



HAL
open science

Etude du comportement thermodynamique du CO₂ en stockage en cavité saline Analysis of the thermodynamic behavior of CO₂ stored in salt cavern

Aurélien Soubeyran, Ahmed Rouabhi, Christophe Coquelet

► **To cite this version:**

Aurélien Soubeyran, Ahmed Rouabhi, Christophe Coquelet. Etude du comportement thermodynamique du CO₂ en stockage en cavité saline Analysis of the thermodynamic behavior of CO₂ stored in salt cavern. Revue française de Géotechnique, 2024, 179, pp.1. 10.1051/geotech/2024002 . hal-04560252

HAL Id: hal-04560252

<https://hal.science/hal-04560252v1>

Submitted on 26 Apr 2024

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.

Etude du comportement thermodynamique du CO₂ en stockage en cavité saline

Analysis of the thermodynamic behavior of CO₂ stored in salt cavern

A. Soubeyran ^{a*}, A. Rouabhi ^a, C. Coquelet ^b

^a MINES Paris, PSL University, Centre de Géosciences, 35 rue St Honoré, 77300 Fontainebleau, France

^b MINES Paris, PSL University, Centre Thermodynamique des Procédés, 35 rue St Honoré, 77300 Fontainebleau, France

* : Corresponding author

E-mail address: aurelien.soubeyran@airliquide.com

Résumé

Dans le contexte actuel de la transition énergétique, le besoin de développer des solutions permettant de stocker temporairement l'énergie pousse à étendre les applications de stockage souterrain en cavité saline à de nouveaux fluides (parmi eux notamment l'hydrogène ou le dioxyde de carbone). Cependant, ces derniers fluides présentent des particularités thermodynamiques qu'il est important de bien caractériser et dont il faut anticiper l'impact sur le comportement global du stockage. Dans le cas du dioxyde de carbone, pris comme exemple d'application dans cet article, ces spécificités concernent l'état physique sous lequel il peut être stocké et sa forte solubilité dans la saumure également présente au fond de la cavité.

Un modèle global de stockage est établi, permettant le couplage des comportements thermodynamique des fluides contenus et thermomécanique du massif salin, ainsi qu'une adaptation à chaque fluide pouvant être stocké. Ce modèle est ici étendu pour prendre en compte les nouveaux phénomènes liés au stockage de dioxyde de carbone, et tout particulièrement afin d'observer l'impact des échanges de matière avec la saumure sur les conditions de stockage. À cette fin, on compare les résultats de deux déclinaisons du modèle de stockage (à savoir prendre en compte ou non les transferts de masse) appliquées sur différents scénarii d'opération : remplissage de la cavité, injection et extraction selon que le dioxyde de carbone est stocké sous forme liquide ou gazeuse. L'étude souligne l'intérêt à appliquer le modèle étendu pour toutes les modélisations d'opération impliquant un transfert de saumure.

Enfin, une étude expérimentale et numérique portant sur la cinétique de dissolution du dioxyde de carbone dans la saumure a été menée. Celle-ci, bien qu'encore sujette à développement et principalement qualitative, confirme la nécessité d'intégrer un tel phénomène au modèle.

Abstract

In the current energy transition context, the need to develop solutions to temporarily store the energy stimulates to extend the underground storage applications to new fluids (among which figure the hydrogen and the carbon dioxide). However, these new fluids present thermodynamic specificities which must be identified beforehand and whose impact on the global storage behavior has to be forecast. Concerning the carbon dioxide, which is used in this paper as a study case, these features are related to the physical state under which this fluid is going to be stored and its important solubility in the brine remaining within the cavern.

A global storage model is established, coupling the thermodynamic behavior of the present fluids and the thermomechanical behavior of the salt surroundings, depending on the considered stored product. This model is extended to take into account the phenomena raised by the carbon dioxide storage in order to observe how its exchanges of matter with the brine affect the whole storage conditions. In this purpose, it is declined into two sub-models (whether the mass transfers are considered or not) and their respective results are compared as they are applied on different scenarios of storage operations : filling of the cavity, injection and extraction depending on the carbon dioxide physical state (liquid or gaseous). This study highlights the need to apply the extended model for the modeling of any storage operation involving a transfer of brine.

Finally, an experimental and numerical study dealing with the carbon dioxide kinetics of dissolution was conducted. This analysis, currently remaining qualitative and subject to improvement, confirms the necessity of integrating such a phenomenon in the calculations.

Mots-clés

Dioxyde de carbone ; cavité saline ; thermodynamique de stockage ; transfert de masse ; cinétique de dissolution.

Keywords

Carbon dioxide ; salt cavern ; storage thermodynamics ; mass transfer ; kinetics of dissolution.

1. Introduction

Parmi les défis posés par l'essor des énergies d'origine renouvelable dans le cadre de la transition énergétique se trouve celui relatif à la décorrélation des périodes de production vis-à-vis

des périodes de pointe de consommation. Il est donc impératif de développer notre capacité à stocker et restituer l'énergie, afin de pouvoir en aligner la quantité disponible sur le marché à l'évolution de la demande. Différentes solutions techniques sont envisagées (comme par exemple le développement des batteries), parmi lesquelles l'une des plus prometteuses actuellement consisterait à utiliser des fluides en tant que vecteurs énergétiques. Ces vecteurs énergétiques auraient l'avantage d'être stockés ou déstockés plus facilement. Cette solution a déjà été mise en pratique à travers certaines technologies : le stockage d'air comprimé dans le procédé de *Compressed Air Energy Storage* (CAES), ou celui des produits des réactions successives d'électrolyse de l'eau et de méthanation (à savoir de l'hydrogène H_2 et/ou du méthane CH_4) pour le *Power-to-Gas* (PtG). Dans la première, l'air est comprimé et stocké au cours des périodes de production d'énergie, puis extrait et détendu dans une turbine lors des pics de consommation. De la même manière, les réactions d'électrolyse et éventuellement de méthanation sont conduites pendant les pointes de production et leurs produits immédiatement stockés, avant d'être extraits pour jouer le rôle de source d'énergie.

La faiblesse majeure du PtG réside dans la nécessité de disposer de grandes quantités d'eau (H_2O) et de dioxyde de carbone (CO_2) afin que les réactions chimiques puissent avoir lieu. Cette lacune peut être comblée en le substituant par le procédé EMO (*Electrolyse-Méthanation-Oxy combustion*). Ce dernier prévoit de stocker également l'oxygène (O_2) généré par l'électrolyse afin de le faire réagir lors des pointes de consommation avec le CH_4 dans une réaction d'oxy-combustion. Le CO_2 produit par cette dernière serait à son tour stocké pour nourrir la méthanation du prochain cycle, formant ainsi un système en boucle fermée (voir Figure 1).

Tous ces procédés nécessitent d'importantes capacités de stockage pour une application à l'échelle industrielle, capacités que l'on serait en mesure de trouver en s'appuyant sur des réservoirs souterrains. Ces derniers se décomposent en deux grandes catégories : les réservoirs en milieu poreux et les cavités. Bien qu'il s'agisse des réservoirs présentant les plus importantes capacités de stockage, les milieux poreux présentent un potentiel de stockage d'énergie moindre, car les débits d'injection et de soutirage applicables sont limités par la perméabilité du milieu. À l'inverse, les importants débits d'injection et de soutirage que l'on peut imposer aux stockages en cavités, et en particulier en cavités salines, assurent une flexibilité intéressante économiquement.

Si le stockage en cavités salines de certains fluides (air comprimé, gaz naturel, produits pétroliers) est maîtrisé depuis plusieurs décennies, de nouvelles questions quant au comportement en stockage de certains fluides impliqués dans le procédé EMO (notamment O_2 et CO_2) se posent désormais. Il est en effet important d'y répondre pour pouvoir s'assurer de l'intégrité du stockage et en optimiser la gestion. En particulier, dans le cas d'un stockage de CO_2 , les inconnues qu'il est important de lever concernent son état thermodynamique lorsqu'il est stocké et l'influence de son interaction avec les autres espèces chimiques présentes simultanément dans la cavité sur le comportement global du stockage. La première affecte fortement la nature et les conditions des opérations à effectuer sur le stockage, tandis que la seconde influe sur l'estimation des pertes et les infrastructures de surface à mettre en place afin de purifier le produit soutiré de la caverne.

Ces problématiques sont considérées comme spécifiques au CO_2 (en termes d'occurrence pour le risque de changement d'état ou d'ampleur du phénomène concernant les échanges avec les autres phases du stockage) ; de fait, parmi les différentes espèces chimiques usuellement stockées, aucune n'offrirait un comportement thermodynamique *a priori* comparable. On ne peut ainsi pas se baser sur le retour d'expérience du comportement en stockage d'un autre fluide pour anticiper celui du

CO₂. C'est pourquoi il est indispensable d'établir un modèle général de stockage en cavité saline qui puisse être adapté au CO₂ : avec un tel modèle, on pourrait observer l'impact des spécificités de ce fluide sur le comportement global du stockage et définir des modes de gestion pertinents pour pouvoir s'y adapter. Dans un premier temps, il convient de poser le cadre général d'un tel modèle de stockage en cavité saline, valable quel que soit le fluide stocké (section 2). Dans un second temps, on se focalise plus particulièrement sur la caractérisation du comportement thermodynamique des différents fluides que l'on peut potentiellement trouver dans le cas d'un stockage de CO₂ (section 3). À partir de là, le modèle ainsi élaboré est mis en application afin d'observer l'impact des opérations effectuées sur un stockage de CO₂ sur les conditions thermodynamiques de ce dernier (section 4). Enfin, une étude expérimentale est présentée portant sur l'évolution et l'impact de la dissolution du CO₂ dans une phase saumure sur les conditions de stockage dans un cas comparable à une cavité à l'échelle de laboratoire. Il s'agit ici des points principaux abordés dans un travail de thèse achevé en 2020 (Soubeyran, 2020).

2. Modèle physique de stockage en cavité saline

Cette partie se focalise sur l'approche de modélisation des cavités salines qui a été suivie tout au long de l'étude. Elle commence par une présentation des différents phénomènes de nature à influencer sur le comportement thermodynamique du stockage (section 2.1) avant de se concentrer sur les hypothèses retenues permettant d'aboutir à un modèle de stockage applicable à tout fluide (section 2.2).

2.1. Phénomènes physiques et opérations à modéliser

Le comportement global d'un stockage en cavité saline est une combinaison de deux phénomènes physiques différents mais interdépendants : le comportement thermodynamique du contenu de la cavité et celui thermomécanique du massif salin qui l'entoure. L'influence mutuelle des deux comportements précédemment cités doit être prise en compte dans le cadre d'une modélisation cohérente de l'ensemble : la déformation du massif salin et les échanges de chaleur géothermique avec ce dernier vont jouer sur les conditions thermodynamiques et influencer sur le comportement des fluides présents, tandis que l'évolution des conditions du stockage liées aux opérations d'injection et d'extraction de fluide vont impacter les contraintes auxquelles le massif est soumis et donc son comportement mécanique. Cette influence a longtemps été négligée dans les modélisations de stockage : certaines se limitaient au comportement mécanique du massif en imposant l'évolution de la pression, voire parfois de la température, comme simples conditions aux limites (comme (Pellizzaro, et al., 2012), (Moghadam, et al., 2015) ou (Mahmoudi, et al., 2016)), tandis que d'autres supposaient une cavité indéformable et inaltérable pour étudier le comportement thermodynamique du fluide stocké soumis à différents échanges de masse et de chaleur avec l'extérieur (exemple avec les articles (Kushnir, et al., 2012) (Raju, et al., 2012) (Xia, et al., 2015)).

Depuis, plusieurs travaux sont revenus sur cette approche cloisonnée et ont cherché à intégrer ce lien entre les deux domaines dans leur modélisation. C'est le cas par exemple des travaux de (Böttcher, et al., 2017) qui utilisent les données thermodynamiques évaluées par (Xia, et al., 2015) comme conditions aux limites dans leur étude du comportement thermomécanique du massif salin. (Lestringant, et al., 2010), (Bérest, 2011) ou (Serbin, et al., 2015) ont d'une façon similaire étudié les

deux aspects thermodynamique et thermomécanique séparément, en s'intéressant tout d'abord à l'évolution de la température du stockage sous l'effet des différentes opérations appliquées, pour étudier ensuite la diffusion de la chaleur ainsi générée et les contraintes thermiques additionnelles que cela implique dans le massif salin. Enfin, (Khaledi, et al., 2016) ont mené des simulations de thermodynamique de stockage dans lesquelles une actualisation régulière de la fermeture de la cavité liée au comportement thermomécanique du sel gemme (calculée séparément) était implémentée. Cependant, aucun de ces travaux n'est parvenu à présenter un couplage complet des comportements des deux domaines en opération.

Une première approche avait été réalisée par (Bérest, et al., 1999) avec l'objectif d'établir un facteur de compressibilité d'un stockage, tenant compte de ses caractéristiques (nature des fluides contenus dans la cavité, forme et volume de la cavité et des différentes phases, caractéristiques mécaniques de la roche saline du site de stockage). Le facteur de compressibilité global intègre celui de chacune des phases fluides (tenant notamment compte de la salinité de la saumure) et celui de la caverne en elle-même (lié à la déformation élastique de celle-ci). Cependant, la démarche suivie suppose des temps de déformations suffisamment courts pour se permettre de négliger l'effet du fluage du massif salin et ignore les effets thermiques associés à l'injection d'un fluide. Récemment, (Li, et al., 2021) ont proposé un tel couplage thermomécanique entre stockage de produits et déformation du massif, mais en négligeant la présence d'une phase saumure, délaissant l'influence que cette phase peut exercer sur le comportement du stockage, notamment les échanges chimiques dus à la dissolution du sel. Enfin, le couplage thermomécanique du stockage avec le massif établi par (Jeanin, et al., 2022) est réalisé de façon séquentielle concernant la partie géomécanique, alors que la partie thermodynamique et échanges de chaleur entre stockage, massif et puits est calculée d'un bloc ; néanmoins, le rôle de la saumure sur le comportement thermodynamique du stockage est là encore ignoré.

Par ailleurs, ces différents modèles ont toujours ignoré un aspect essentiel relatif à l'influence de l'historique de la cavité sur le comportement de son stockage : ceux-ci sont toujours restés dans un contexte opérationnel sans prendre en compte par exemple l'impact du processus de création de la cavité. Les cavités salines sont creusées dans la halite par la méthode dite de lessivage consistant à injecter de l'eau pure dans les couches de sel gemme pour en dissoudre progressivement la roche. Tout au long du lessivage, la cavité est ainsi entièrement remplie de saumure saturée en sel, au fond de laquelle viennent se déposer des éléments insolubles initialement présents dans la strate. Le remplissage qui suit le lessivage cherche à refouler la saumure de la cavité (à travers un tube du puits) en injectant dans une autre conduite le fluide à stocker, ce dernier venant occuper l'espace en remplacement de la saumure. Ces différentes opérations, préalables à la phase d'exploitation du stockage, vont naturellement impacter les conditions thermodynamiques du stockage et constituer une première forme de stress sur le massif salin. De plus, l'opération de remplissage ne permettant pas d'expulser la totalité de la saumure présente dans la cavité, ni d'atteindre les couches d'éléments insolubles qui s'y sont accumulés pendant le lessivage, la cavité se trouve en présence de différentes phases, dont les interactions (à savoir échanges de matière et d'énergie) sont susceptibles d'influer sur le comportement et la performance du stockage. Le modèle doit ainsi pouvoir rendre compte de l'influence de ces différents points.

Enfin, afin de rester général, le modèle doit prendre en considération l'état sous lequel le fluide est stocké, à savoir liquide ou gazeux. Cette remarque est importante dans la mesure où le mode opératoire de gestion du stockage va en dépendre. Dans le cas d'un stockage de gaz, l'exploitation de la cavité s'effectue en général par le procédé dit de compression-détente : la cavité

joue le rôle de bonbonne de gaz, lequel est comprimé durant les phases d'injection et détendu lors des opérations de soutirage, avec pour seule condition de maintenir la pression du stockage dans une fourchette généralement comprise entre 20 % et 80 % de la pression géostatique, afin d'assurer la sécurité et l'imperméabilité du stockage (Bérest, et al., 2020). Dans le cas d'un stockage d'un fluide à l'état liquide (ou d'un fluide à faible compressibilité), on applique la méthode dite de balancement de saumure, dont le principe est analogue au procédé de remplissage de la cavité : lors des phases de soutirage de fluide, de la saumure est injectée pour faire remonter le niveau de l'interface de celle-ci avec le fluide stocké dans la cavité et occuper l'espace à la place de ce dernier, et inversement au cours des périodes d'injection.

Ainsi, malgré la relative simplicité des procédés en jeu, il n'est pas aisé de modéliser proprement le stockage en cavité saline, dans la mesure où cette modélisation fait intervenir différentes disciplines et exige leur couplage.

2.2. Hypothèses retenues et modélisation

De façon générale, le comportement thermodynamique d'un stockage est régi par les trois équations de conservation (de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie) ainsi que par l'inégalité sur l'entropie, celles-ci étant ensuite adaptées en fonction des hypothèses de modélisation retenues puis appliquées sur chacune des phases fluides considérées. Dans le cas d'un stockage en cavité saline, la modélisation peut être synthétisée sous la forme d'un schéma (voir Figure 2) : on distingue les phases du produit stocké (notée γ), de la saumure (notée λ) et des insolubles (phase ι), cette dernière étant supposée ici comme formant un milieu continu baigné par la saumure. Les deux premières phases subissent des transferts de masse et de chaleur suite aux opérations successives réalisées sur le stockage, matérialisés par les échanges avec le puits à travers les surfaces \mathcal{O} . Elles peuvent également échanger chaleur et matière entre elles à travers l'interface $\Sigma_{\gamma\lambda}$. Par ailleurs, si l'on suppose qu'il n'existe qu'un transfert de chaleur entre la phase γ et le massif salin σ (pas d'échange de matière) à travers la surface $\Sigma_{\gamma\sigma}$, il est important de considérer dans le cas de l'interaction du massif salin avec la phase saumure λ le transfert de masse du sel par dissolution (faisant évoluer le volume de la cavité \mathcal{V}). Ce transfert de masse s'accompagne d'un apport de masse à la phase ι des insolubles lié à leur concentration dans le volume de sel dissous, les insolubles n'échangeant par ailleurs que de la chaleur avec la saumure et le massif. On choisit cependant de négliger le phénomène de recristallisation du sel de la saumure, car celui-ci ne correspond pas simplement à un transfert de masse de la saumure vers le massif : ce phénomène s'opère dans l'ensemble de la phase saumure et non spécifiquement à l'interface entre saumure et massif. De ce fait, la surface de contact entre les deux phases $\Sigma_{\lambda\sigma}$ n'est que très faiblement affectée par celui-ci, ce qui nous autorise à négliger cette modification le volume de la cavité.

Le formalisme mathématique suivi pour modéliser ce système est présenté de façon très détaillée dans l'article de (Rouabhi, et al., 2017). Néanmoins, au vu de sa complexité, des hypothèses supplémentaires ont dû être retenues. La première d'entre elles consiste à supposer l'absence de gradients dans chacune des phases : les fluides sont de composition homogène et au repos, ce qui permet d'enlever l'équation de conservation de la quantité de mouvement du système. Cette hypothèse est notamment appuyée par les travaux de (Klafki, et al., 2001), qui relèvent une distribution globalement uniforme de la température dans la phase gazeuse, que le stockage soit au repos ou soumis à un soutirage avec un débit important, et est communément retenue dans les modélisations (Bérest, 2011) (Pellizzaro, et al., 2012) (Jeanin, et al., 2022). Une autre suppose par

ailleurs l'absence de réaction chimique à l'intérieur de la cavité : il n'y a pas formation de nouvelles espèces (à travers des processus bactériologiques ou de minéralisation par exemple). Enfin, et de façon à éliminer les termes de flux de chaleur échangée entre les phases fluides du stockage $\Psi_{\gamma\lambda}$ et $\Psi_{\lambda\nu}$, pour lesquels les données manquent, on suppose l'égalité de la pression et de la température entre chacune de celles-ci. Cette dernière hypothèse est très forte, car elle permet de traiter la cavité de manière globale et ainsi de la réduire en un espace ponctuel constitué de trois domaines aux propriétés thermodynamiques différentes. La quantité de chaleur échangée avec le massif sera ainsi traitée de façon globale et répartie dans chacune des phases à partir des surfaces de contact que chacune d'elles présente.

Ces hypothèses permettent de réduire le problème au système d'équations différentielles suivant, portant sur la pression p et la température T :

$$\begin{pmatrix} \sum_{\varphi} \mathcal{V}_{\varphi} \alpha_{\varphi} & \sum_{\varphi} \mathcal{V}_{\varphi} \beta_{\varphi} \\ \sum_{\varphi} \mathcal{M}_{\varphi} c_{p\varphi} & \sum_{\varphi} \mathcal{V}_{\varphi} \alpha_{\varphi} T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{T} \\ \dot{p} \end{pmatrix} = \left(\Psi_{\sigma} + \frac{\dot{\mathcal{W}}}{\hat{\Psi}} + \Psi_E \right)$$

Équation 1

Dans ce système, \mathcal{V}_{φ} représente le volume occupé par chacune des phases fluides φ considérées, sachant que la somme des volumes de ces trois phases correspond au volume de la cavité \mathcal{V} , auquel est directement lié au terme \mathcal{W} . Les différents termes α_{φ} , β_{φ} et $c_{p\varphi}$ désignent des propriétés thermodynamiques propres à chaque phase (respectivement la dilatation thermique isobare, la compressibilité isotherme et la capacité thermique massique isobare) dépendantes des conditions de pression et de température considérées. Enfin, les termes Ψ représentent les différents transferts de chaleur auxquels est soumis le stockage : transfert de chaleur géothermique par conduction (Ψ_{σ}), causé par les différents phénomène de transfert de masse comme la dissolution du sel ($\hat{\Psi}$) et lié aux opérations d'injection de matière, effectuées sous des pression et température différentes (Ψ_E).

Ce système d'équations est couplé à celui décrivant le comportement thermomécanique du massif salin à travers les termes de son second membre \mathcal{V} (dont l'évolution est liée à la dissolution du massif salin et à la fermeture viscoplastique de celui-ci) et Ψ_{σ} (pour la diffusion de la chaleur et son impact sur le comportement rhéologique du sel). Ce comportement thermomécanique du sel est ici décrit par la loi de Lemaitre pour caractériser son fluage (voir (Labaune, et al., 2019) pour plus de détails).

Le système d'équations régissant la cavité (Équation 1) est complété par les équations de bilan de la masse de chaque espèce contenue dans chacune des phases multiconstituantes. Ces équations différentielles portant sur les concentrations (et donc la composition de chacune des phases) font intervenir les quantités de matière injectées dans la cavité de l'espèce concernée, ainsi que tous les phénomènes d'échange de masse avec les autres phases. En règle générale, seule la dissolution du sel dans la saumure est considérée dans les simulations ; en effet, le retour d'expérience pour les fluides habituellement stockés confirme les faibles interactions entre phases fluides et le faible impact des transferts de masse qu'elles pourraient occasionner (dissolution du fluide stocké dans la saumure, évaporation de l'eau) sur les conditions de stockage. Ce modèle a d'ailleurs pu être validé pour certains des fluides communément stockés en cavité saline (CH_4 , air comprimé) (Rouabhi, et al., 2017). Néanmoins, pour des fluides dont la solubilité dans l'eau ou la saumure est connue pour être

plus importante que celle des fluides usuellement stockés en cavité saline à conditions thermodynamiques équivalentes, négliger *a priori* tout transfert de masse avec la saumure (voire éventuellement avec le massif salin) en l'absence de retour d'expérience pour le confirmer paraît dangereux (comme c'est le cas pour le CO_2). C'est pourquoi on a cherché à comparer dans cette étude les comportements du stockage du CO_2 dans les deux cas, avec et sans prise en compte des transferts de masse entre les deux phases γ et λ (dissolution du CO_2 et évaporation de H_2O). Dans le second cas et afin de simplifier le problème, on a supposé que les transferts de masse ont lieu de manière instantanée : les concentrations des différents constituants restent identiques à leurs concentrations à saturation (laquelle ne dépend que des conditions thermodynamiques), de sorte que les deux phases sont ainsi à tout instant à un état d'équilibre thermodynamique l'une par rapport à l'autre. Ce choix permet de mettre en évidence l'influence maximale que peuvent exercer les transferts de masse entre phases fluides sur l'évolution des conditions de stockage. Il s'agit néanmoins d'une hypothèse importante, discutable d'un point de vue physique pour un système dynamique et qui sera remise en question en section 5, mais nécessaire dans un premier temps pour la simplicité des calculs et adéquate pour l'étude qualitative menée.

3. Comportement thermodynamique des fluides d'un stockage de CO_2 en cavité saline

Le modèle développé dans la partie précédente est valable quel que soit le fluide stocké dans la cavité et son état. La spécification du comportement du stockage vis-à-vis du fluide stocké passe par l'adoption d'une équation d'état appropriée à chacune des phases fluides contenues dans la cavité. C'est en effet à partir des équations d'état que l'on peut estimer les propriétés thermodynamiques de l'Équation 1 en fonction des conditions de pression et de température et éventuellement de composition en cas de phase multiconstituante (ce qui est le cas pour la saumure, constituée *a minima* d'eau et de sel dissous). On présente ainsi les équations d'état retenues pour chacune des phases en prenant le cas d'un stockage de CO_2 en exemple, tout d'abord dans le cas où les transferts de masse entre phases sont négligés (section 3.1), puis dans le cas où l'on souhaite intégrer les échanges de matière entre les phases de fluide stocké et de saumure (section 3.2).

3.1. Cas de l'absence de transferts de masse entre les différentes phases fluides de la cavité

Comme évoqué précédemment, il s'agit du cas le plus souvent rencontré dans la littérature, puisque la présence et l'influence de la phase de saumure sont même souvent négligées dans les modélisations (exemples (Pellizzaro, et al., 2012), (Xia, et al., 2015)). Dans le cas d'un stockage de CO_2 , la cavité contient une phase γ de CO_2 , supposée pure, à l'état liquide, gazeuse ou supercritique, et une autre λ de saumure constituée uniquement d'eau et de sel dissous (ici les ions Na^+ et Cl^-) à saturation. Concernant la phase des insolubles ι , elle n'a pas été prise en compte dans les simulations en raison du manque de données la concernant.

De nombreuses familles d'équations d'état existent pour décrire le comportement thermodynamique des corps purs et ont été notamment adaptées au CO_2 (loi des gaz parfaits, équations d'état cubiques (Soave, 1972) (Peng, et al., 1976), équation du viriel (Duan, et al., 1992), équations découlant de la théorie d'association de Wertheim liées à la thermodynamique statistique

(Llovell, et al., 2006), équations multiparamétriques (Span, et al., 1996)). Ces équations possèdent toutes des domaines de validité (en termes de pression et de température), des degrés de complexité, des approches et des précisions différentes. Si les équations d'état se présentent parfois sous la forme d'une équation reliant pression, température et masse volumique (par exemple la loi des gaz parfaits), il est plus intéressant de travailler avec l'expression explicite en un potentiel thermodynamique. Ce potentiel correspond soit à l'énergie libre de Helmholtz f soit à l'enthalpie libre de Gibbs g selon les variables d'état primaires que l'on considère (respectivement ρ, T) et (p, T) où ρ désigne la masse volumique du fluide). L'intérêt est lié au lien direct qui existe entre ce potentiel thermodynamique et l'ensemble des propriétés thermodynamiques existantes. On a par exemple :

$$\alpha_\varphi = \frac{Y_\varphi}{T X_\varphi}; \quad \beta_\varphi = \frac{1}{T \rho_\varphi X_\varphi}; \quad c_{p\varphi} = -T \partial_T^2 g_\varphi = -T \partial_T^2 f_\varphi + \frac{Y_\varphi^2}{X_\varphi}$$

avec :

$$\begin{cases} X_\varphi = \frac{2 \rho_\varphi \partial_{\rho_\varphi} f_\varphi + \rho_\varphi^2 \partial_{\rho_\varphi}^2 f_\varphi}{T} = -\frac{(\partial_p g_\varphi)^2}{T \partial_p^2 g_\varphi} \\ Y_\varphi = \rho_\varphi \partial_{\rho_\varphi T}^2 f_\varphi = X_\varphi T \frac{\partial_p^2 g_\varphi}{\partial_p g_\varphi} \end{cases}$$

Équation 2

La seule limite du potentiel thermodynamique est lié au fait qu'il est formulé à une fonction affine de la température près (de la forme $aT + b$ où a et b sont des constantes d'intégration désignant respectivement l'énergie interne et l'entropie du fluide prises dans des conditions thermodynamiques de référence). Néanmoins, si l'on se limite aux simples données thermodynamiques de l'Équation 1, ces constantes d'intégration n'ont pas d'influence, étant éliminées dans les dérivées partielles.

Dans le cas d'un stockage de CO_2 , on a retenu l'équation d'état multiparamétrique proposée par (Kunz, et al., 2012), et formulée à partir de l'énergie libre de Helmholtz f . Ce choix s'explique par la grande précision de cette loi sur un très large domaine de validité incluant l'ensemble des conditions thermodynamiques classiquement rencontrées dans un stockage (cette équation est notamment valable que le CO_2 soit à l'état liquide, gazeux ou supercritique), ainsi que par sa flexibilité vis-à-vis d'une éventuelle prise en compte future de l'évaporation de l'eau de la saumure.

Concernant la saumure, le fait qu'il s'agisse d'un mélange en raison de la présence de sel dissous rend sa formulation plus complexe, car faisant également intervenir la concentration de cette dernière espèce. En outre, elle empêche d'adopter une équation d'état du type GERG telle que proposée par (Kunz, et al., 2012), car cette dernière n'a jamais été calibrée sur des solutions électrolytiques. On a ainsi adopté la formulation présentée par (Akinfiyev, et al., 2010) sur l'enthalpie libre g , valable sur la gamme de pression, de température et de salinité communément rencontrée en cavité. Cette équation d'état suffit pour le calcul des paramètres thermodynamiques du modèle (α_λ et $c_{p\lambda}$ par exemple), mais est également indispensable pour calculer l'évolution de la solubilité du sel dans la saumure avec les conditions thermodynamiques, laquelle conditionne les échanges de matière entre le massif salin et la saumure.

La solubilité se calcule à partir de l'égalité des potentiels chimiques μ du constituant dans chacune des phases qui le contiennent, ce qui se traduit par l'égalité $\mu_{s\lambda}(p, T) = \mu_{s\sigma}(p, T)$ où l'indice s désigne le sel présent dans la phase qui lui est associée (λ et σ). Si le potentiel chimique du sel dans la saumure est directement lié à celui de sa phase λ ($\mu_{s\lambda} = g_\lambda + (1 - c_s) \partial_{c_s} g_\lambda$), celui du

sel dans le massif salin est plus complexe, les solides étant rarement définis par les lois de la thermodynamique. Par ailleurs, il est essentiel de s'assurer de la cohérence des constantes d'intégration a et b des potentiels thermodynamiques des deux phases pour que cette égalité reste valable. En proposant de supposer l'isotropie du tenseur de contraintes dans le massif salin, Archer (Archer, 1992) (Archer, 1997) permet d'établir une pseudo-équation d'état du sel cristallin (g_σ) et propose des valeurs pour les deux constantes d'intégration harmonisées entre les deux phases, rendant ainsi valide l'égalité des potentiels et le calcul de solubilité du sel dans l'eau à partir de cette équation.

3.2. Prise en compte des transferts de masse entre phases fluides

Contrairement à la section 3.1, nous ne considérons plus ici que les deux phases γ et λ se comportent de façon isolée l'une par rapport à l'autre d'un point de vue thermodynamique. Celles-ci échangent entre elles de la matière (Duan, et al., 2003) (Chabab, et al., 2019), ce qui est susceptible de modifier certaines de leurs propriétés thermophysiques (par exemple les coordonnées du point critique et la position de la courbe de changement d'état dans le diagramme pression-température de la phase riche en CO_2). Il convient en réalité de considérer l'ensemble comme un unique système thermodynamique, mélange de trois espèces distinctes (CO_2 - H_2O - NaCl), pouvant se trouver au même moment sous plusieurs phases de compositions différentes. C'est l'approche suivie par (Akinfiyev, et al., 2010) pour présenter un diagramme de phase de ce mélange en fonction de la pression, la température et la composition à partir d'une équation d'état dont ils ont ajusté les paramètres. On a ainsi pu vérifier, outre le fait que la présence de CO_2 n'altérerait pas le massif salin, l'existence de potentiellement deux (voire trois) phases fluides dans la cavité sous les conditions thermodynamiques usuelles de stockage : l'une riche en CO_2 et contenant un peu d'eau pure correspondant à la phase γ (à l'état liquide, gazeux ou supercritique, voire biphasique), l'autre étant la saumure (phase λ) contenant de l'eau dans laquelle sont dissous le sel et le CO_2 .

Dans le modèle de stockage, il a toutefois été décidé d'utiliser des équations d'état différentes dans les deux phases. L'équation d'état de la saumure, sur laquelle peu d'autres travaux existent (Evans, et al., 2006) (Dubacq, et al., 2013) (Chabab, et al., 2019), est adoptée sur la base des travaux de (Akinfiyev, et al., 2010). Concernant la phase γ , on la décrit en adoptant l'équation d'état fondamentale du GERG proposée et calibrée par (Kunz, et al., 2012) pour le mélange binaire CO_2 - H_2O .

La prise en compte des échanges de matière entre les phases γ et λ suit ainsi une même logique que celle adoptée précédemment pour la dissolution du sel. L'équilibre chimique entre les deux phases est donné par l'égalité des potentiels chimiques de l'eau et du CO_2 dans leurs deux phases ($\mu_{i\lambda} = \mu_{i\gamma}$ où l'indice i correspond au constituant présent dans chacune des phases). Il est ainsi nécessaire que les constantes d'intégration des équations d'état des deux phases soient en accord. La littérature ne permet toutefois pas d'accéder directement à des valeurs d'ajustement de ces constantes d'intégration pour les deux constituants. Pour passer outre ce problème, deux méthodes distinctes sont appliquées :

- Dans le cas de l'eau : on applique les équations d'état des deux phases dans le cas extrême où celles-ci ne sont constituées que d'eau pure (la concentration de tous les autres constituants est nulle). On harmonise alors les valeurs des constantes sous des conditions thermodynamiques de référence (p_0, T_0) (égalité dans les deux phases de l'énergie interne et de l'entropie sous ces conditions de référence).

- Dans le cas du CO_2 : la concentration du CO_2 dissous étant limitée à l'équilibre, on impose à la température considérée T la valeur de sa concentration à saturation dans l'eau pure à partir d'une loi de solubilité différente (ici fournie par (Duan, et al., 2003)). Les constantes d'intégration sont ainsi implicitement égalisées.

Quant à la dissolution du sel dans la nouvelle saumure contenant du CO_2 , la valeur de la concentration à saturation est affectée par la présence de CO_2 (la solubilité du sel diminue légèrement). Cependant, l'équation d'état retenue conserve la cohérence des constantes d'intégration avec celles de la phase du massif salin σ , de sorte que l'égalité des potentiels chimiques reste valable avec cette nouvelle équation d'état.

4. Impact des opérations appliquées au stockage de CO_2 sur l'évolutions de ses conditions thermodynamiques

A partir du modèle de stockage en cavité saline établi et des équations d'état retenues pour les différentes phases qu'elle contient, on a cherché à mesurer l'impact des transferts de masse entre les deux phases fluides sur l'évolution des conditions de stockage durant les différentes opérations lors desquelles ils sont susceptibles de se manifester, à savoir le remplissage de la cavité (section 4.1) et son exploitation (section 4.2). Cette question peut avoir son importance, car le modèle incluant le transfert de masse est plus complexe et donc nécessite un temps de calcul plus important. Si les deux simulations aboutissent à des résultats proches, nous pouvons en déduire que les échanges de matière entre phases fluides n'ont qu'une faible influence sur le comportement du stockage.

Pour les besoins du calcul, les paramètres de comportement thermomécanique du massif salin présentés en Tableau 1 ont été adoptés alors que les conditions extérieures de la cavité sont résumées en Tableau 2. Les conditions appliquées spécifiquement selon le procédé considéré sont exposées en Tableau 3 (opération de premier remplissage) et Tableau 4 (opérations de gestion du stockage).

4.1. Opération de remplissage en CO_2 de la cavité

Comme évoqué en section 2.1, l'opération de remplissage vise à remplacer la saumure par le fluide à stocker (ici le CO_2). Ainsi, la saumure est supposée ne contenir initialement que de l'eau pure et du sel dissous ; on parle de saumure fraîche. Dès lors une première différence de comportement apparaît entre les deux modèles : dans celui ignorant les transferts de masse, l'intégralité du CO_2 introduit dans la cavité permet de faire refluer la saumure en-dehors, ce qui ne peut pas être le cas au début de l'opération dans l'autre. En effet, si l'on suppose que l'équilibre chimique entre les deux phases est maintenu à tout instant, il existe une certaine période au début de l'opération au cours de laquelle le CO_2 n'a pas été introduit dans la cavité en quantité suffisante pour lui permettre de coexister avec une phase de saumure. Il s'y dissout ainsi immédiatement et intégralement tant que la concentration du CO_2 dissous n'a pas atteint sa valeur à saturation, moment à partir duquel une phase γ riche en CO_2 apparaît et commence enfin à expulser la saumure.

Cette période initiale, que l'on a qualifié dans cette étude de "temps de latence", se remarque en observant les différentes courbes de la Figure 3. Celles-ci comparent les résultats des deux

modèles de stockage lorsque l'on impose un débit d'injection de CO_2 et une pression de stockage constants (à travers l'évolution des masses des deux phases et des débits d'extraction de saumure). On peut toutefois noter que le débit de soutirage de saumure pendant le temps de latence n'est pas nul (Figure 3 (c)). Ceci s'explique par la dilatation de la saumure due à l'absorption du CO_2 injecté : son volume tend à s'accroître à mesure que le CO_2 se dissout et à surpasser le volume de la cavité ; mécaniquement, le volume de saumure excédentaire remonte en surface. La fin de la période de latence est marquée par un brusque changement de débit de soutirage de saumure : celui-ci atteint le niveau prévu par le modèle sans transfert de masse (et même le dépasse légèrement car la masse volumique de la saumure saturée en CO_2 est légèrement supérieure à celle de la saumure fraîche). Les deux modèles aboutissent à des comportements globalement similaires par la suite jusqu'à la fin de l'opération : les conditions de stockage variant peu, la solubilité et donc la concentration du CO_2 dissous restent globalement stables, de sorte que la dissolution du CO_2 devient marginale et peut parfaitement être ignorée. Seul le transfert de masse de l'eau vers la phase riche en CO_2 influence encore la durée de l'opération : la baisse de masse de la phase λ (ie. la saumure) est accélérée par celle de la concentration en H_2O en raison du transfert de ce constituant dans la phase γ . Néanmoins, l'ampleur de ce phénomène est limitée, de sorte que son influence ne paraît que peu significative.

Ces simulations montrent malgré tout que la dissolution peut avoir plusieurs conséquences notables sur les opérations de remplissage :

- une période de latence au cours de laquelle le remplissage ne permet pas d'expulser la saumure de la cavité au débit que l'on attendrait si les deux fluides n'interagissaient pas (Figure 3 (c)). La compréhension de ce phénomène est d'autant plus importante que ses effets sur le comportement du stockage, très similaires à ceux causés par une fuite de produit, pourraient être mal interprétés et engendrer des erreurs de gestion ;
- en conséquence directe de la période de latence, une augmentation de la durée de l'opération (Figure 3 (a)), potentiellement de plusieurs semaines en fonction des débits d'injection de CO_2 et de la taille de la cavité. Ce retard pris par l'opération est légèrement inférieur à la durée de la période de latence ;
- des pertes importantes de produit qui s'est dissout au cours de la période de latence et se trouve expulsé de la cavité simultanément à la saumure (environ 9000 tonnes pour le cas considéré d'après la Figure 3 (b), soit plus de 2 % de la quantité de CO_2 stockable dans la cavité).

Ainsi, la prise en compte du transfert de masse dans les simulations de remplissage de cavité avec un fluide à forte solubilité se justifie pour anticiper les pertes de ce fluide induites par le procédé et le comportement en réponse du stockage lors de la période de latence. En revanche, l'évaporation de l'eau dans la phase riche en CO_2 n'exerce qu'une très faible influence globale : si elle n'a aucun impact sur le comportement du stockage lors de la période de latence, du fait de l'absence de phase riche en CO_2 , sa prise en compte dans les calculs entraîne une légère diminution de la durée totale de l'opération, en faisant baisser la masse de H_2O dans la saumure et mécaniquement augmenter la concentration des autres constituants de la phase λ .

4.2. Opérations d'injection et soutirage de CO_2

Comme présenté en section 2.1, il existe deux principaux procédés de gestion de stockage en cavité saline : par compression-détente (fluides gazeux) et par balancement de saumure (fluides peu

compressibles). Or, les coordonnées thermodynamiques du point critique du CO₂ (31.0 °C et 7.37 MPa selon (Span, et al., 1996)) font que celui-ci peut être stocké sous forme gazeuse/supercritique fortement compressible ou sous forme liquide/supercritique faiblement compressible selon les conditions. Dès lors, il devient important de déterminer le procédé le plus adéquat au stockage de CO₂, partant du principe qu'il faut éviter tout changement d'état à l'intérieur de la cavité (on ne change pas le procédé de gestion de stockage et le CO₂ ne doit à aucun moment être stocké sous forme biphasique).

Dans un premier temps, on considère le cas d'un stockage dont les conditions thermodynamiques initiales permettent au CO₂ de se trouver à l'état gazeux. On applique plusieurs cycles d'opération par compression-détente en veillant à ce que le CO₂ ne subisse pas de changement d'état et on compare les résultats de simulation des deux modèles intégrant ou non les transferts de masse avec la saumure. En observant l'évolution des conditions thermodynamiques du stockages (pression et température) selon les deux modèles (Figure 4), on constate que la différence des résultats est minime et absolument négligeable tant ces conditions évoluent de façon similaire (Figure 4 (a) et (b)). Cela s'explique par le fait que la concentration en CO₂ dissous est très stable tout au long des opérations (Figure 4 (c)) : les transferts de masse au cours des différentes opérations d'injection et de soutirage sont trop limités pour avoir une influence sur le comportement thermodynamique du stockage. Il n'est ainsi pas indispensable de recourir à un modèle prenant en compte les échanges de masse entre les phases fluides pour évaluer les conditions de stockage dans le cas d'un stockage de CO₂ gazeux.

En revanche, on peut constater que ce mode de gestion peut être limité par les quantités de CO₂ utile que l'on peut appliquer à chaque cycle. Dans le cas de la Figure 4, on remarque que les cycles de remplissage et soutirage permettent de jouer sur 70 % de la quantité maximale de produit que la cavité est en mesure de contenir afin de maintenir la pression du stockage dans la fourchette d'exploitation sans risque d'un changement d'état de la part de ce fluide ni pression trop faible. Cette valeur est proche de ce qu'on trouve pour les fluides habituellement stockés, mais peut être significativement plus faible selon les scénarii envisagés (de l'ordre de 40 %), ce qui représenterait une quantité de gaz-tampon très largement supérieure à ce que l'on trouve en pratique actuellement et risquerait de constituer un manque à gagner trop important pour être économiquement viable. Les deux principaux moyens de faire baisser cette quantité de gaz tampon consisteraient à utiliser une cavité à profondeur moindre (de sorte que l'intervalle des pressions admissibles reste inférieure à la pression de changement d'état) et/ou à accepter de diminuer la valeur de la pression minimale admissible du stockage (ce qui pourrait d'un autre côté affecter le massif salin et son intégrité).

Dans un second temps, on se focalise sur le cas d'un stockage de CO₂ liquide géré par balancement de saumure, dont le procédé se rapproche de celui du remplissage de la cavité. La distinction majeure est liée aux périodes d'extraction de fluide, car celles-ci nécessitent l'injection simultanée de saumure considérée ici comme fraîche (constituée uniquement d'eau et de sel à une concentration proche de la saturation). Au cours des différentes opérations, les débits d'injection et de soutirage de CO₂ restent constants, tandis que ceux de la saumure ont été déterminés de façon à maintenir une pression de stockage stable dans le cas où l'on décide d'ignorer les transferts de masse.

À la différence de l'opération de remplissage, on constate dans les simulations présentées en Figure 5 qu'il n'existe pas de période de latence dans les simulations prenant en compte les

transferts de masse, ce qui s'explique par le fait que les deux phases sont initialement présentes et chimiquement à l'équilibre l'une avec l'autre.

Malgré tout, on constate que les deux modèles aboutissent à des résultats très différents concernant l'évolution des conditions du stockage et principalement des masses de CO₂ stocké. En appliquant le scénario de stockage au modèle de référence (sans prise en compte des échanges de matière), l'évolution de la masse de la phase γ reste identique de cycle en cycle. Ce n'est pas le cas d'après l'autre modèle, l'enchaînement des cycles de stockage entraînant une baisse globale de la masse de la phase γ riche en CO₂. Cela s'explique par la dissymétrie du processus de stockage : lors des phases d'injection de CO₂, la saumure saturée en CO₂ est extraite du stockage, mais est remplacée ultérieurement, lors des phases de soutirage, par une saumure fraîche. Dès lors, afin de maintenir le CO₂ dissous à sa concentration de saturation et ainsi conserver l'équilibre chimique imposé entre les deux phases, la phase λ a besoin de dissoudre une quantité additionnelle de CO₂, laquelle n'avait pas été anticipée lors de l'établissement du scénario du stockage. Ainsi, la cavité tend à perdre une quantité non-négligeable de CO₂ de cycle en cycle (ici de l'ordre de 4 kt), jusqu'au moment où ce fluide n'est plus en quantité suffisante par rapport aux besoins du soutirage (ce qui est arrivé dès la fin du cinquième cycle dans l'exemple présenté en Figure 5 (b)).

On remarque ainsi que les deux procédés de gestion de stockage présentent des forces et des faiblesses importantes dans le cas d'un stockage de CO₂. Le procédé par compression-détente n'est que très peu affecté par les pertes par dissolution, ce qui autorise à négliger les transferts de masse et simplifie les simulations, mais son application sur un stockage de CO₂ nécessite d'être étudiée attentivement en amont afin de réduire la quantité de gaz-tampon et d'optimiser les cycles d'exploitation. De l'autre côté, les simulations réalisées sur un stockage exploité par balancement de saumure ne peuvent se permettre d'ignorer les effets des transferts de masse et des pertes engendrées. Ce procédé pourrait être plus adapté pour le stockage de CO₂ (pression de stockage plus importante ce qui signifie plus grande quantité de CO₂ contenue dans la cavité, pas de limitation dans l'amplitude des cycles de stockage), mais présente deux limites majeures :

- vis-à-vis des pertes potentielles que la dissolution du CO₂ peut entraîner : pour les limiter, il devient indispensable de prévoir en surface un dispositif de récupération du CO₂ contenu dans la saumure extraite ;
- vis-à-vis du contexte général du stockage (ici le stockage d'énergie pour répondre aux fortes fluctuations de la demande) : les débits d'injection et soutirage applicables sont généralement plus faibles que ne peuvent l'être ceux des stockages gérés par compression-détente, ce qui impacte négativement la flexibilité du processus de stockage global, caractéristique pourtant essentielle pour la viabilité économique du stockage.

5. Intérêt pour la cinétique de dissolution du CO₂

Au cours de la section 4, on a comparé l'impact des simulations prenant en compte ou non les transferts de masse entre les deux phases fluides γ et λ . Cela revient aussi à comparer les cas où les transferts de masse sont instantanés (équilibre chimique instantané) ou au contraire infiniment longs (équilibre chimique atteint à l'infini). L'objectif de cette étude est désormais de déterminer laquelle de ces deux hypothèses serait la plus acceptable en pratique et à terme d'être à même d'améliorer les performances du modèle en proposant une loi d'évolution du transfert de masse d'un constituant échangé d'une phase vers l'autre. À cette fin, on a ainsi entrepris de reproduire un stockage

contenant les deux phases γ et λ et d'observer l'évolution de la dissolution au cours du temps, expérimentalement tout d'abord (section 5.1) puis numériquement pour reproduire ces résultats (section 5.2) pour pouvoir les étendre à des conditions plus représentatives de celles rencontrées en cavité saline. Cette étude fait partie intégrante d'une publication (Soubeyran, et al., 2019).

5.1. Etude expérimentale

Au cours de cette étude, on a utilisé un dispositif expérimental dont la technique est basée sur la méthode dite du *Pressure-Decay*, fréquemment employé pour observer l'évolution de certaines propriétés de liquides ou évaluer la solubilité d'un gaz dans un liquide (Riazi, 1996) (Upreti, et al., 2000) (Reza Etmnan, et al., 2010). Son principe consiste à mettre en contact à l'intérieur d'une cellule, une phase liquide dégazée et une phase gazeuse (à partir de l'instant $t = 0$) et à enregistrer l'évolution de l'un des paramètres thermodynamiques du mélange biphasique en maintenant les autres stables. Ici, une fois les deux fluides introduits, la cellule est hermétiquement fermée et la température est maintenue constante, tandis que l'on observe l'évolution de la pression dans la phase gazeuse (voir schéma en Figure 6). La dissolution du gaz dans la phase liquide entraîne une baisse de la pression jusqu'à la stabilisation une fois l'équilibre chimique entre les deux phases atteint. La cellule utilisée, de forme cylindrique, joue ainsi un rôle comparable à celui d'une cavité de dimension centimétrique (diamètre interne d'environ 4 cm et de hauteur 8 cm, pour un volume interne d'environ 96 mL). Pour l'ensemble des expériences, la température dans la cellule a été maintenue à 40 °C, tandis que la pression interne de la cellule après l'introduction de la phase gazeuse a été fixée à 10.5 bar.

Au cours des premières expériences menées, on a comparé les cinétiques de dissolution de deux fluides gazeux (CO_2 et CH_4) dans l'eau pure et dans une saumure fortement salée (fraction massique en sel de 22.5 %, sachant que la fraction massique du sel dans l'eau à saturation est d'environ 26 %). Utiliser une saumure saturée en sel aurait été intéressant, mais posait trop de problèmes sur le dispositif d'un point de vue technique en raison de la recristallisation du sel pour pouvoir être réellement mis en pratique. Cette comparaison s'est faite dans le cas où la phase liquide (volume occupé 80 mL) est abondante par rapport à la phase gazeuse afin de mettre en valeur les différences de cinétique de transfert de masse entre les différents cas considérés. On a constaté (Soubeyran, et al., 2019) que les deux gaz présentent des cinétiques de dissolution très différentes : quelle que soit la salinité de la phase liquide considérée, la dissolution du CO_2 entraîne une baisse de pression plus importante (du fait de sa solubilité supérieure) et surtout une durée de mise en équilibre nettement plus courte (après environ 5 h dans l'eau pure et 25 h dans la saumure fortement salée alors que l'équilibre est encore loin d'être atteint dans les deux cas après plus de 35 h d'expérience pour le CH_4). Cela conforte l'hypothèse consistant à négliger l'interaction du CH_4 avec la phase saumure en cavité saline : outre le fait que son ampleur semble très restreinte, la potentielle grande inertie du phénomène contribuerait à rendre son impact absolument négligeable sur les conditions de stockage.

Dans le cas du CO_2 , s'il semble encore difficile de tirer des conclusions quant à la durée réelle de mise en équilibre en cavité saline, le phénomène paraît suffisamment rapide et important pour ne pas pouvoir être négligé *a priori*. Pour aller plus loin, on a cherché à identifier les principaux paramètres influençant la durée de la dissolution. C'est pourquoi l'expérience a été reproduite exclusivement sur le CO_2 en faisant varier les volumes des deux phases et en considérant une troisième composition de la phase liquide (une saumure de salinité intermédiaire avec une fraction

massique autour de 11 %, voir (Soubeyran, et al., 2019)). Ces nouvelles expériences ont confirmé l'influence négative du sel sur l'amplitude du transfert de masse et sa vitesse. Concernant les volumes des deux phases, il semblerait que le temps nécessaire avant d'atteindre le régime permanent diminue à mesure que le volume de la phase gazeuse s'accroît au détriment de celui de la phase liquide, ce qui peut sembler logique dans la mesure où la quantité de CO₂ à dissoudre est plus faible. Mais ces conclusions préliminaires se devaient d'être confirmées par une étude plus approfondie passant par la modélisation numérique.

5.2. Modélisation numérique

Cette partie a pour objectif de développer un modèle de cinétique de dissolution calibré sur les résultats expérimentaux obtenus pour pouvoir à terme être étendu à l'échelle d'une cavité et déterminer des ordres de grandeur de la durée de la dissolution et des lois de transfert de masse par dissolution. Ces dernières pourraient notamment être appliquées lors de la modélisation d'opérations de remplissage, les plus impactées par le phénomène (voir section 3.1). La première étape consiste ici à élaborer un modèle et en ajuster les paramètres à partir des données expérimentales rassemblées.

Si le procédé du *Pressure-Decay* a l'avantage d'être relativement simple expérimentalement, le faible nombre de données différentes auxquelles il permet d'accéder oblige à adopter des hypothèses importantes sur les différentes phases pour modéliser numériquement les essais réalisés. C'est ainsi que l'on suppose :

- l'unicité du transfert de masse considéré : seule la dissolution du CO₂ dans la saumure a lieu (on néglige tout phénomène d'évaporation de l'eau de la phase liquide, tandis que le dégazage du CO₂ de cette même phase liquide ne se manifeste pas dans les modélisations, celles-ci reproduisant la tendance globale du CO₂ à se dissoudre dans les conditions des essais réalisés) ;
- l'uniformité des conditions thermodynamiques dans chacune des phases, exception faite à la concentration en CO₂ dissous dans la phase liquide ;
- l'absence de réaction chimique dans la cellule ;
- une durée d'injection de la phase gazeuse infinitésimale : l'injection précède ainsi la dissolution. À l'instant $t = 0$, la pression de la phase gazeuse passe de 0 à 10.5 bar (échelon) puis la cellule est hermétiquement fermée et le système évolue vers son équilibre ;
- l'indépendance des propriétés de la phase liquide à la concentration en CO₂ dissous.

L'étude de la cinétique de dissolution obligeant à observer le système jusqu'à ce que la concentration en CO₂ dissous soit uniforme à hauteur de la concentration de saturation, on se focalise dans ce modèle sur la phase liquide et le transport du CO₂. Il a été supposé dans un premier temps que le transport du CO₂ dans la saumure obéit à une équation de diffusion de type équation de Fick ($\partial_t c = D \partial_z^2 c$ avec D coefficient de diffusion et c concentration du CO₂ dissous), avec une condition aux limites à l'interface avec la phase gazeuse de type Robin ($J_{int} = K(c_{sat}(p) - c_{int})$) où J_{int} correspond au flux massique de CO₂ absorbé à l'interface et K le coefficient de transfert de masse). Cette loi d'interface fait intervenir le comportement thermodynamique de la phase gazeuse dans le terme c_{sat} (concentration à saturation du CO₂ dissous) dépendant de la pression uniquement et c_{int} (concentration en CO₂ à l'interface liquide-gaz). On fait l'hypothèse dans le modèle que c_{sat} est proportionnelle à la pression (équation de Henry $p = c_{sat} H$ avec H coefficient de Henry) et que la phase gazeuse est régie par la loi des gaz parfaits (il y a ainsi proportionnalité entre J_{int} et dp/dt).

Ce modèle simple a fréquemment été retenu dans les modélisations similaires de la littérature (Farajzadeh, et al., 2009) (Reza Etminan, et al., 2010) (Gholami, et al., 2015) et nécessite l'ajustement des trois paramètres D , K et H sur les données expérimentales. Cet ajustement a été effectué de sorte à disposer d'un jeu de paramètres (D, K, H) pour chaque salinité de saumure considérée (les résultats sont présentés dans l'article (Soubeyran, et al., 2019)). La littérature n'est pas assez fournie concernant le terme K pour permettre d'en comparer les valeurs obtenues et ainsi les valider, de même concernant les valeurs du coefficient D du CO_2 en saumure. Cependant, au vu des données issues de la littérature à propos du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'eau pure (Frank, et al., 1996) (Cadogan, et al., 2014) (Perera, et al., 2018), on peut s'apercevoir que la valeur obtenue est de deux ordres de grandeur trop élevée. Le modèle utilisé peut ainsi reproduire fidèlement des essais réalisés à l'échelle de la cellule centimétrique, mais, ne reposant pas sur des bases physiques solides, ne peut être étendu à d'autres échelles.

Il peut en revanche être appliqué pour observer l'évolution de la durée de dissolution en fonction des facteurs qui l'influencent tels que ceux énumérés en section 5.2. On compare dans les différentes conditions analysées le temps nécessaire au système pour que la baisse de pression dans la cellule représente 95 % de la pression d'équilibre. Cette comparaison aurait aussi pu être faite à partir des courbes de données expérimentales, mais ces dernières ne garantissent pas que l'équilibre chimique ait réellement été atteint à la fin des essais. On a ainsi pu confirmer que la salinité tendait à accroître la durée du phénomène. En revanche, le lien entre cette dernière et le volume des deux phases est moins évident : aux faibles volumes de phase liquide, la durée tend à augmenter avec le volume de saumure, tandis qu'aux volumes élevés de la phase liquide, le lien semble s'inverser. La corrélation aux faibles volumes de saumure semble logique : augmenter le volume de saumure conduit à augmenter également le temps nécessaire au CO_2 dissous pour s'y diffuser et s'homogénéiser, accroissant mécaniquement la durée du phénomène. À fort volume de saumure, l'explication résiderait dans le fait qu'augmenter encore le volume de celle-ci diminue simultanément la pression à l'équilibre (plus de CO_2 à dissoudre, donc transfert de masse total plus important et baisse de pression dans la phase gazeuse plus marquée), ce qui revient à diminuer la concentration du CO_2 dissous à l'équilibre ; à partir d'un certain cap, la quantité de CO_2 à dissoudre dépend plus fortement de la solubilité à l'équilibre du produit que de la masse initiale de la saumure. Cela laisse supposer que le phénomène de dissolution lors des premiers jours du remplissage de la cavité pourrait être relativement rapide, au vu du volume occupé par la phase saumure par rapport à celui de la phase gazeuse.

Un autre modèle cherchant à coupler les phénomènes de diffusion et de convection naturelle a été testé. En accord avec les observations de la littérature quant aux phénomènes liés à la dissolution du CO_2 (Kneafsey, et al., 2010) (Bolster, 2014), il serait envisageable d'étendre par la suite ce modèle à l'échelle de la cavité en revenant toutefois sur certaines hypothèses (telles que la loi d'état des gaz parfaits pour décrire le comportement de la phase gazeuse ou la loi de Henry pour évaluer la solubilité en fonction de la pression). Néanmoins, l'ajustement de ses paramètres doit encore être amélioré pour s'assurer de leur cohérence vis-à-vis des valeurs proposées dans la littérature.

6. Conclusions

L'étude présentée dans cet article s'apparente à une analyse technique de faisabilité du stockage de CO₂ en cavité saline, principalement focalisée sur le comportement thermodynamique de ce fluide. Essentiellement qualitative, elle a pour but d'anticiper la manière d'assurer le stockage de ce produit et de déterminer les phénomènes susceptibles de menacer l'intégrité de la cavité ou d'impacter l'efficacité du procédé. Cela passe par une modélisation fiable de l'ensemble en tenant compte notamment des spécificités thermodynamiques des différents fluides qui le composent. Dans le cas du CO₂, les conditions thermodynamiques entraînant son changement de phase, ainsi que sa forte solubilité dans la saumure (au regard de celle des fluides pouvant servir de référence en stockage en cavité saline), représentent deux particularités importantes dont il convient d'étudier l'impact.

A propos du risque de changement de phase du CO₂ dans la cavité, il a pu être vérifié que celui-ci est bien réel si le CO₂ est stocké initialement sous forme gazeuse et traité comme tel (gestion du stockage par compression-détente). Des études plus spécifiques doivent être menées pour évaluer l'intérêt technique et économique des solutions potentielles (réduire la pression minimale admissible du stockage, se limiter à des cavités peu profondes, accepter le changement de phase au cours de l'exploitation et prévoir les opérations à mener en réponse). Concernant l'étude d'impact de la solubilité sur le comportement de stockage, on a comparé les résultats de simulation de deux cas extrêmes, à savoir l'absence totale d'interaction entre les phases fluides et au contraire une mise à l'équilibre chimique immédiate de ces phases. On a constaté que seules les opérations par compression-détente ne sont pas significativement affectées par les phénomènes de transfert de masse. À l'inverse, le remplissage de la cavité et les opérations par balancement de saumure présentent des comportements très distincts selon les deux cas de figure envisagés, ce qui signifie que la dissolution du CO₂ a le potentiel pour modifier sensiblement le comportement du stockage. Ce potentiel dépendra en pratique de la cinétique réelle de ce phénomène : si le processus de dissolution est très lent par rapport à la durée attendue des opérations, il ne serait pas nécessaire d'en considérer les effets ; d'où l'intérêt de mener une étude expérimentale autour de sa cinétique.

Cette étude, réalisée sur une cellule centimétrique, s'est accompagnée d'une modélisation numérique avec l'objectif d'en étendre les résultats à une échelle plus représentative des conditions en cavité saline. Cependant, elle n'a pas encore pu être menée jusqu'à son terme, les résultats obtenus de l'ajustement du premier modèle n'étant pas extrapolables à une autre échelle (car ce dernier est trop éloigné de la physique des phénomènes), tandis que ceux du second modèle, bien plus en adéquation avec les observations de la littérature, doivent encore être améliorés. Une fois un modèle cohérent obtenu, celui-ci devra être adapté pour être applicable aux conditions propres à celles de cavités salines : cela passera notamment par la suppression de certaines hypothèses qui ne seraient plus valides dans de telles conditions (solubilité définie par la loi de Henry, comportement thermodynamique de la phase gazeuse régie par la loi d'état des gaz parfaits notamment). Les simulations réalisées à partir d'un tel modèle appliqué à l'échelle d'une cavité permettraient de déduire, outre un ordre de grandeur de la durée de mise en équilibre du système lors d'opérations de remplissage et d'exploitation, une loi de transfert de matière d'une phase à l'autre. Cette dernière pourrait éventuellement être implémentée dans le modèle de stockage (en remplacement de l'hypothèse d'équilibre chimique instantané) afin d'en améliorer la précision et d'estimer l'influence réelle que peuvent avoir les transferts de masse sur le comportement du stockage.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Michel Tijani, Faouzi Hadj-Hassen et Laura Blanco Martin (Centre de Géosciences de MINES Paris - PSL), Alain Valtz (laboratoire du CTP de MINES Paris - PSL), et Alain Gaunand (CTP de MINES Paris - PSL) pour leur contribution. Les auteurs sont également reconnaissants envers les membres du projet FluidSTORY soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (n° 7747, ID ANR-15-CE06-0015) pour le partage de l'ensemble des informations qui ont permis d'aboutir à cette étude.

Bibliographie

Akinfiyev, N. et Diamond, L. 2010. Thermodynamic model of aqueous CO₂-H₂O-NaCl solutions from -22 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa. *Fluid Phase Equilibria*. 2010, Vol. 295, 1, pp. 104 - 124.

Archer, D. 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*. 1997, Vol. 42, 2, pp. 281 - 292.

—. **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*. 1992, Vol. 21, 4, pp. 793 - 829.

Bérest, P. 2011. Thermomechanical aspects of high frequency cycling in salt storage caverns. *International Gas Union Research Conference*. 2011.

Bérest, P., Bergues, J. et Brouard, B. 1999. Review of static and dynamic compressibility issues relating to deep underground salt caverns. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 1999, Vol. 36.

Bérest, P., et al. 2020. Maximum admissible pressure in salt caverns used for brine production and hydrocarbon storage. *Oil&Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies Nouvelles*. 2020, Vol. 75.

Bolster, D. 2014. The fluid mechanics of dissolution trapping in geologic storage of CO₂. *Journal of Fluid Mechanics*. 2014, Vol. 740, pp. 1 - 4.

Böttcher, N., et al. 2017. Thermo-mechanical investigation of salt caverns for short-term hydrogen storage. *Environmental Earth Sciences*. 2017, Vol. 76, 3, p. 98.

Cadogan, S., Maitland, G. et Trusler, J. P. 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*. 2014, Vol. 59, 2, pp. 519 - 525.

Chabab, S., et al. 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*. 2019, Vol. 91, p. 102825.

Duan, Z. et 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*. 2003, Vol. 193, 3-4, pp. 257 - 271.

Duan, Z., Møller, N. et Weare, J. 1992. 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*. 1992, Vol. 56, 7, pp. 2605 - 2617.

Dubacq, B., Bickle, M. et Evans, K. 2013. An activity model for phase equilibria in the {H₂O-CO₂-NaCl} system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013, Vol. 110, pp. 229 - 252.

Evans, K. et 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*. 2006, Vol. 70, 22, pp. 5488 - 5506.

Farajzadeh, R., Zitha, P. et Bruining, J. 2009. Enhanced Mass Transfer of CO₂ into Water: Experiment and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Juin 2009, Vol. 40, 13, pp. 6423 - 6431.

Frank, M., Kuipers, J. et van Swaaij, W. 1996. Diffusion Coefficients and Viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH Liquid Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Janvier 1996, Vol. 41, 2, pp. 297 - 302.

Gholami, Y., et al. 2015. Prediction of carbon dioxide dissolution in bulk water under isothermal pressure decay at different boundary conditions. *Journal of Molecular Liquids*. 2015, Vol. 202, pp. 23 - 33.

Jeanin, L., Myagkiy, A. et Vuddamalay, A. 2022. Modelling the operation of gas storage in salt caverns: numerical approaches and applications. *Science and Technology for Energy Transition*. 2022, Vol. 77.

Khaledi, K., et al. 2016. Analysis of compressed air storage caverns in rock salt considering thermo-mechanical cyclic loading. *Environmental Earth Sciences*. 2016, p. 1149.

Klafki, M. et Wagler, T. 2001. Thermodynamic simulator KAVTEC for optimisation of gas storage operation in salt caverns. *Proceeding SMRI Spring Technical Conference*. 2001, pp. 285 - 300.

Kneafsey, T. et Pruess, K. 2010. Laboratory Flow Experiments for Visualizing Carbon Dioxide-Induced, Density-Driven Brine Convection. *Transport in Porous Media*. Mars 2010, Vol. 82, 1, pp. 123 - 139.

Kunz, O. et 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*. 2012, Vol. 57, 11, pp. 3032 - 3091.

Kushnir, R., Ullmann, A. et Dayan, A. 2012. Thermodynamic Models for the Temperature and Pressure Variations Within Adiabatic Caverns of Compressed Air Energy Storage Plants. *Journal of Energy Resources Technology*. Mars 2012, Vol. 134, 2.

Labaune, P. et 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*. 2019, Vol. 62, pp. 314 - 329.

Lestringant, C., Bérest, P. et Brouard, B. 2010. Thermo-mechanical effects in Compressed Air Storage (CAES). *SMRI Fall Meeting*. 2010, pp. 29 - 44.

Li, W., et al. 2021. Investigation of thermal-mechanical effects on salt cavern during cycling loading. *Energy*. 2021, Vol. 232.

Llovel, F. et Vega, L. 2006. Global Fluid Phase Equilibria and Critical Phenomena of Selected Mixtures Using the Crossover Soft-SAFT Equation. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, Vol. 110, 3, pp. 1350 - 1362.

Mahmoudi, E., et al. 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*. Juillet 2016, p. 1069.

Moghadam, S., et al. 2015. Parametric assessment of salt cavern performance using a creep model describing dilatancy and failure. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 2015, pp. 250 - 267.

Pellizzaro, C., et al. 2012. Nouvelles problématiques posées par le cyclage thermo-mécanique en cavités salines. *Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'Ingénieur*. 2012.

Peng, D.-Y. et Robinson, D. 1976. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1976, Vol. 15, 1, pp. 59 - 64.

Perera, P., et al. 2018. Diffusivity of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions under Geologic Carbon Sequestration Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2018, Vol. 122, 16, pp. 4566 - 4572.

Raju, M. et Khaitan, S. 2012. Modeling and simulation of compressed air storage in caverns: A case study of the Huntorf plant. *Applied Energy*. 2012, Vol. 89, 1, pp. 474 - 481.

Reza Etminan, S., et al. 2010. Constant-Pressure Technique for Gas Diffusivity and Solubility Measurements in Heavy Oil and Bitumen. *Energy & Fuels*. Janvier 2010, Vol. 24, 1, pp. 533 - 549.

Reza Etminan, S., et al. 2010. Mass Diffusion Parameters in Presence of Interface Resistance in Gas-Bitumen Systems. *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*. 2010.

Riazi, M. 1996. A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1996, Vol. 14, 3, pp. 235 - 250.

Rouabhi, A., et al. 2017. A multiphase multicomponent modeling approach of underground salt cavern storage. *Geomechanics for Energy and the Environment*. 2017, Vol. 12, pp. 21 - 35.

Serbin, K., et al. 2015. The influence of thermodynamic effects on gas storage cavern convergence. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. Octobre 2015, Vol. 79, pp. 166 - 171.

Soave, G. 1972. Equilibrium constants from a modified {Redlich-Kwong} equation of state. *Chemical Engineering Science*. 1972, Vol. 27, 6, pp. 1197 - 1203.

Soubeyran, A. 2020. *Thermodynamique de stockage souterrain de fluides: application aux cavités salines*. 2020.

Soubeyran, A., Rouabhi, A. et Coquelet, C. 2019. Thermodynamic analysis of carbon dioxide storage in salt caverns to improve the {Power-to-Gas} process. *Applied Energy*. 2019, Vol. 242, pp. 1090 - 1107.

Span, R. et 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*. 1996, Vol. 25, 6, pp. 1509 - 1596.

Upreti, S. et Mehrotra, A. 2000. Experimental Measurement of Gas Diffusivity in Bitumen: Results for Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000, Vol. 39, 4, pp. 1080 - 1087.

Xia, W., et al. 2015. A simplified and unified analytical solution for temperature and pressure variations in compressed air energy storage caverns. *Renewable Energy*. 2015, pp. 718 - 726.

Tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques rhéologiques adoptées pour le massif salin //
Adopted rheological features of the rock salt

Paramètres thermoélastiques	Module d'Young E	25	GPa
	Module de Poisson ν	0.25	—
	Coefficient de dilatation linéique α_L	$4 \cdot 10^{-5}$	K^{-1}
	Conductivité thermique λ	0.5	W/m/K
	Diffusivité k	0.25	m^2/s
Paramètres viscoplastiques	α	0.3	—
	β	3.24	—
	Kr	0.72	MPa
	C	0	MPa
	A	2500	K
	Tr	303	K

Tableau 2 : Contexte initial de la cavité dans le massif salin //
Initial context of the cavern in the salt rock surrounding

Profondeur considérée de la cavité	800	m
Rayon initial de la cavité (sphérique)	50	m
Température géothermique à la profondeur de cavité	34	°C
Pression géostatique à la profondeur de la cavité	17	MPa

Tableau 3 : Paramètres d'entrée de l'opération de remplissage de la cavité //
Input data for the cavern filling operation

Pression dans la cavité (maintenue constante)	15	MPa
Température initiale dans la cavité	34	°C
Débit d'injection du CO₂	200	t/j

Tableau 4 : Paramètres d'entrée des opérations de gestion de la cavité par compression-détente et balancement de saumure //

Input data of the cavern operations according to the compression-relaxation and brine compensation processes

	PROCEDE COMPRESSION	PAR DETENTE	PROCEDE BALANCEMENT SAUMURE	PAR DE	UNITE
PRESSION INITIALE	5		14		MPa
TEMPERATURE INITIALE	34		34		°C
FRACTION INITIALE DU VOLUME DE LA CAVITE OCCUPE PAR LE CO₂	90		10		%

CONCENTRATION INITIALE DE SEL DISSOUS DANS LA SAUMURE	26.7	26.7	%
CONCENTRATION INITIALE DE CO₂ DISSOUS DANS LA SAUMURE	1.1	1.5	%
TEMPERATURE D'INJECTION CO₂	80	50	°C
OBJECTIF DU CYCLAGE	Pression du stockage variant entre 5 et 14 MPa	V_r/V variant de 10 % à 90 %	—
CYCLAGE APPLIQUE	180 j injection – 90 j repos – 90 j soutirage	180 j injection de CO ₂ – 90 j repos – 180 j injection de saumure	—

Figures

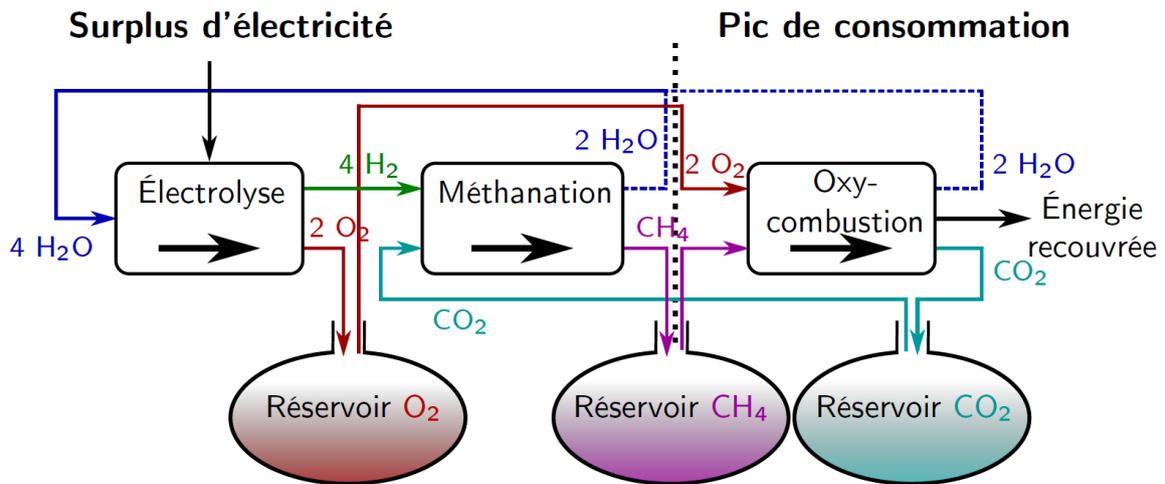


Figure 1 : Schéma du procédé de stockage d'énergie EMO // Schematic representation of the EMO energy storage process.

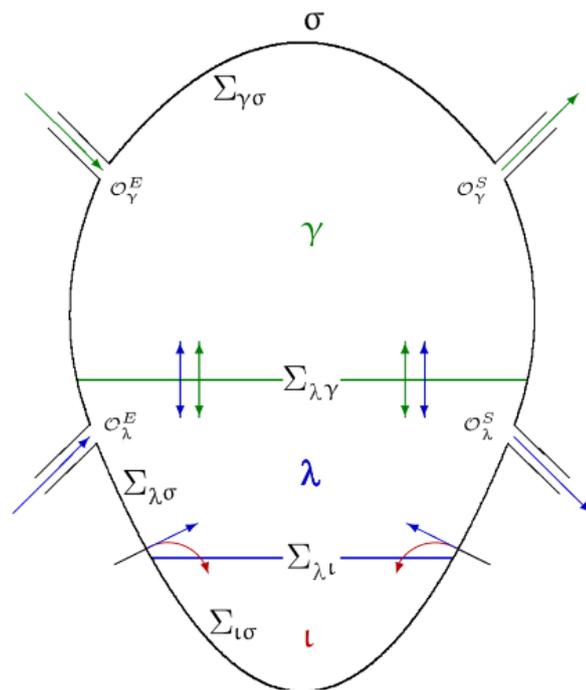
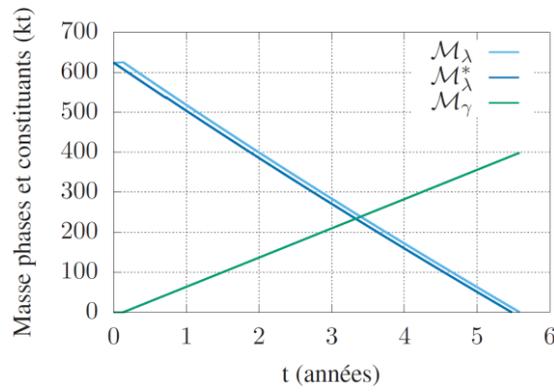
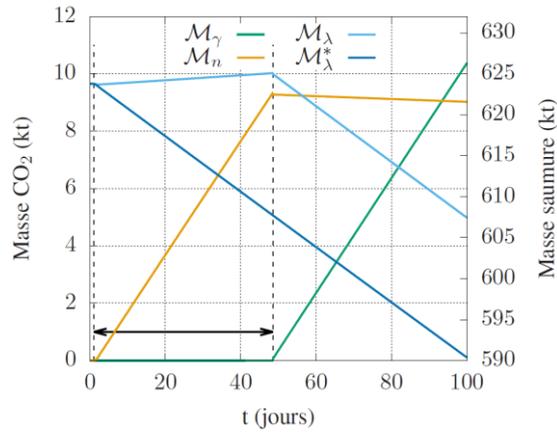


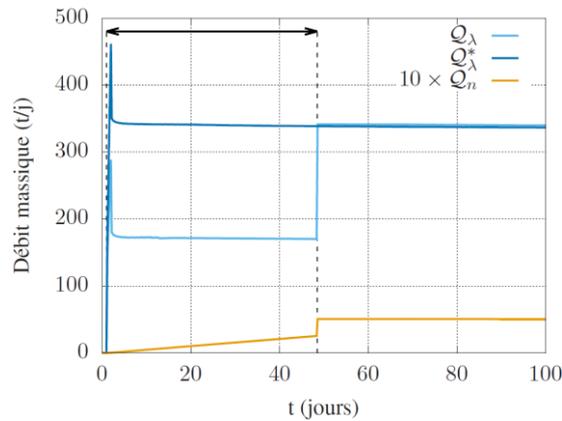
Figure 2 : Schéma représentant les différentes phases contenues dans la cavité avec les différents transferts de masse considérés dans la modélisation (Rouabhi, et al., 2017) // Schematic representation of the different fluid phases present within the cavity, as well as the different mass exchanges considered in the modeling (Rouabhi, et al., 2017).



(a) Evolution des masses des phases saumure et CO₂ stocké dans la cavité au cours de l'opération complète de remplissage de la cavité // Evolution of the mass of the cavity fluid phases (brine and stored CO₂) during the whole cavity filling operation.



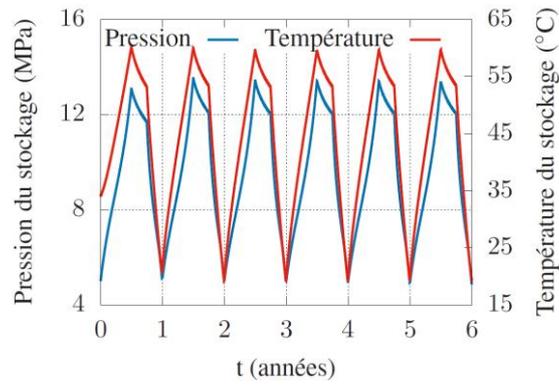
(b) Evolution des masses des différentes phases fluides présentes dans la cavité (CO₂ et saumure) et du CO₂ dissous au cours des cent premiers jours d'opération de remplissage // Evolution of the mass of the cavity fluid phases (CO₂ and brine) and of the dissolved CO₂ in the brine during the first hundred days of filling operation.



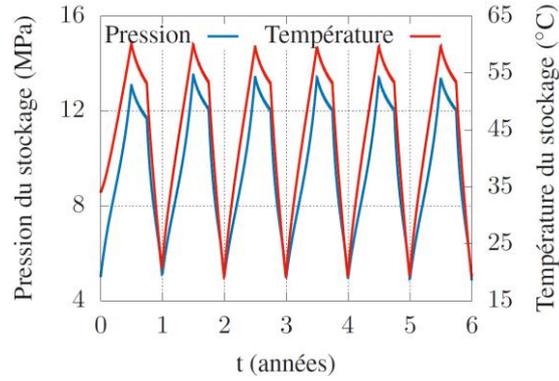
(c) Evolution des débits de soutirage de saumure au cours des cent premiers jours d'opération // Evolution of the brine withdrawal rate during the first hundred days of operation.

Figure 3 : Simulation d'une opération de remplissage d'une cavité saline avec du CO₂ (\mathcal{M}_φ masse de la phase φ dans les simulations considérant les transferts de masse par opposition à \mathcal{M}_φ^* ignorant ces derniers, \mathcal{M}_n masse de CO₂ dissous dans la saumure, Q_φ débit massique extrait de la cavité dans les simulations considérant les transferts de masse par opposition à Q_φ^* , Q_n débit massique du CO₂ dissous et extrait avec la saumure) //

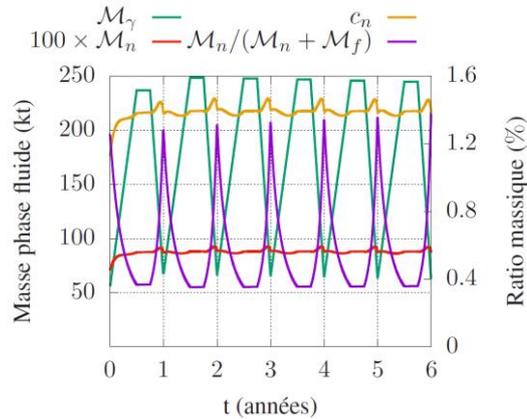
Simulation of a salt cavern filling operation with CO₂ (\mathcal{M}_φ mass of the phase φ in simulations assuming the mass exchange of CO₂ between the γ and λ phases as opposition to \mathcal{M}_φ^* which ignore it, \mathcal{M}_n mass of the dissolved CO₂ in the brine phase, Q_φ withdrawal flow rate in the simulations assuming mass exchanges between the cavern fluid phases as opposition to Q_φ^* , Q_n mass flow rate of the dissolved CO₂ extracted with the brine during withdrawal).



(a) Evolution des données de température et pression dans le cas avec transferts de masse // Evolution of the temperature and pressure assuming mass transfer of CO_2 between the γ and λ phases.

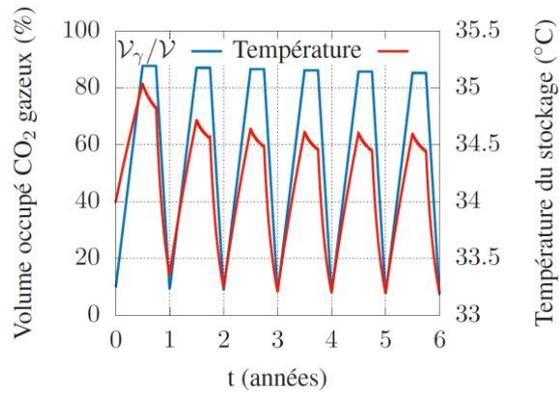


(b) Evolution des données de température et pression dans le cas sans transfert de masse // Evolution of the temperature and pressure ignoring any mass transfer of CO_2 between the γ and λ phases.



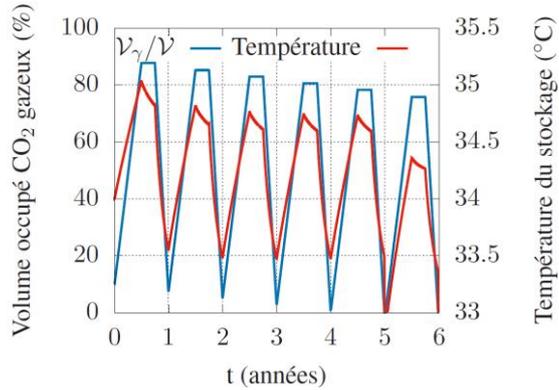
(c) Evolution des masses et concentrations dans le cas avec transferts de masse // Evolution of the masses and concentrations assuming mass transfer of CO_2 between the γ and λ phases.

Figure 4 : Simulation de cycles d'exploitation selon le procédé de compression-détente (\mathcal{M}_n masse du CO_2 dissous dans la saumure, \mathcal{M}_f masse du CO_2 dans la phase γ , c_n concentration/ratio massique du CO_2 dissous dans la saumure) // Simulation of storage management cycles following the compression-relaxation process (\mathcal{M}_n mass of the CO_2 dissolved into the brine, \mathcal{M}_f mass of the CO_2 in the γ phase, c_n mass fraction/ratio of the dissolved CO_2).



(a) Evolution de la température et du volume occupé par la phase γ riche en CO_2 dans le cas sans transferts de masse //

Evolution of the temperature and volume of the γ phase rich in CO_2 ignoring any mass exchange of CO_2 between the γ and λ phases.



(b) Evolution de la température et du volume occupé par la phase riche en CO_2 dans le cas avec transferts de masse //

Evolution of the temperature and volume of the γ phase rich in CO_2 assuming the mass exchange of CO_2 between the γ and λ phases.

Figure 5 : Simulation de cycles d'exploitation selon le procédé de balancement de saumure (V_φ volume occupé par la phase φ dans le volume V total de la cavité) //

Simulation of storage management cycles following the brine compensation process (V_φ volume of the φ phase within the whole cavern volume V).

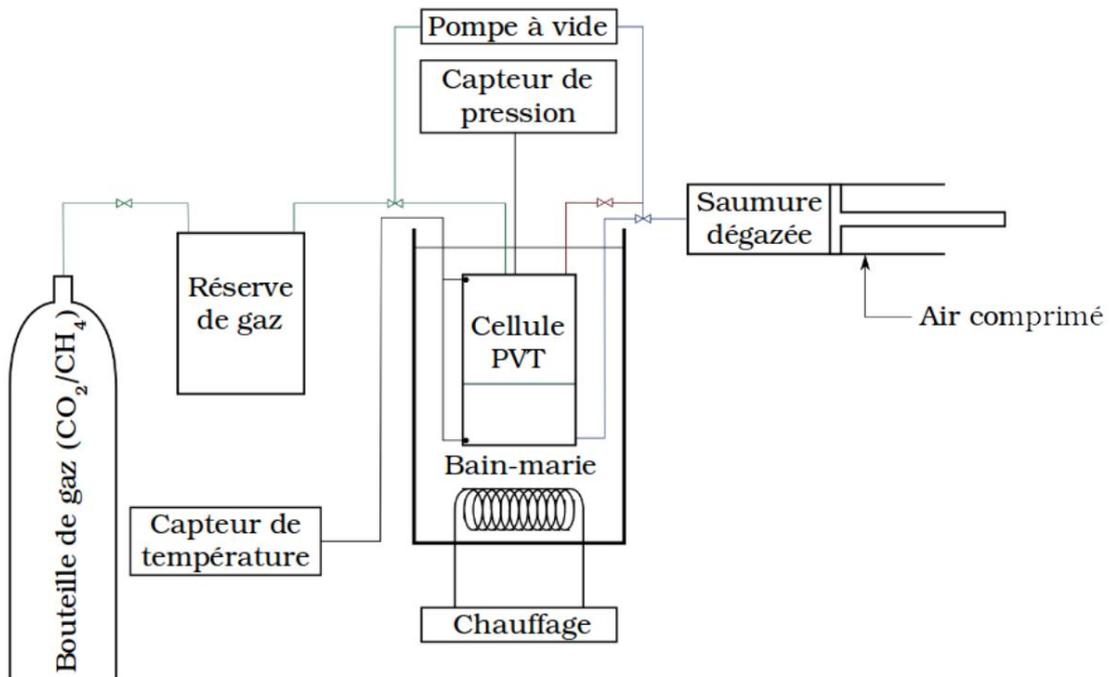


Figure 6 : Schéma représentant le dispositif expérimental de la méthode du Pressure-Decay //

Schematic representation of the experimental apparatus of the Pressure-Decay method.