTRACT

In the current energy transition context, ongoing projects intend to temporarily store underground new fluid products (CO_2 , O_2 , H_2). Their thermodynamic features may differ from those of the commonly stored products in such facilities, whether their own behavior is only considered or because of the interactions of the stored fluid with the other species remaining in the reservoir (brine, insoluble materials, NaCl cristal). This work aims to model a salt cavern storage to highlight the thermodynamic properties impacting the storage behavior the most and influencing the choice of the monitoring process. For this purpose, the modeling of the storage behavior of these new products is compared to the already validated one, achieved on a comparable reference product (here the CH_4).

This work more specifically focuses on taking into account the mass transfers occurring between the stored fluid and the brine phases. This requires to use more complex equations of states to thermodynamically characterize of the newly considered mixtures and to adapt the equations of the global storage model to incorporate the mass exchanges between the fluid phases, as well as the heat transfers these phenomena induce. Two special aspects are addressed on the mass transfers : on the one hand, their impact on the evolution of the storage conditions, considering the thermodynamic equilibrium at any time, and, on the other, their kinetic evolution. To illustrate these two points, experimentally and numerically, CO_2 is observed, due to its relatively high solubility in brine, and compared to CH_4 , which, inversely, hardly dissolves in it.

KEYWORDS

Salt cavern; Equation of state; Storage thermodynamics; Mass transfer; Kinetics of dissolution.