

Modélisation des Interactions Eau-Gaz-Roche pour les Codes de Transport-Réactif

Application au Cas du Stockage Géologique du CO₂

Jérôme Corvisier

MINES ParisTech - Centre de Géosciences

Colloque SFGP, groupe de travail Thermodynamique,
Les Electrolytes, MINES ParisTech, Paris, 13 juin 2012

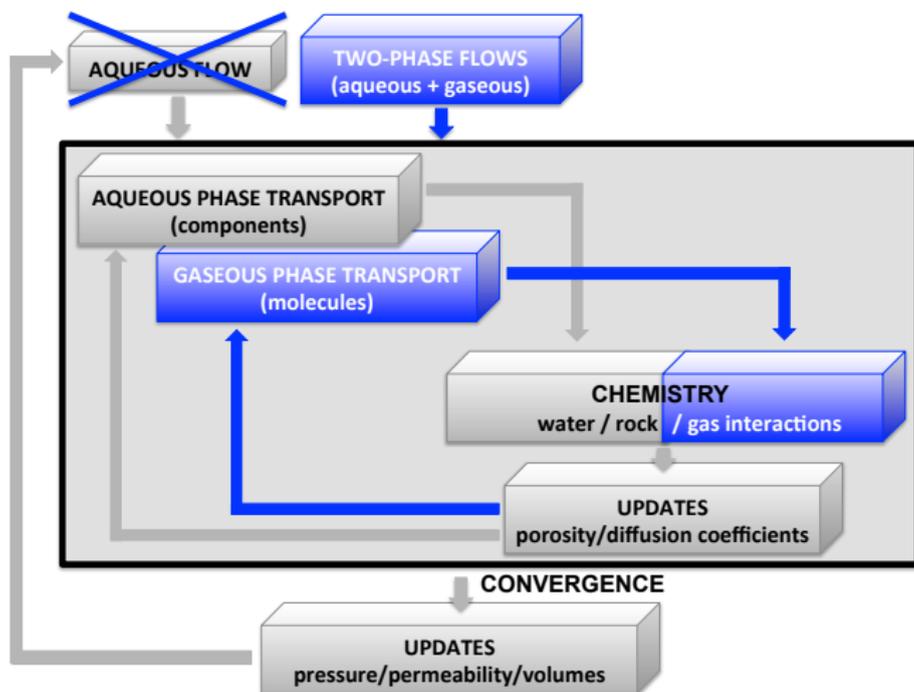
- 1** Introduction
- 2** Théorie pour les Interactions Eau-Gaz
 - Equilibre
 - Activité des Espèces Aqueuses
 - Equations d'Etat
 - Constante de Henry
- 3** Différentes Options pour Gérer les Gaz dans les Codes
 - Source Infinie de Gaz
 - Source Isochore de Gaz (volume constant)
 - Source Isobare de Gaz (pression totale constante)
- 4** Un exemple des Interactions Eau-Gaz / solubilité du CO₂(g)
- 5** Un exemple des Interactions Eau-Gaz-Roche / réactivité du système SO₂(g)-calcite
- 6** Conclusions and Perspectives

De nombreuses applications des codes de transport-réactif dans des domaines très variés nécessitent la **prise en compte d'une phase gazeuse** et des interactions eau-gaz-roche.

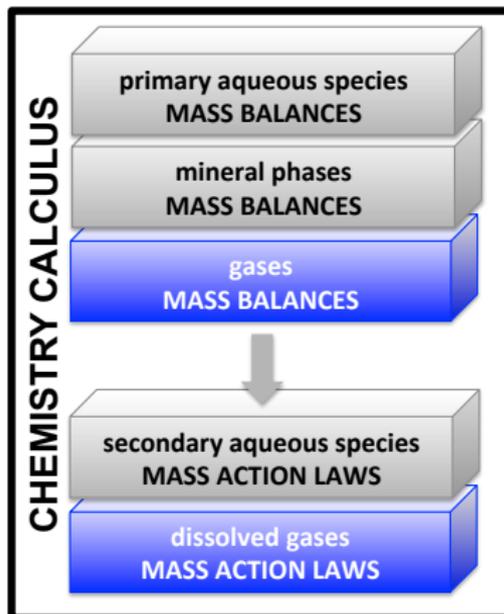
par exemple : le stockage géologique du CO₂.

Un des principaux buts de ces codes est de proposer une **modélisation prédictive précise à des échelles d'espace et de temps importantes pour des temps de calcul raisonnables.**

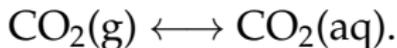
HYTEC utilise la méthode de **séparation d'opérateurs** où les résolutions sont **couplées** de manière **séquentielle itérative**.



input &
thermodynamic data



Si la réaction suivante entre CO₂(g) et CO₂(aq) est considérée :



L'**équilibre** peut alors être exprimé en terme de potentiel chimique de la façon suivante :

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{g})} = \mu_{\text{CO}_2(\text{aq})},$$

mais il peut également être développé en fonction des concentrations et des activités :

$$\log (y_{\text{CO}_2(\text{g})} P \phi_{\text{CO}_2(\text{g})}) = \log (x_{\text{CO}_2(\text{aq})} \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})}) + \log K_{\text{CO}_2(\text{g})}^H.$$

Théorie pour les Interactions Eau-Gaz / Modèle d'Activité des Espèces Aqueuses

Le modèle **Davies tronqué** (Davies 1962 et Colston *et al.* 1990) est un modèle d'activité valable à faible force ionique (0.3 M) :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right)$$

Le modèle **b-dot** (Helgeson 1969) est valable pour de plus fortes forces ioniques (1.0 M voire 3.0 pour des électrolytes simples) :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} - \dot{B}I$$

Le modèle **SIT** (*Specific Ion Theory*, Bronsted 1922 et Grenthe *et al.* 1997) comprenant un terme représentant les interactions courtes distances, peut être valable pour de plus grandes forces ioniques encore :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} + \sum_j \epsilon(i,j)C_j$$

La loi des **gaz parfaits** est l'EOS la plus simple :

$$P = \frac{RT}{v}$$

Cette équation est linéaire et aucune loi de mélange n'est nécessaire lorsque l'on considère des mélanges, CO₂(g)-H₂O(g) par exemple.

Les coefficients de fugacité sont tous fixés égaux à 1 :

$$\varphi_{\text{CO}_2(\text{g})} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$\ln \varphi_{\text{CO}_2(\text{g})} = \ln \varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Théorie pour les Interactions Eau-Gaz / Equations d'Etat

L'équation de **Redlich-Kwong** est une EOS cubique (Redlich & Kwong 1949) :

$$P = \frac{RT}{v - b^{\text{RK}}} - \frac{a^{\text{RK}}}{\sqrt{T}v(v + b^{\text{RK}})}$$

Les lois de mélange pour déterminer a^{RK} et b^{RK} à partir des paramètres de chaque constituant gazeux d'un mélange CO₂(g)-H₂O(g) sont :

$$\begin{cases} a^{\text{RK}} = y_{\text{CO}_2}^2 a_{\text{CO}_2}^{\text{RK}}(T_{\text{CO}_2}^c, P_{\text{CO}_2}^c) + y_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{RK}}(T_{\text{H}_2\text{O}}^c, P_{\text{H}_2\text{O}}^c) + 2y_{\text{CO}_2}y_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{a_{\text{CO}_2}^{\text{RK}} a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{RK}}} \\ b^{\text{RK}} = y_{\text{CO}_2} b_{\text{CO}_2}^{\text{RK}}(T_{\text{CO}_2}^c, P_{\text{CO}_2}^c) + y_{\text{H}_2\text{O}} b_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{RK}}(T_{\text{H}_2\text{O}}^c, P_{\text{H}_2\text{O}}^c) \end{cases}$$

Le coefficient de fugacité pour CO₂(g) dans ce mélange est alors :

$$\ln \varphi_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{RK}} = \frac{b_{\text{CO}_2}^{\text{RK}}}{b^{\text{RK}}} \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{Pv - Pb^{\text{RK}}}{RT} \right) - \frac{a^{\text{RK}}}{RT^{1.5}b^{\text{RK}}} \ln \left(\frac{v + b^{\text{RK}}}{v} \right) \cdot \left(\frac{2\sqrt{a_{\text{CO}_2}^{\text{RK}}} - b_{\text{CO}_2}^{\text{RK}}}{a^{\text{RK}}} - \frac{b_{\text{CO}_2}^{\text{RK}}}{b^{\text{RK}}} \right)$$

L'équation de **Peng-Robinson** est une autre EOS cubique célèbre (Peng & Robinson 1976, adaptée pour l'eau et les saumures par Soreide & Whitson 1992) :

$$P = \frac{RT}{v - b^{\text{PR}}} - \frac{a^{\text{PR}}(T)}{v(v + b^{\text{PR}}) + b^{\text{PR}}(v - b^{\text{PR}})}$$

Les paramètres pour CO₂(g)-H₂O(g), $a_{\text{CO}_2}^{\text{PR}}$, $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PR}}$, $b_{\text{CO}_2}^{\text{PR}}$ et $b_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PR}}$, s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{\text{CO}_2}^{\text{PR}}(T) = 0.45724 \frac{R^2 (T_{\text{CO}_2}^c)^2}{(P_{\text{CO}_2}^c)^2} \left(1 + (0.37464 + 1.54226\omega_{\text{CO}_2} - 0.26992\omega_{\text{CO}_2}^2) \left(1 - \frac{T}{T_{\text{CO}_2}^c} \right) \right)^2 \\ a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PR}}(T) = 0.45724 \frac{R^2 (T_{\text{H}_2\text{O}}^c)^2}{(P_{\text{H}_2\text{O}}^c)^2} \left(1 + 0.4530 \left[1 - \frac{T}{T_{\text{H}_2\text{O}}^c} \left(1 - 0.0103c_{\text{sw}}^{1.1} \right) \right] + 0.0034 \left(\frac{(T_{\text{H}_2\text{O}}^c)^3}{T^3} \right) \right)^2 \\ b_i^{\text{PR}} = 0.07780 \frac{RT_i^c}{P_i^c} \end{array} \right.$$

Les lois de mélange et le coefficient de fugacité pour CO₂(g) sont respectivement :

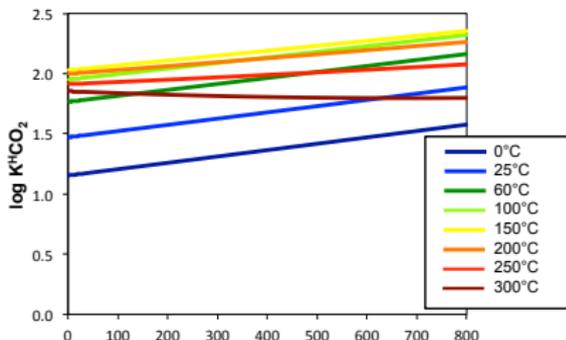
$$\left\{ \begin{array}{l} a^{\text{PR}}(T) = y_{\text{CO}_2}^2 a_{\text{CO}_2}^{\text{PR}}(T, T_{\text{CO}_2}^c, P_{\text{CO}_2}^c, \omega_{\text{CO}_2}) + y_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PR}}(T, T_{\text{H}_2\text{O}}^c, P_{\text{H}_2\text{O}}^c) \\ \quad + 2y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{a_{\text{CO}_2}^{\text{PR}} a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PR}}} (1 - k_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{PR}}) \\ b^{\text{PR}} = y_{\text{CO}_2} b_{\text{CO}_2}^{\text{PR}}(T_{\text{CO}_2}^c, P_{\text{CO}_2}^c) + y_{\text{H}_2\text{O}} b_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PR}}(T_{\text{H}_2\text{O}}^c, P_{\text{H}_2\text{O}}^c) \end{array} \right.$$

$$\ln \phi_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{PR}} = \frac{b_{\text{CO}_2}^{\text{PR}}}{b^{\text{PR}}} \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{Pv - Pb^{\text{PR}}}{RT} \right) - \frac{a^{\text{PR}}(T)}{2\sqrt{2RT}b^{\text{PR}}} \ln \left(\frac{v + 2.414b^{\text{PR}}}{v - 0.414b^{\text{PR}}} \right) \\ \cdot \left(\frac{2y_{\text{CO}_2} a_{\text{CO}_2}^{\text{PR}} + 2y_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{a_{\text{CO}_2}^{\text{PR}} a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PR}}} (1 - k_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{PR}})}{a^{\text{PR}}(T)} - \frac{b_{\text{CO}_2}^{\text{PR}}}{b^{\text{PR}}} \right)$$

Théorie pour les Interactions Eau-Gaz / Constante de Henry

Les **constantes de Henry** peuvent être obtenues à partir de tables, ou leurs dépendances vis-à-vis de T et P peuvent être exprimées comme une fonction **théorique** (Lyckman *et al.* 1965 ; Heidemann & Prausnitz 1977) ou **empirique** (Duan & Sun 2003) :

$$\log K_{\text{CO}_2(\text{g})}^H(T, P) = c_1 + c_2T + \frac{c_3}{T} + c_4T^2 + \frac{c_5}{630 - T} + c_6P + c_7P \ln T + \frac{c_8P}{T} + \frac{c_9P}{630 - T} + \frac{c_{10}P^2}{(630 - T)^2}$$



Des **EOS précises** existent, mais elles sont **très complexes** et **différentes pour chaque systèmes**.

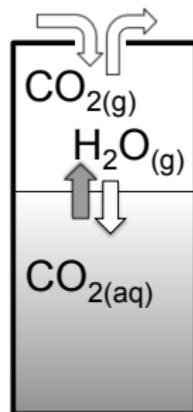
De plus, elles impliquent une **résolution itérative** et sont, de fait, moins adaptées aux codes de transport-réactif.

- Résoudre l'EOS des gaz parfaits est **direct**,
- Les EOS cubiques peuvent également être résolues **analytiquement** en utilisant la méthode de Nickalls (1993).

Quels paramètres spécifiques pour les gaz dans nos modèles ?

- 3 paramètres caractéristiques : **température critique, pression critique et facteur acentrique,**
- **constante de Henry,**
- **paramètres d'interaction binaire.**

- les fugacités sont imposées et restent constantes.
- les concentrations en espèces dissoutes obéissent aux lois d'action de masse.
- aucun bilan de masse n'est associé aux constituants gazeux.

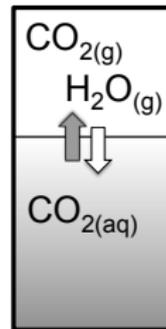


$$A / P_{\text{gas}} = \text{cste}$$

$$V_{\text{gas}}, n_{\text{gas}} = \infty$$

Options /Source Isochore de Gaz (volume constant)

- les fugacités sont initialement imposées mais libérées ensuite.
- la pression totale est par conséquent libre.
- le volume de gaz reste constant.
- les concentrations en espèces dissoutes obéissent aux lois d'action de masse.
- les bilans de masse sont maintenant associés aux constituants gazeux.



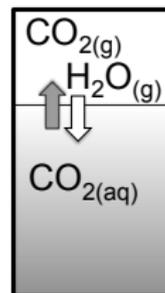
$$B/ v_{\text{gas}} = \text{cste}$$

$$P_{\text{gas}} \text{ constrained}$$

$$n_{\text{gas}}$$

Options / Source Isobare de Gaz (pression totale constante)

- les fugacités sont initialement imposées mais libérées ensuite.
- la pression totale reste constante.
- le volume de gaz s'ajuste en conséquence.
- les concentrations en espèces dissoutes obéissent aux lois d'action de masse.
- les bilans de masse sont maintenant associés aux constituants gazeux.

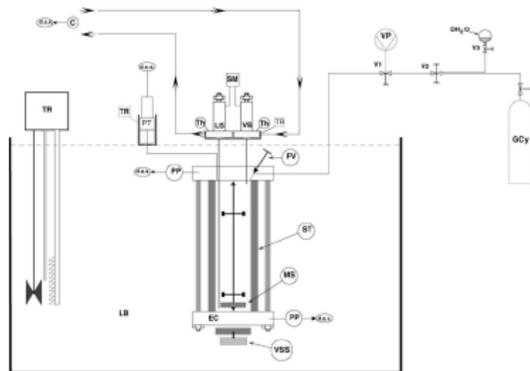


$$C / P_{\text{gas}} = \text{cste}$$

$$V_{\text{gas}} \\ n_{\text{gas}} \text{ constrained}$$

Beaucoup de données de solubilité sont disponibles dans la littérature depuis le début du 20^{ème} siècle jusqu'à aujourd'hui.

- mesures de $x_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ ou/et de $y_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$.
- différentes pressions, températures et salinités.
- diverses méthodes.

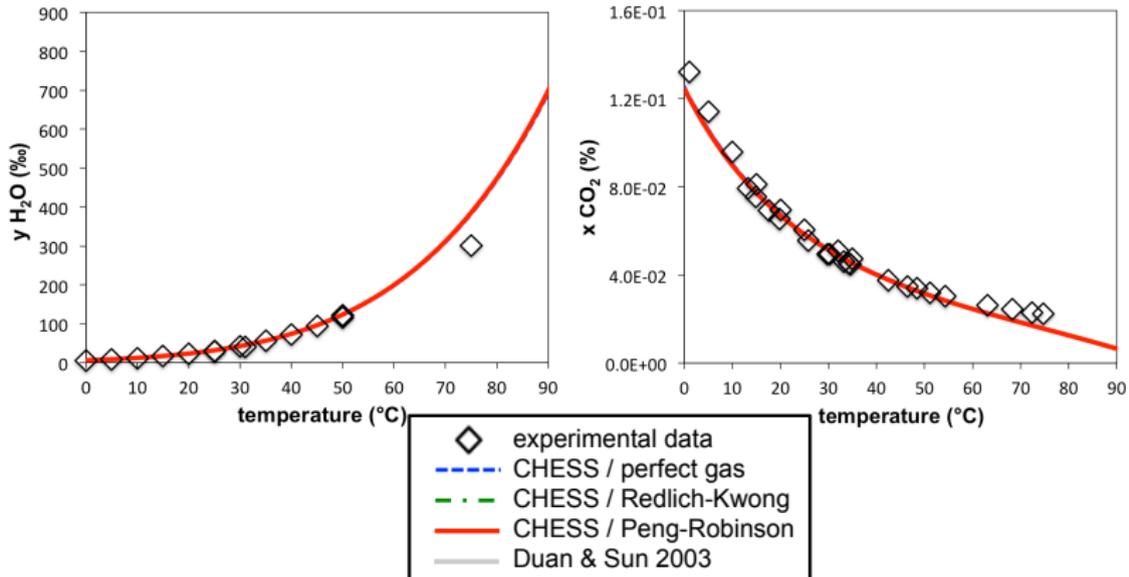


dispositif expérimental utilisé par Valtz *et al.* 2004

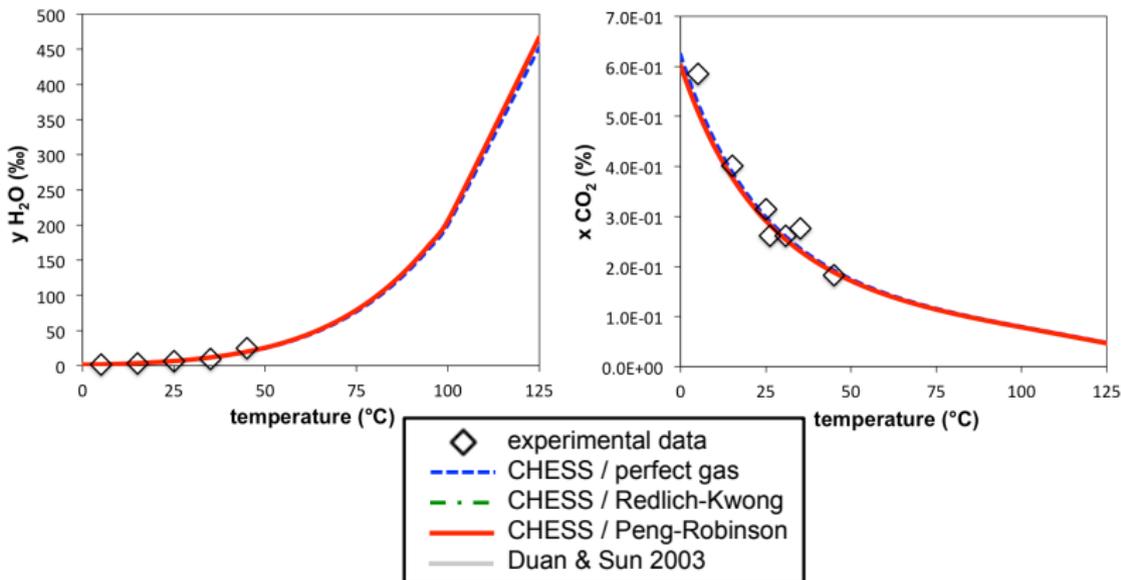
Plusieurs modèles de solubilité sont aussi disponibles dans la littérature.

Interactions Eau-Gaz / solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

pression constante : $P = 1 \text{ bar}$

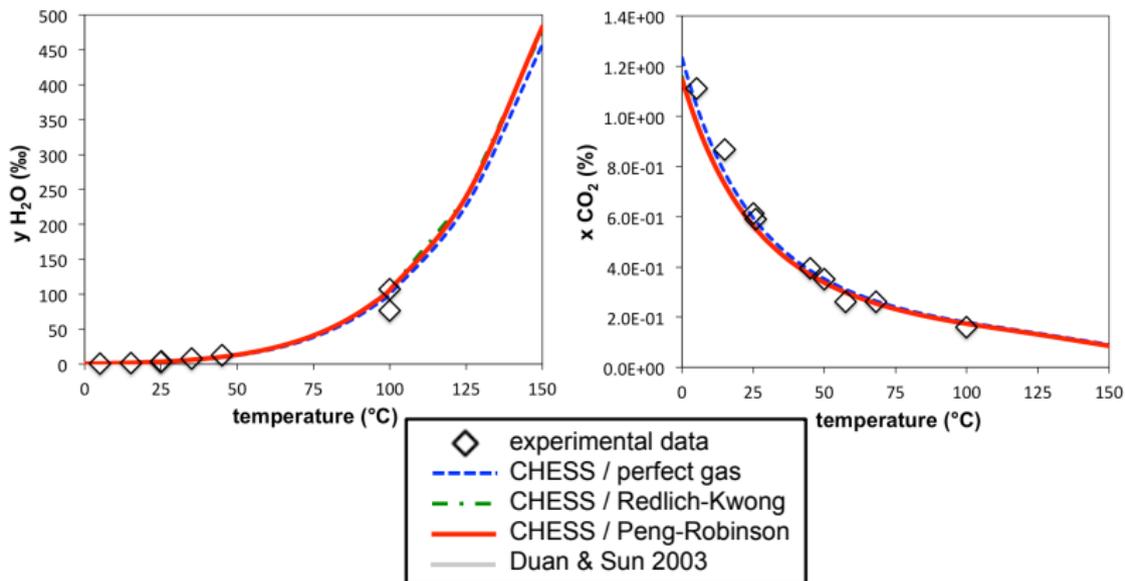


pression constante : $P = 5 \text{ bar}$



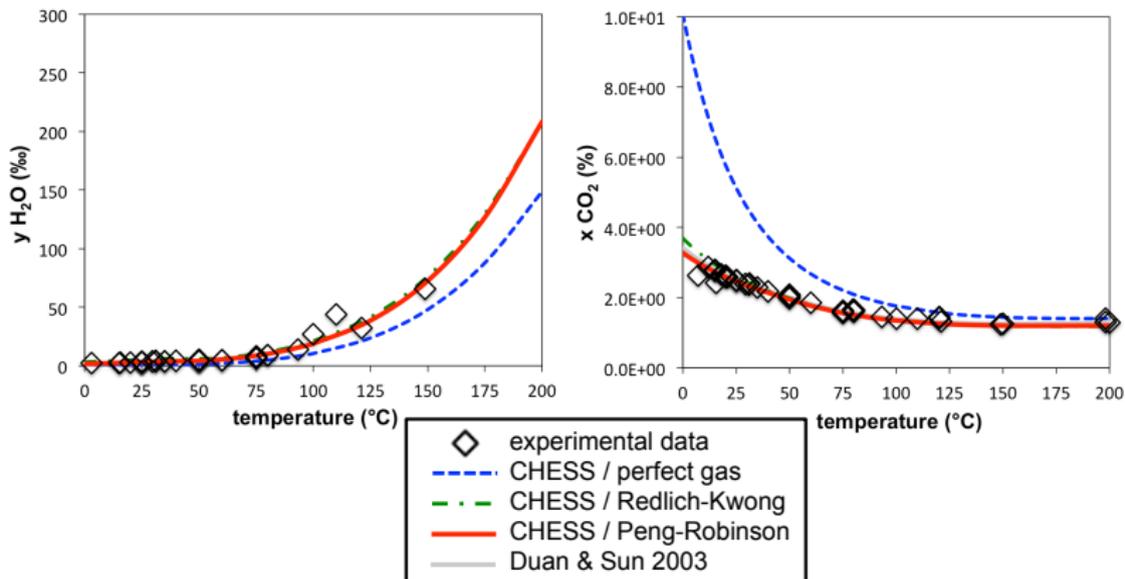
Interactions Eau-Gaz / solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

pression constante : $P = 10 \text{ bar}$



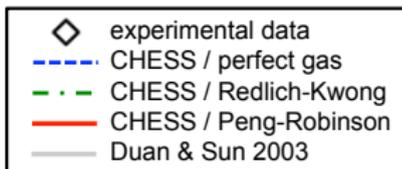
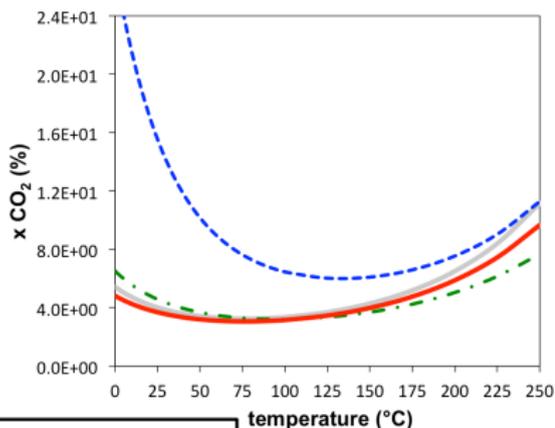
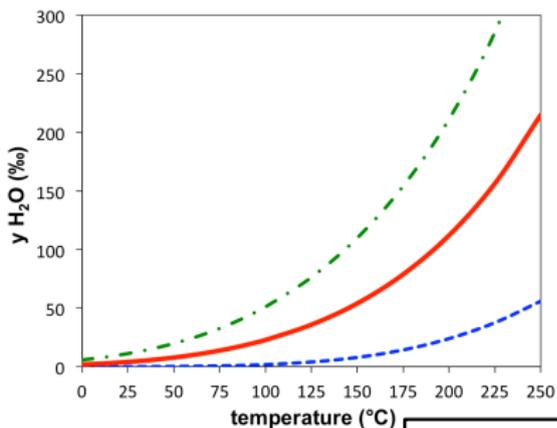
Interactions Eau-Gaz / solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

pression constante : $P = 100 \text{ bar}$



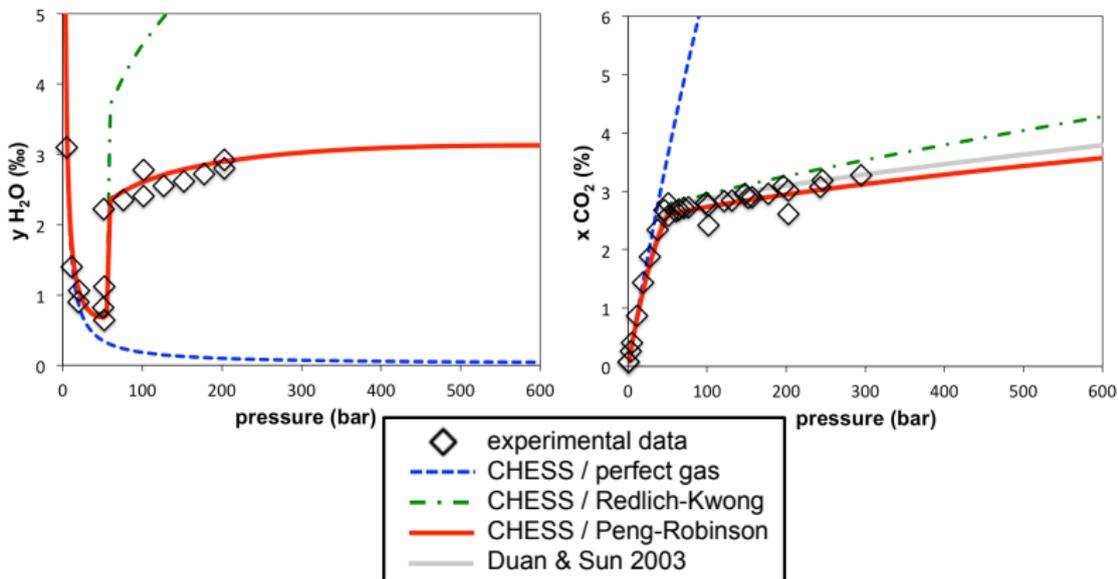
Interactions Eau-Gaz / solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

pression constante : $P = 1000 \text{ bar}$



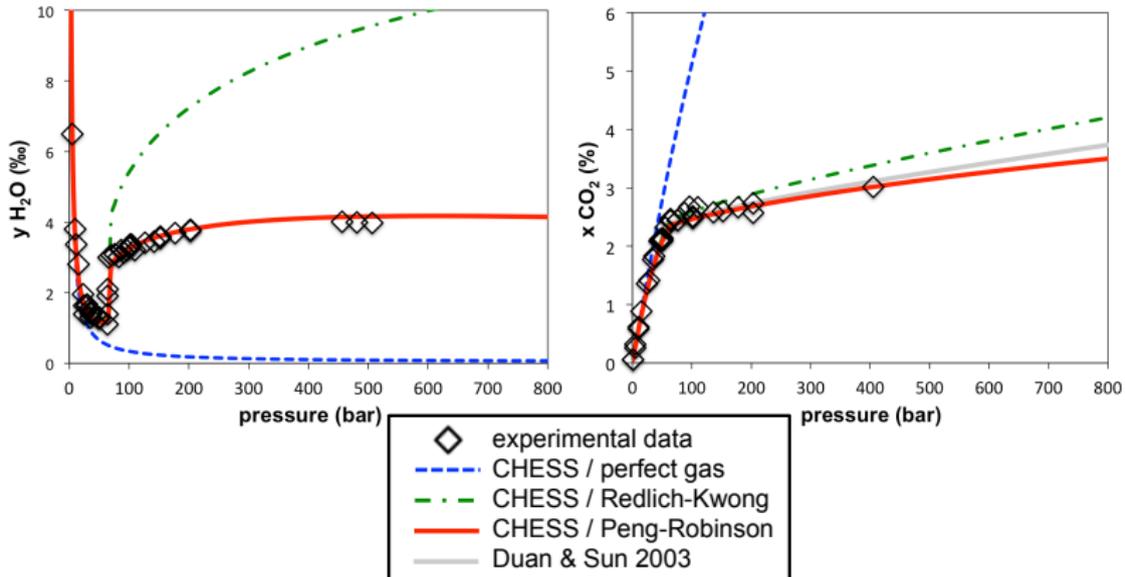
Interactions Eau-Gaz / solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

température constante : $T = 15^\circ\text{C}$



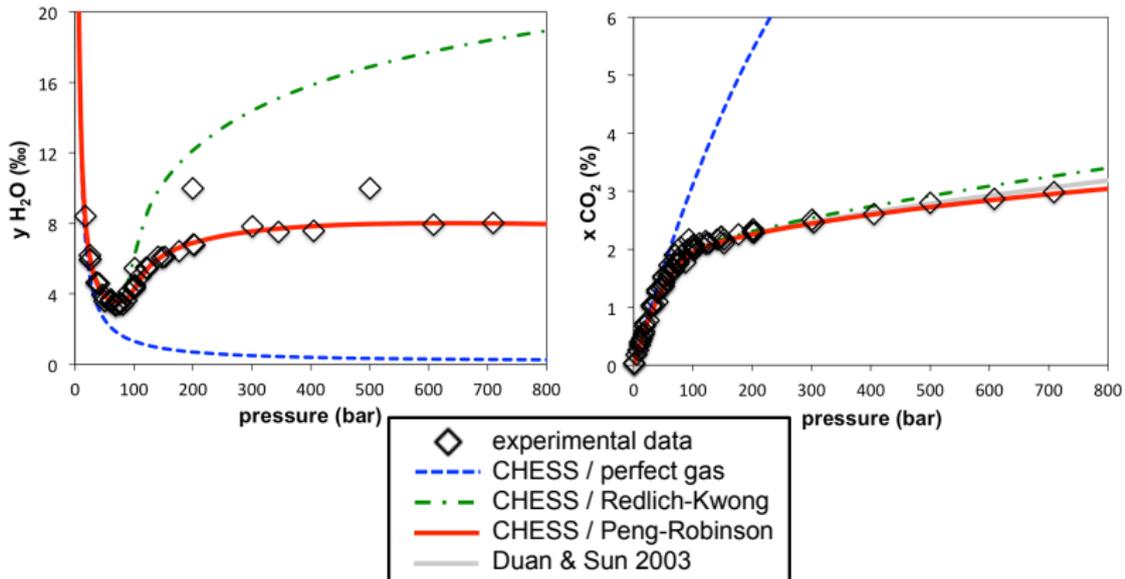
Interactions Eau-Gaz / solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

température constante : $T = 25^\circ\text{C}$



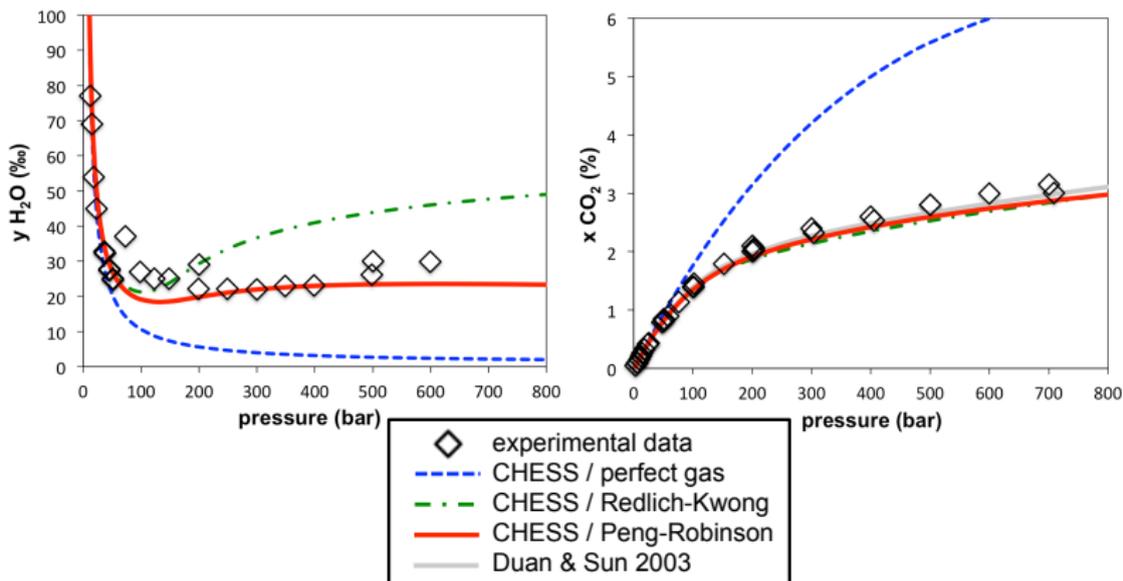
Interactions Eau-Gaz / solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

température constante : $T = 50^\circ\text{C}$



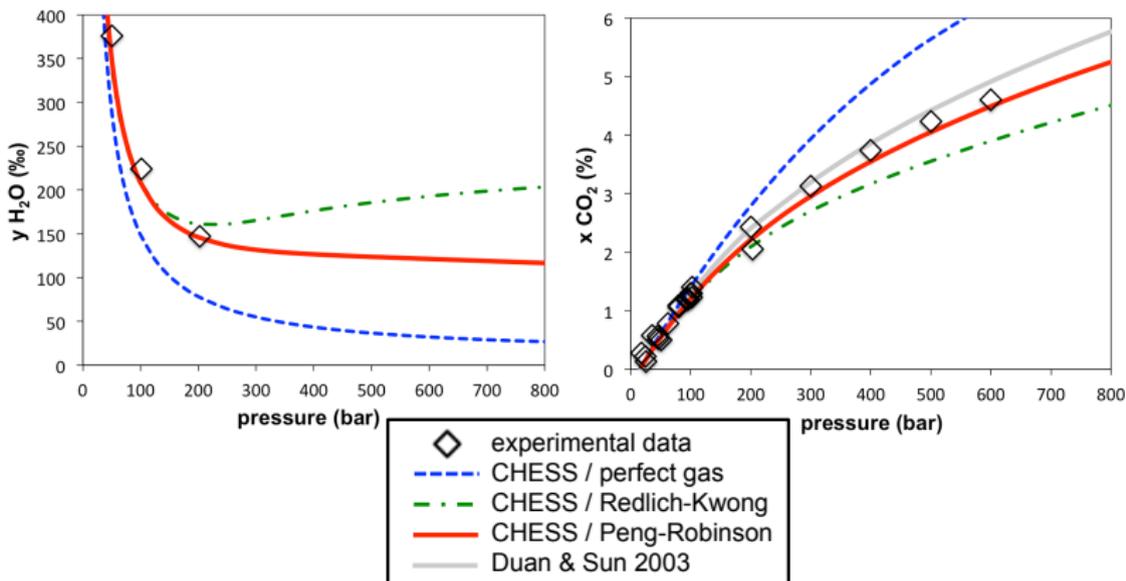
Interactions Eau-Gaz / solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

température constante : $T = 100^\circ\text{C}$



Interactions Eau-Gaz / solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

température constante : $T = 200^\circ\text{C}$



Conclusions sur la modélisation de la solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau pure

- importance d'avoir une représentation précise de la phase gazeuse (*i.e* EOS PR-SW).
- les constantes de Henry doivent être définies précisément, mais pas de paramétrage/fit "additionnel".
- bon accord avec les données sur des gammes importantes en température et en pression.
- bon accord avec les autres modèles (ici, Duan & Sun 2003).