



LaTEP Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés

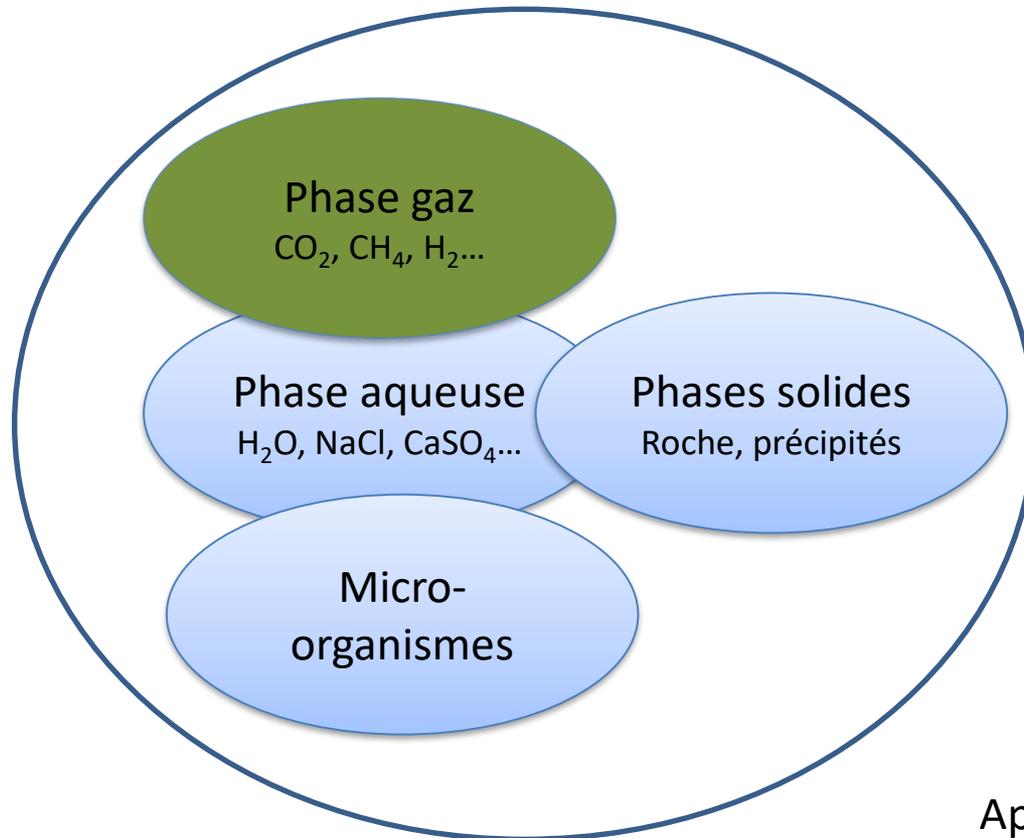
Caractérisation des systèmes eaux salées gaz solides : focus sur les ELV

Marion Ducousso
Journées JTSS SFGP
12 juillet 2022



Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression) et procédés associés

Mais encore...



P et T



Applications :

Energie (géothermie, stockage de gaz...)

Environnement : valorisation des déchets

Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression) et procédés associés

Verrous scientifiques

- Des systèmes fortement non idéaux d'un point de vue thermodynamique
 - système électrolytique : anions, cations, neutre
 - sous pression (jusqu'à 50 MPa) et température (500 K)

- Des systèmes multiphasiques (L, G et S (roche et précipités)) et réactifs avec des interactions entre chaque phase, couplage avec la microbiologie

- Carence de données expérimentales (LV LS GLS...)
 - Domaines d'applications récents (ex : géothermie profonde, stockage nouveaux gaz)
 - complexité de la mesure (équilibre à T et P, analyse ...)

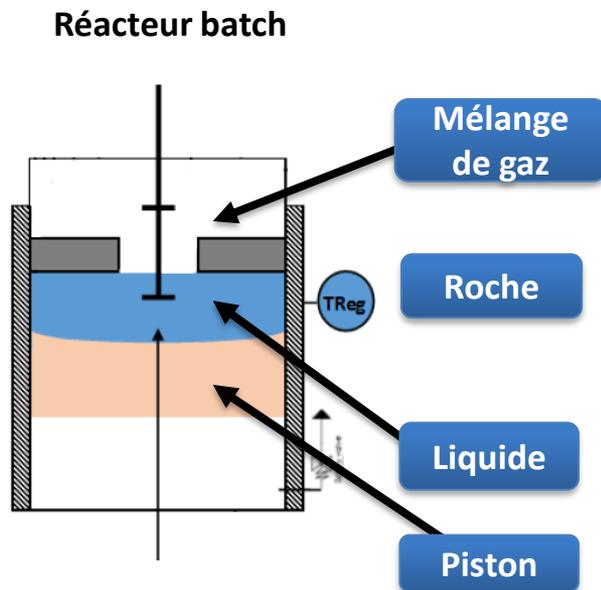
- Complexité de la modélisation

Projets RINGS : Stockage nouveaux gaz en aquifère

Système triphasique réactif Liquide Vapeur Solide microbiologie

Thèse RINGS I (P. Haddad, 2021)
Thèse RINGS II (J. Mura, en cours)

montées en compétence exp. et modélisation



Conditions expérimentales

- Selon l'aquifère étudié : T 37 – 45 °C, P 60 – 100 bar
- Phase liquide eau de puits contenant la vie microbienne autochtone.
- Phase solide : roche de réservoir.
- Phase gazeuse : CH₄ – CO₂ – O₂ ou CH₄ – CO₂ – H₂.



Système hautement complexe à caractériser, imbrication et interdépendance de phénomènes

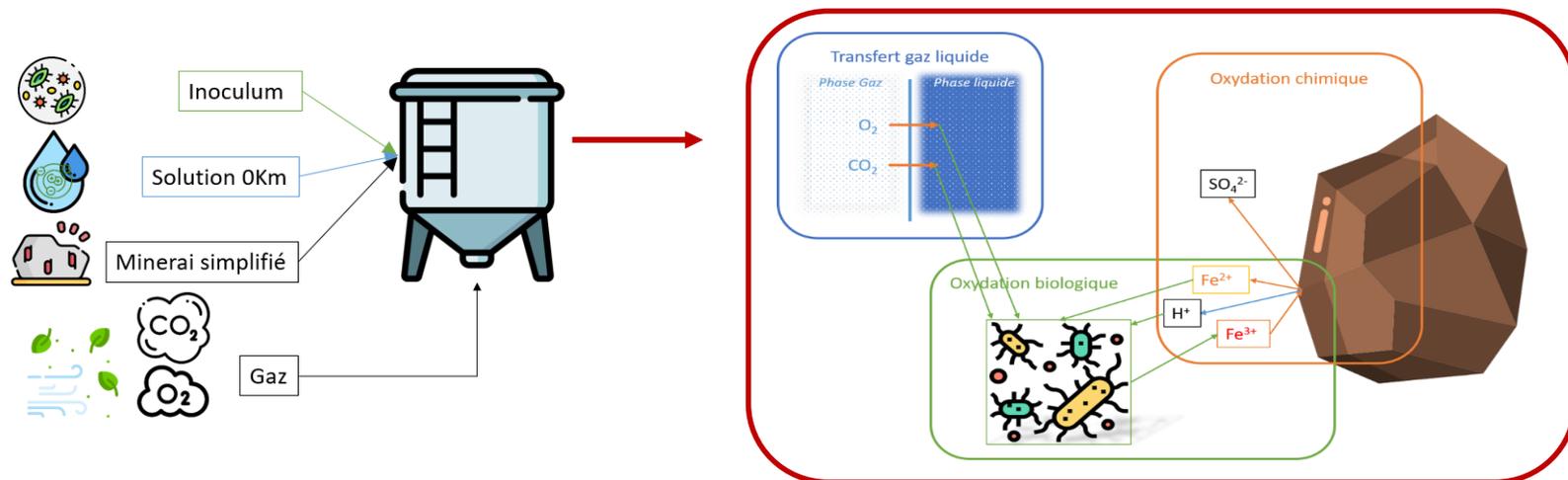
Biolixiviation de minerais sulfurés

Système triphasique réactif Liquide Vapeur Solide microbiologie

Thèse P, Cézac, Travaux J. Bachelart, E. Défeux
Thèse Biomod (Y. Yajeddig, en cours)

montées en compétence exp. et modélisation

Modélisation mathématique de l'oxydation des minerais sulfurés en réacteur chimique discontinu : Application à la biolixiviation



➔ Verrous scientifiques : Manque de connaissance du comportement thermocinétique des précipités et des réactions impliquées, gestion de l'apparition / disparition des phases solides...

Étude des réactions cinétiques et thermodynamiques de systèmes liquide/solide

Thèse M. De Souza Buriti (en cours) : montées en compétences expérimentale

Verrous scientifiques : Manque de connaissance du comportement thermocinétique des précipités et des réactions impliquées



Cinétiques de dissolution
Cinétiques de précipitation

Systèmes applicatifs :

- récupération des métaux
- stockage de gaz
- ...

Différentes briques de compréhension

- Modèles thermodynamiques :

ELS ? ELV ?

- Cinétique :

Mécanisme réactionnel ?

Données ?

- Transferts de matière :

Données kla ?

- Microbiologie :

Diversités ?

Modèle de croissance ?

Renforcement du travail en commun et du couplage entre disciplines

Diverses collaborations partenariales : intra-UPPA et externes

Différents outils :
Chaire HYDR,
LabCom SEnGA,
RINGS II,
Thèse E2S



IPREM LFCR DMEX



Différentes briques de compréhension

- Modèles thermodynamiques :

ELS ? ELV ?

Sujet de la
présentation

- Cinétique :

Mécanisme réactionnel ?

Données ?

- Transferts de matière :

Données kla ?

- Microbiologie :

Diversités ?

Modèle de croissance ?

Caractérisation thermodynamique des équilibres L-V

Cœur historique de savoir-faire du groupe :

phase liquide : saumure (solution électrolytique), phase gaz : CO₂ pur

Complexité des systèmes (composition, réactions)

Eclairage sur le domaine de P : 1 à 200 bar ; max 400 bar

Applications : Stockage CCUS, géothermie

Plusieurs thèses sur le sujet (2013 à 2021) :

C. Langlais
A. Lach
H. Messabeb
C. Poujet
E. Neyrolles
M. Poulain
J. Lara Cruz
P. Dos Santos



Expérimental : mise au point protocole

- ➔ complexité composition saumure
- ➔ plages pression et température

Modèle :

Optimisation de paramètres d'interaction de Pitzer
PHREESCALE ?

Caractérisation thermodynamique des équilibres L-V

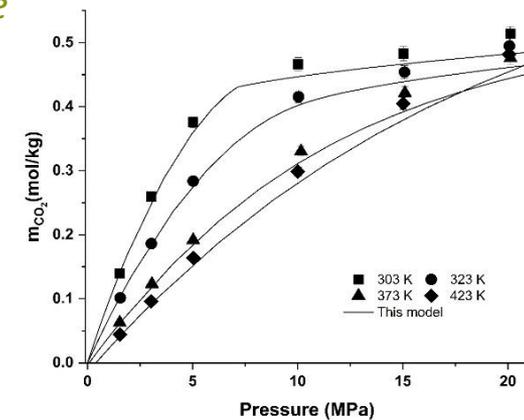
Expérimental



couplage systématique

Modèle

γ, ϕ
 ϕ, ϕ



CO₂ solubilities in aqueous NaCl+Na₂SO₄ solution calculated by PHREESCALE vs. experimental data à 303, 323, 373 et 423 K (these P. Dos Santos)



Génération de mesures expérimentales pour alimenter des bases de données thermodynamiques



Amélioration des modèles thermodynamiques systèmes électrolytiques

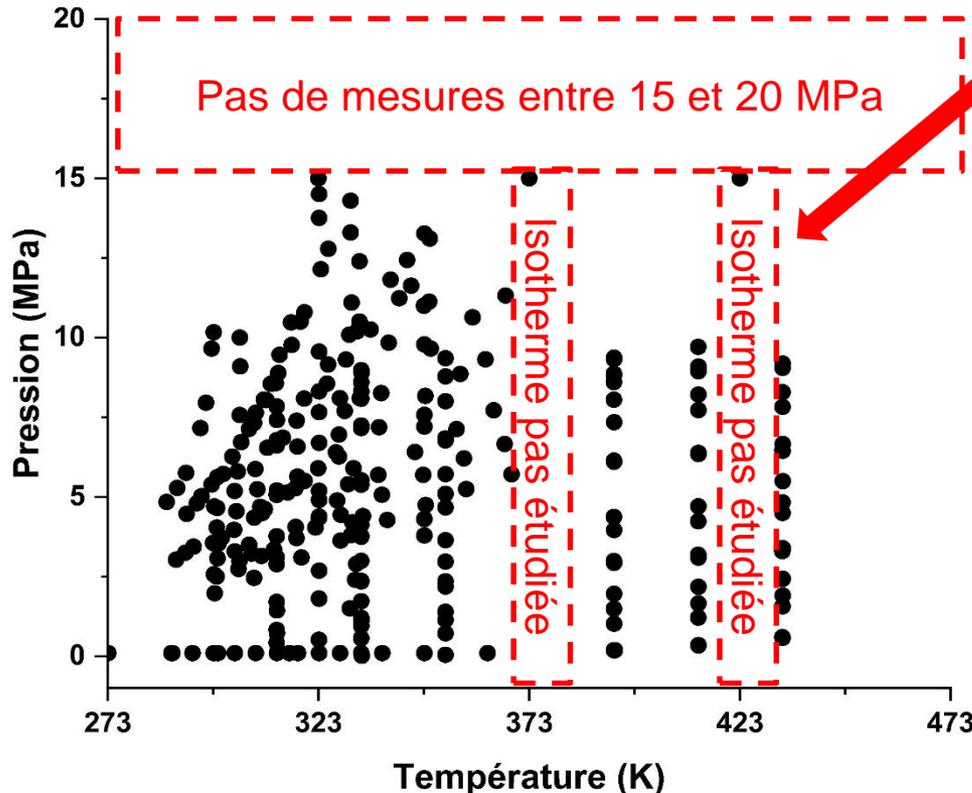
Exemple de compte-rendu bibliographique pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$

14 études publiées
388 points de solubilité



Peu de mesures expérimentales :
À titre comparatif...

• entre 15 et 20 MPa ($\forall T$ et salinité) :
 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ → 124 études, 2561 points...
 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ → 34 études, 1514 points...



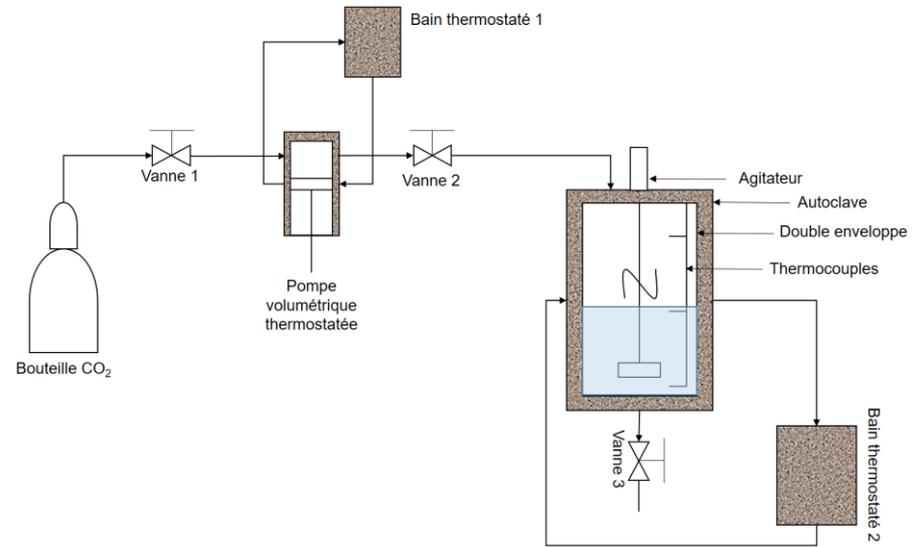
- à 373 et 423 K (\forall salinité) ;
- à 2 mol/kg ($\forall T$).



48 points envisagés

Description du pilote

- Développé pour la thèse de Langlais (2013), amélioré par Messabeb (2017)
- Autoclave en Hastelloy C-276 de 1 L
- Gamme de température = 293 et 473 K
- Pression maximale = 25 MPa
- Pompe volumétrique thermostatée pour le chargement du gaz.



Méthode analytique, critères de validation et calcul d'incertitude

Protocole :

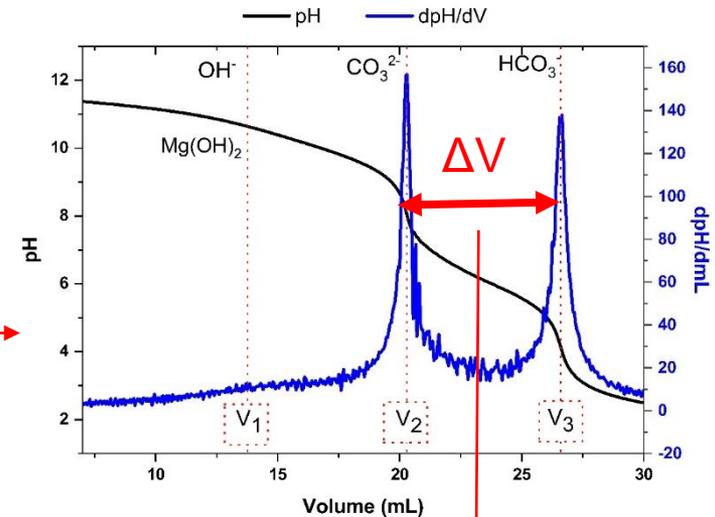
- Purger l'autoclave, lignes, pompe
- Injection de la solution liquide et mise en température de travail
- Introduction du CO₂ et agitation
- Prélèvement d'un échantillon de la phase liquide
- Détermination de la solubilité du CO₂ par titration

Critères de validation :

- Vérification de l'excès de soude
- Vérification de la composition de la solution de soude utilisée pour le dosage
- Différence entre volumes d'équivalence
- Cohérence avec la barre d'erreur

Calcul incertitude par la méthode ANOVA

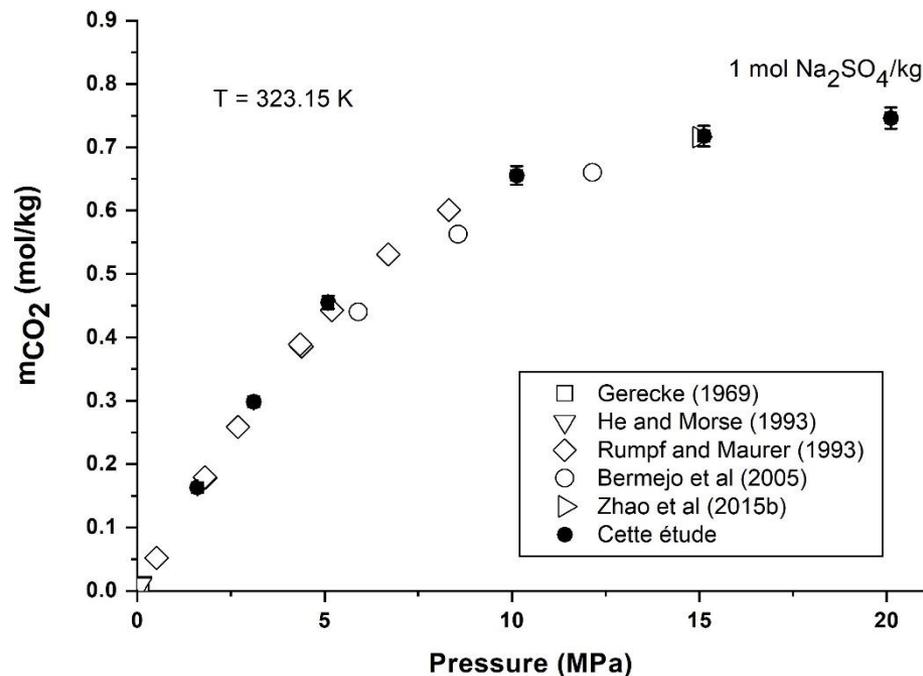
- reproductibilité : préparation réacteur, solution, chargement = 3 expériences
- répétabilité : échantillonnage, dosage = 5 analyses/exp.
- reproductibilité + répétabilité = incertitude globale



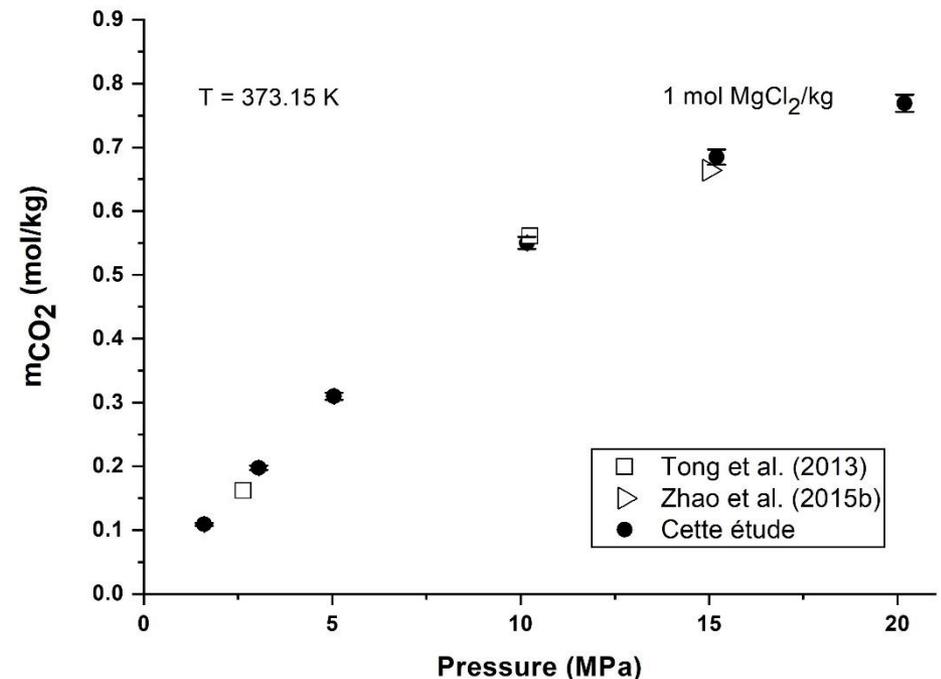
$$m_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{HCl}} \times (V_3 - V_2)}{W_{\text{H}_2\text{O}, \text{échantillon}}}$$

Validation du protocole expérimental

Système CO₂-H₂O-Na₂SO₄



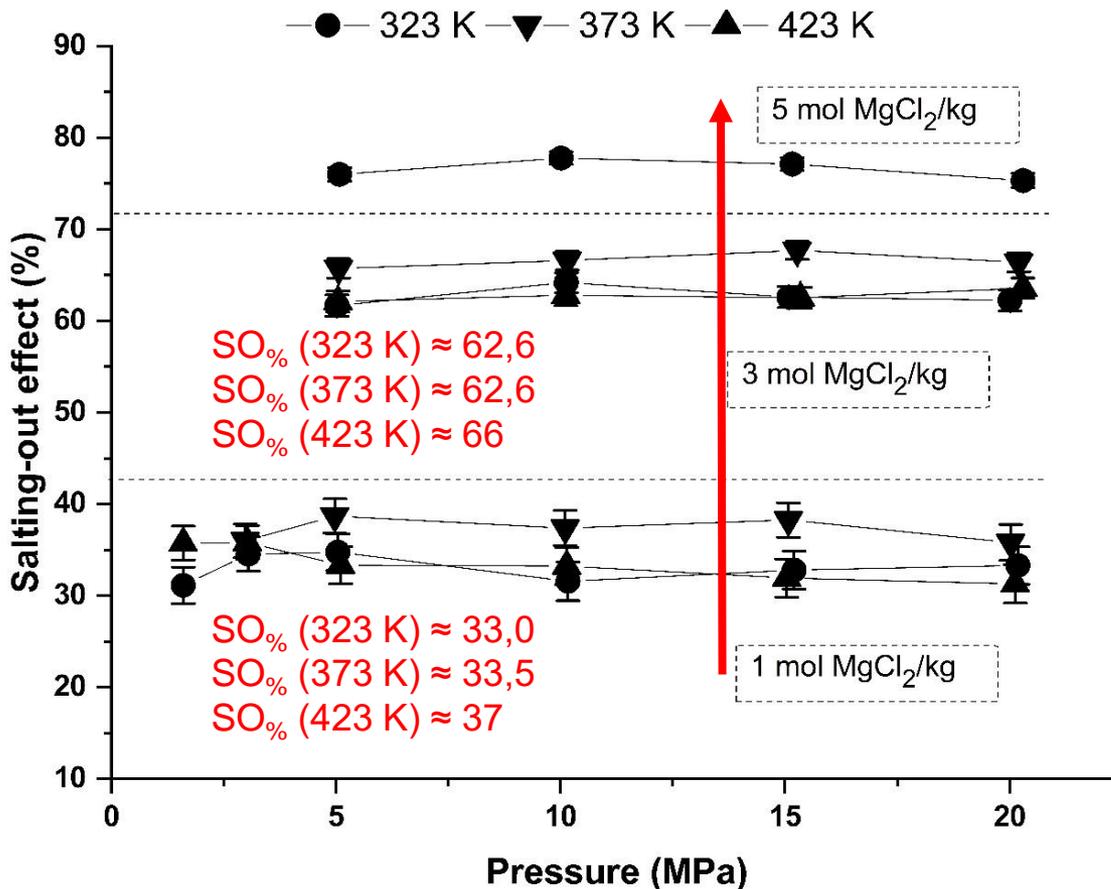
Système CO₂-H₂O-MgCl₂



Protocole expérimental validé !

Salting-out effect :

Exemple pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂



Formule :

$$SO_{\%} = \frac{100 \times (m^0 - m)}{m^0}$$

fonction de la température,
pression, salinité, nature de l'ion...

Effet de la molalité ?

Observé. $m_{MgCl_2} \uparrow$ $SO_{\%} \uparrow$

Effet de la température ?

Négligeable.

Effet de la pression ?

Négligeable.

Modèle :

Approche γ - ϕ PHREESCALE, PHREEQC (Appelo, 2015; Appelo et al. 2014)

- Expression molalité CO_2 :

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{vap}} \times P \times y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^m} \times K_H \times \exp\left(\frac{-V_{m,\text{CO}_2}(P - P_0)}{RT}\right) \frac{m_0}{P_0}$$

K_H → Constante d'Henry

V_{m,CO_2} → Volume molaire du CO_2

$\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{vap}}$ → coefficient de fugacité de la phase vapeur calculé par EoS Peng-Robinson

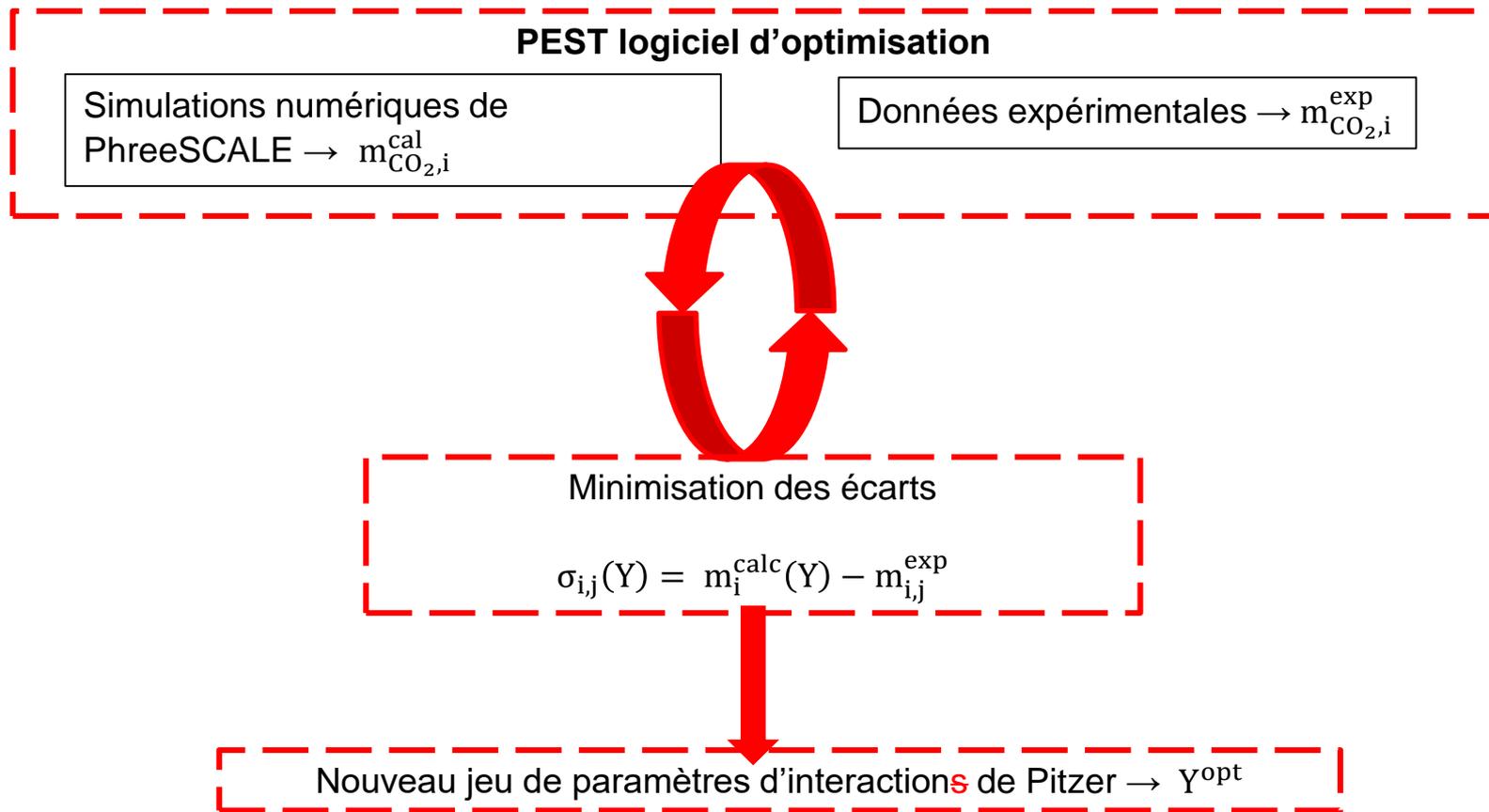
- Coefficient d'activité obtenu par le modèle de Pitzer (1991) :

$$\ln(\gamma_{\text{CO}_2}^m) = 2m_{\text{CO}_2}\lambda_{\text{CO}_2,\text{CO}_2} + \sum_{c=1}^{n_c} 2m_c\lambda_{\text{CO}_2,c} + \sum_{a=1}^{n_a} 2m_a\lambda_{\text{CO}_2,a} + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a \zeta_{\text{CO}_2,c,a}$$

- λ et ζ sont déterminés/optimisés à partir des données expérimentales
- λ et ζ sont fonction de la température (Lach et al. 2016)

Démarche optimisation :

- PhreeSCALE et PEST (Doherty, 2004) :

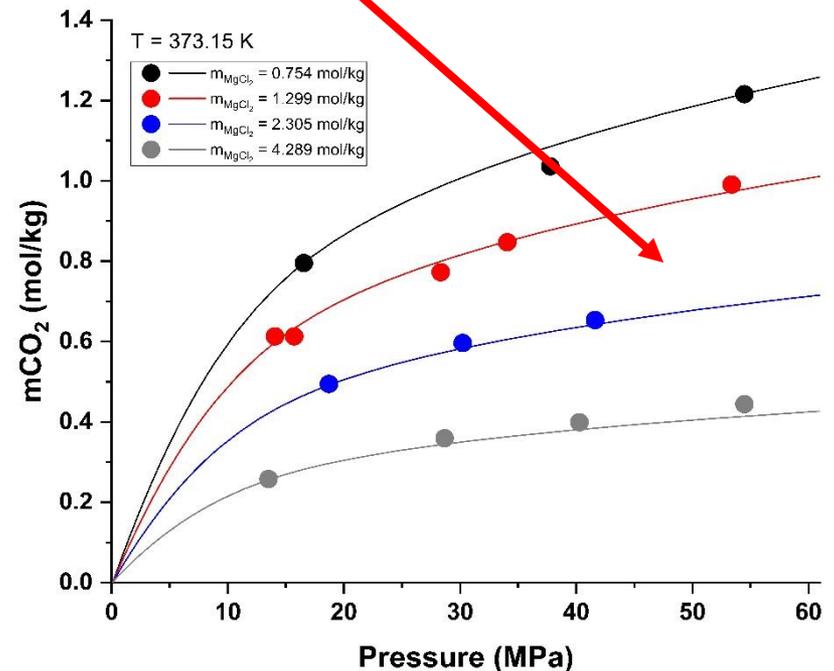
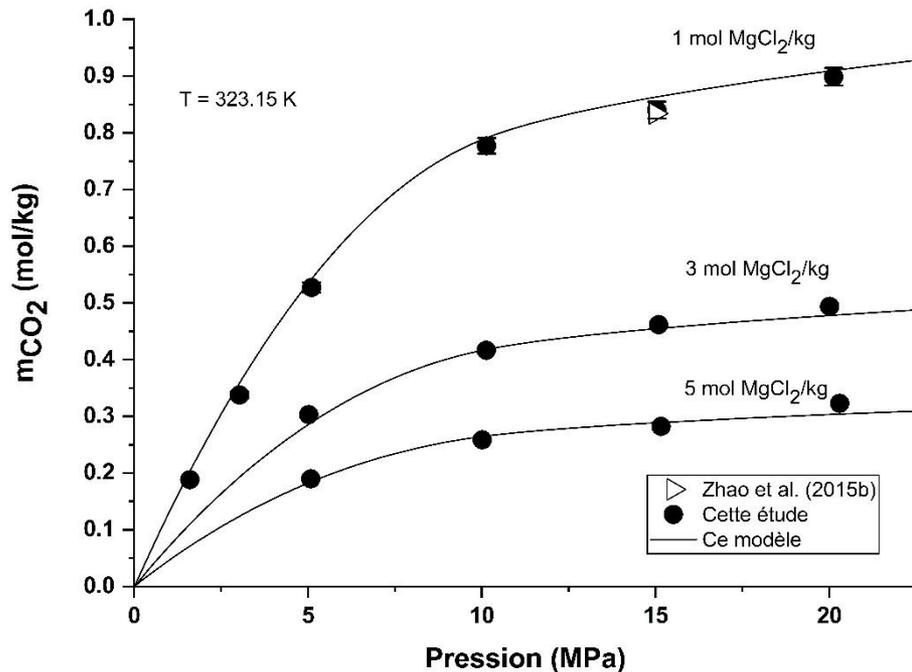


Exemple : Modélisation du système système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$

Capable de reproduire des points qui n'ont pas été utilisés dans l'optimisation.

Mousavi Belfeh Teymouri (2017) → 35 points, AAD = 2,6 %

Zhao et al. (2015b) → 18 points, AAD = 1,9 %



Conclusions et perspectives sur la caractérisation des équilibres ELV

Conclusions générales système saumure /CO₂ pur

Expérimental :

- Développement d'un parc expérimental reconnu
- Mise au point de protocole d'essais et d'analyse avec caractérisation d'incertitude
- Plus de 200 mesures de solubilité du CO₂ pour les systèmes NaCl-CaCl₂-Na₂SO₄-MgCl₂

Modélisation :

- Méthode d'optimisation de paramètres d'interaction du modèle Pitzer (PHREESCALE, PEST)
- Simulation de la solubilité du CO₂ pour l'ensemble des points expérimentaux obtenus au LATEP
- Extrapolation du modèle validée

➡ *Bonne appréhension de ce système*

Perspectives

Montée en compétence nouveaux systèmes/nouvelles applications :

- Stockage nouveaux gaz : caract. ELV saumure / CH₄-CO₂-H₂ ou O₂
- Filière hydrogène : saumure / H₂



Présentations de :
P. Chiquet
S. Chabbab

Merci de votre attention

Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs

CONTACT

Marion Ducouso

marion.ducouso@univ-pau.fr

Laboratoire de Thermique Energétique et procédés EA 1932

<https://latep.univ-pau.fr>

Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression)

Portage de projets structurants et internationaux



Research on the Injection of New Gases into Storages (UGS)



14-04-2020
Confidential

IPREM LFCR DMEX

Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression) et procédé associés

Portage de projets structurants



LabCom SEnGA
Laboratoire de Recherche sur le
Stockage des Énergies Gaz en Aquifères



IPREM LFCR

Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs

Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression)

Portage de projets structurants



Chaire junior partenariale



HYDR

Impact du stockage de l'hydrogène (pur ou en mélange GN) sur les stockages souterrains de type aquifères profonds



LFCR

Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression) et procédés associés

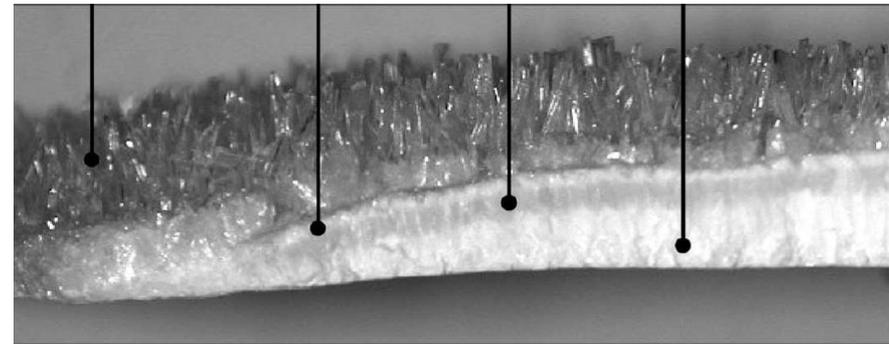
Montée en compétences expérimental – modélisation

Modélisation et simulation multi-échelles des phénomènes de transport

Simulation /cas d'application

- **Systèmes eau salée/ gaz/ solide réactifs sous pression**
 - Géothermie, stockage de gaz, stockage de nouveaux gaz
- **Couplage avec les réactions**
 - Données expérimentales pour alimenter/tester le modèle (grandeurs effectives)
- **Phénomène de corrosion ?**

Dépôt de CaSO_4 (Brahim et al., 2003)



Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression) et procédés associés

Montée en compétences expérimental – modélisation

Systèmes réactifs Liquide Vapeur (Solides)

Collab. IPREM

Verrous scientifiques : connaissance de la corrosion induite dans les procédés sous pression, caractérisation des phases solides



Vitesse de corrosion
Analyse de surface (MEB, XPS...)

Systèmes applicatifs :

- géothermie
- stockage de gaz
- ...

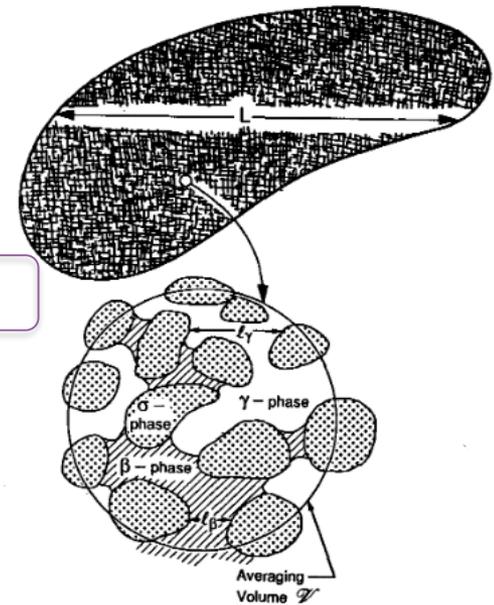
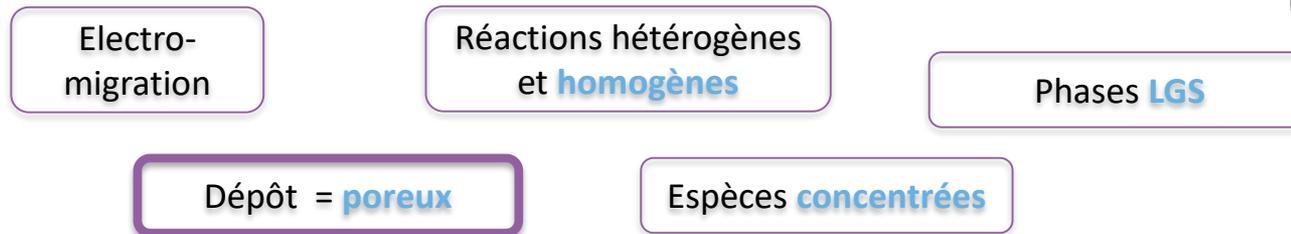
Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression) et procédés associés

Montée en compétences expérimental – modélisation

Modélisation et simulation multi-échelles des phénomènes de transport

Modèle général

- Prises en compte de conditions plus réelles



- Prise en compte du **caractère poreux du dépôt** (rigide)
- **Description rigoureuse de la phase liquide**
- Intégration de la **thermodynamique dans les équations du modèle**
- **Equilibres thermodynamiques**
- **Passage à l'échelle locale** : homogénéisation par prise de moyenne volumique
- Résolution de nos propres équations

Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression) et procédés associés

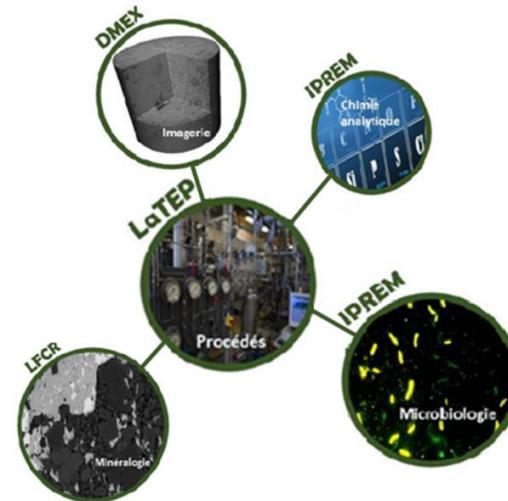
RINGS – Recherche sur l'injection de nouveaux gaz dans les stockages.

Reproduction des conditions in-situ des aquifères afin de déterminer l'effet de stockage de nouveaux gaz.

- Identification des réactions biogéochimiques entre les différentes phases :
 - La roche du réservoir,
 - Le gaz de stockage,
 - L'eau souterraine,
 - La vie microbienne autochtone.

Projet collaboratif :

- IPREM : Analyses et études de la vie microbienne,
- DMEX: Imagerie 3D de la phase solide,
- LFCR : Etude minéralogique sur la phase solide,
- IPREM : Analyse des matières organiques et isotopie de carbone.



Thermodynamique des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs (sous pression) et procédés associés

Montée en compétences expérimental – modélisation

Système réactifs Liquide Vapeur Solides microbiologie

Optimisation du pilote expérimental

- Mesures en ligne pH, Eh... rho et composition de la phase gaz

Renforcement des compétences modélisation pour la modélisation simulation du réacteur et l'interprétation des données expérimentales

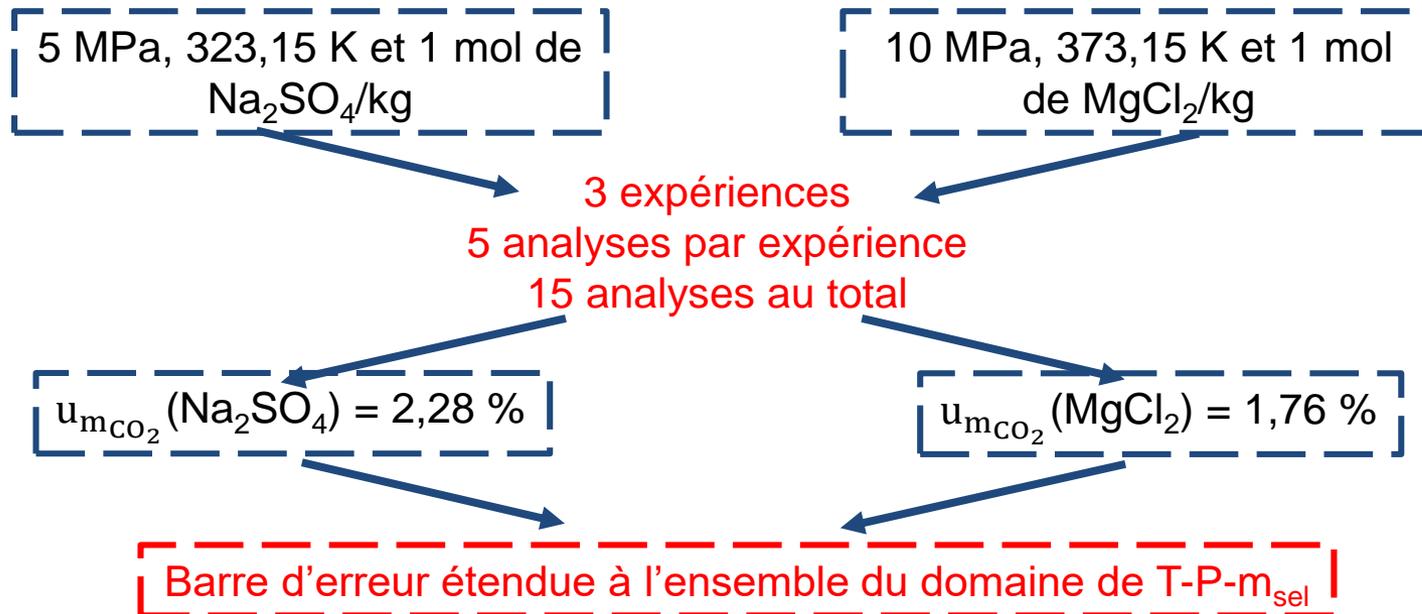
Renforcement du travail en commun sur les ELV, ELVS et le couplage avec les réactions (chaire HYDR, LabCom SEnGA, RINGS II, Thèse E2S)

Détermination des incertitudes des mesures

- Méthode ANOVA :

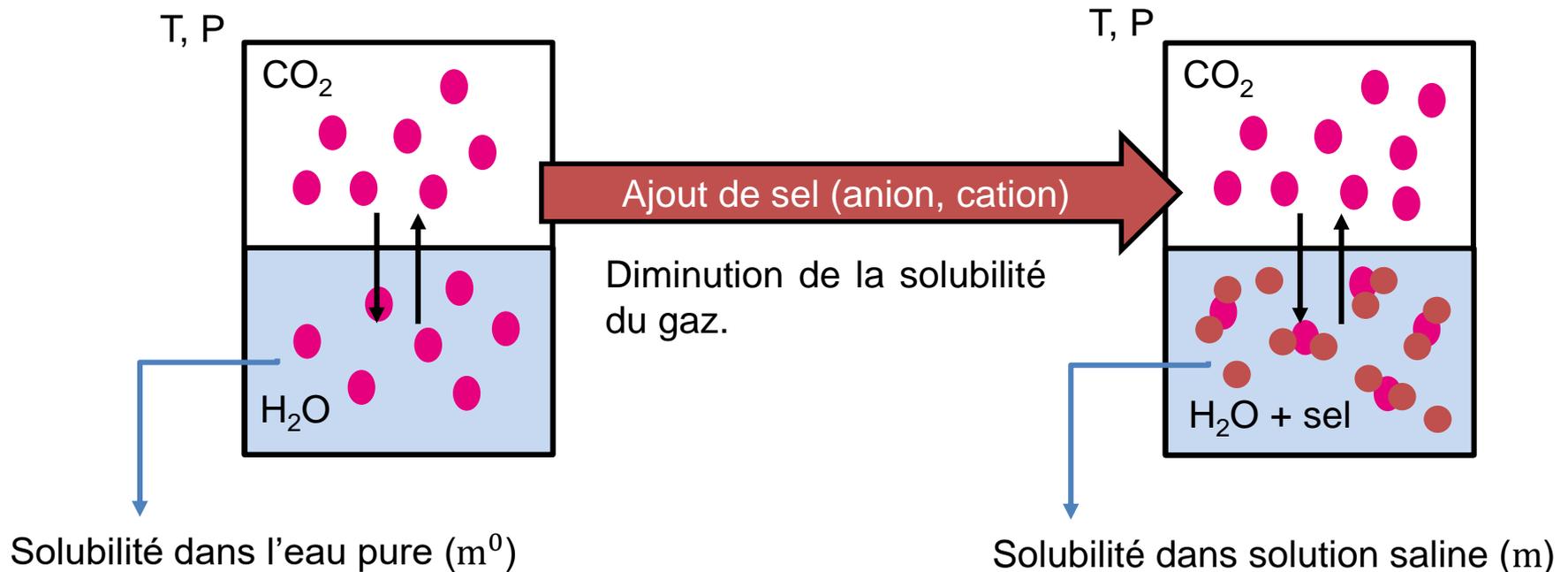


- Conditions expérimentales du calcul de l'incertitude ANOVA :



L'effet de sel ou « salting-out effect »

L'ajout d'un sel et l'impact sur la solubilité.



$$SO_{\%} = \frac{100 \times (m^0 - m)}{m^0}$$

Fonction de la température, pression, salinité, nature de l'ion...