

Thermodynamique de stockage en cavité saline

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Synthèse

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

2.2 Modèle physique de la cavité

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

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

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

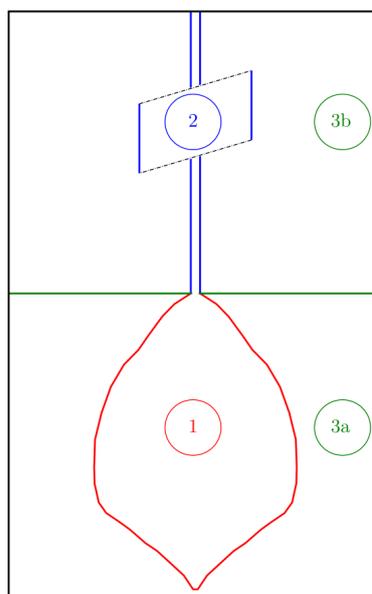


FIGURE 2.1 – Schéma des différents sous-systèmes considérés pour modéliser une cavité saline [Rouabhi et al., 2017].

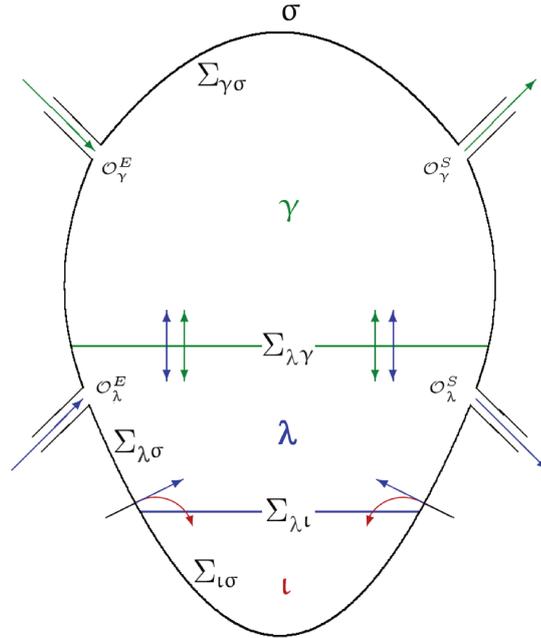


FIGURE 2.2 – Schéma des différentes phases et de leurs interactions dans la cavité [Rouabhi et al., 2017].

Notations et conventions adoptées dans le sous-système cavité

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Définition des volumes de la cavité

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

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

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

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

Synthèse

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

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

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

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

2.3.1 Généralités sur les équations de conservation

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

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

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

TABLE 2.1 – Paramètres généraux des lois de conservation.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ainsi s'écrire :

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

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

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

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

(2.8)

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

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

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

(2.9)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Synthèse

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

2.3.2 Hypothèses de modélisation du stockage en cavité saline

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Synthèse

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

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

2.3.3 Bilan de la masse

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

— dans la phase γ :

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

— dans le cas de la phase λ :

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

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

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

où ν_σ représente le volume massique de la roche saline.

Synthèse

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

2.3.4 Bilan de l'énergie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{cases} d\mathcal{E}_\gamma/dt = \mathcal{M}_\gamma (c_{p\gamma} dT_\gamma/dt - \nu_\gamma T_\gamma A_{p\gamma} dp_\gamma/dt) - p_\gamma d\nu_\gamma/dt + \sum_k \check{h}_{k\gamma} d\mathcal{M}_{k\gamma}/dt \\ d\mathcal{E}_\lambda/dt = \mathcal{M}_\lambda (c_{p\lambda} dT_\lambda/dt - \nu_\lambda T_\lambda A_{p\lambda} dp_\lambda/dt) - p_\lambda d\nu_\lambda/dt + \check{h}_s d\mathcal{M}_s/dt + \sum_{k \neq s} \check{h}_{k\lambda} d\mathcal{M}_{k\lambda}/dt \\ d\mathcal{E}_i/dt = \mathcal{M}_i (c_{p_i} dT_i/dt - \nu_i T_i A_{p_i} dp_i/dt) - p_i d\nu_i/dt + h_i d\mathcal{M}_i/dt \end{cases} \quad (2.40)$$

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

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

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

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

Synthèse

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

2.4 Hypothèses complémentaires et couplage du système

2.4.1 Modèle thermodynamique simplifié de la cavité

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On distingue ici trois sources de flux de chaleur :

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

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

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

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

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

Jusqu'à présent, seul le transfert de masse par dissolution du sel était pris en compte dans le modèle : $\hat{\Psi} = \hat{\pi}_s (h_{\sigma} - \check{h}_s)$. On s'intéresse désormais au stockage de fluides tels que le CO_2 pur : on considère alors le transfert de masse de deux espèces, la dissolution du CO_2 et le transfert de H_2O dans la phase γ . La phase γ est ainsi constituée du fluide stocké f et de l'eau pure e échangée avec la phase λ , tandis que cette dernière est un mélange d'eau liquide w , de sel s et de fluide stocké

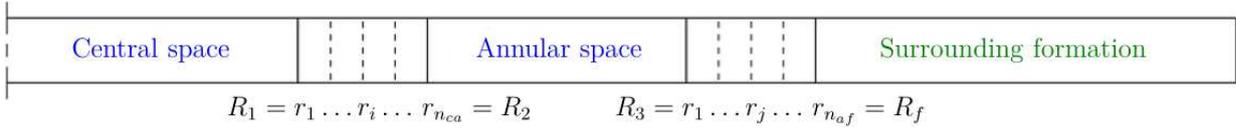


FIGURE 2.3 – Schéma de la géométrie considérée d'une section de puits [Rouabhi et al., 2017].

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

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

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

Synthèse

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

2.4.2 Domaine du puits

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

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

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

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

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

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

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

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

Synthèse

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

2.4.3 Domaine du massif salin autour de la cavité

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

où :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Synthèse

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

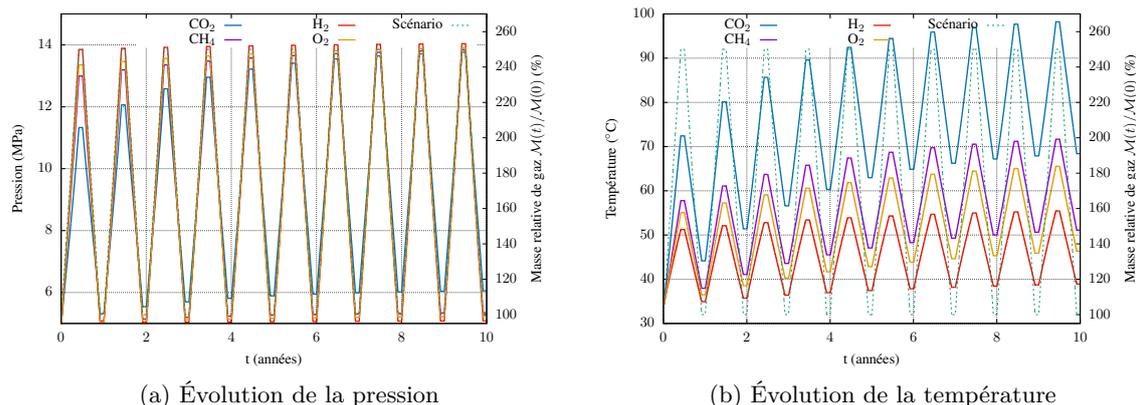


FIGURE 2.4 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans un stockage adiabatique isochore selon un cycle d'exploitation annuel, débutant par une injection.

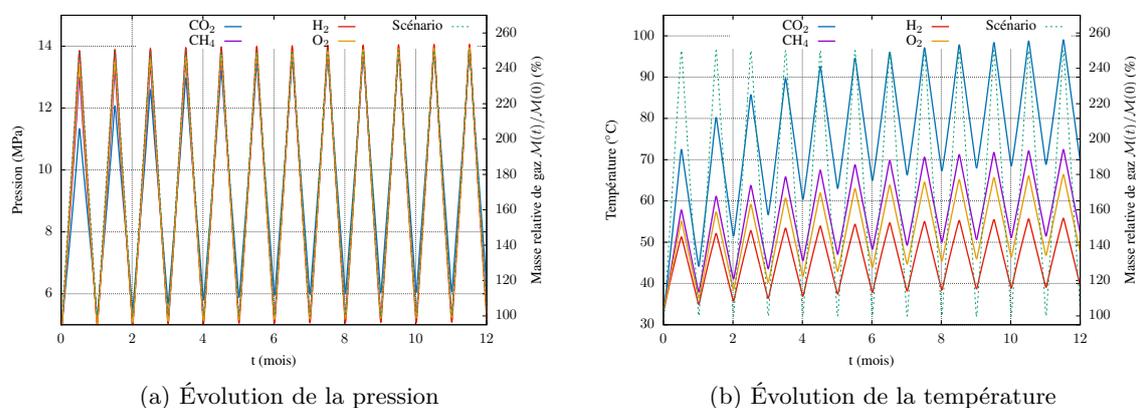


FIGURE 2.5 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans un stockage adiabatique isochore selon un cycle d'exploitation mensuel, débutant par une injection.

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

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

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

Synthèse

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

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

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

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

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

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

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

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

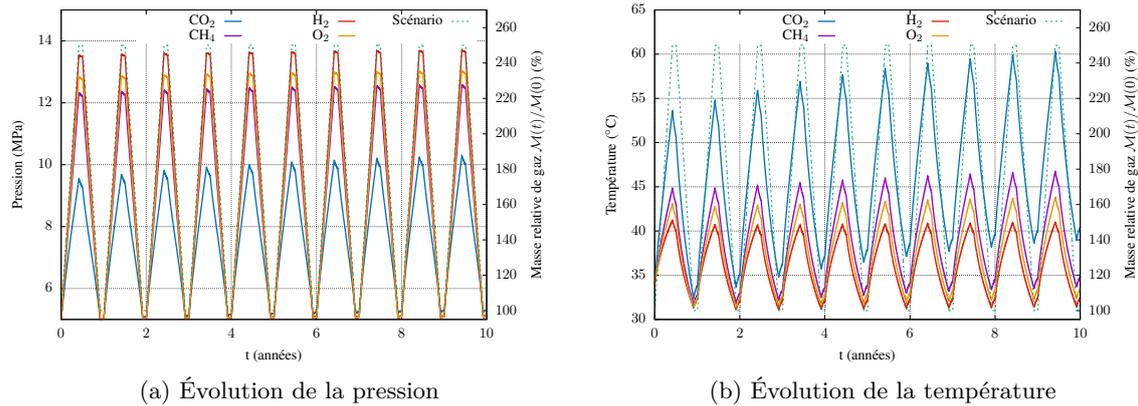


FIGURE 2.6 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans le contexte d'un stockage en cavité saline selon un cycle d'exploitation annuel, débutant par une injection.

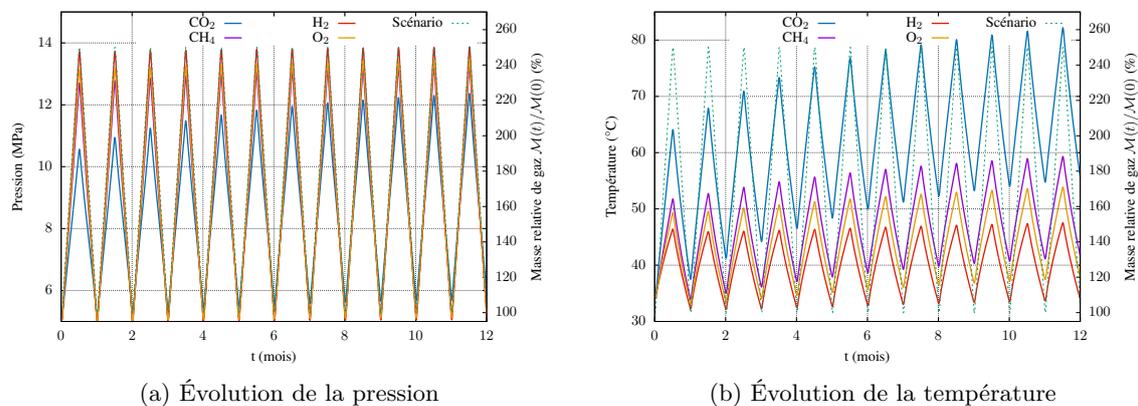


FIGURE 2.7 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans le contexte d'un stockage en cavité saline selon un cycle d'exploitation mensuel, débutant par une injection.

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

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

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

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

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

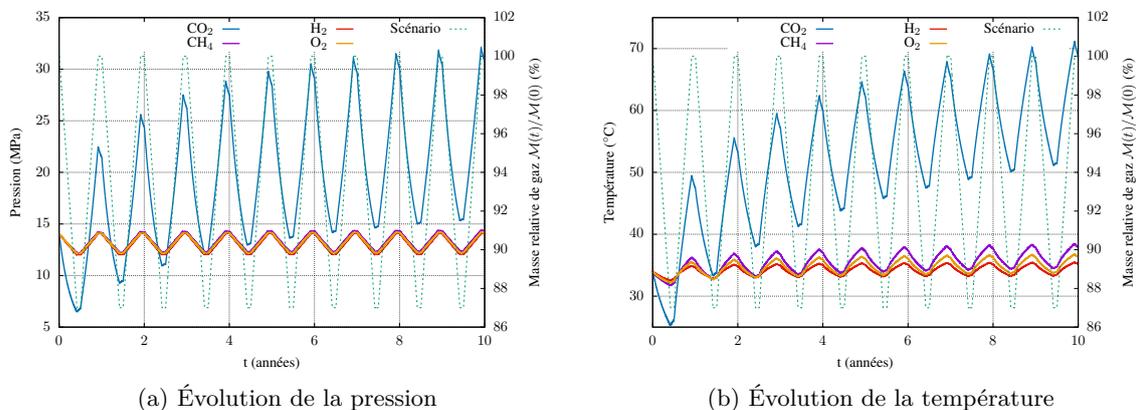


FIGURE 2.8 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH₄, CO₂, O₂, H₂) dans le contexte d'un stockage en cavité saline selon un cycle d'exploitation annuel, débutant par un soutirage.

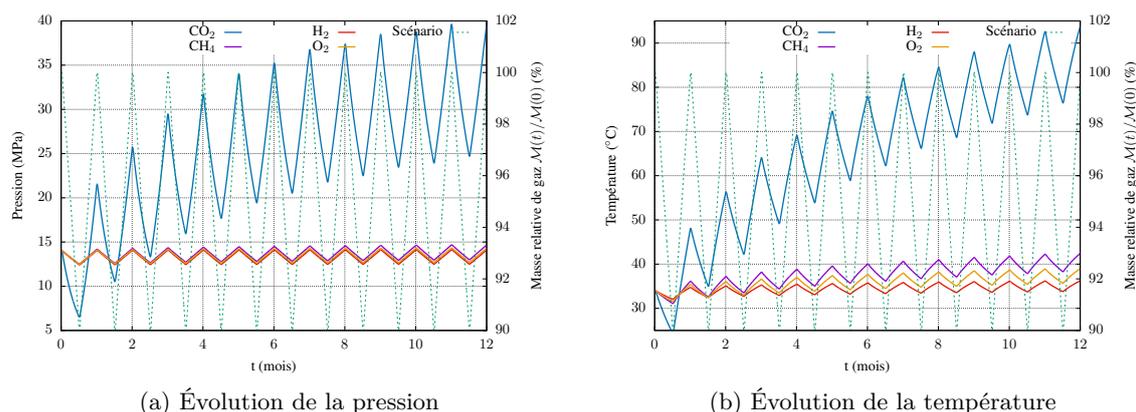


FIGURE 2.9 – Évolution des conditions thermodynamiques des différents produits (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2) dans le contexte d'un stockage en cavité saline selon un cycle d'exploitation mensuel, débutant par un soutirage.

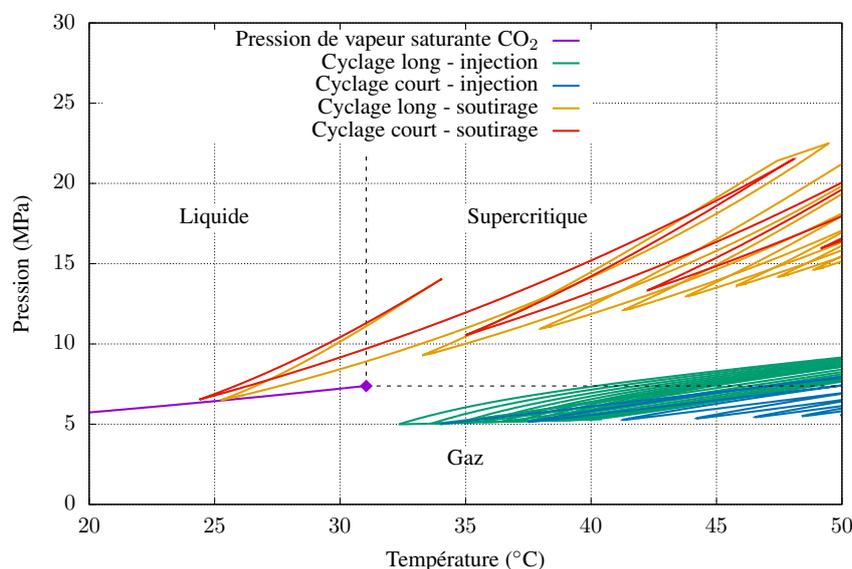


FIGURE 2.10 – Évolution des conditions thermodynamiques de stockage du CO_2 dans le contexte de cavité saline suivant les scénarii adoptés (fréquence des cycles et nature de la première opération effectuée sur le stockage), tracée dans le diagramme pression–température.

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

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

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

Évolution du volume de la cavité saline

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

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

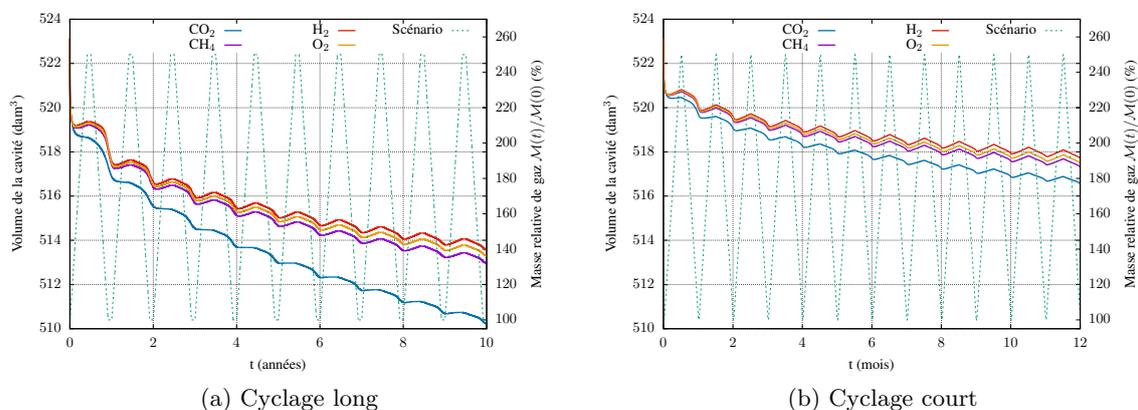


FIGURE 2.11 – Évolution des volumes de la cavité en fonction du type de produit stocké et de la période des cycles (annuelle en Figure 2.11a et mensuelle en Figure 2.11b), dans les conditions de stockage respectives des Figures 2.6 et 2.7.

Synthèse

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

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

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

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

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

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

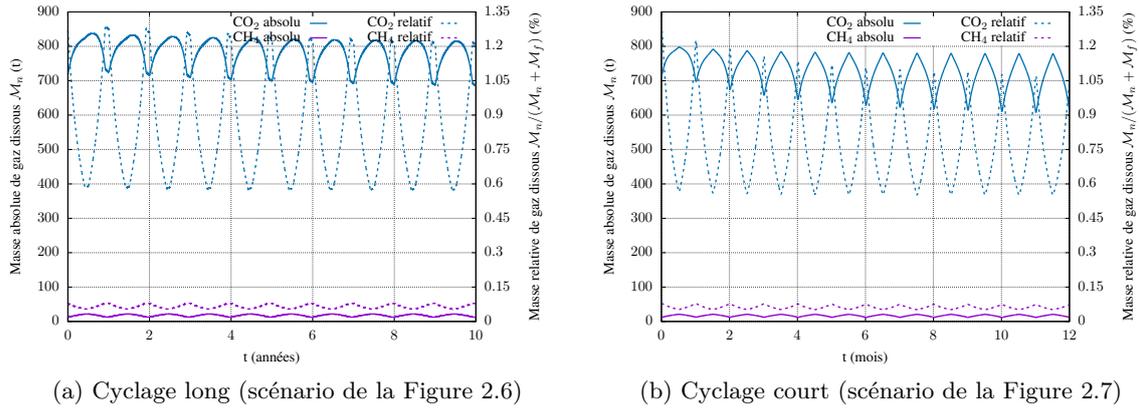


FIGURE 2.12 – Évolution des masses de CH_4 et de CO_2 dissous, estimée de façon absolue et relative par rapport à la masse totale dans la cavité par post-traitement des résultats de simulation présentés en Figure 2.6 et Figure 2.7.

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

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

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

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

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

stockage et la nécessité réelle de les considérer.

Synthèse

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

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