

Sommaire

1.1	Le stockage géologique de CO₂	5
1.2	Comprendre la réactivité du CO₂	5
1.3	Expériences préliminaires	6
1.3.1	Réactivité de l'anorthite	8
1.3.2	Réactivité du phlogopite	8
1.3.3	Réactivité de la portlandite	11
1.3.4	Conclusions	11
1.4	Objectifs de l'étude	14

Le stockage géologique de CO₂

LA COMMUNAUTÉ scientifique internationale a aujourd'hui largement admis l'existence d'un réchauffement climatique mondial engendré par les rejets d'origine anthropique de gaz à effet de serre, et notamment par les émissions de CO₂ issues de la combustion de matière organique fossile (IPCC, 2007). Différentes solutions techniques pour lutter contre ces émissions peuvent être envisagées. En amont, économies d'énergie et réduction de combustion de carbone fossile au profit d'énergies non émettrices de CO₂, en aval capture et séquestration du CO₂ produit.

La séquestration géologique dans des aquifères profonds ou des réservoirs épuisés est une solution intéressante à bien des aspects : réduction immédiate des émissions, grands volumes disponibles, large répartition géographique et enfin, faible intérêt économique de ces formations limitant les risques d'exploitation future de ces systèmes géologiques (Bachu, 2000). L'efficacité de la séquestration dépend tout d'abord du faible taux de transfert des aquifères, de la solubilisation du CO₂, de son possible piégeage sous forme de carbonates et de l'étanchéité des couvertures susjacentes (Bachu et al., 1994; Gunter et al., 1997; Rochelle et al., 1999).

Par ailleurs, la décision de mise en œuvre de la séquestration sera soumise à la démonstration de la sûreté du système. Celle-ci repose sur la capacité initiale de confinement des réservoirs et sur une bonne tenue dans le temps face aux modifications physiques et chimiques induites par un apport massif de CO₂. Parallèlement, il sera nécessaire de mettre en place un système de monitoring permettant de suivre l'évolution de la bulle de CO₂ et de constater l'apparition d'éventuelles fuites.

1.2 Comprendre la réactivité du CO₂

S'assurer de la bonne tenue des sites de stockage de CO₂ nécessite d'être capable de prévoir l'évolution à long terme de la bulle de CO₂ dans la formation réservoir ainsi que

son impact sur la couverture et les matériaux de scellement de puits.

La solubilité du CO_2 dans les saumures est aujourd'hui relativement bien connue (Duan et Sun, 2003; Portier, 2005) et la réactivité du CO_2 dissous avec l'encaissant est largement abordée par la littérature. De nombreux travaux ont en effet vu le jour concernant la réactivité d'espèces minérales pures comme la calcite, la dolomite (Pokrovsky et al., 2005; Golubev et al., 2005), ou l'olivine (Giammar et al., 2005), concernant également la réactivité de roches représentant aussi bien la formation réservoir que la couverture (Pearce et al., 1996; Kaszuba et al., 2003, 2005). Enfin, de nombreuses études intéressent plus spécifiquement la dégradation des scellements de fond de puits d'injection (Krilov et al., 2000; Pironon et al., 2007).

En revanche, la réactivité du CO_2 supercritique avant qu'il ne se dissolve dans l'eau de l'encaissant est encore largement méconnue. Cette réactivité est *a priori* faible et ne devrait pas bouleverser les bilans de piégeage minéral au sein de l'aquifère. Cependant, même de second ordre, elle pourrait jouer un rôle important : l'effet de la poussée d'Archimède allié à la très faible viscosité du CO_2 pourrait permettre à celui-ci de percoler à travers les pores de la couverture et de modifier ses propriétés hydrodynamiques : par augmentation locale de la perméabilité ou par dégradation de la configuration des pores. Risque d'autant plus grand qu'une part importante de la bulle de CO_2 est amenée à demeurer sous cette forme durant des décennies (Gale, 2004).

Il existe néanmoins quelques travaux traitant de la réactivité d'une phase $\text{CO}_2(\text{sc})$ vis-à-vis de minéraux (et non pas d'une phase $\text{CO}_2(\text{sc})$ au contact d'une phase aqueuse dans laquelle baigne le minéral). La plupart portent sur la dégradation des ciments (Onan, 1984; Hartmann et al., 1999; Duguid, 2006; Jacquemet, 2006) ou décrivent des process industriels comme la synthèse de calcite à partir de carbonatation de la portlandite en présence de $\text{CO}_2(\text{sc})$ (Gu et al., 2006). Mais, dans l'ensemble, les phénomènes inhérents à la réactivité du CO_2 vapeur ou supercritique sont encore peu décrits et encore moins quantifiés.

Les incertitudes qui demeurent sur ces questions sont à l'origine de nos travaux et nous nous sommes attaché à décrire, comprendre et quantifier la réactivité d'un matériel minéral au contact de $\text{CO}_2(\text{sc})$. Mais avant de définir avec plus de précision les objectifs de notre étude, nous commencerons par présenter une série d'expériences qui a servi de cadre préparatoire à notre recherche.

1.3 Expériences préliminaires

L'objectif de ces premiers travaux expérimentaux visait à mettre en évidence et à décrire les indices d'une éventuelle réactivité minérale vis-à-vis du $\text{CO}_2(\text{sc})$. C'est à partir de cette étude qu'a été dimensionné l'ensemble de la campagne d'expériences que nous allons présenter dans ce mémoire.

Nous exposerons tout d'abord brièvement la méthode expérimentale adoptée ainsi que les principaux résultats obtenus. L'ensemble a déjà fait l'objet d'une publication qui rend compte de façon plus précise du contenu de ces expériences (Regnault et al., 2005). Nous souhaitons présenter ici les conclusions auxquelles nous étions parvenu et qui nous

ont guidé pour la suite de notre recherche.

Face au caractère exploratoire de cette étude, nous avons monté un protocole expérimental très simple consistant à faire réagir en batch une sélection de phases minérales pures avec du CO_2 anhydre ou initialement enrichi en eau. La pression et la température ont été fixées à 105/160 bars et 200°C , conditions compatibles avec celles d'une formation géologique profonde susceptible de stocker du CO_2 . La durée du batch a varié de 45 à 60 jours suivant les expériences.

Le réacteur, présenté dans la figure 1.1, se compose d'une cellule en titane comportant plusieurs puits périphériques destinés à accueillir la charge minérale. Le puits central est dédié à l'injection du CO_2 . Pour chaque expérience, nous avons placé cinq minéraux au fond des puits périphériques. Il est important de remarquer que toutes les phases, bien qu'isolées dans leurs compartiments, sont au contact du même fluide réactionnel.



FIG. 1.1 – Vues de la cellule de réaction. (a) Vue générale de la cellule ouverte avec son couvercle. (b) Vue de dessus : les puits périphériques accueillent les minéraux, le puits central est destiné à l'injection du CO_2 .

Les minéraux ont été choisis pour représenter l'ensemble des milieux géologiques visés par le stockage de CO_2 ; six phases ont été retenues. Les cinq premières, à défaut d'être courantes à l'état naturel, appartiennent toutes à des classes minérales fréquemment rencontrées dans les milieux géologiques concernés. Ces cinq minéraux sont le phlogopite, l'anorthite, la glauconite, la forsterite et la dolomite. Le choix de pôles purs pour les solutions solides¹ est destiné à faciliter l'interprétation des résultats en simplifiant le système chimique. Le sixième minéral, la portlandite, constitue l'une des phases les plus intéressantes de la sélection. C'est un composant majeur de nombreux ciments et l'étude de sa réactivité est *a priori* riche en informations sur le comportement des phases cimentaires constituant les puits d'injection et servant à terme à leur scellement.

¹Pôle calcique anorthite pour les plagioclases et pôle magnésien respectivement phlogopite et forsterite pour les biotites et les olivines.

1.3.1 Réactivité de l'anorthite

L'anorthite a développé au cours de ces expériences une réactivité notable et très contrastée selon que le fluide réactionnel contenait ou non de l'eau initialement.

En présence d'eau liquide, le minéral montre de nombreux indices de corrosion associés à une précipitation massive de minéraux secondaires. Le cortège des phases néoformées se compose majoritairement d'argiles (smectites), de calcite et dans une moindre mesure d'aragonite et de tridymite. Les argiles tapissent entièrement certaines faces des grains d'anorthite (cf. Fig. 1.2 a). La calcite apparaît majoritairement sous la forme de rhomboèdres d'une dizaine de micromètres de côté. L'aspect irrégulier des faces est dû à une croissance préférentielle de certains plans cristallins. La calcite a également précipité en petits rhomboèdres de 1 à 2 μm de côté parfaitement bien cristallisés. L'aragonite, présente en plus faible quantité, apparaît en amas de cristaux hexagonaux de 1 à 5 μm de côté recouverts partiellement par des argiles (cf. Fig. 1.2 e). Enfin, nous avons observé localement la présence de tridymite qui s'est développée en lépidosphères de plaquettes de 1 à 5 μm de côté (cf. Fig. 1.2 f).

En absence d'eau initiale dans le fluide, la réactivité de l'anorthite semble moins importante, mais les indices de réactions sont omniprésents. Les faces des grains, initialement lisses, sont recouvertes de nombreuses figures interprétées comme des traces de dissolution associées à des amorces de cristallisations secondaires. On aperçoit notamment de petits minéraux pseudo-rhomboédriques pouvant être attribués à des carbonates, ainsi que de nombreuses formes en croissant évoquant l'ébauche d'un tapis argileux (cf. Fig. 1.3 a). Plaquées sur ces surfaces, de nombreuses cristallisations fibreuses, de grande taille (10 μm), participent également à la démonstration d'une réactivité non négligeable (cf. Fig. 1.3b). Il s'agit de calcite à croissance radiale.

1.3.2 Réactivité du phlogopite

Concernant le phlogopite, nous n'avons relevé d'indice de réactivité que pour l'expérience mettant en jeu un fluide réactionnel composé de CO_2 initialement anhydre. L'analyse en diffraction de rayons X (cf. Fig. 1.4) traduit une réaction de carbonatation à travers l'apparition de magnésite.

L'observation en microscopie électronique à balayage montre que les grains de petite taille, mais aussi les surfaces des grains les plus gros, présentent un faciès arrondi, émoussé, et paraissent parfois comme enrobés par une précipitation secondaire mal définie (cf. Fig. 1.5 a). Par ailleurs, de nombreux corps sphériques plurimicrométriques sont apparus au cours de l'expérience (cf. Fig. 1.5 b). Leur nature n'a pas été clairement déterminée. On peut seulement suspecter qu'il s'agit de la magnésite dont la présence a été mise en évidence en diffraction de rayons X.

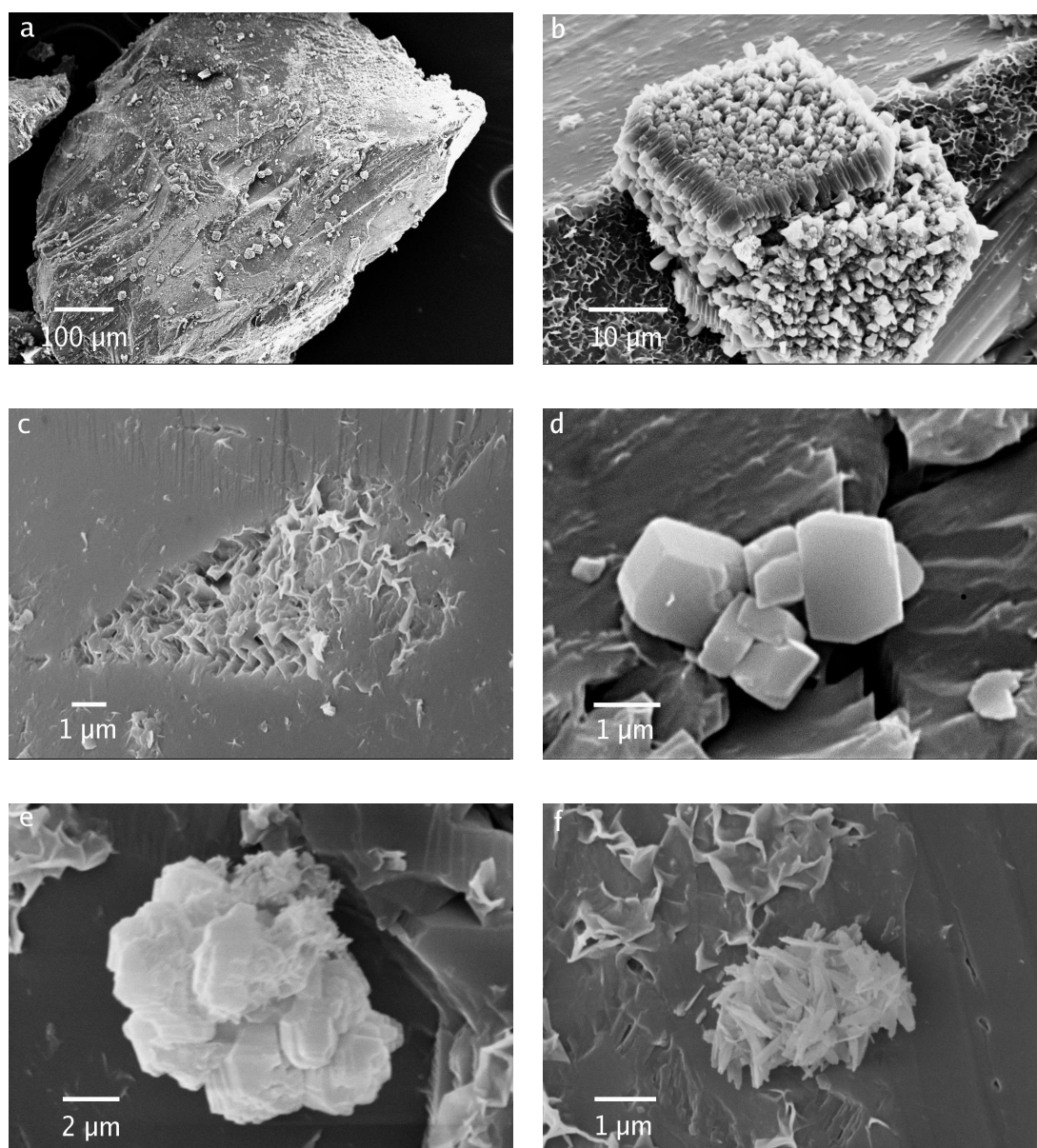


FIG. 1.2 – Photographie MEB des cristallisations secondaires associées à la réactivité de l'anorthite en présence d'eau liquide. (a) Vue d'ensemble d'un grain : de nombreux cristaux de calcite sont visibles à la surface de l'anorthite. (b) Détail de la photo précédente : un monocristal de calcite s'est développé sur un tapis de minéraux argileux (smectites) ; l'aspect irrégulier des faces est dû à une croissance différentielle des plans du cristal. (c) Figure de dissolution associée à une croissance d'argiles par épitaxie. (d) Cristaux de calcite rhomboédrique (e) Amas de cristaux d'aragonite recouvert partiellement par des argiles. (f) Lépidosphère de tridymite en plaquette et croissance d'argiles épitaxiales.

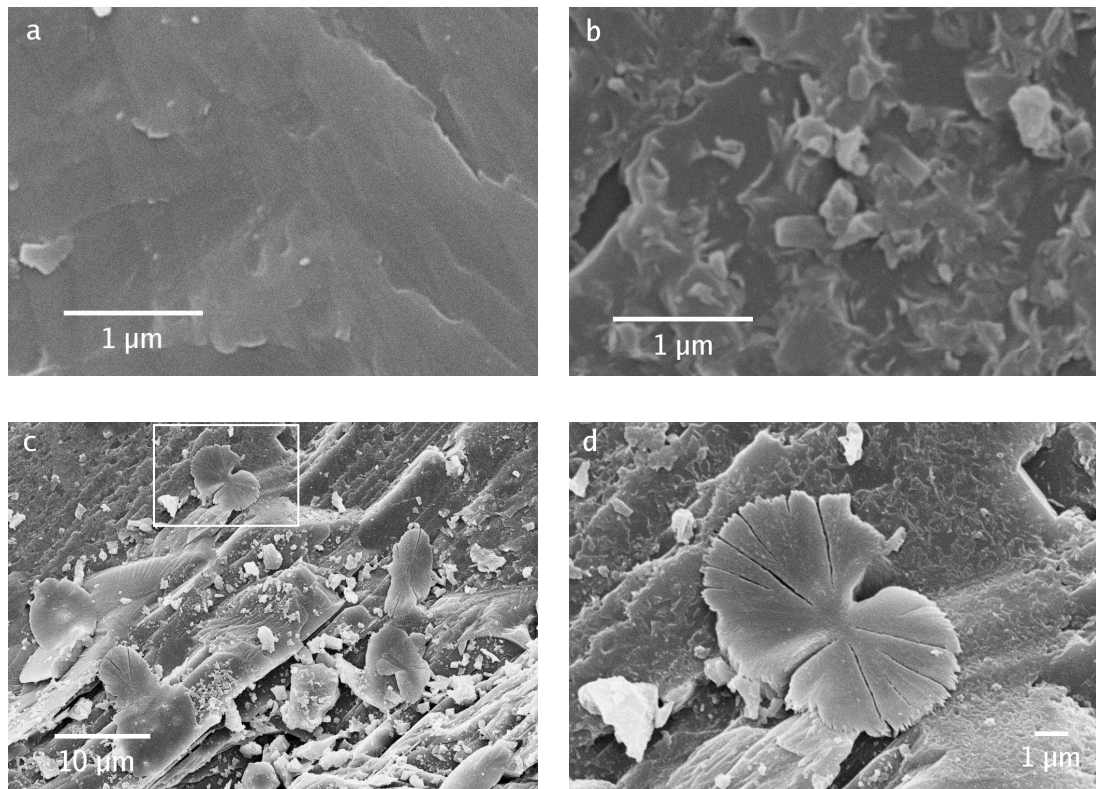


FIG. 1.3 – Photographie MEB de l'anorthite après réaction au contact de CO_2 anhydre. (a) Vue caractéristique de la surface de l'anorthite avant expérience. (b) Après la réaction, la surface est tapissée de petits minéraux pseudo-rhombodriques (carbonates) et de nombreuses figures en croissant, interprétées comme la mise en place d'argiles épitaxiales. (c) et (d) Calcite fibreuse à croissance radiale plaquée sur la surface de l'anorthite.

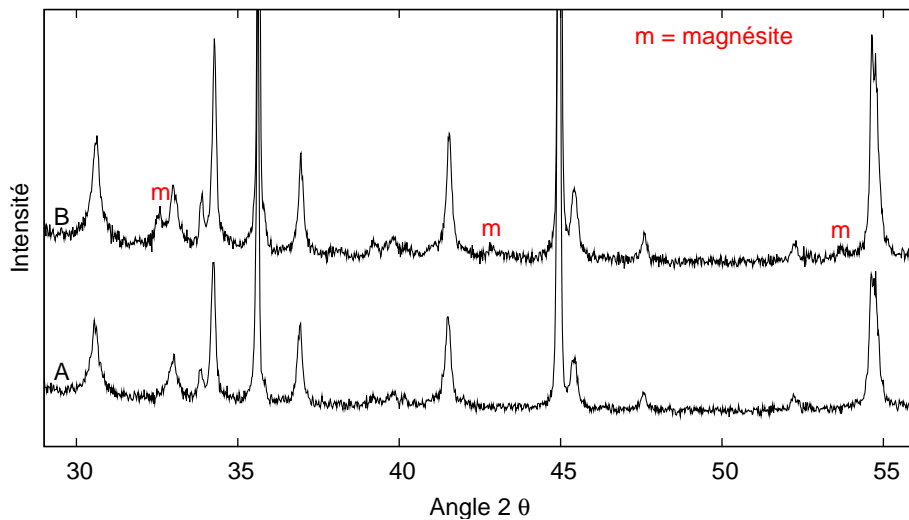


FIG. 1.4 – Diagrammes de diffraction de rayons X : pour le phlogopite non traité (A) et pour le phlogopite après réaction en présence de CO_2 initialement anhydre (B). On note l'apparition des trois pics de diffraction principaux de la magnésite.

1.3.3 Réactivité de la portlandite

La portlandite est la phase minérale qui présente la réactivité la plus marquée : en présence ou en absence d'eau initiale dans le fluide réactionnel, la portlandite est massivement carbonatée.

En présence d'eau liquide les analyses en diffraction de rayons X traduisent une recristallisation complète de la portlandite en calcite. Celle-ci se présente sous la forme de petits cristaux rhomboédriques bien définis (cf. Fig. 1.7 a).

En absence d'eau initiale dans le fluide, la réaction de carbonatation est également presque complète. Elle se manifeste par la précipitation de calcite et d'aragonite. La présence de ces deux polymorphes du carbonate de calcium a été mise en évidence par diffraction de rayons X. Les trois pics de diffraction principaux de l'aragonite sont bien visibles sur le diagramme DRX de la figure 1.6. Les cristaux de calcite sont de forme rhomboédrique mais apparaissent moins bien cristallisés qu'en présence d'eau liquide. L'aragonite se développe en plaquettes hexagonales (cf. Fig. 1.7 b).

1.3.4 Conclusions

Au terme de ces expériences, nous avons mis en évidence l'existence d'une réactivité non négligeable (et même parfois marquée) en présence d'un fluide réactionnel composé de CO_2 plus ou moins enrichi en eau. De l'ensemble des résultats que nous venons de présenter, se dégage l'idée d'une influence de la teneur en eau sur ce qui apparaît comme un mode de réactivité. En absence d'eau initiale, les précipitations secondaires associées aux réactions de carbonatation présentent, dans tous les cas, une morphologie différente

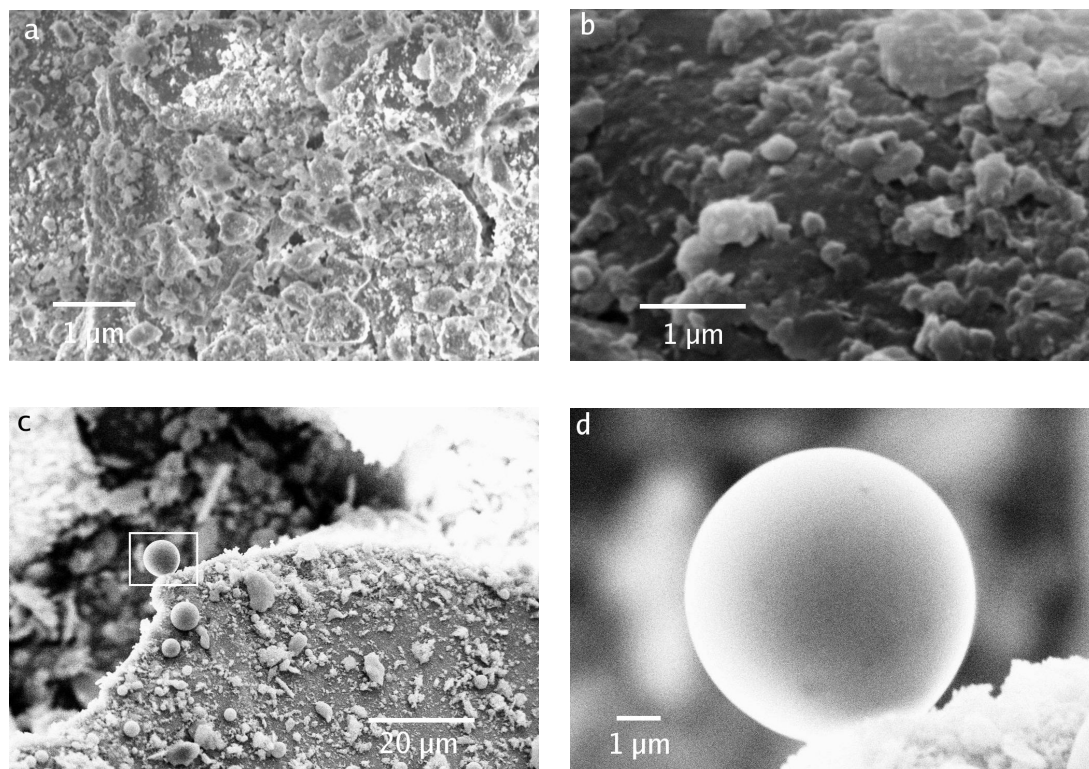


FIG. 1.5 – Photographies MEB du phlogopite au contact de CO_2 initialement anhydre. (a) Vue caractéristique de la surface du phlogopite après réaction : les petits grains recouvrant la surface sont arrondis et paraissent comme enrobés. (b) Sphère précipitée au cours de l'expérience ; magnésite suspectée.

que pour la même expérience en présence d'eau liquide. L'exemple de l'anorthite est particulièrement étonnant : la réaction globale paraît être la même (attaque de l'anorthite et précipitation d'argiles et de carbonates), mais la morphologie de la calcite secondaire est extrêmement différente : bien définie en rhomboèdres en présence d'eau liquide, fibreuse et plaquée à la surface de l'anorthite pour un fluide composé de CO_2 initialement anhydre. Des observations similaires ont été effectuées sur la portlandite : rhomboèdres de calcite mieux définis en présence d'eau liquide qu'en présence d'une unique phase vapeur $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

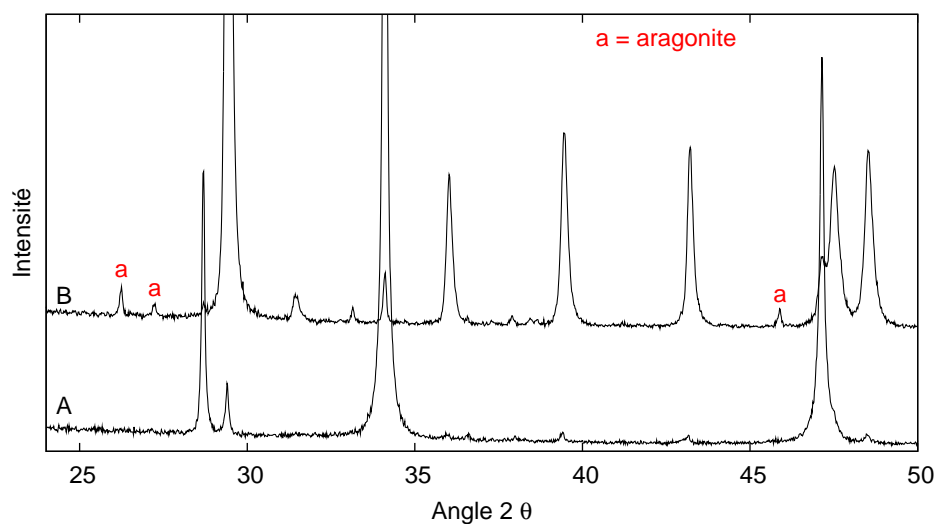


FIG. 1.6 – Diagrammes de diffraction de rayons X : pour la portlandite non traitée (A) et pour la portlandite après carbonatation en présence de CO_2 initialement anhydre (B). Presque toute la portlandite a été carbonatée majoritairement en calcite et en aragonite dans une moindre mesure : cela se traduit par l'inversion des pics de diffraction principaux de la calcite (29 degrés 2θ) et de la portlandite (34 degrés 2θ) et par l'apparition des trois pics principaux de l'aragonite.

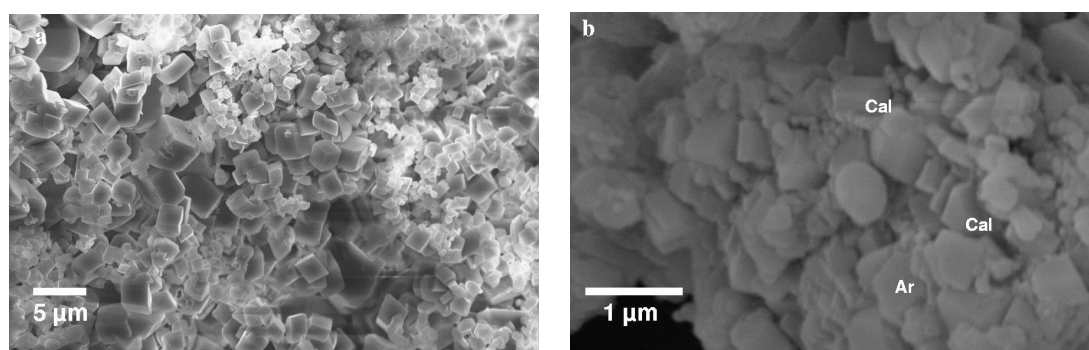


FIG. 1.7 – Photographie MEB de la portlandite après réaction. (a) Au contact d'une phase riche en liquide, la portlandite est entièrement recristallisée en calcite rhomboédrique. (b) En présence de CO_2 initialement anhydre, la carbonatation est presque complète : deux polymorphes du carbonate de calcium sont visibles : la calcite et l'aragonite.

1.4 Objectifs de l'étude

Nous avons choisi la portlandite pour poursuivre notre étude et lui donner un caractère quantitatif. Ce minéral, produit d'hydratation des certains ciments (Taylor, 1997), est une phase cristalline dont la chimie pourrait, en première approche, décrire en partie celle des ciments de fond de puits au contact de $\text{CO}_2(\text{sc})$. La dégradation de ces ciments est une des thématiques majeures de l'étude de l'intégrité à long terme des sites de séquestration. Les puits constituent en effet un point potentiellement fragile : traversant la couverture, ils deviennent, s'ils sont attaqués, un chemin préférentiel pour les fuites de CO_2 .

D'autre part, la forte réactivité de la portlandite, mise en évidence au cours des expériences préliminaires, implique des vitesses de réaction rapides. Cela permet des expériences courtes, répétables et donc favorables à la mise en place d'un protocole expérimental nouveau.

L'objectif de ces travaux consiste donc à acquérir des données cinétiques décrivant la carbonatation de la portlandite au contact de CO_2 pour des conditions de pression, de température et de teneur en eau décrivant celle d'un site de stockage. L'un des points clefs de notre recherche sera d'observer l'impact de l'état de phase du fluide réactionnel (monophasique vapeur ou biphasique comportant une phase riche en eau liquide) sur la réactivité chimique.

Nous avons construit notre travail en trois temps. Tout d'abord, une phase de dimensionnement au cours de laquelle nous avons mis au point l'approche expérimentale. Elle est présentée dans le chapitre suivant.

Vient ensuite la phase d'acquisition et de traitement des données. À ce stade de notre étude, nous avons développé un code basé sur le calcul des équilibres de phases et des propriétés volumétriques du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Cet exercice de modélisation répond à deux enjeux principaux : suivre l'évolution de l'état de phase du fluide réactionnel au cours de la réaction et relier entre eux les différents paramètres mesurés (carbonatation de la portlandite et consommation de CO_2 par exemple). Ce point fera l'objet du chapitre 3.

Enfin, après avoir présenté les résultats expérimentaux de l'étude dans le chapitre 4, nous développerons quelques pistes concernant la modélisation géochimique de nos expériences. Nous avons pour cela écrit un code prenant en compte la spécificité du système réactionnel. Le caractère pauvre en eau de la phase fluide a nécessité une méthode adaptée de résolution de la spéciation chimique. Parallèlement, l'évolution des surfaces réactives au cours de la réaction a été représentée par une loi de variation de surface spécifique.

2 Approche expérimentale

Sommaire

2.1	Introduction	16
2.2	Principe de l'expérience	17
2.3	Conditions expérimentales	20
2.3.1	Conditions de pression et de température	20
2.3.2	Teneur en eau du fluide réactionnel	20
2.3.3	Résumé	24
2.4	Présentation du dispositif expérimental	25
2.5	Présentation du protocole expérimental	29
2.5.1	Réactifs initiaux	29
2.5.2	Déroulement d'un run de carbonatation	30
2.5.3	Conservation des échantillons	30
2.6	Observation de la fraction solide au MEB	32
2.7	Mesure de la surface spécifique par BET	33
2.8	Analyse du fluide réactionnel	34
2.8.1	Présentation de la méthode	34
2.8.2	Moyens de mesure et d'acquisition.	35
2.8.3	Étalonnage de l'appareil	35
2.9	Analyses quantitatives DRX	38
2.9.1	Présentation de la méthode	38
2.9.2	Moyens de mesure et d'acquisition.	39
2.9.3	Quantification par la méthode des surfaces de pics	39
2.9.4	Analyse de la calibration par la méthode de Rietveld	45
2.9.5	Répétabilité de la mesure DRX	48

Nous présentons dans ce chapitre la méthode expérimentale que nous avons développée afin d'étudier la réactivité de la portlandite en présence de CO_2 , pour des conditions de pression, de température et de teneur en eau décrivant celles d'un stockage géologique de dioxyde de carbone.

Le protocole expérimental a été construit pour répondre à deux objectifs : quantifier la réaction de carbonatation de la portlandite et comprendre la phénoménologie des processus mis en jeu. Comprendre en particulier l'influence de la teneur en eau et de l'état de phase du fluide réactionnel sur le mode de réactivité.

2.1 Introduction

La portlandite a été découverte par [Tilley \(1933\)](#) à Scawt Hill (Irlande). Il s'agit de la forme cristallisée du dihydroxyde de calcium. Elle doit son nom au ciment portland¹, dont elle est l'un des produits d'hydratation caractéristiques.

La portlandite précipite dans le système réticulaire trigonal, elle est de couleur blanche, et se présente habituellement sous forme fibreuse ou cristallisée en plaquettes hexagonales. Elle est rare à l'état naturel où on la rencontre généralement associée à d'autres minéraux caractéristiques des produits d'hydratation de ciment comme l'ettringite ou la tobermorite ([Minguzzi, 1937](#); [Hentschel, 1961](#); [Bentor, 1963](#)). Elle peut être en revanche facilement synthétisée par précipitation : par exemple à partir de solutions de chlorure de calcium et d'hydroxyde de potassium ([Ashton et Wilson, 1927](#); [Dave et Chopra, 1966](#)).

La portlandite est connue pour être très réactive au contact du CO₂. Nous l'avons mis en évidence au cours des expériences présentées au chapitre précédent ([Regnault et al., 2005](#)). Cependant, même sans se placer à haute température et haute pression partielle en CO₂, la carbonatation de la portlandite au contact du CO₂ atmosphérique est un phénomène qui intervient précocement dans le vieillissement des ciments ([Taylor, 1997](#); [Thiery, 2006](#)).

Concernant la réactivité du minéral pur, nous avons retenu quatre expériences portant sur la carbonatation de la portlandite en présence d'un mélange CO₂-H₂O pour différentes gammes de pression et de température. Le tableau [2.1](#) détaille les conditions expérimentales de ces travaux.

TAB. 2.1 – Conditions expérimentales d'un choix d'études de carbonatation de la portlandite

Référence	Température ° C	Pression totale bar
Shih et al. (1999)	60-90	1
Beruto et Botter (2000)	20-100	1
Gu et al. (2006)	50	100
Montes-Hernandez et al. (2007)	30-90	55-90

Nous disposons donc de données décrivant la carbonatation de la portlandite entre 20 et 100°C et 1 et 100 bars. Ce domaine sera couvert par notre étude et nous pourrons comparer nos résultats à ceux de ces études. Cependant, les auteurs que nous venons de citer n'ont pas cherché à mesurer la cinétique proprement dite de la réaction comme nous souhaitons le faire dans cette étude. Leur objectif consistait davantage à montrer l'influence

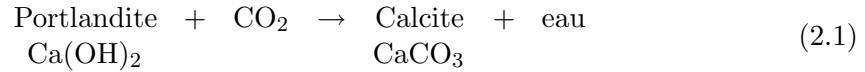
¹Joseph Aspdin est reconnu comme l'inventeur du ciment portland. Il dépose un brevet, reçu en 1824, et le nomme « ciment portland » en référence à sa couleur grise, lui rappelant celle des calcaires extraits des carrières de l'île de Portland.

des conditions expérimentales (pression, température, teneur en eau) sur le taux maximal de conversion de la portlandite en calcite (Gu et al., 2006; Montes-Hernandez et al., 2007). C'est un paramètre que nous examinerons également au cours de nos expériences.

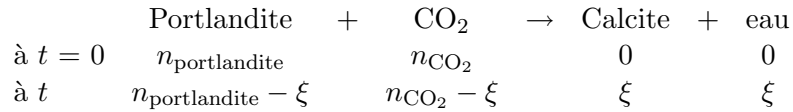
Ces études fournissent aussi des conclusions intéressantes sur la phénoménologie de la réaction en particulier en ce qui concerne l'évolution de la surface réactive au cours de la carbonatation (Shih et al., 1999). Nous reviendrons sur ces travaux après avoir présenté nos résultats expérimentaux au chapitre 4, afin de rapprocher et de confronter nos conclusions avec les leurs.

2.2 Comment mesurer la cinétique de carbonatation ?

L'objectif premier de nos expériences est d'acquérir des données cinétiques sur la carbonatation de la portlandite en présence de CO_2 . L'équation globale de cette réaction s'écrit :



Mesurer la cinétique de carbonatation de la portlandite revient à étudier son avancement défini comme la quantité de matière ayant réagi à un instant donné de la réaction :



où n désigne le nombre de moles du minéral et ξ l'avancement de la réaction. On peut alors définir la vitesse de réaction r par :

$$\left\{ \begin{array}{l} d\xi = r dt \\ \xi = \int_0^t r dt \end{array} \right.$$

À la lecture de ces équations, il apparaît que trois mesures permettent de quantifier de façon indépendante l'avancement de la carbonatation de la portlandite : le taux de carbonatation de la fraction solide, la consommation de CO_2 et enfin la production d'eau. Afin de conforter nos résultats expérimentaux, nous avons exploré et retenu ces trois approches.

Mesure du taux de carbonatation de la fraction solide

La manière la plus naturelle d'appréhender l'avancement de la carbonatation de la portlandite est sûrement de suivre l'évolution du taux de carbonatation de la fraction solide. Cette option, retenue dans les études que nous venons de citer, est simple à mettre en œuvre et suffisante quand il s'agit de mesurer un taux de conversion maximal de la réaction. Son principal intérêt est qu'il s'agit d'une mesure directe, et donc sûre, pour peu que l'on détermine précisément le ratio portlandite/calcite.

Différentes méthodes peuvent être envisagées pour mesurer le taux de carbonatation. L'une des plus simples consiste à effectuer une pesée de la fraction solide avant et après carbonatation (Montes-Hernandez et al., 2007; Shih et al., 1999), le taux de conversion est alors donné par :

$$T_{\text{carb}} = \frac{\delta m}{(M_{\text{calcite}} - M_{\text{portlandite}})} \times \frac{M_{\text{portlandite}}}{m_{\text{initiale}}}$$

où δm désigne la différence de masse, m_{initiale} , la masse de portlandite initiale, et M , la masse molaire. Cette méthode semble donner de bons résultats en terme de taux de conversion global, mais ne s'est pas révélée suffisamment précise, dans notre configuration expérimentale, pour mesurer de faibles taux de carbonatation, ce qui est indispensable si l'on veut déterminer la vitesse de la réaction à l'origine.

Gu et al. (2006) et Beruto et Botter (2000) présentent des résultats de taux de conversion mesurés respectivement par thermogravimétrie et spectroscopie infra-rouge. Nous n'avons pas exploré ces possibilités.

Dans notre étude, le taux de carbonatation de la fraction solide a été mesuré par diffraction de rayons X. Le choix de cette méthode est à relier dans un premier temps à la compétence de notre laboratoire dans ce domaine et donc à la grande disponibilité de l'appareil de mesure. Du point de vue analytique, la diffraction de rayons X est reconnue comme un bon outil de quantification des mélanges binaires de carbonates pourvu que l'appareil soit correctement étalonné (Kontoyannis et Vagenas, 2000; Dickinson et Mcgrath, 2001). Cette technique semble également avoir été utilisée avec succès sur un mélange portlandite-calcite par Gu et al. (2006). Enfin l'analyse en diffraction de rayons X, contrairement à la pesée et à la thermogravimétrie, délivre plus qu'une information quantitative : elle renseigne également sur la cristallinité des minéraux et sur son éventuelle évolution au cours de la réaction. Elle participe alors à l'enquête phénoménologique des processus mis en jeu.

Remarquons néanmoins que cette approche présente certains inconvénients. D'une part, la mesure requiert l'ouverture de la cellule de la réaction, et de ce fait peut perturber le système réactionnel et fausser le taux de carbonatation réel de la fraction solide. D'autre part, comme l'analyse est faite après un temps de réaction donné, la mesure n'est pas continue. Cela pose problème si l'on veut intercepter des taux de carbonatation très rapides, car effectuer un échantillonnage resserré et précis dans le temps serait peu réaliste dans nos conditions de pression et de température. Enfin, le coût en temps n'est pas négligeable : chaque point mesuré correspond à une expérience complète nécessitant au total plusieurs heures de manipulation comme nous le décrivons dans la suite de ce mémoire.

Mesure de la consommation du CO₂

La consommation en CO₂ a été quantifiée en enregistrant le flux de CO₂ entrant dans la cellule au cours de la réaction. Travaillant à pression constante, il est en effet nécessaire de réalimenter le réacteur en CO₂ au fur et à mesure qu'il est consommé par la carbonatation de la portlandite. La consommation du CO₂ présente l'intérêt de pouvoir être mesuré en continu tout au long de la réaction. Il ne s'agit cependant pas d'une

mesure directe puisque seul le flux de CO_2 alimentant la cellule pour maintenir la pression constante est quantifié. Le lien entre consommation de CO_2 et flux compensatoire nécessite la modélisation des propriétés volumétriques du fluide réactionnel. Cet aspect spécifique fera l'objet du chapitre 3.

Mesure de l'évolution de la teneur en eau

L'évolution en eau au cours de la réaction a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse sur des micro-échantillons prélevés dans la phase vapeur aux conditions de pression et de température de l'étude. Cette mesure n'est pas continue comme le suivi de la consommation de CO_2 , mais elle présente l'avantage d'être effectuée *in situ* et de ne pas perturber le système : plusieurs mesures peuvent être effectuées sur le même run.

Intérêt de l'approche multiple

Nous disposons donc au final de trois jeux de données apportant des informations indépendantes et complémentaires sur la cinétique de la réaction étudiée : mesure directe du taux de carbonatation de la fraction solide, suivi continu de consommation de CO_2 et analyse *in situ* de la production d'eau. Leur cohérence serait alors un gage de validité de la mesure des paramètres cinétiques de la réaction. Pour s'en assurer, il sera nécessaire de relier ces données entre elles afin de pouvoir les comparer. Ce point sera développé dans le chapitre suivant qui traite de la modélisation de l'évolution des équilibres de phases et des propriétés volumétriques du fluide réactionnel au cours de la réaction de carbonatation de la portlandite.

2.3 Conditions expérimentales

Trois séries d'expériences P_1 , P_2 et P_3 ont été menées. Elles se composent chacune d'une série de runs de carbonatation d'un échantillon de poudre de portlandite, menés à des conditions de pression, de température et de teneur en eau différentes. Nous détaillons dans les paragraphes suivants les conditions de ces expériences ainsi que les motivations qui nous ont amené à les sélectionner.

2.3.1 Conditions de pression et de température

Le domaine de pression et de température étudié a été choisi pour représenter les conditions d'un stockage géologique de CO_2 . Le tableau 2.2 présente les conditions de pression et de température moyennes de trois formations aquifères profondes : l'aquifère d'Utsira surmontant le gisement gazier de Sleipner en mer du Nord et les aquifères du Keuper et du Dogger dans le bassin de Paris.

TAB. 2.2 – Conditions de pression et de température moyennes des formations aquifères d'Utsira, du Dogger et du Keuper d'après Worden et al. (1994), Rojas et al. (1989) et Chadwick et al. (2000).

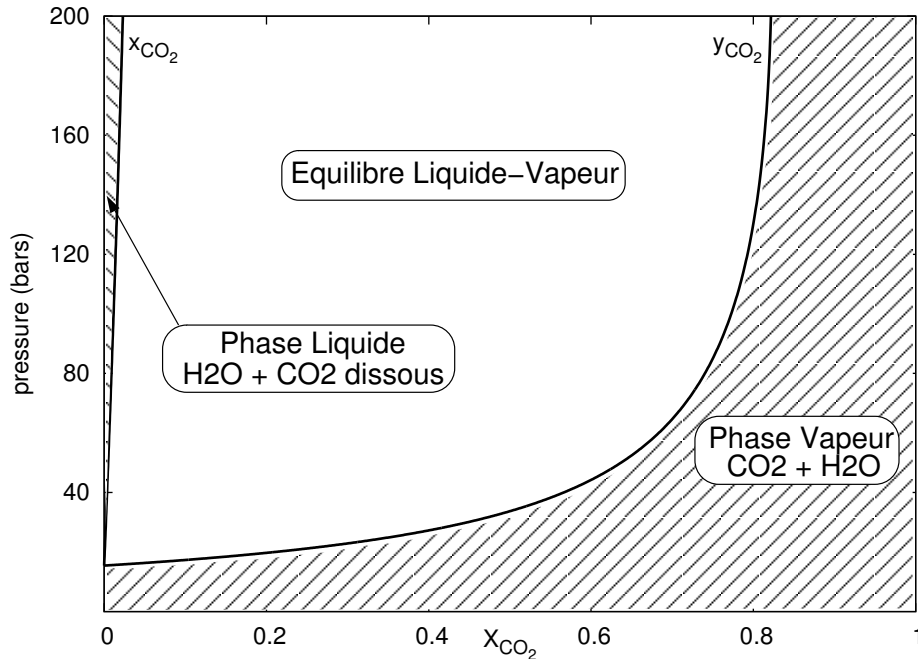
Formation	Pression (bar)	Température (°C)
Utsira	100	37
Dogger	180	70
Keuper	230	105

La pression a été fixée à 160 bars pour toutes les expériences. Trois températures ont été choisies : 80°C et 120°C et 200°C. La limite inférieure de l'intervalle est compatible avec les conditions généralement rencontrées dans les aquifères. Certains gisements d'hydrocarbure épuisés peuvent néanmoins atteindre des températures plus élevées. Citons le cas du gisement de gaz en fin de vie de Rousse (Gironde) converti en pilote de stockage de CO_2 dont la température avoisine les 150°C.

2.3.2 Teneur en eau du fluide réactionnel

L'importance de la teneur en eau du fluide réactionnel a déjà été évoquée au chapitre précédent : le mode de réactivité minérale en présence d'un mélange CO_2 - H_2O dépend fortement de la composition qui règle notamment l'état de phase du système.

Nous avons représenté dans la figure 2.1 le diagramme de phases du mélange CO_2 - H_2O à 200°C. Cette figure montre les trois différents domaines de phases en fonction de la composition du mélange. Elle permet de visualiser facilement les régions du champ pression-composition. De droite à gauche, en suivant l'enrichissement du fluide en eau,

FIG. 2.1 – Diagramme de phases du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 200°C .

on distingue la zone d'existence du mélange vapeur composé d'une seule phase vapeur, puis le domaine d'équilibre liquide-vapeur composé d'une phase liquide riche en eau et d'une phase vapeur riche en CO_2 , et enfin la région d'existence (très réduite) du mélange liquide composé d'une seule phase liquide.

Les conditions en eau des trois principales expériences de notre étude P_1 , P_2 et P_3 ont été choisies afin d'étudier l'influence de la teneur en eau et, par là même, l'influence de l'état de phase du fluide réactionnel sur la carbonatation de la portlandite.

Nous avons représenté dans la figure 2.2 les teneurs en eau initiales des trois expériences. Cependant, la maîtrise de ce paramètre est compliquée par le fait que la réaction de carbonatation de la portlandite produit elle-même de l'eau (cf. Eq. 2.1). En considérant que la réaction de carbonatation de la portlandite était complète, nous avons calculé l'évolution de la teneur en eau pour chacune des expériences (cf. Fig. 2.2). Nous reviendrons de façon plus précise au chapitre 3 sur le calcul de l'évolution de la composition du fluide réactionnel au cours de la réaction.

Pour P_1 , le fluide initial injecté contient suffisamment d'eau pour permettre l'équilibre liquide-vapeur et la réaction se poursuit toujours en présence d'une phase liquide riche en eau. Pour P_2 et P_3 , les fluides initiaux sont composés de CO_2 anhydre, mais leurs évolutions sont différentes. La masse de portlandite introduite rapportée au volume de la cellule permet que toute la réaction se déroule dans le domaine vapeur. En revanche, pour P_3 , la masse de portlandite introduite dans la cellule a été choisie de façon à ce que l'eau produite lors de la carbonatation enrichisse suffisamment le mélange et fasse apparaître une phase liquide.

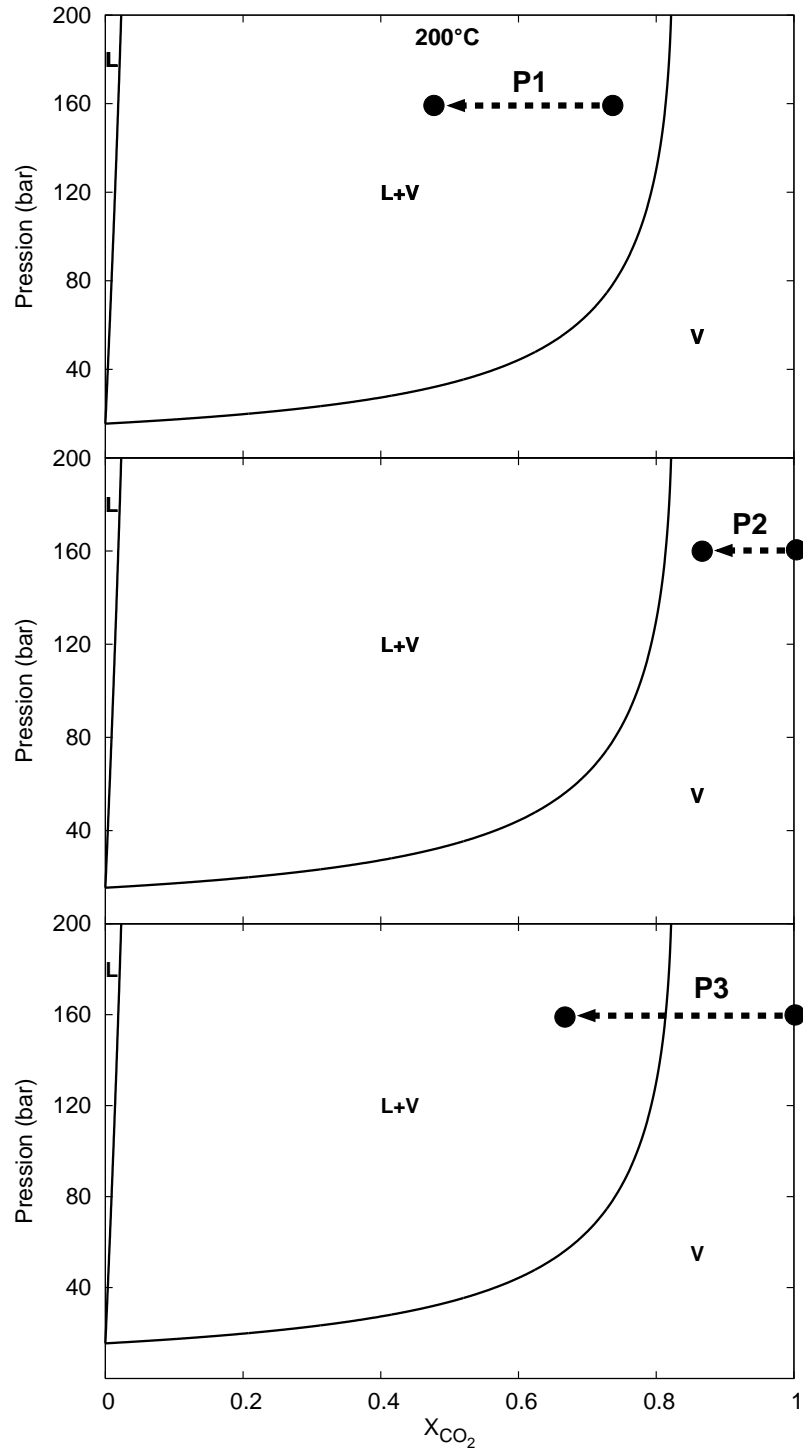


FIG. 2.2 – Évolution de la teneur en eau au cours des expériences P_1 , P_2 et P_3 à 200°C . L : liquide; V : vapeur.

Remarque Le domaine d'existence de la phase vapeur est plus réduit à 120°C, et plus encore à 80°C (cf. Fig. 2.3). Aussi l'expérience P_2 n'a-t-elle été menée qu'à 120 et 200°C. Pour la même raison, l'apparition de la phase liquide lors de l'expérience P_3 intervient plus rapidement à 80 et 120°C.

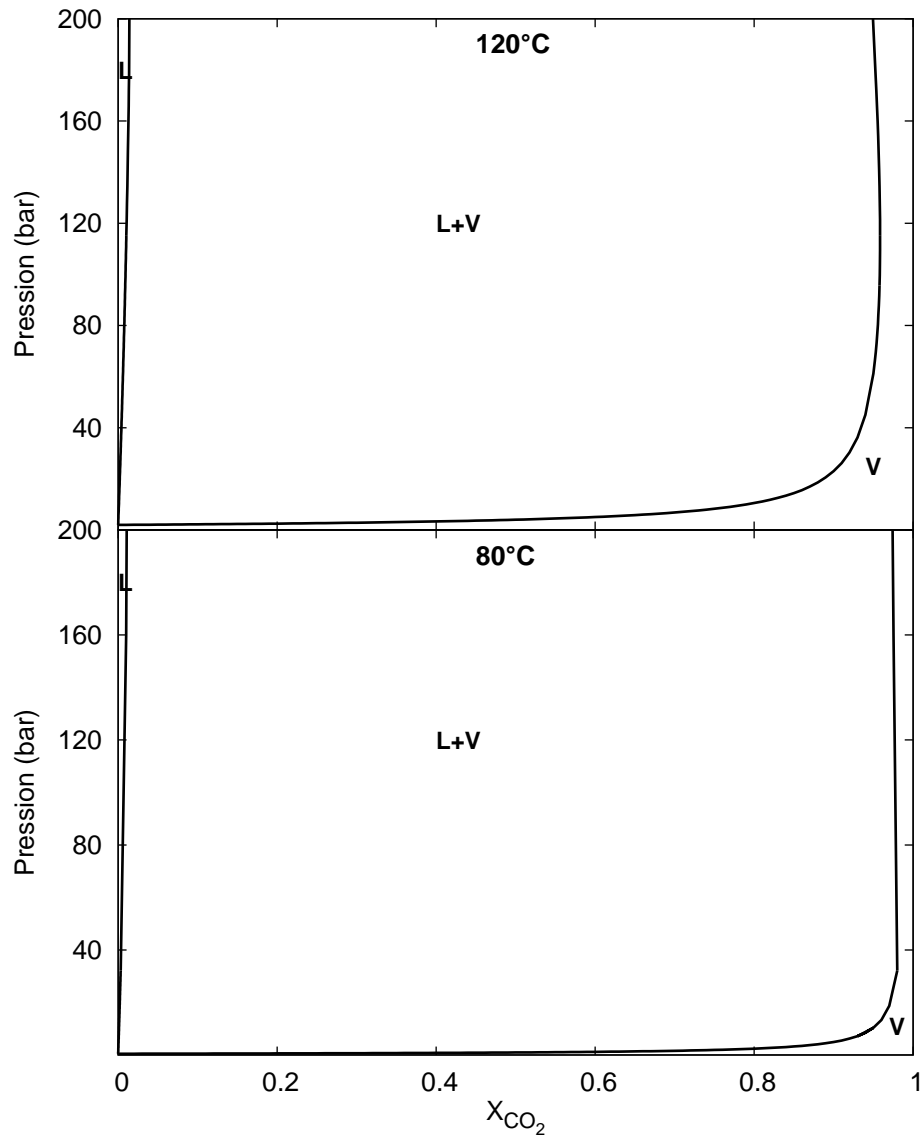


FIG. 2.3 – Diagrammes de phases du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 80 et 120 °C. L : liquide ; V : vapeur.

2.3.3 Résumé des conditions expérimentales

Le tableau 2.3 détaille les conditions expérimentales pour chacune des expériences.

TAB. 2.3 – Conditions expérimentales et réactifs initiaux

Expérience	Pression (bar)	Température (°C)	Temps de réaction (min)	Portlandite (g)	Eau (mol)
P₁	160	80 - 120 - 200	1 - 120	2.2	0.010
P₂	160	120 - 200	1 - 60	0.5	0
P₃	160	80 - 120 - 200	1 - 120	2.2	0

Pour les expériences P₁, P₂ et P₃ la pression est maintenue constante par le biais d'une presse d'injection.

Chaque expérience se compose d'une série de runs caractérisés par un temps de réaction précis (1, 2, 5, 10 minutes...) afin de mesurer l'avancement de la réaction au cours du temps. Le tableau A.1 en annexe contient l'ensemble des runs de P₁-P₃ réalisés au cours de notre étude.