

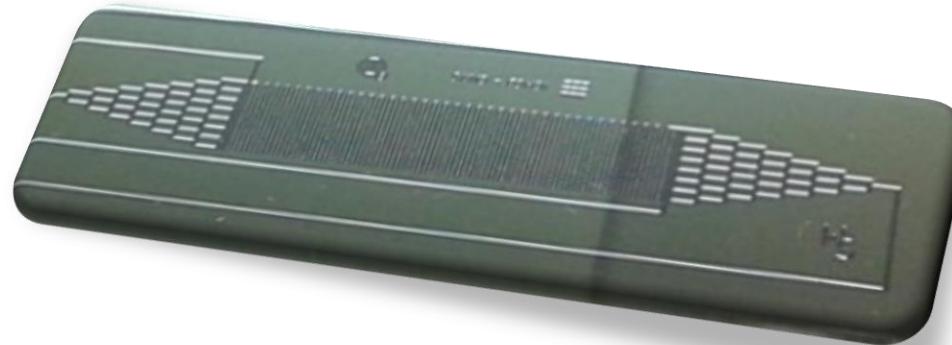
Applications des Laboratoires Géologiques sur Puce (GLoCs) pour les problématiques du stockage géologique du CO₂



université
de BORDEAUX



ANR
AGENCE
NATIONALE
DE LA
RECHERCHE



Sandy Morais

Sous la direction de :
Dominique Bernard (Groupe 1)
Samuel Marre (Groupe 7)



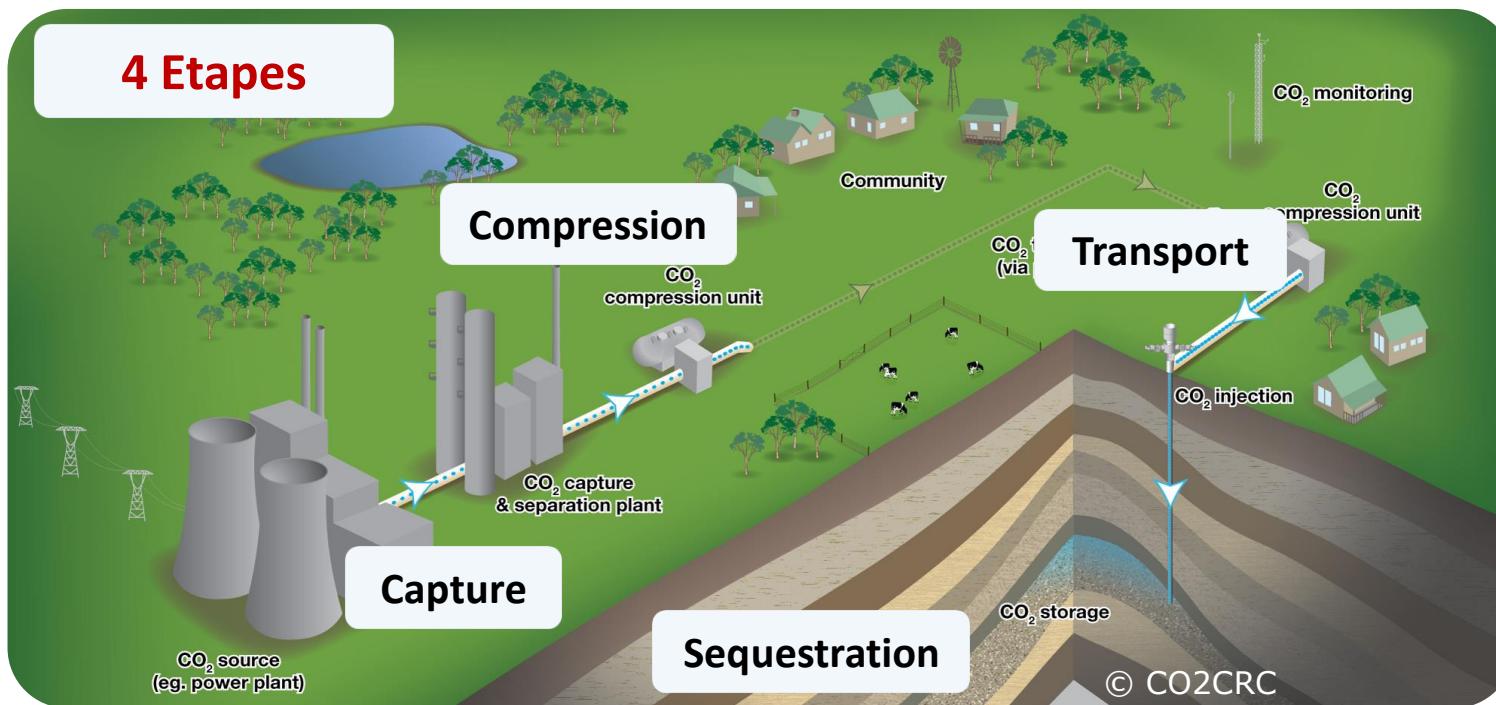
ANR-12-SEED-0001

Projet ANR-SEED porté par
Yves Garrabos (Groupe 7)



Contexte du projet ANR-SEED CGSμlab : stockage géologique du CO₂

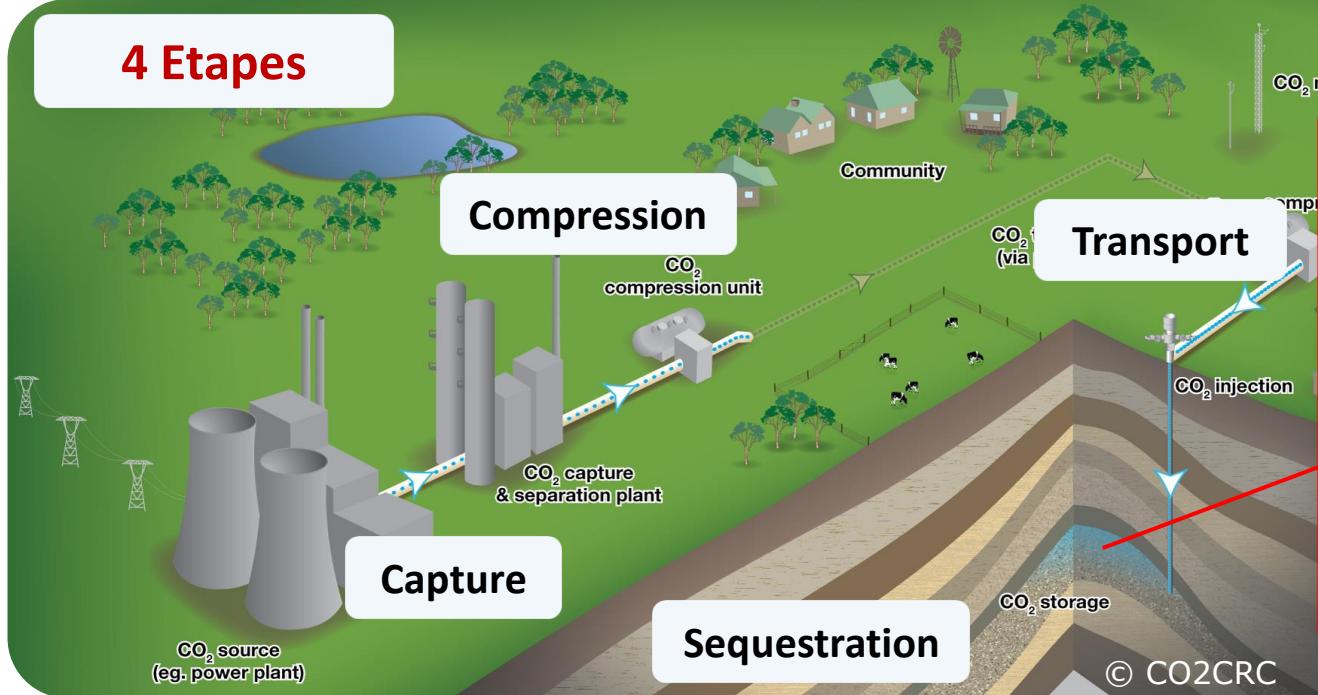
Capture et Séquestration Géologique du CO₂ : option pour réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère depuis une source de production.



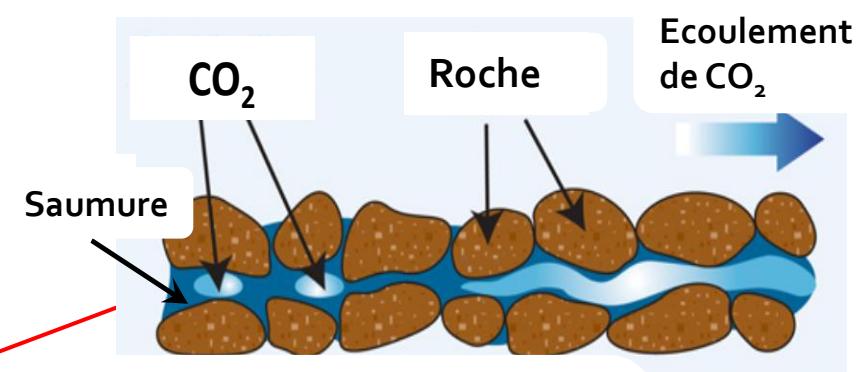
Contexte du projet ANR-SEED CGSμlab : stockage géologique du CO₂

Capture et Séquestration Géologique du CO₂ : option pour réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère depuis une source de production.

4 Etapes

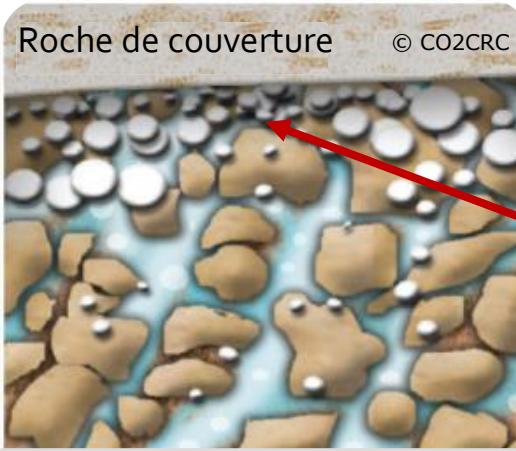


Aquifère Profond Salin



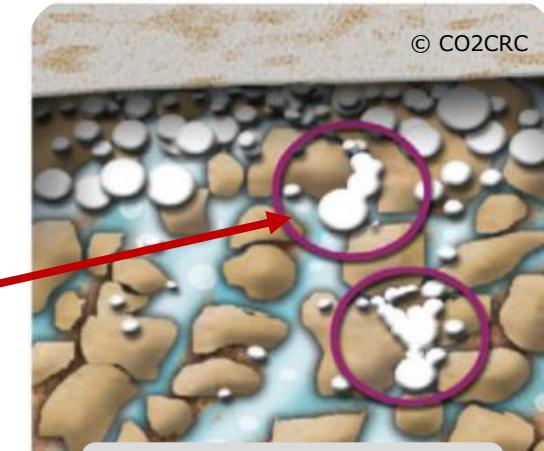
© CO2CRC
5 % < Porosité < 40 %
10⁻³ < Permeabilité < 10 D
40 < T < 100 °C
60 < p < 150 bar

Les 4 mécanismes de piégeage du CO₂ envisagés dans les aquifères profonds salins

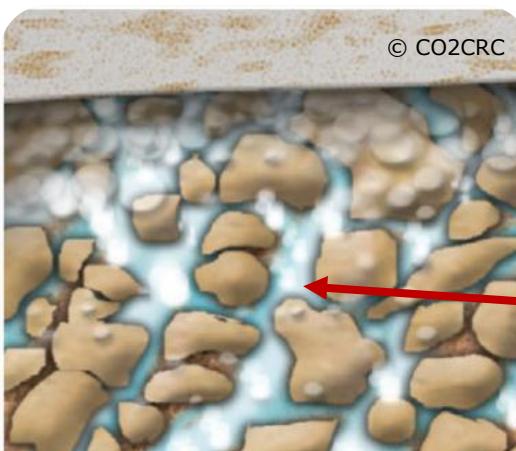


Piégeage stratigraphique

Le CO₂, moins dense, remonte et est piégé sous la roche de couverture



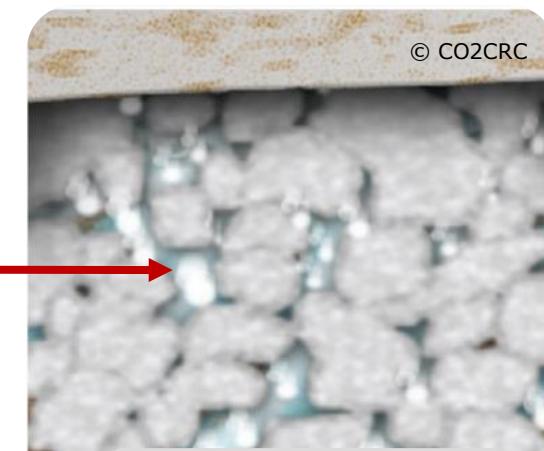
Piégeage capillaire



Piégeage par dissolution

Le CO₂ se solubilise dans la saumure

Précipitation des carbonates



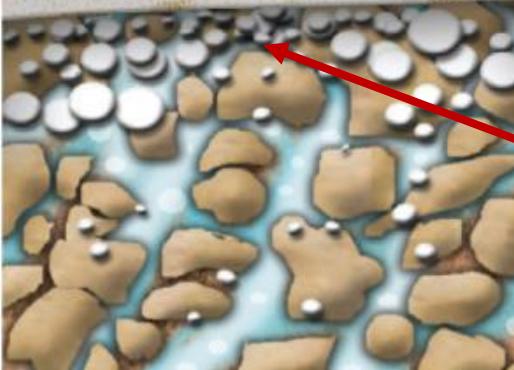
Piégeage minéral



www.anr-cgsmicrolab.cnrs.fr

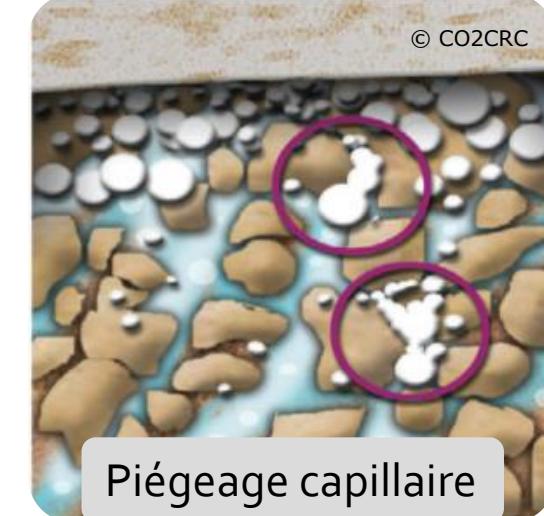
Roche de couverture

© CO2CRC



Piégeage stratigraphique

Comment le CO₂ se déplace à travers le milieu poreux et la saumure ?



Piégeage capillaire

Quelle fraction de CO₂ est piégée par les forces capillaires?



Piégeage par dissolution

Quelle fraction de CO₂ se dissout dans la saumure et avec quelles cinétiques?



Comment le CO₂ participe à la formation de minéraux et quelles sont les cinétiques de precipitation?

Piégeage minéral

-  Contribuer à combler les lacunes entre les phénomènes microscopiques et leurs impacts à l'échelle macroscopique
-  Apporter de nouvelles perspectives des mécanismes clés se déroulant lors du stockage du CO₂, à l'échelle du pore
-  Etablir une hiérarchie de ces mécanismes en accord avec les objectifs d'une réalisation de la capture et du stockage du CO₂, à l'échelle industrielle
-  Améliorer la description des couplages des différents phénomènes thermo-hydro-bio-géo-chimiques
-  Adapter et réaliser des expériences relatives aux procédés CSC avec les GLoCs



Concevoir et fabriquer des Laboratoires Géologiques sur Puce pouvant mimer des propriétés des aquifères profonds salins

Effectuer des expériences d'écoulements diphasiques avec des solutions aqueuses et du CO₂ à pression et température des aquifères profonds salins

Intégrer des moyens de mesures in situ autour des GLoCs et directement implémentés dans les GLoCs



Design, microfabrication et caractérisation des GLoCs

Ecoulements diphasiques en milieu poreux

Implémentation d'un système de mesure IR dans un GLoC

Conclusions et Perspectives



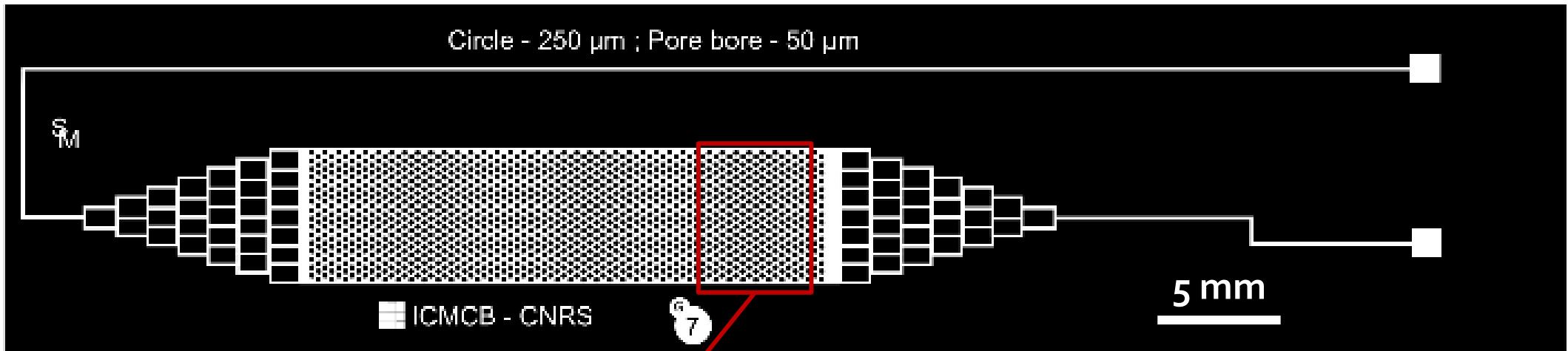
Design, microfabrication et caractérisation des GLoCs

Ecoulements diphasiques en milieu poreux

Implémentation d'un système de mesure IR dans un GLoC

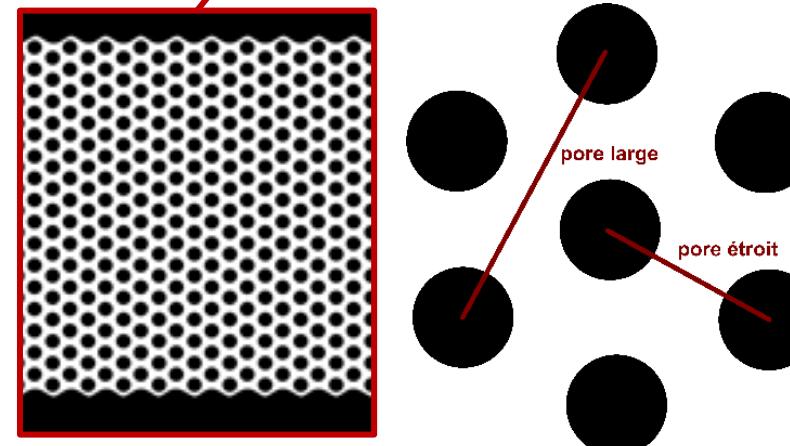
Conclusions et Perspectives

Masque 2D pour la gravure



Objectifs du GLoC

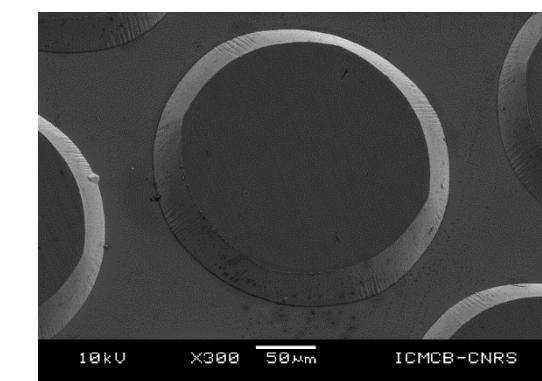
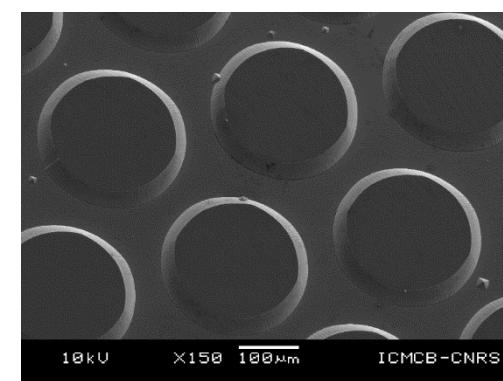
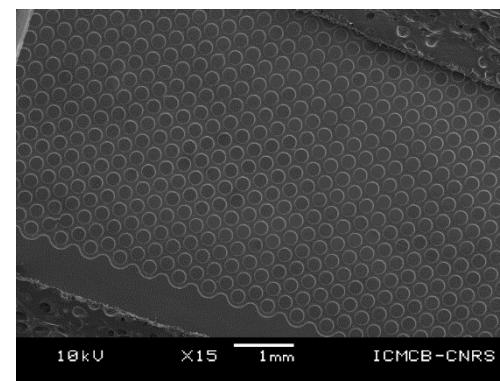
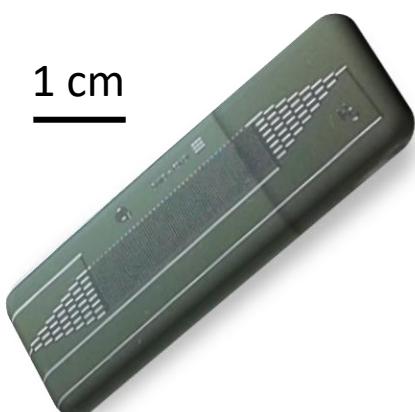
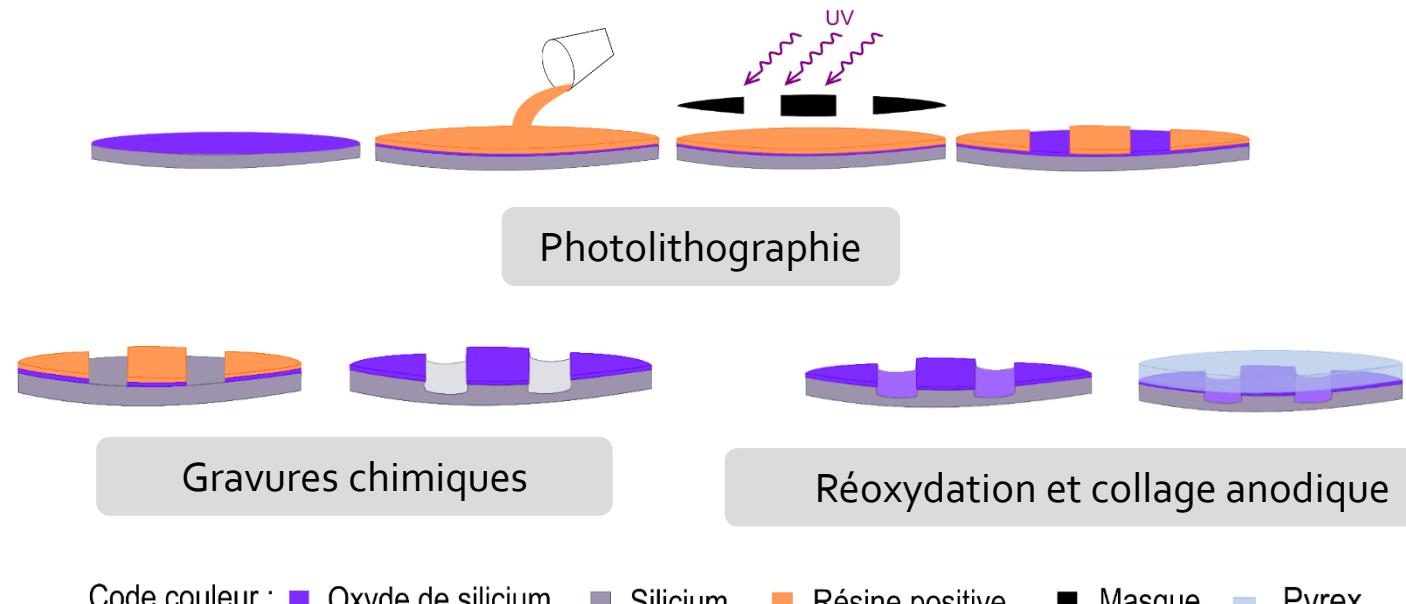
Mimer et adapter des caractéristiques de milieux poreux (**Porosité, Permeabilité**)



Modèle pour permettre l'extraction de données pouvant être implémentées dans des modèles numériques

Propriétés des systèmes silicium-Pyrex

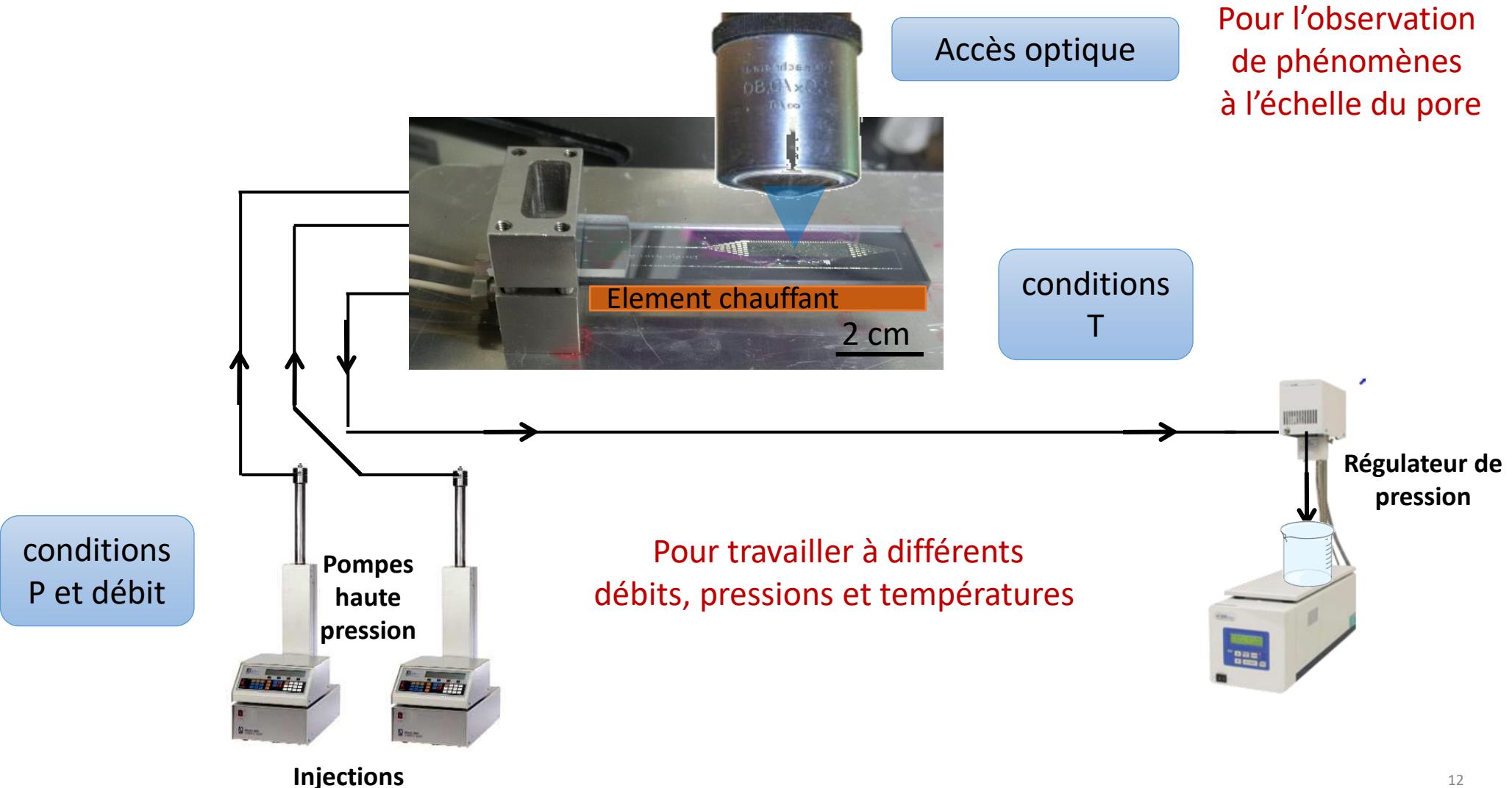
- Bonne conductivité thermique
- Stabilité chimique
- Excellente tenue mécanique
- Flexibilité de design
- Des techniques de fabrication
pouvant être opérées au laboratoire



Coll. Sonia Buffière – ICMCB-CNRS

Différentes profondeurs (12 µm à 30 µm) → différentes porosités (de 44 à 63 %)

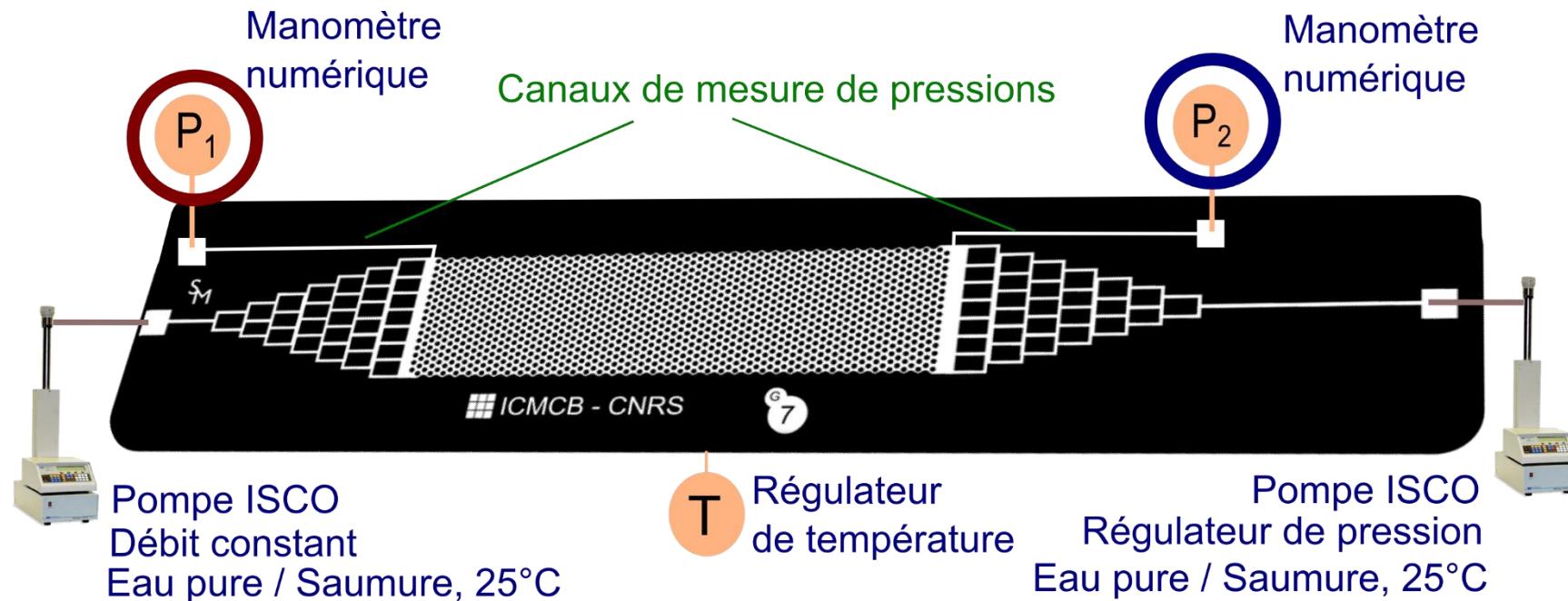
Intégration des GLoCs dans l'environnement du laboratoire



Ecoulement au sein du GLoC :

- Comportement darcéen ?
- Perméabilité K ?

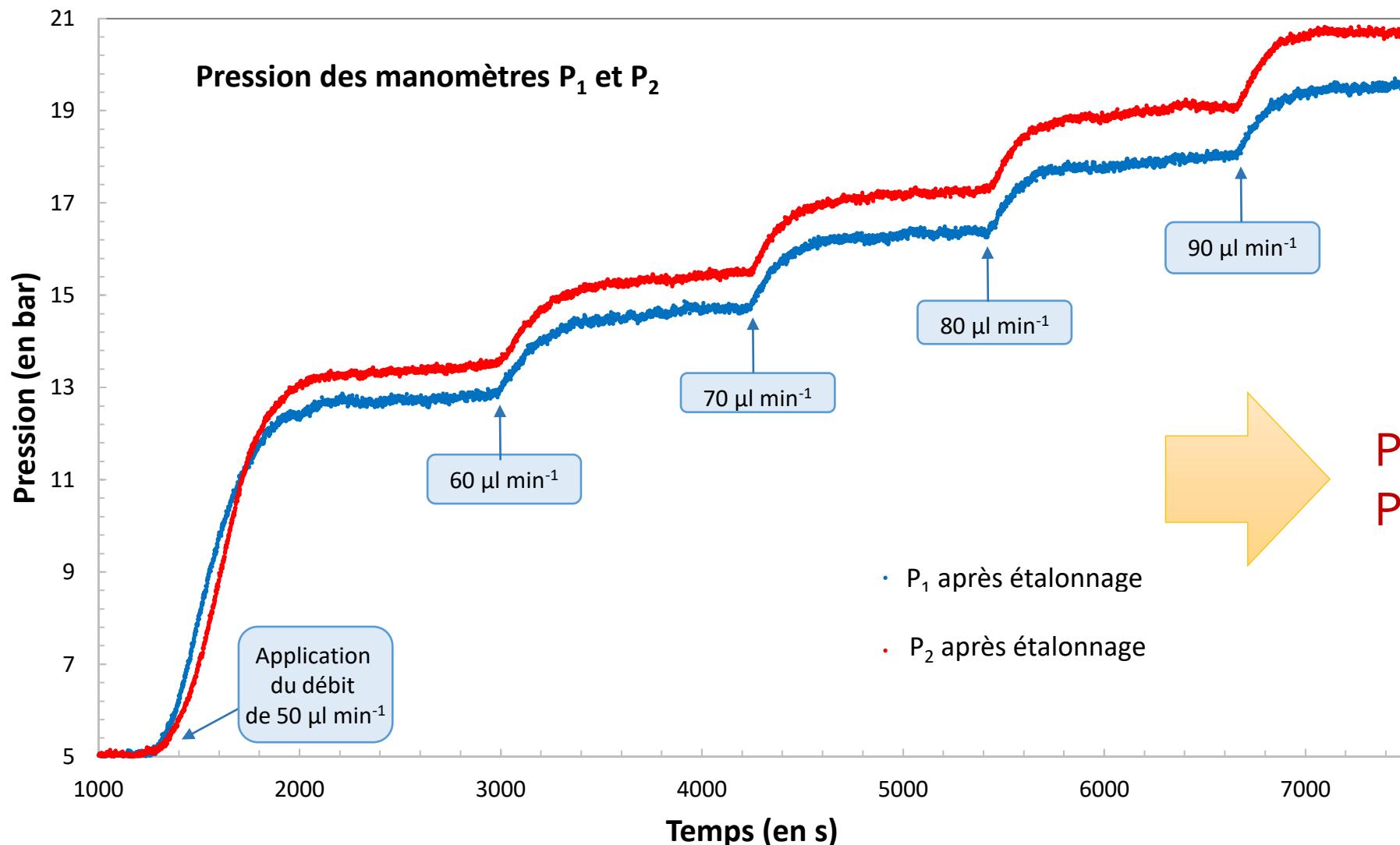
$$P_1 > P_2$$



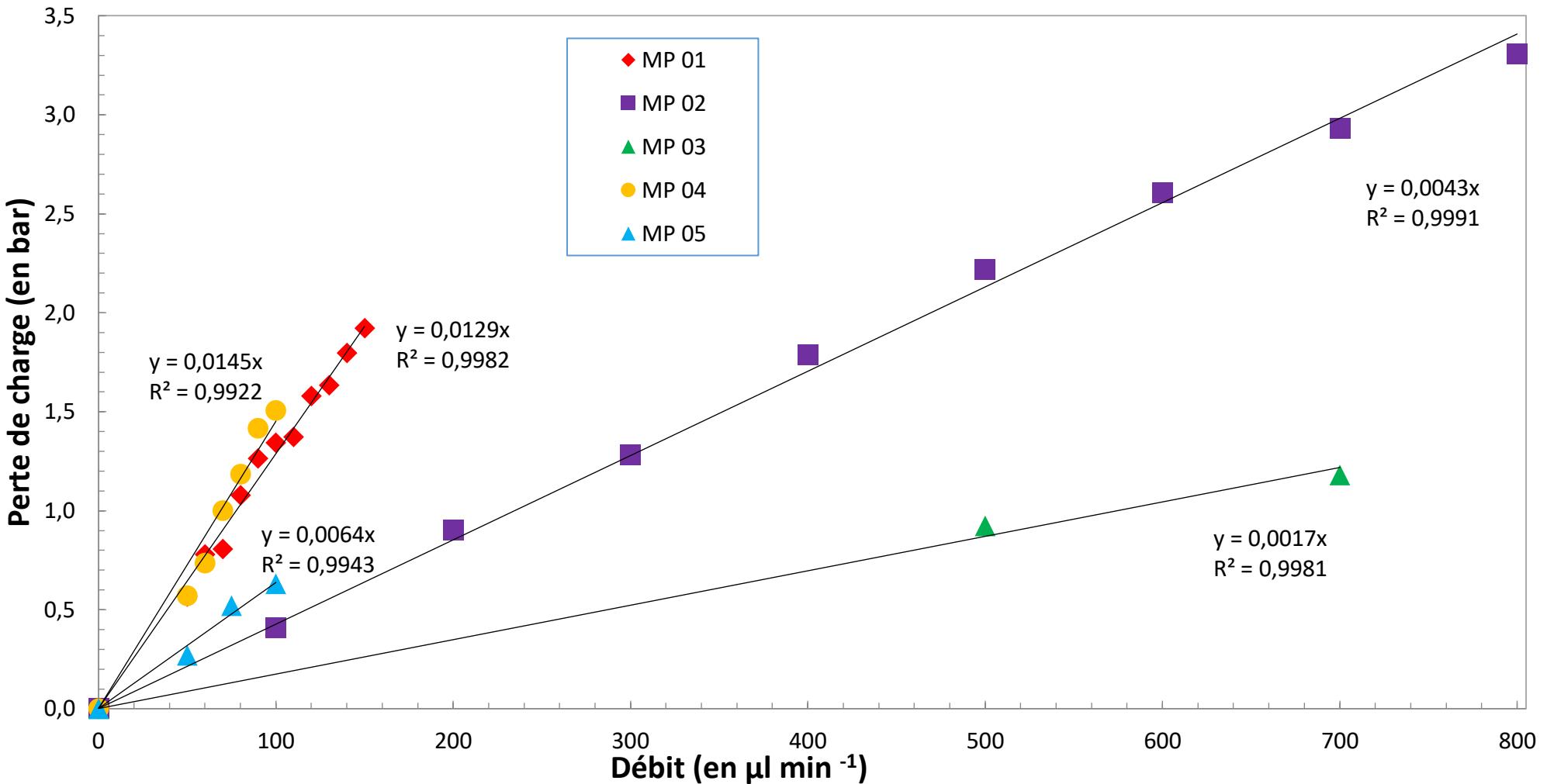
Différents débits

Canaux latéraux pour la mesure des
pressions avant ET après le milieu poreux

$$P_1 > P_2$$



Détermination de la perméabilité des GLoCs



ΔP proportionnel
au débit

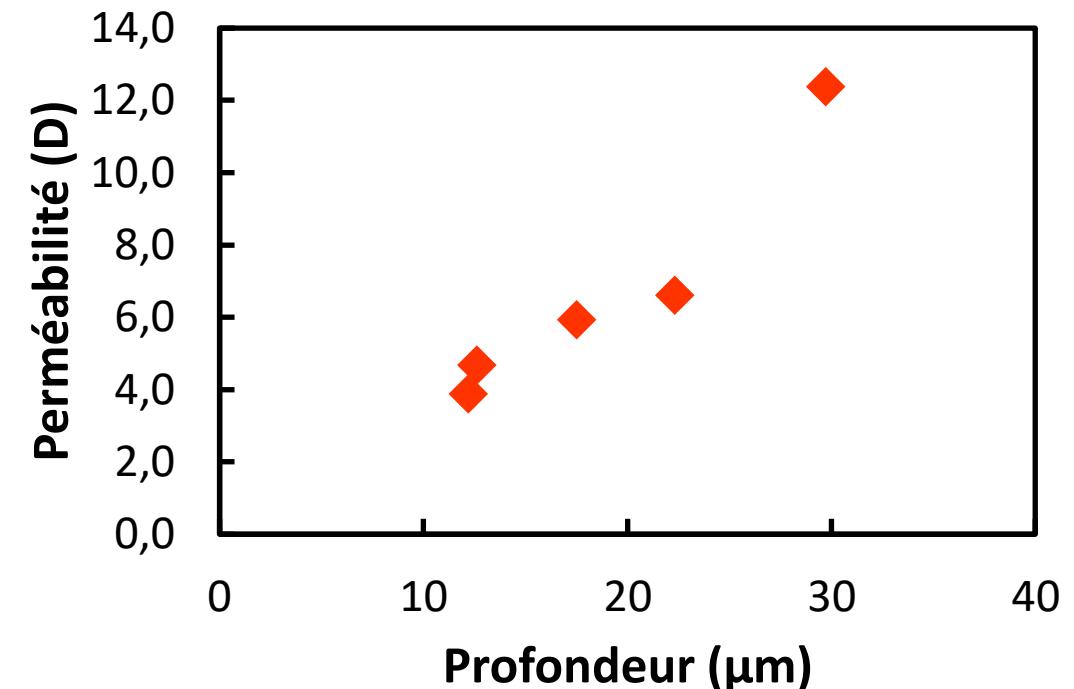
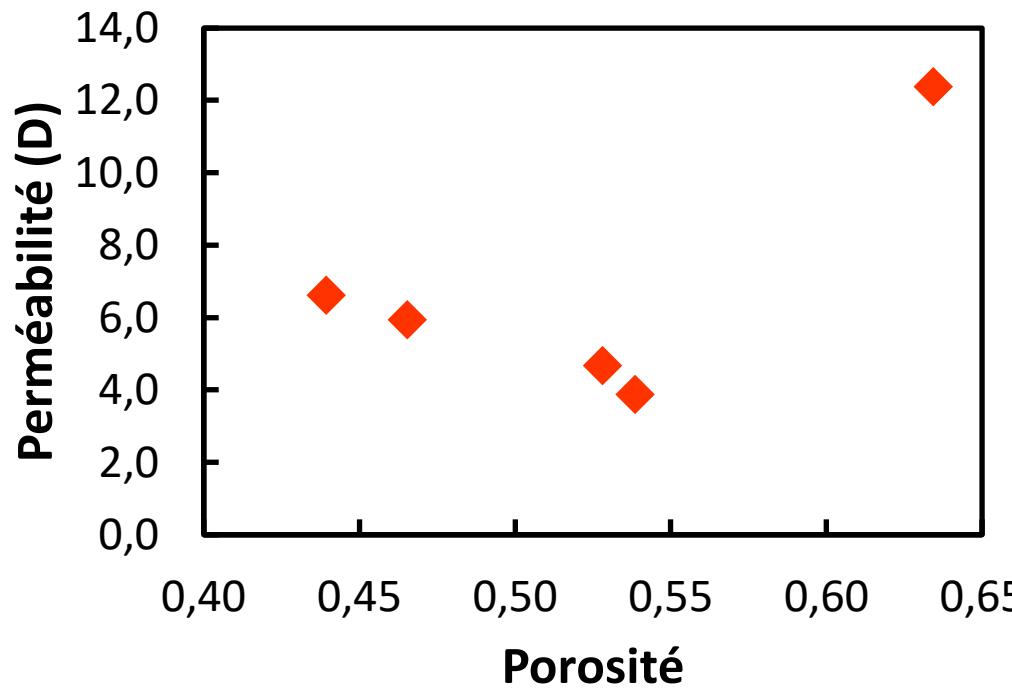
Comportement
darcéen

Loi
de Darcy

$$u = - \frac{K}{\mu} \nabla P$$

Perméabilité K

Perméabilité des GLoCs en fonction de leur porosité et leur profondeur de gravure



$2 < \text{Perméabilité (D)} < 13$

Design des micromodèles

Fabrication des GLoCs

Travail possible jusqu'à 150 bar et 200 °C (Si/Pyrex)

Différentes profondeurs de gravure avec un même masque

Différentes profondeurs (12 µm à 30 µm)

→ différentes porosités (de 44 à 63 %)

Implémentation des GLoCs dans l'environnement du laboratoire

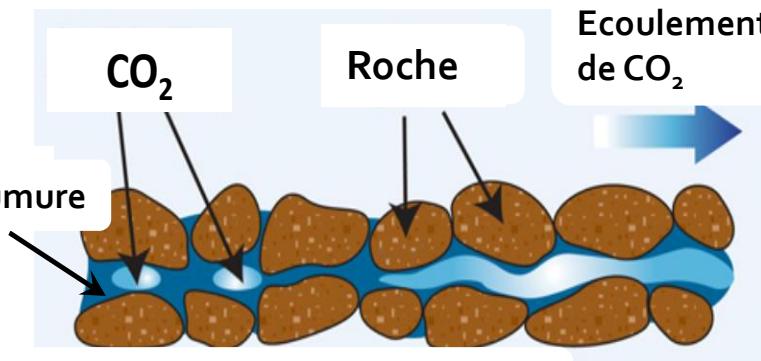
Débits, pressions et températures caractéristiques des problématiques liées au stockage géologiques du CO₂

Caractérisation des GLoCs

Comportement darcéen de l'écoulement

$2 \text{ D} < K < 13 \text{ D}$

Aquifère Profond Salin



$5 \% < \text{Porosité} < 40 \%$

$40 < T < 100 \text{ } ^\circ\text{C}$

$60 < p < 150 \text{ bar}$

$10^{-3} < \text{Perméabilité} < 10 \text{ D}$



Design, microfabrication et caractérisation des GLoCs

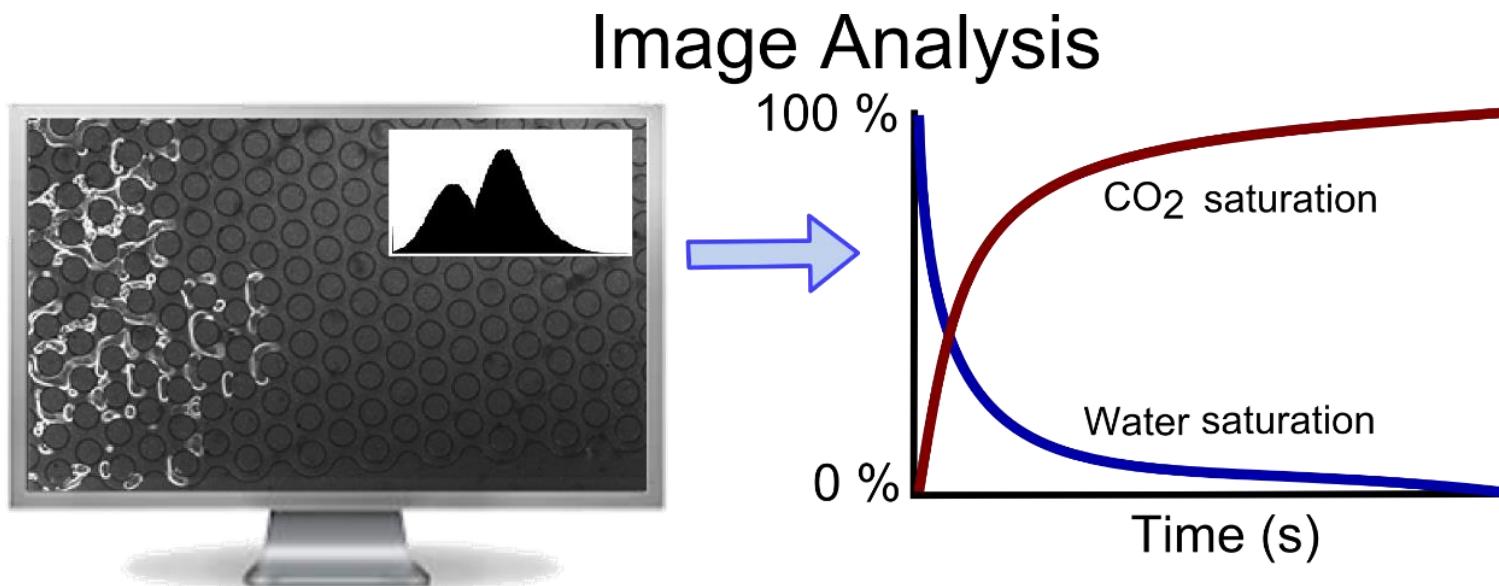
Ecoulements diphasiques en milieu poreux

Implémentation d'un système de mesure IR dans un GLoC

Conclusions et Perspectives

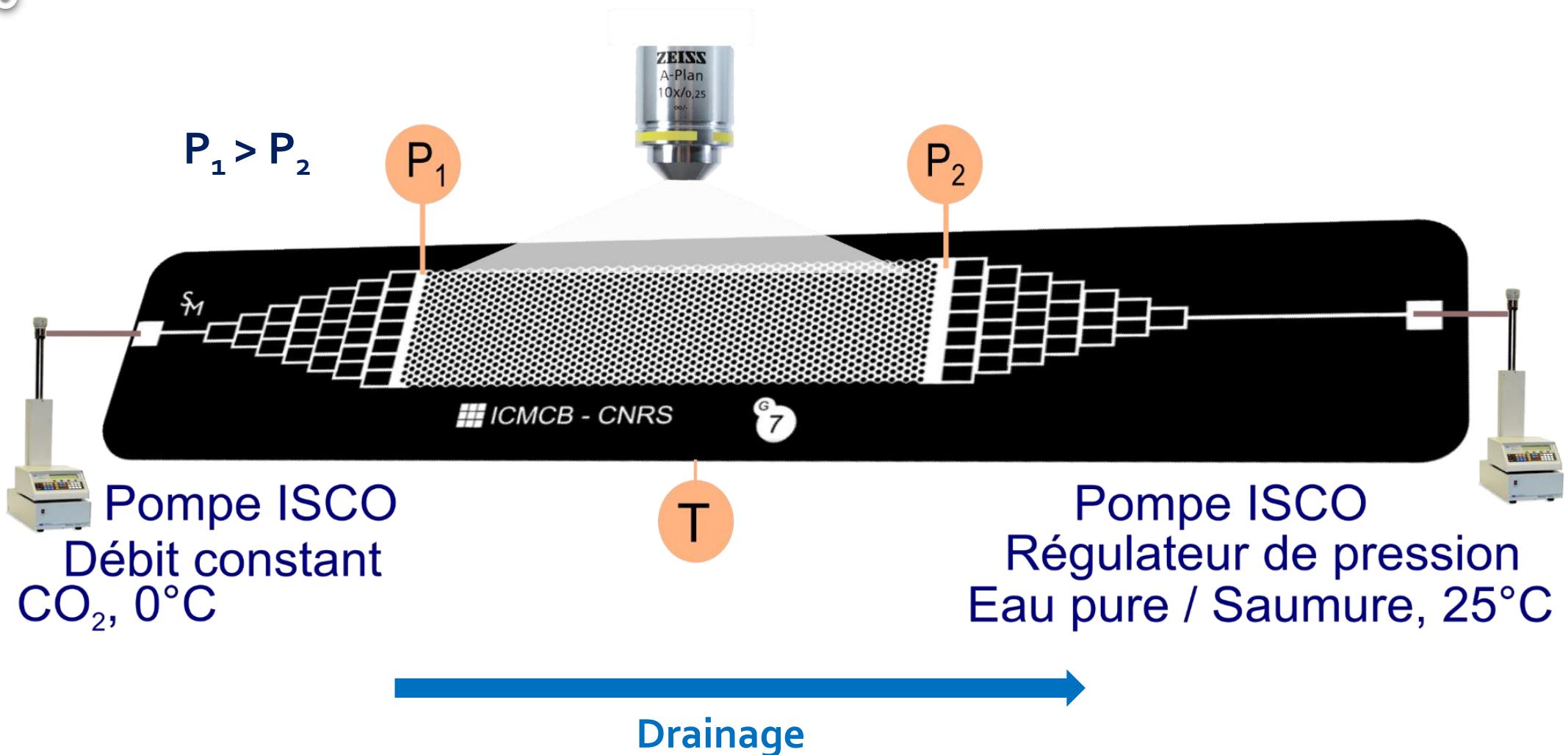
Observer par visualisation optique le comportement des différents fluides lors des écoulements diphasiques

Accéder à des données globales comme des courbes de saturations en fluide

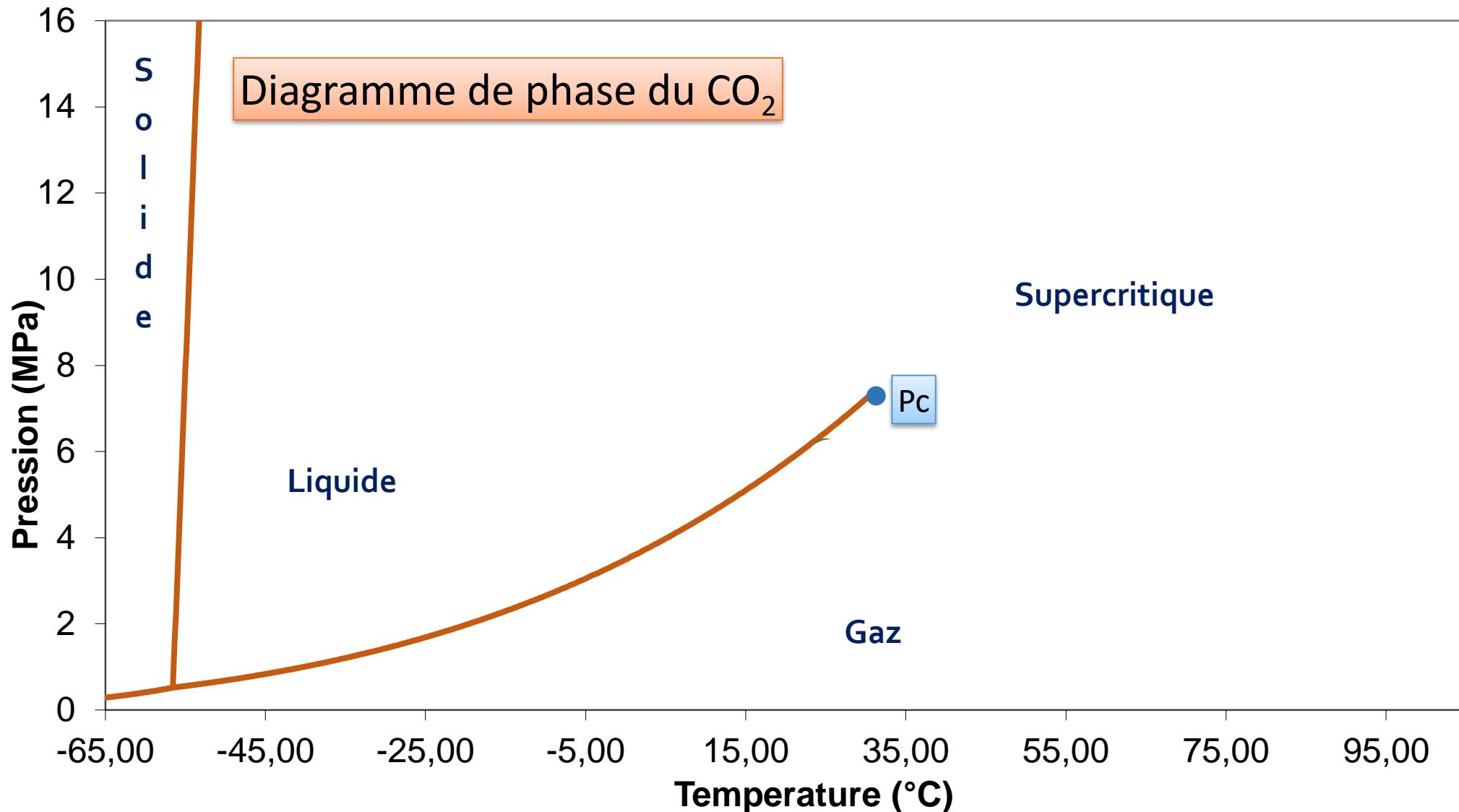


Observer des phénomènes à l'échelle du pore

Montage experimental pour les experiences d'écoulements diphasiques en milieu poreux



Conditions expérimentales pour les expériences d'écoulements diphasiques en milieu poreux



Forces :

- Capillaires (tension interfaciale)
- Visqueuses

$$Q_{TOT} = 100 \mu\text{l}/\text{min} \text{ ou } 200 \mu\text{l}/\text{min}$$

$-4,02 < \log Ca < -3,64$

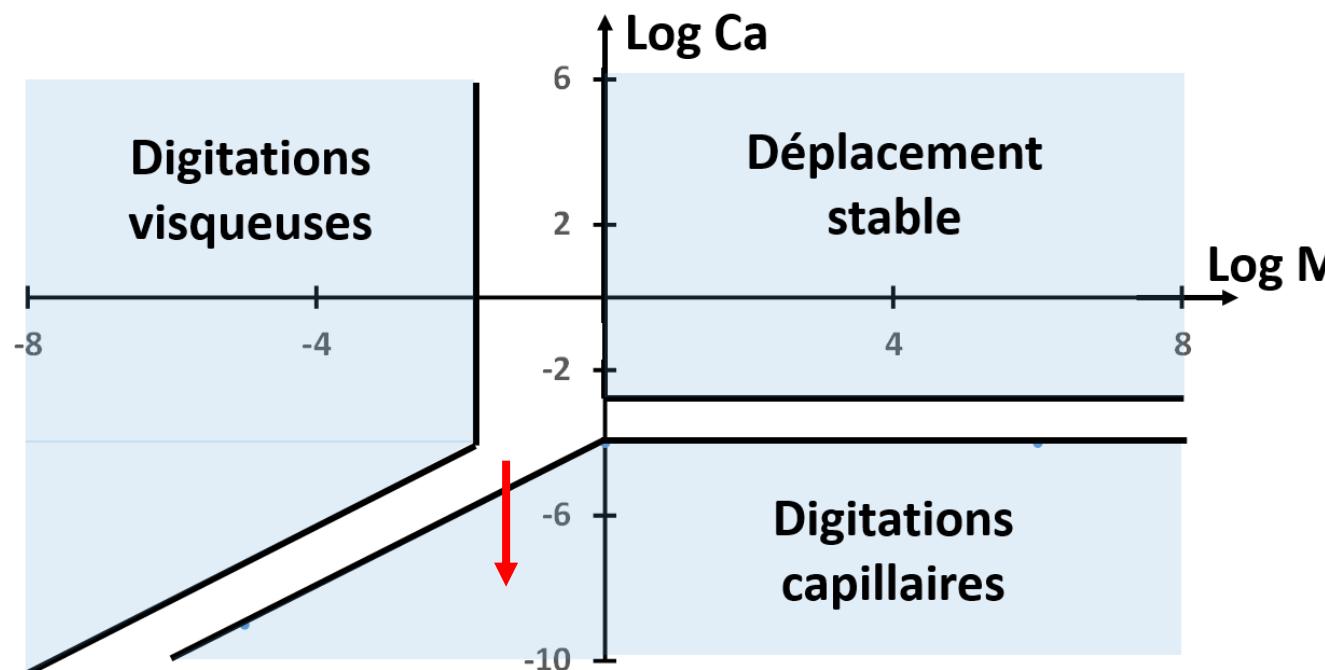
$-1,66 < \log M < -1,14$

$$M = \frac{\mu_{eau}}{\mu_{CO_2}}$$

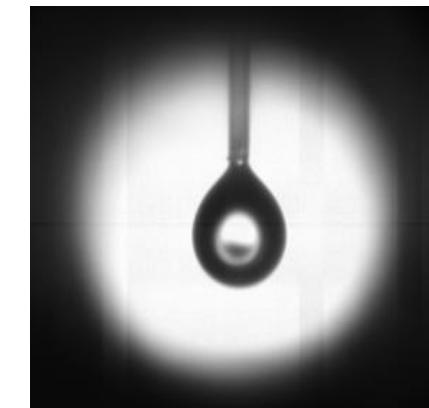
Ratio de viscosité

$$Ca = \frac{\mu u}{\gamma \cos \theta}$$

Ratio entre les forces visqueuses et les forces capillaires

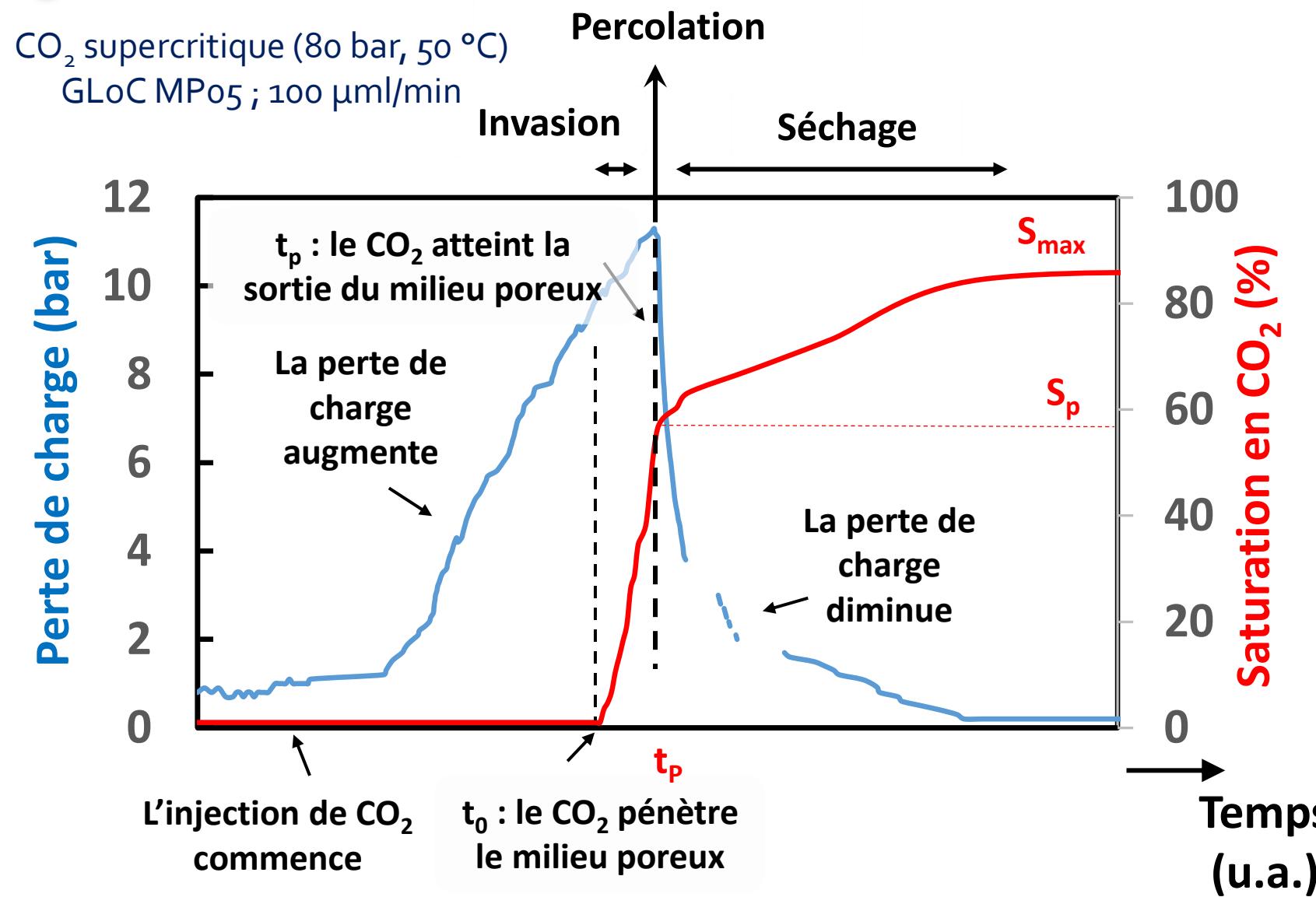


Mesure de la tension interfaciale (haute pression / haute température) : méthode de la goutte pendante

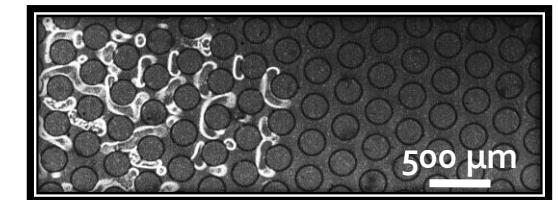


Possibilité d'accéder visuellement à

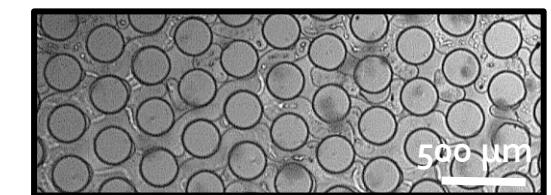
CO_2 supercritique (80 bar, 50 °C)
GLoC MP05 ; 100 $\mu\text{ml}/\text{min}$



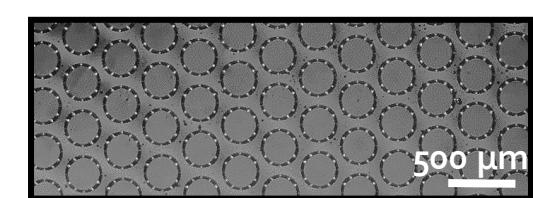
Flux de CO_2 →



Invasion

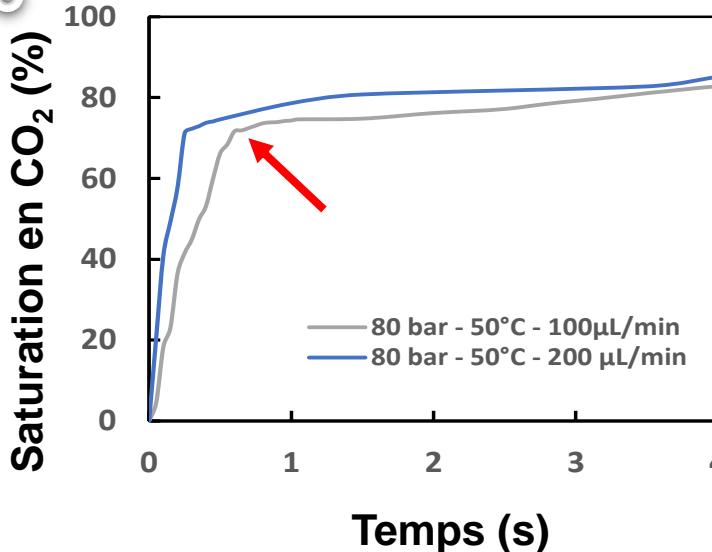


Percolation



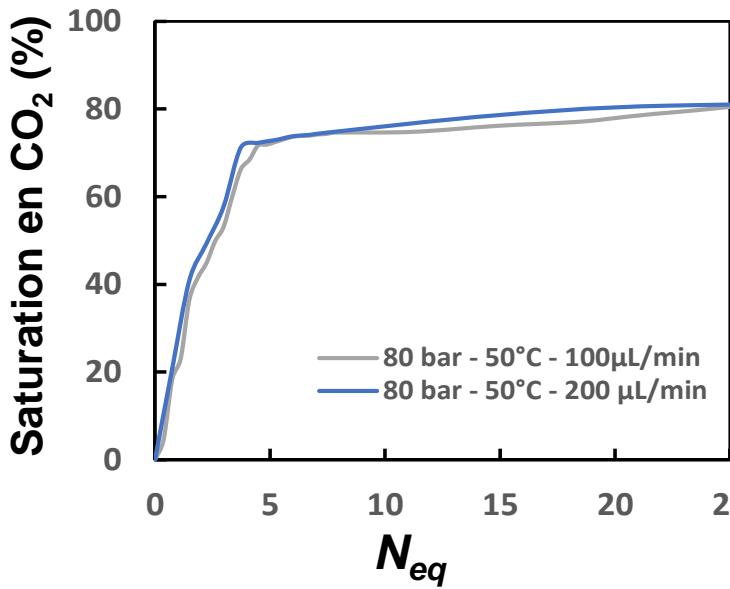
Séchage

Effet du débit volumique d'injection



Ratio entre
le **volume injecté**
à percolation
et
le **volume poral total**

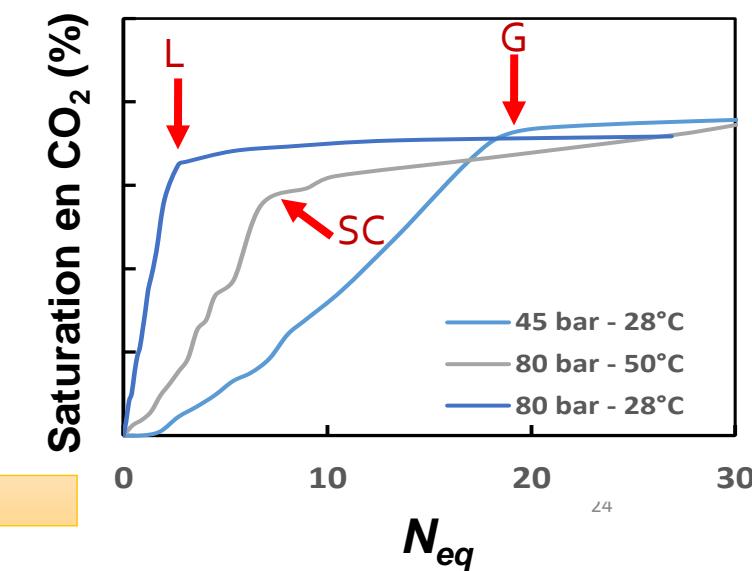
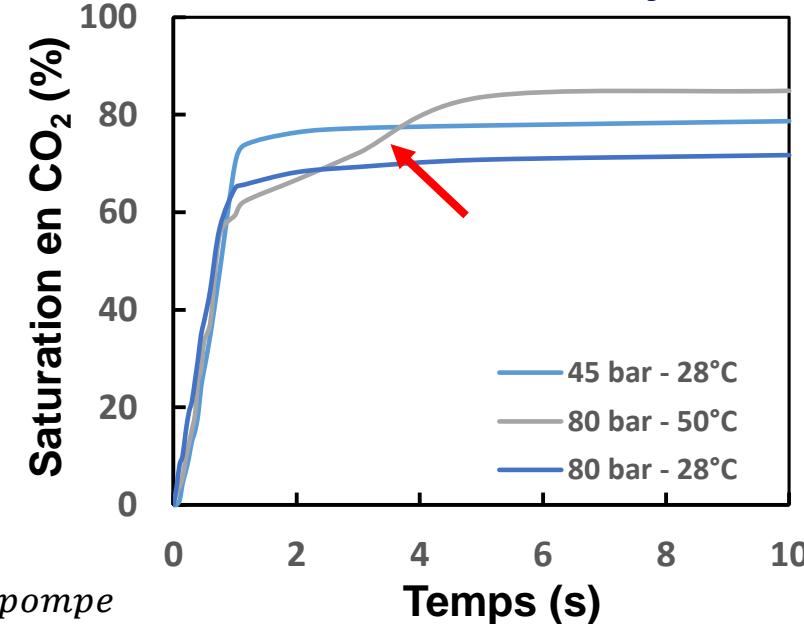
$$N_{eq} = \frac{(t - t_0) \times Q_{pompe}}{A \times \varphi \times L} \times \frac{\rho_{pompe}}{\rho_{GLOC}}$$



Superposition des
courbes à même
conditions de p et T

Invasion du CO₂ liquide plus
efficace mais S_{max} plus
important pour le CO₂
supercritique

Effet des conditions d'injection



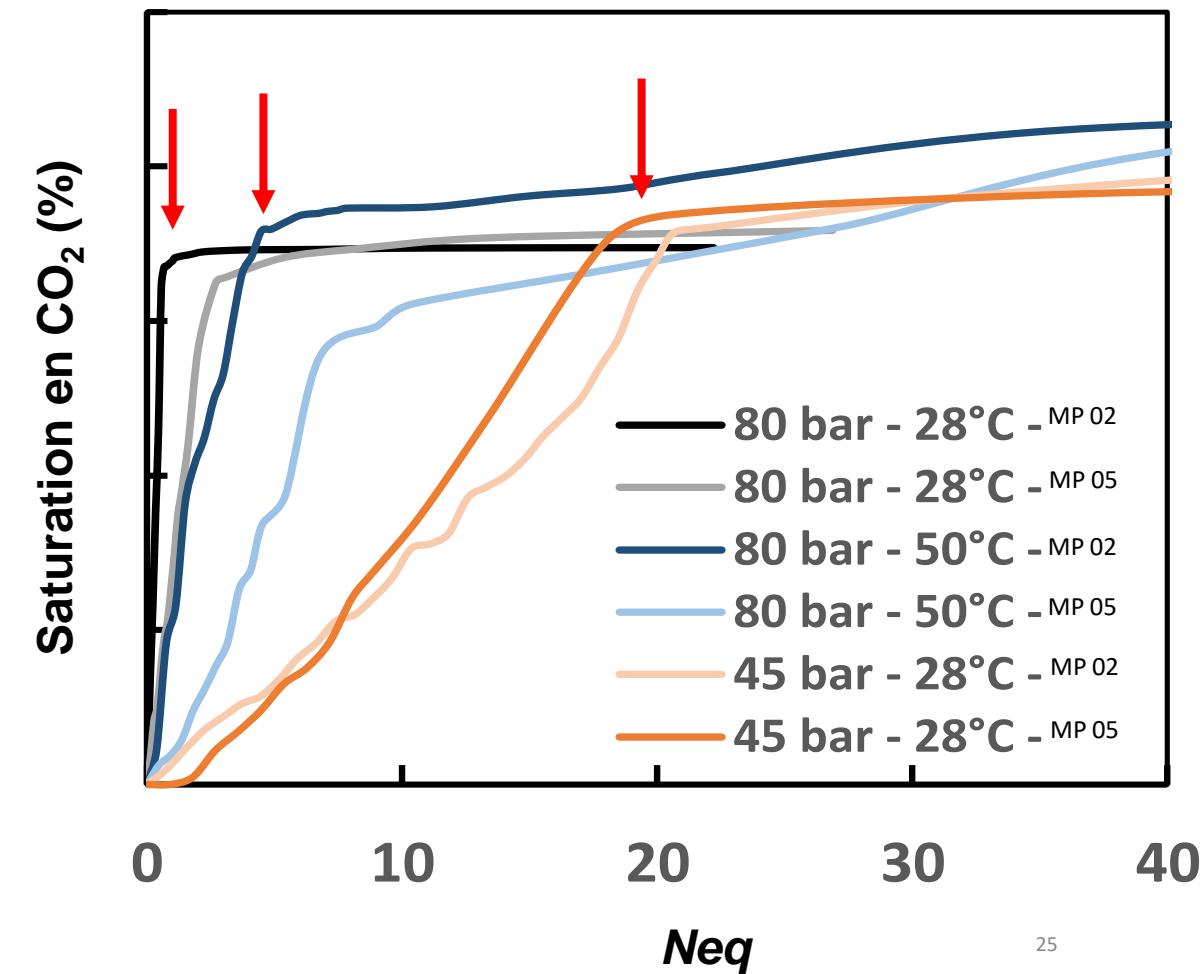
Effet de la géométrie

	MP 02	MP 05
Profondeur (μm)	$22,3 \pm 0,2$	$17,5 \pm 0,2$
Pores larges (μm)	279 ± 3	287 ± 3
Pores étroits (μm)	62 ± 3	67 ± 3
Porosité (%)	$44,2 \pm 0,8$	$46,9 \pm 0,9$

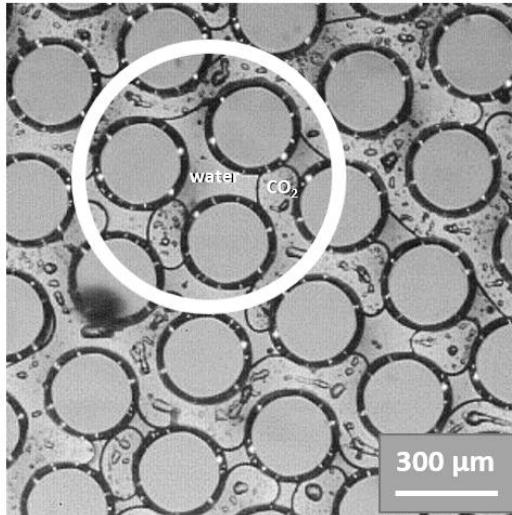


Injection plus efficace
pour le GLoC MP 02

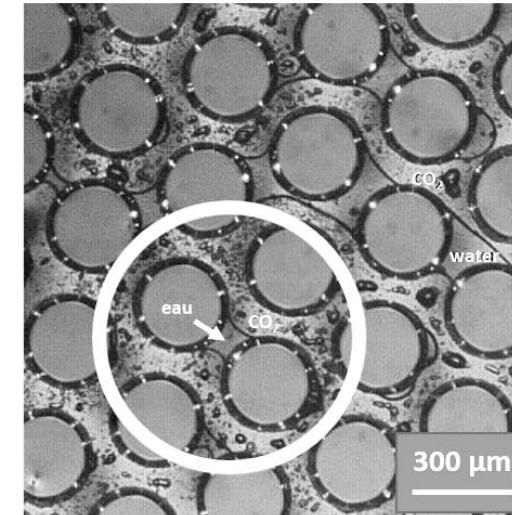
$$P_c = \frac{2 \gamma \cos(\theta)}{r}$$



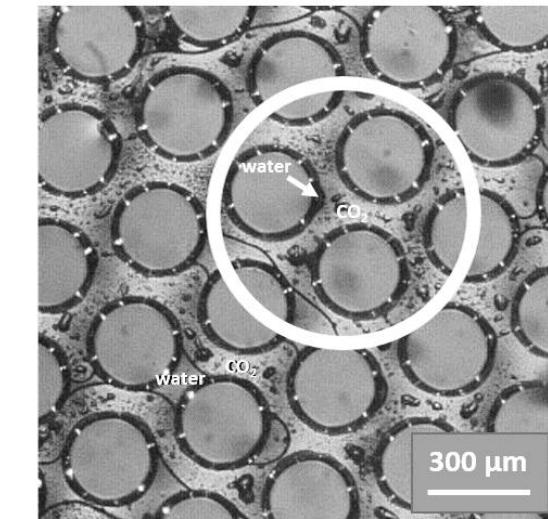
Structures de l'eau résiduelle à percolation



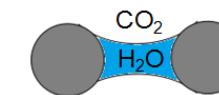
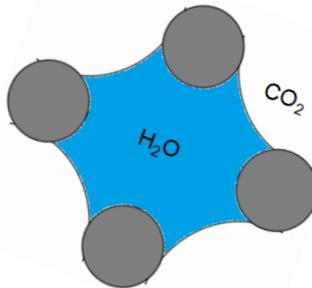
Les piscines



Les ponts



Les dômes

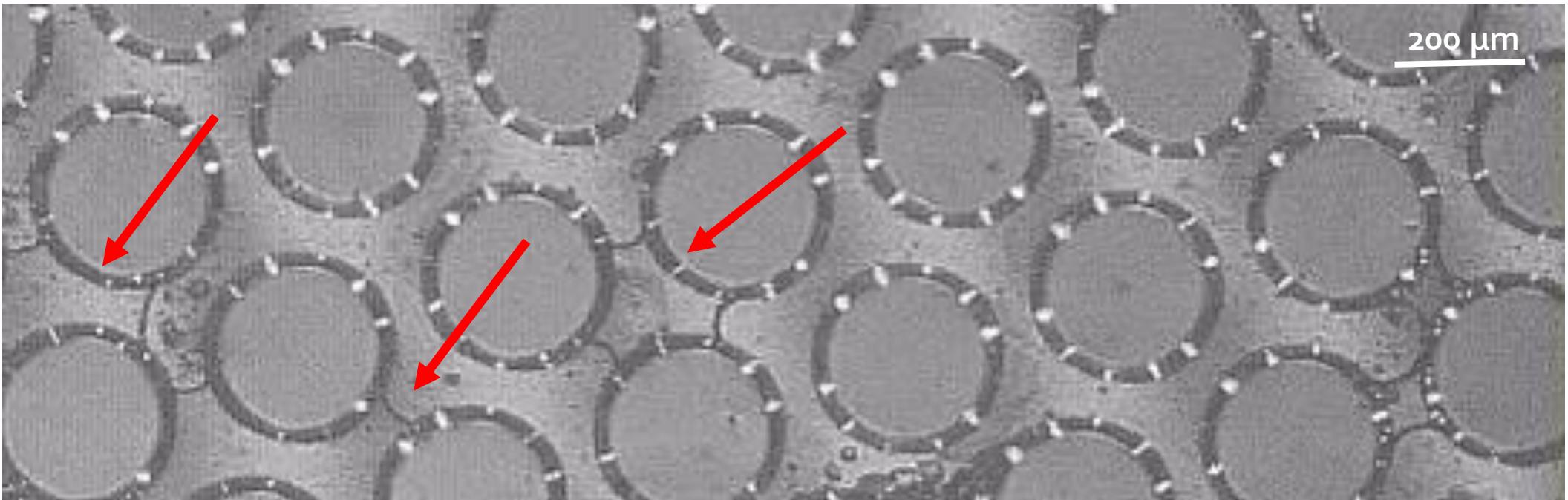


Accroche de la ligne triple

Eau résiduelle impactant la saturation finale en CO₂

Evolution des structures de l'eau résiduelle lors du séchage

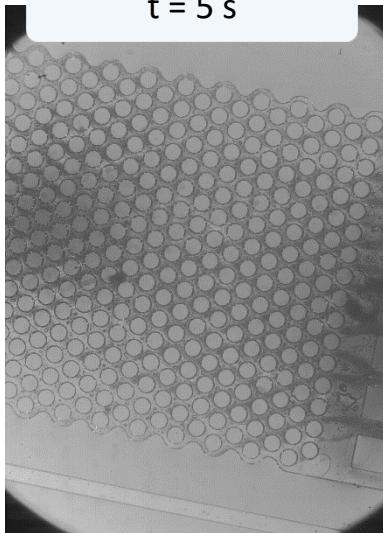
Flux de CO_2



Eau résiduelle peut se solubiliser dans l'écoulement de CO_2

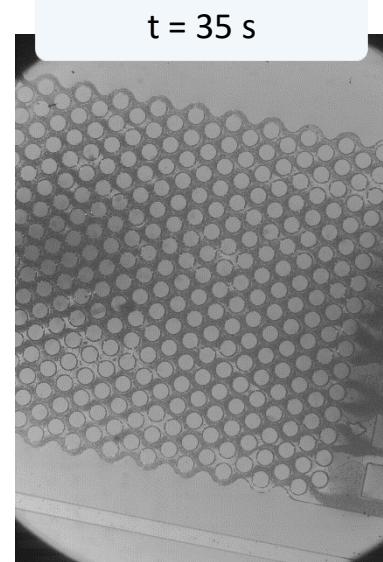
Flux de CO₂ →

t = 5 s

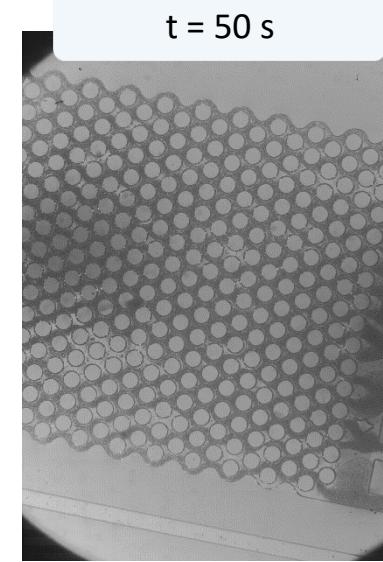


80 bar
50 °C

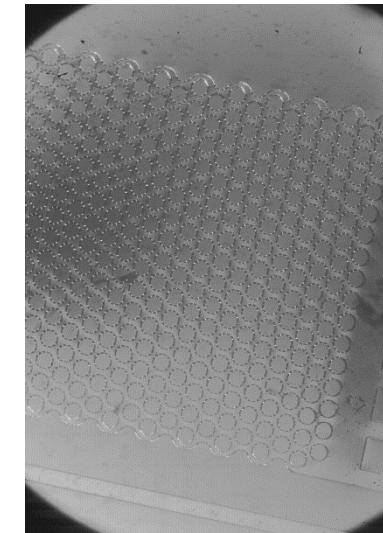
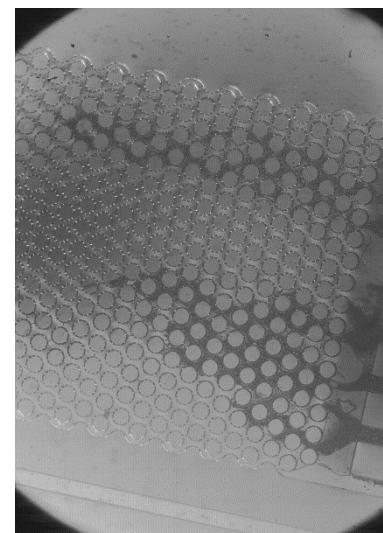
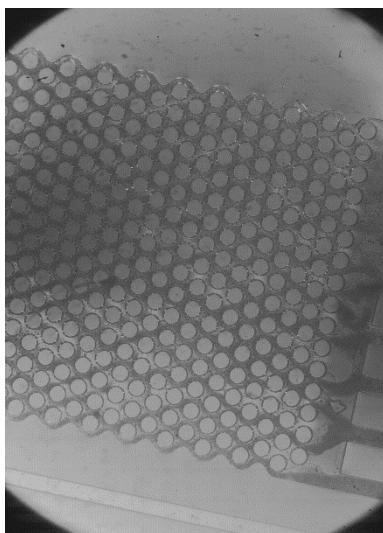
t = 35 s



t = 50 s

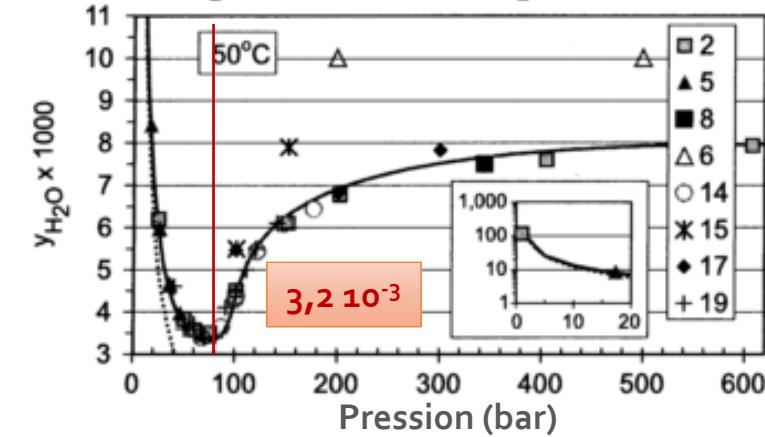


80 bar
75 °C

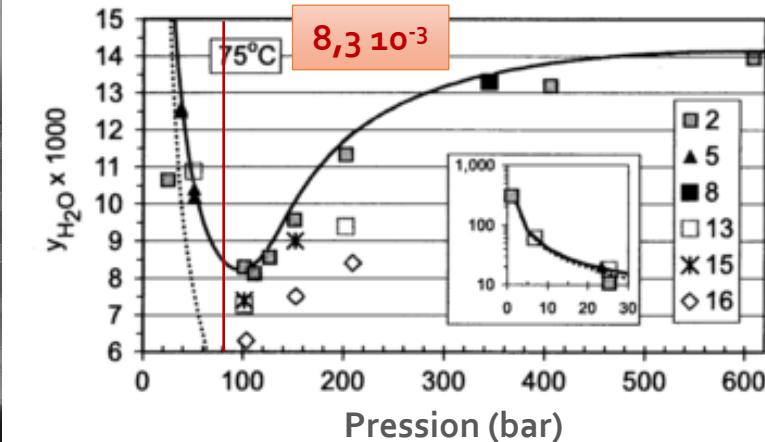


CO₂ supercritique (80 bar, 50 °C et 75 °C) ; GLoC MPo2 ; 100 µl/min

H₂O Mole Fraction in CO₂ - Rich Phase



Spycher et al. 2003



Séchage plus rapide pour le CO₂ supercritique à 75 °C

Elément (mg/l)	Dogger Coulommiers « dilué » S1	Dogger Coulommiers S2
C(HCO ₃)	32,0	193,0
Ca	36,0	225,5
Cl	2802,0	16483,0
Fe	0,13	0,16
K	35,3	189,5
Mg	30,3	187,0
Na	1740,2	9884,9
S(SO ₄)	248,7	1467,8
pH	6,4	6,71
Eh (mV)	-215,0	-199,0

Injection de CO₂ dans un milieu poreux rempli d'eau salée

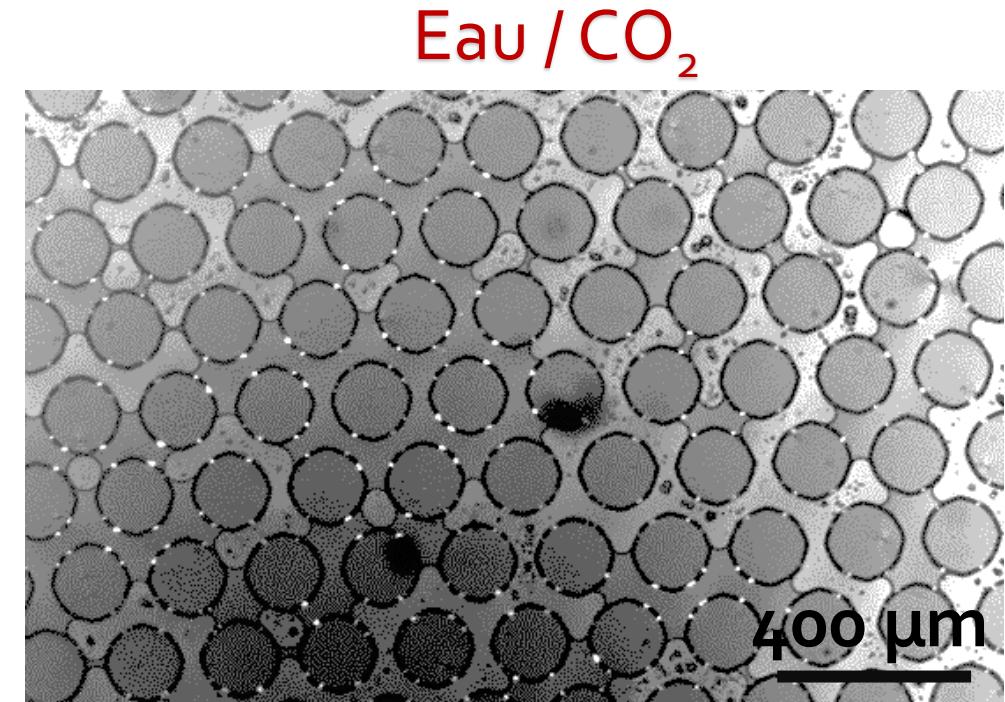
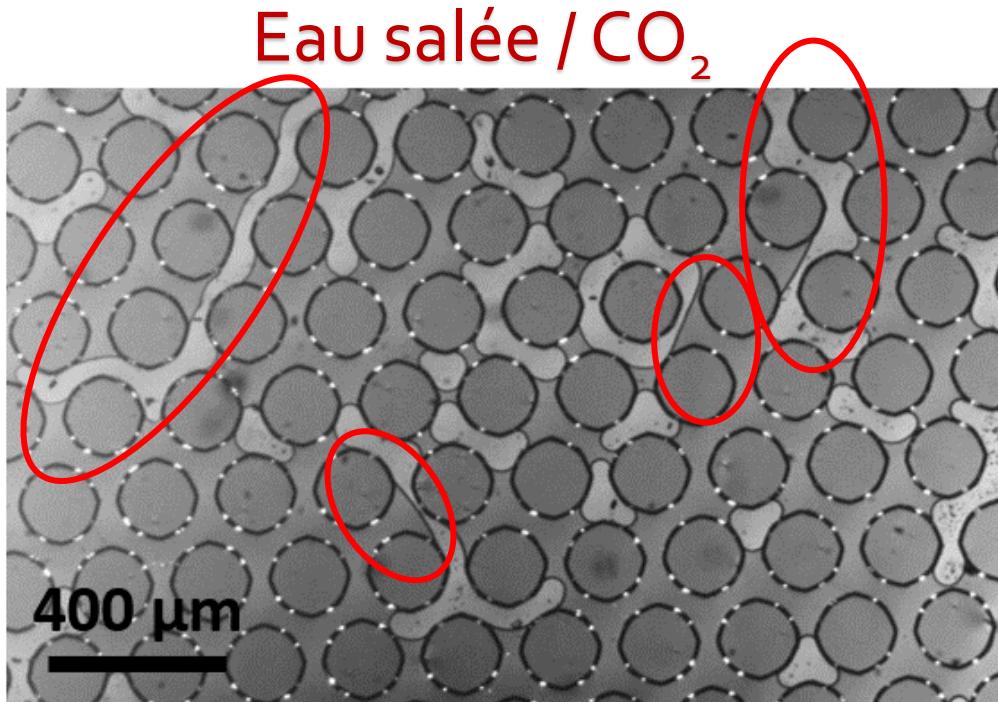
Eau salée typique des zones géologiques du Dogger

Objectifs

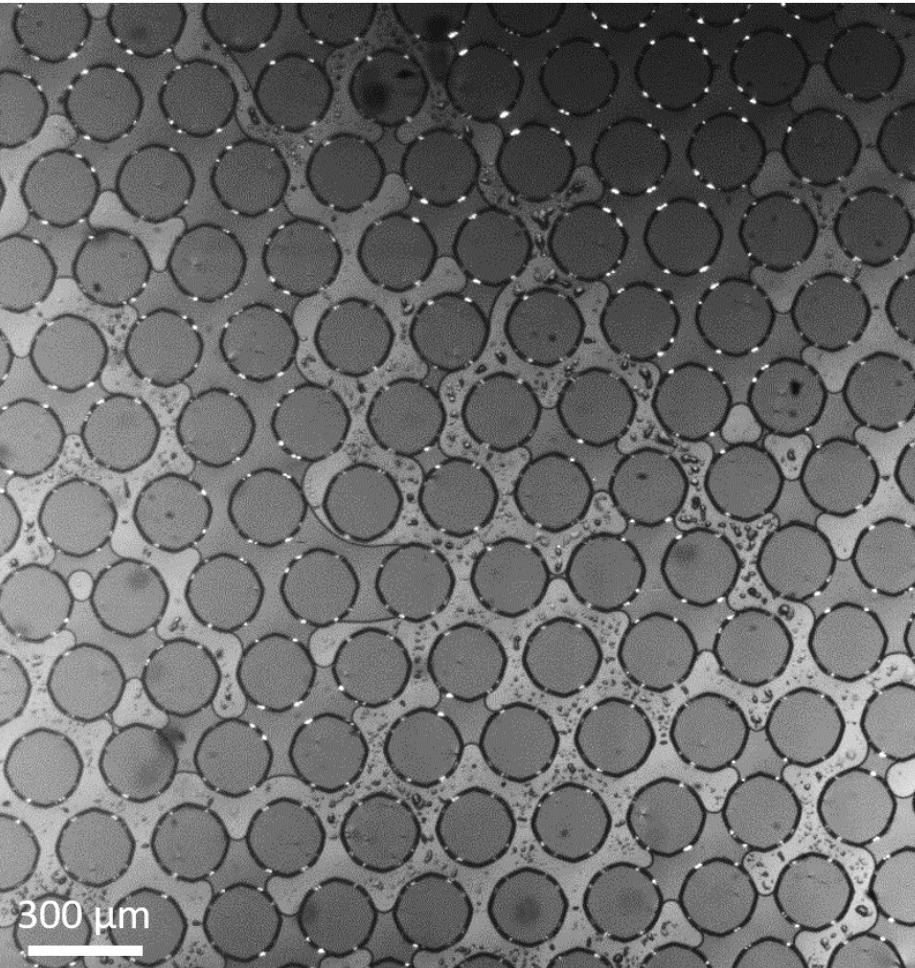
- Comparaison des étapes d'invasion/percolation/séchage
- Précipitation ?

Phase d'injection / percolation

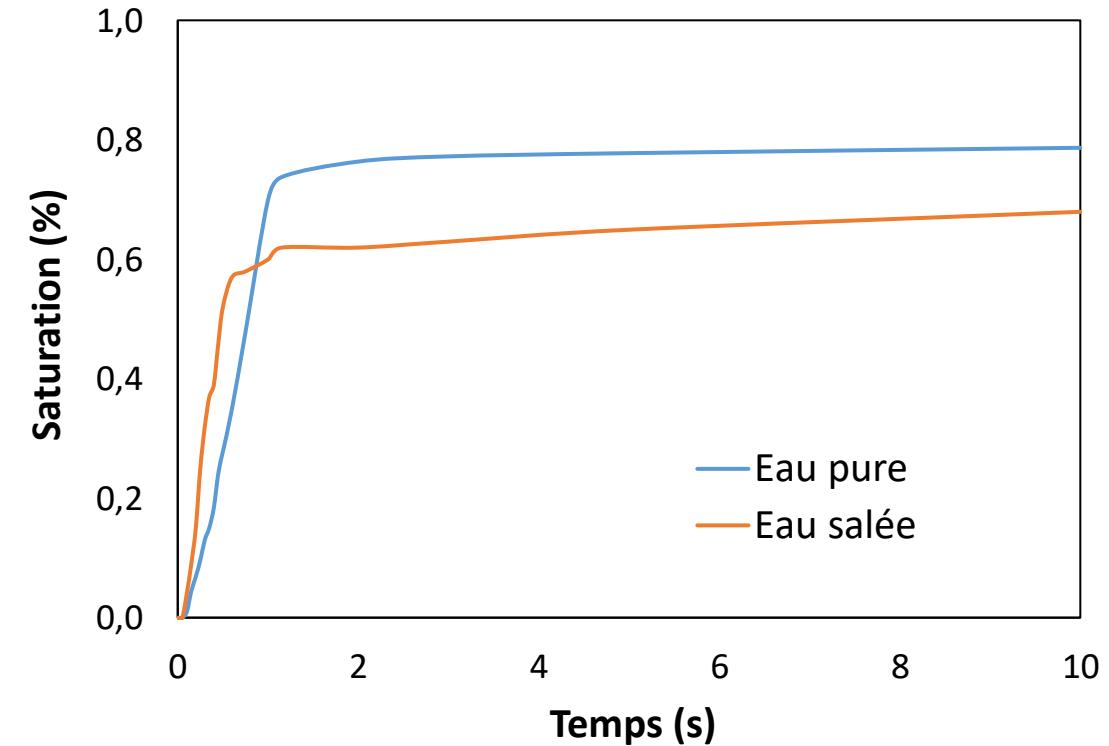
45 bar – 25 °C – 100 µl/min – GLoC MPo5



Modification locale des angles de mouillage en fonction du temps



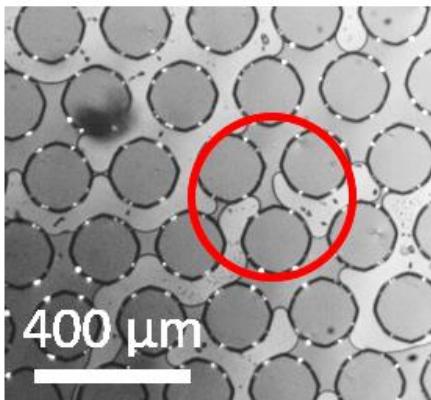
Phase d'injection / percolation



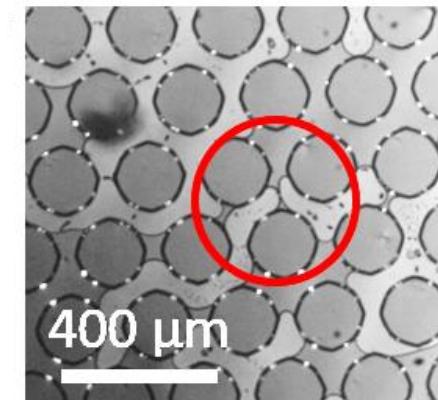
$t_p - t_o$ plus court
Sp moins importante

Par rapport aux expériences avec^{s1} l'eau

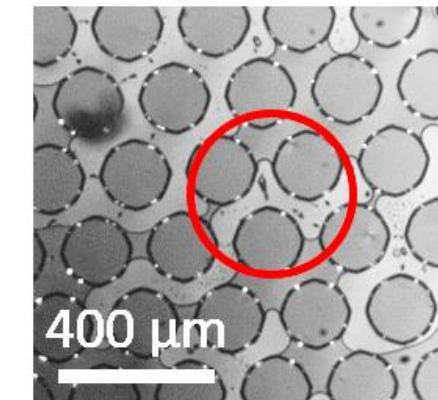
Séchage / Précipitation



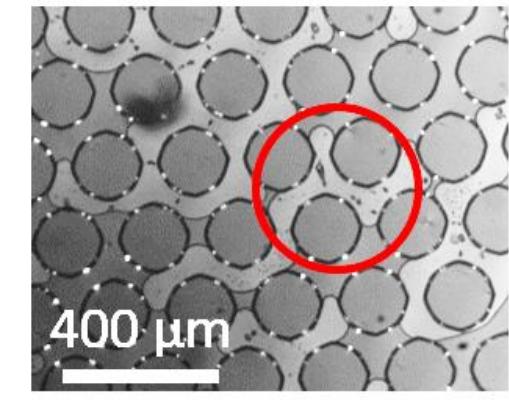
t



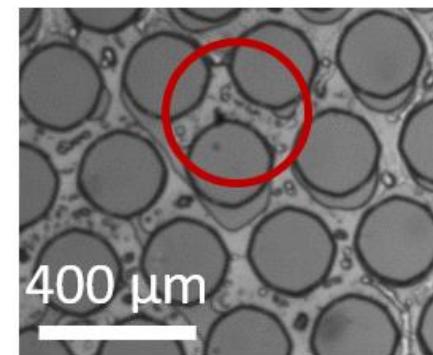
t + 0,025 s



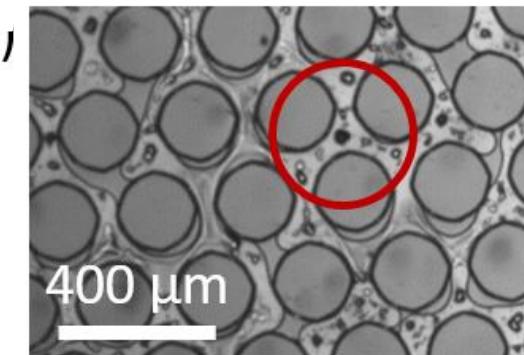
t + 0,050 s



t + 0,075 s



(e)



Le séchage entraîne une précipitation de sels

Expériences d'injection du CO₂ dans un milieu poreux (eau pure) à des pressions et températures typiques des aquifères

Visualisation optique de phénomènes globaux : courbes de perte de charge, courbes de saturation (grâce à un traitement d'images).

Visualisation optique des phénomènes à l'échelle du pore : cassure du film de mouillage, séchage de l'eau résiduelle, précipitation.

Lab on a Chip



PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)



Cite this: *Lab Chip*, 2016, 16, 3493

Monitoring CO₂ invasion processes at the pore scale using geological labs on chip†

S. Morais,‡ N. Liu,‡ A. Diouf, D. Bernard, C. Lecoutre, Y. Garrabos and S. Marre*

Résultats préliminaires d'expériences d'invasion avec un système eau salée/CO₂



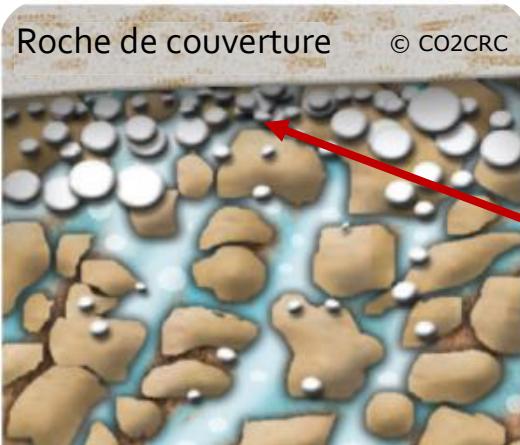
Design, microfabrication et caractérisation des GLoCs

Ecoulements diphasiques en milieu poreux

Implémentation d'un système de mesure IR dans un GLoC

Conclusions et Perspectives

Détection moyen IR en pression et température



Piégeage stratigraphique

Le CO₂, moins dense, remonte et est piégé sous la roche de couverture

Capteurs :

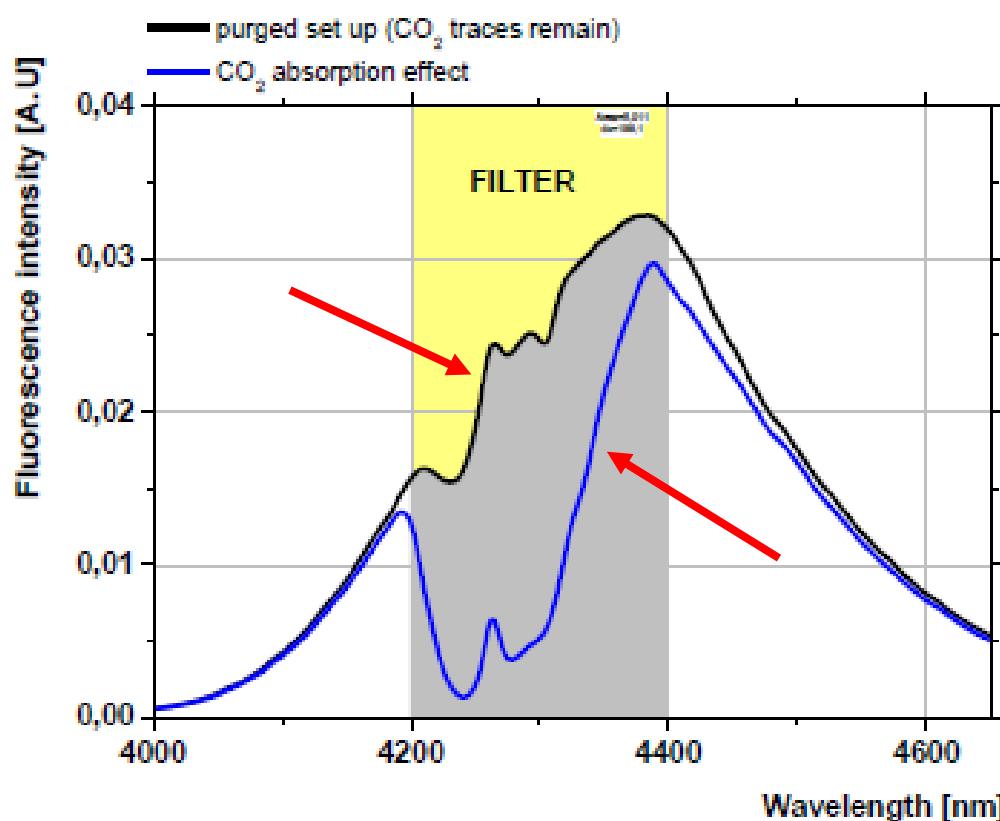
- Vérifier que le CO₂ est bien piégé
- Déetecter d'éventuelles fuites

Besoin de capteurs pouvant travailler en pression et température

Sensibilité à la densité du CO₂

Possibilité de distinguer l'eau et le CO₂

Temps de réponse satisfaisant pour effectuer des detections en mode dynamique

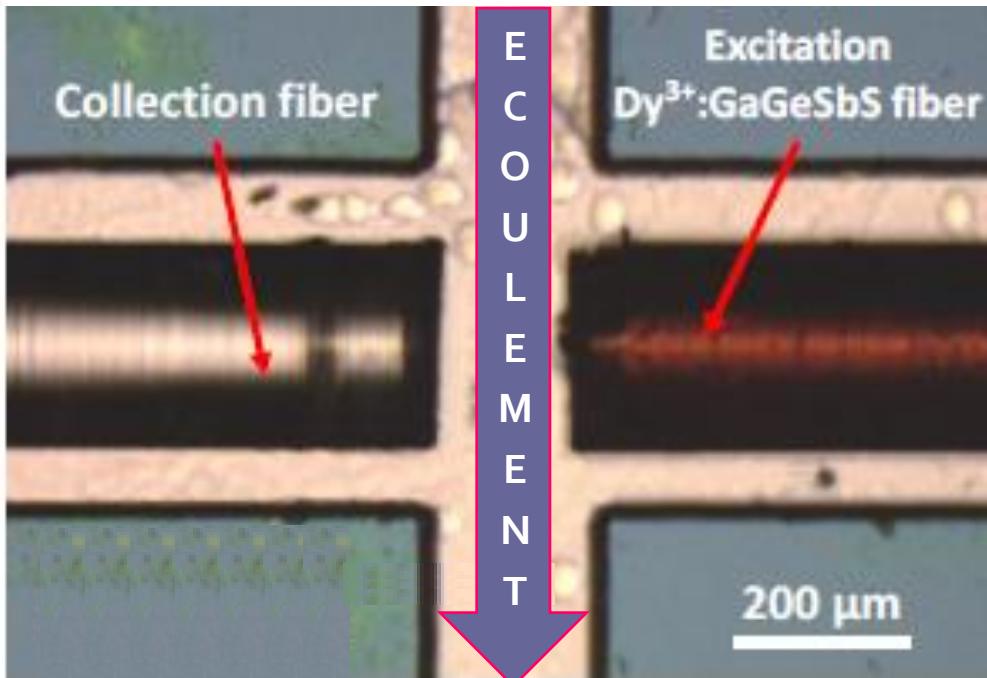


Fibres optiques Dy³⁺ dopées GaGeSbS développées par l'ISCR par Florent Starecki et Radwan Chahal)

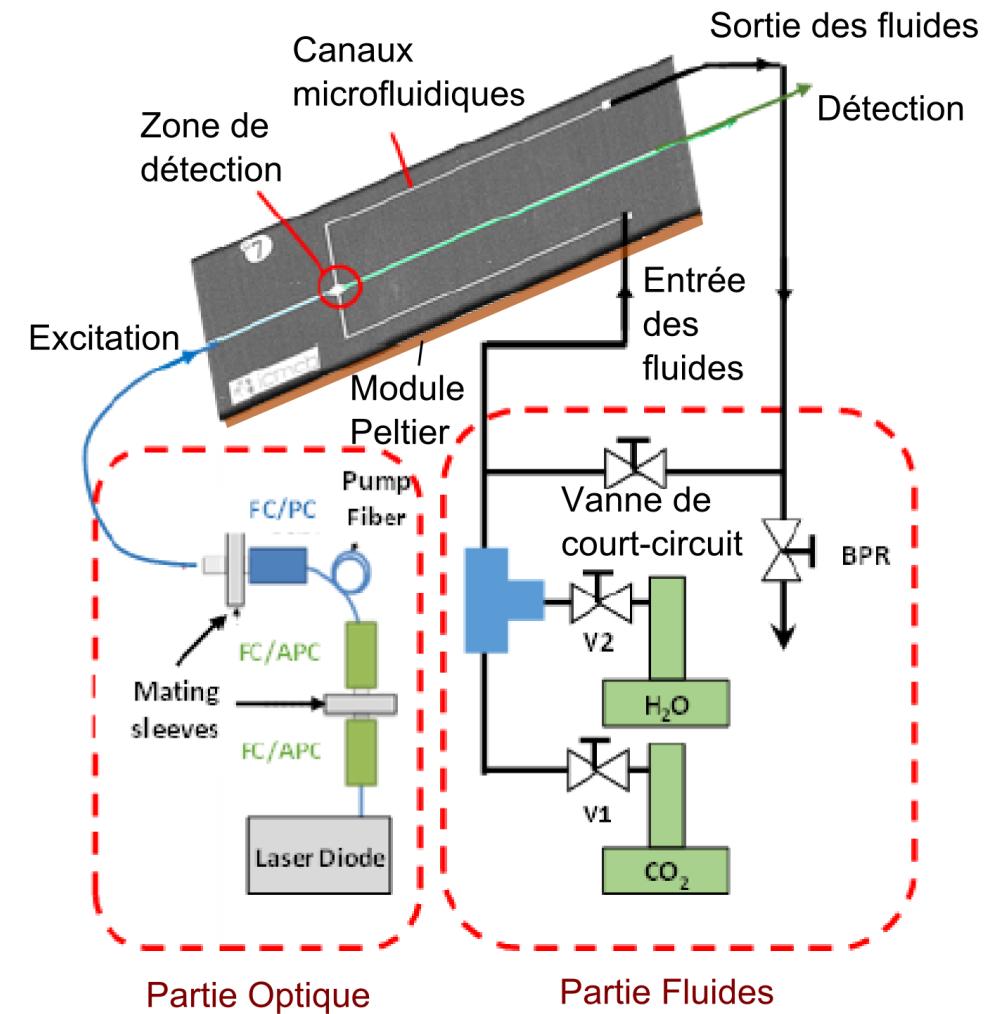
Excitation à **918 nm** → plusieurs bandes d'émission

Une des bandes d'émission de la section efficace de la fibre optique Dy³⁺ dopées GaGeSbS se situe aux mêmes longueurs d'onde qu'une des bandes d'absorption du CO₂ (**4,23 μm**)

Possibilité de détecter du CO₂ grâce à ces fibres optiques Dy³⁺ dopées GaGeSbS

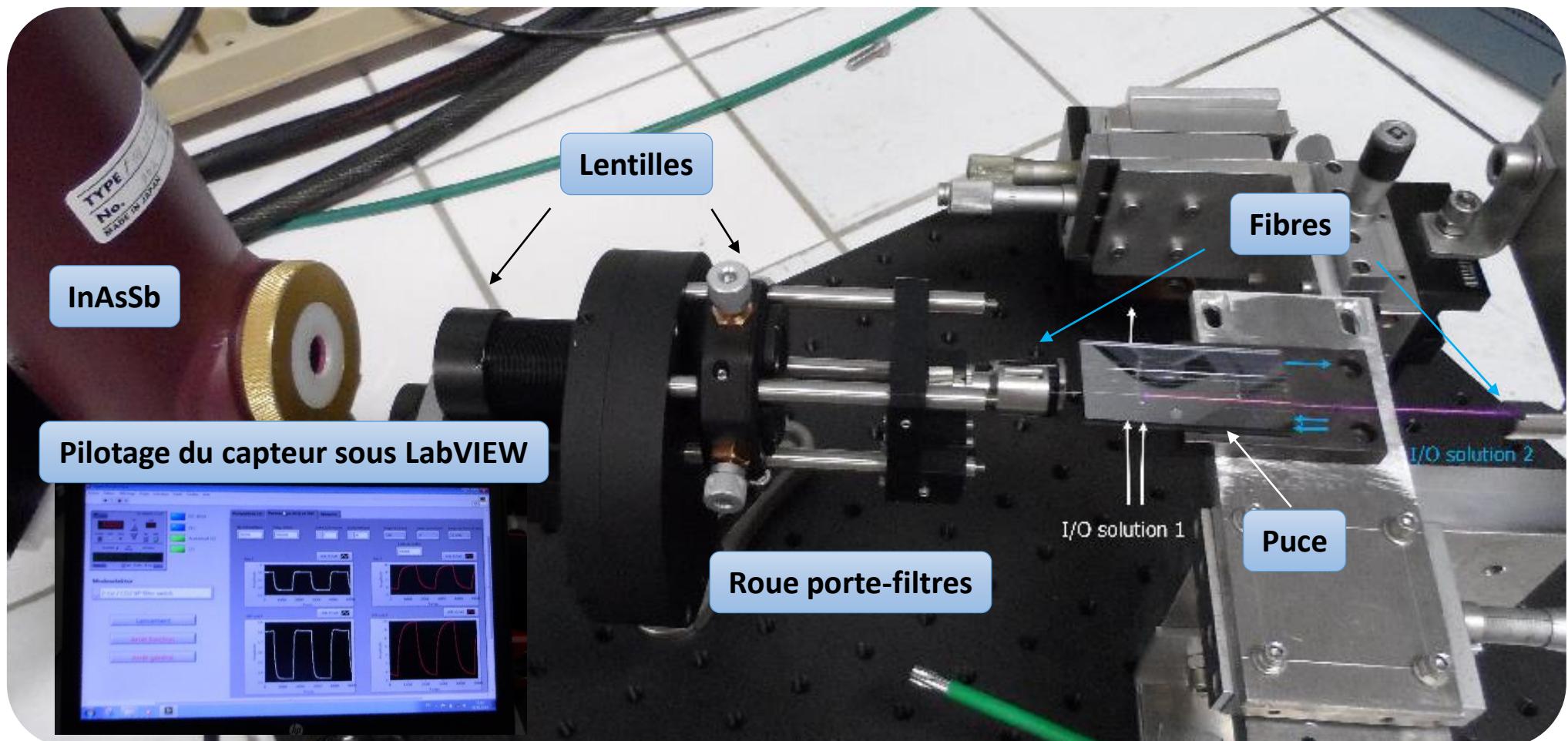


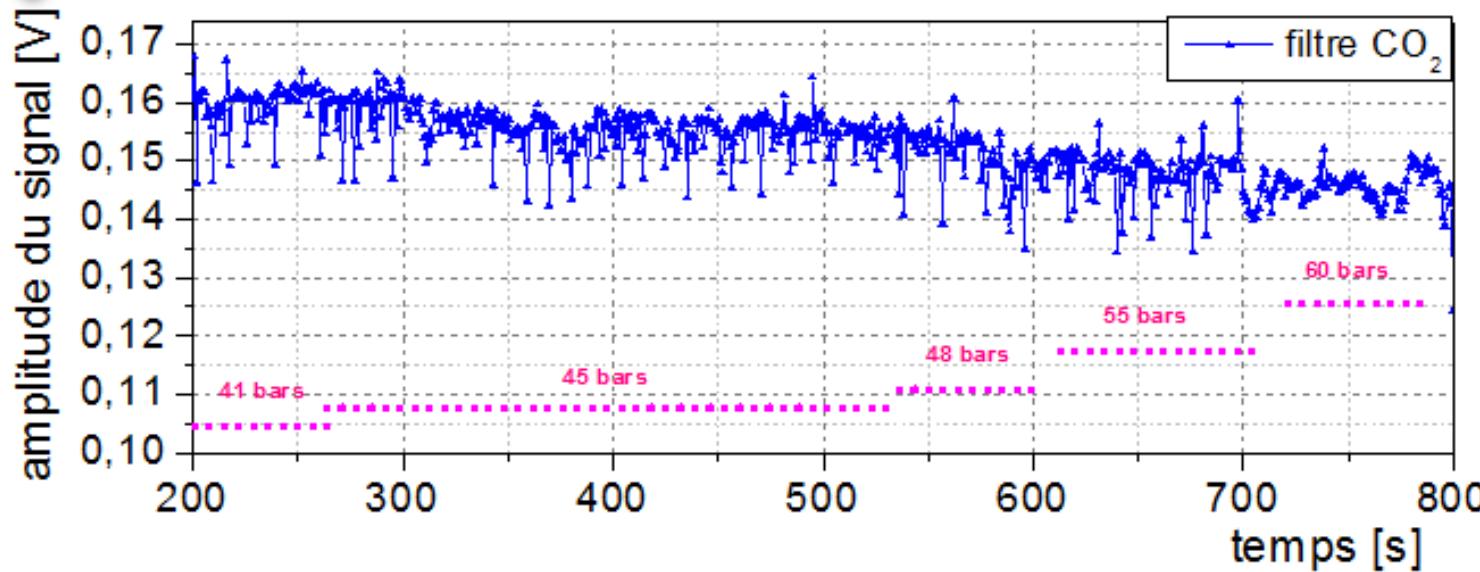
Implémentation du système de fibres optiques au sein des GLoCs



Défi technologique :
Tenue mécanique du scellage des fibres
optiques dans le GLoC

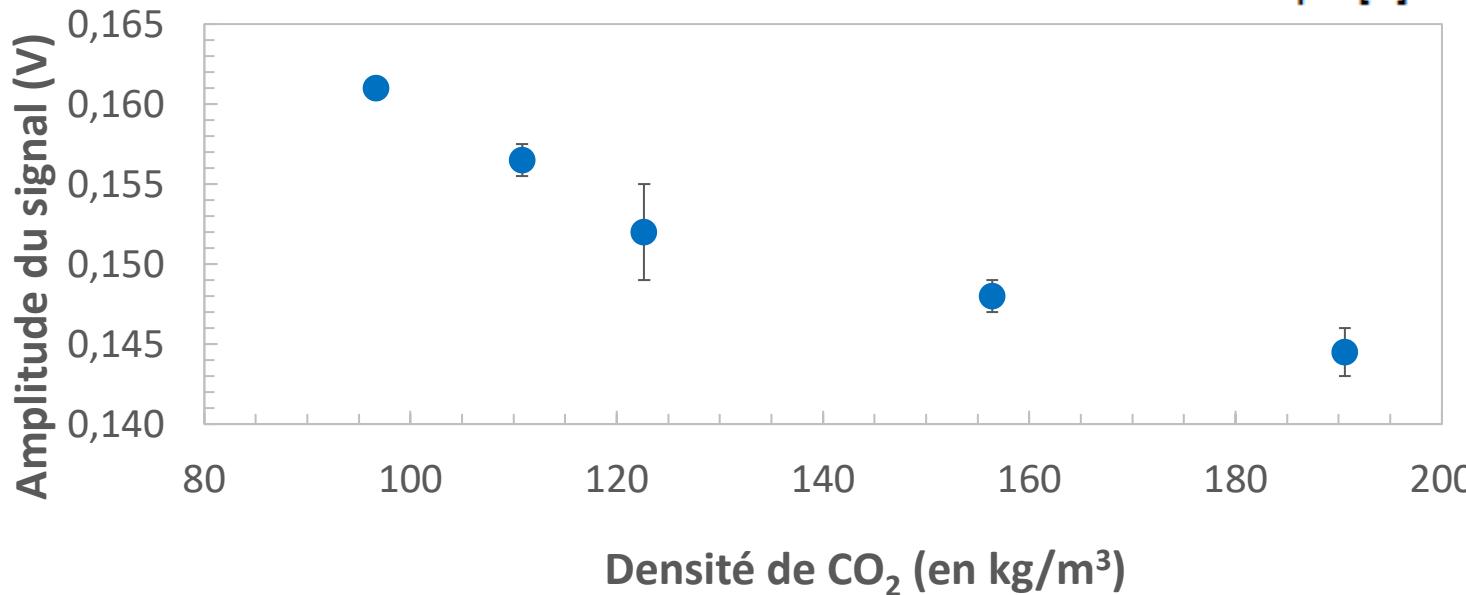
Implémentation du système de fibres optiques au sein des GLoCs



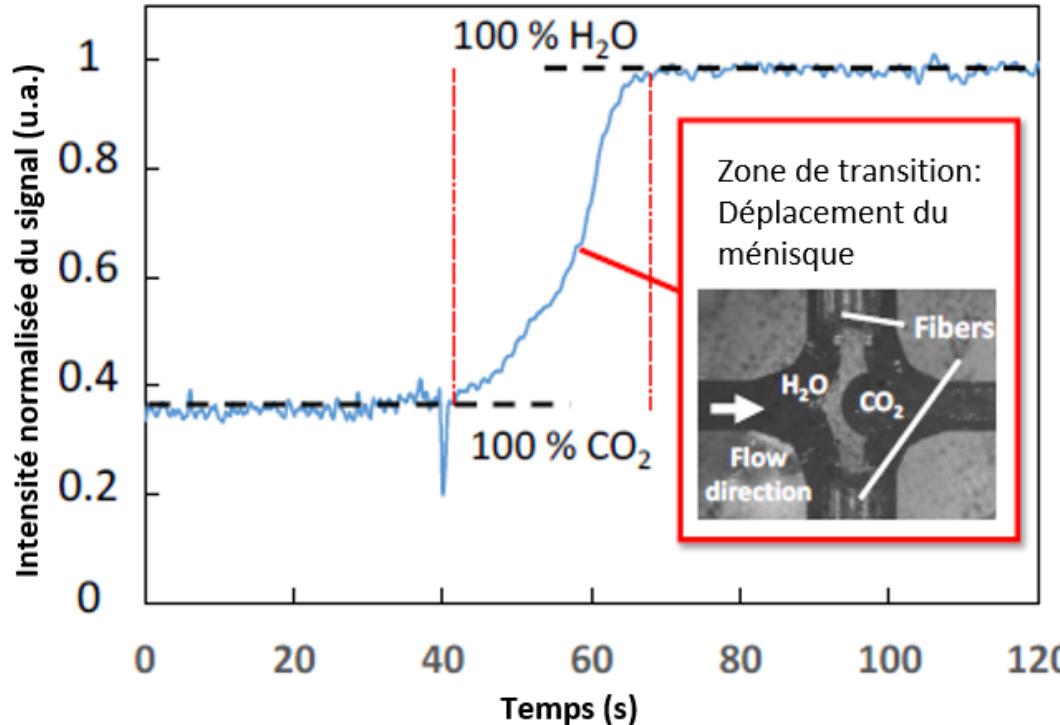


Détection du CO_2 possible

Amplitude du signal en fonction de la pression (densité)

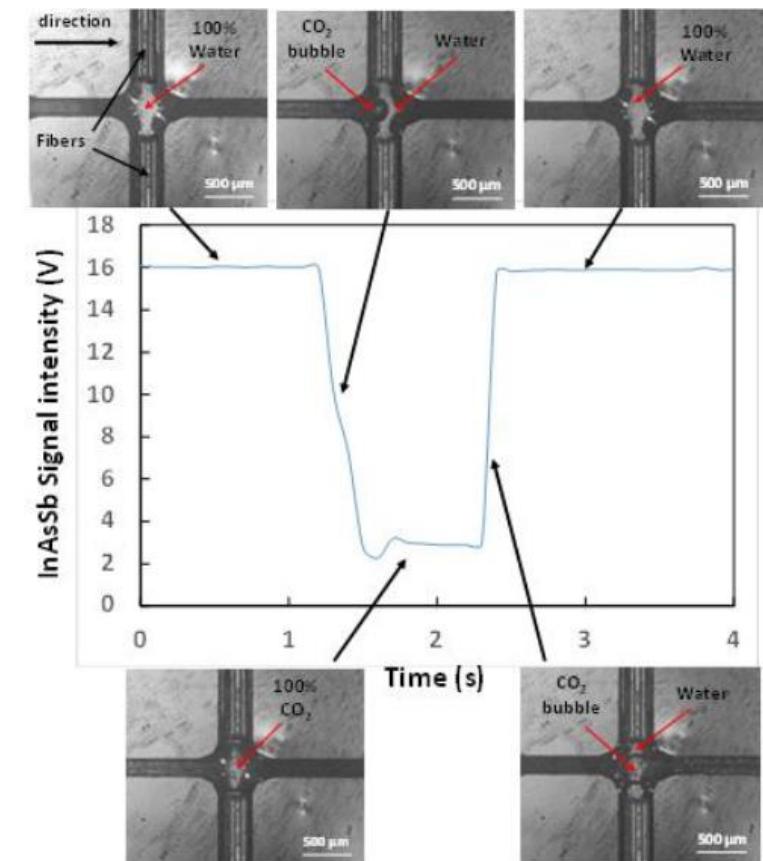


Evolution de l'amplitude du signal en fonction de la densité de CO_2



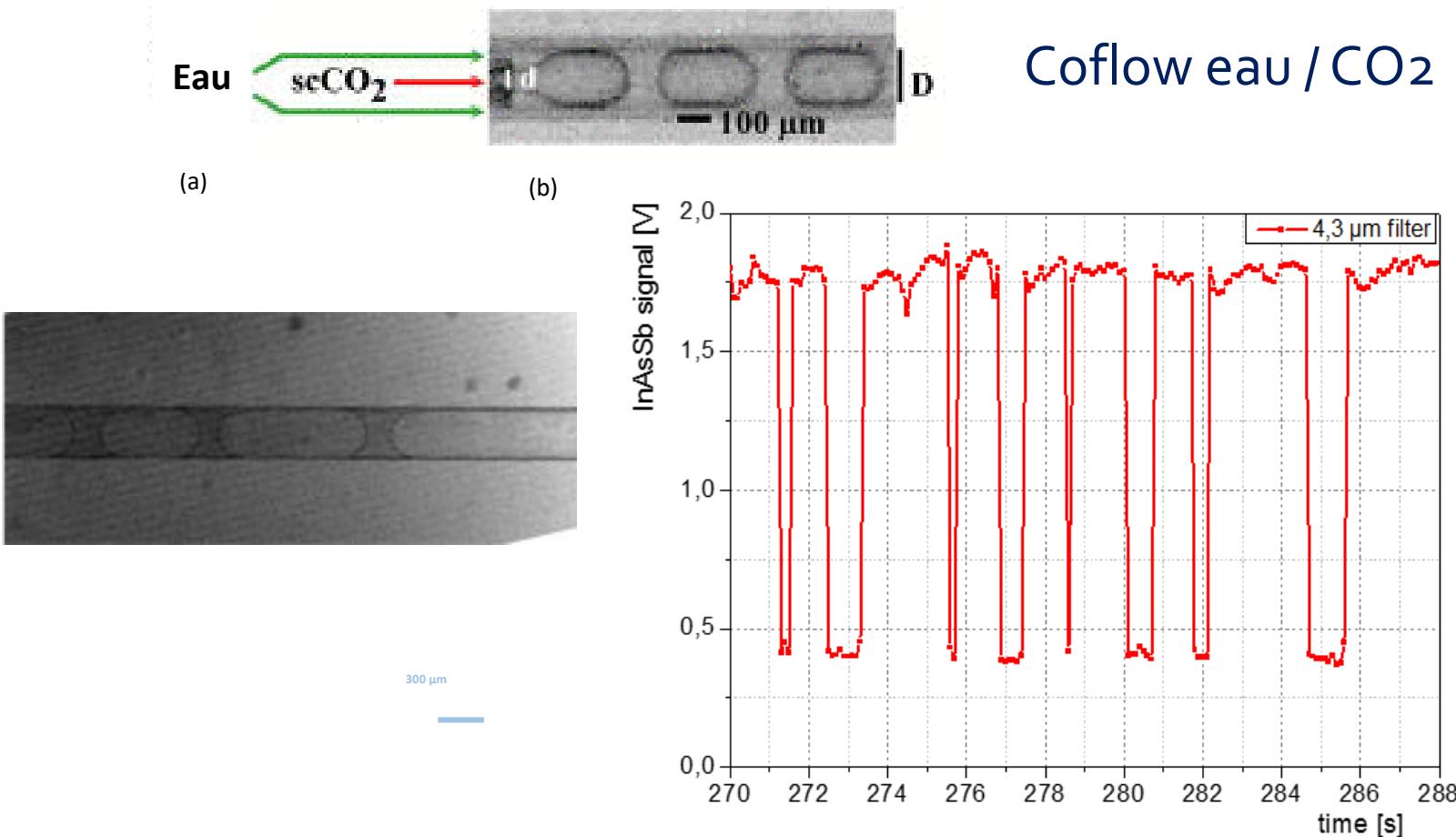
Possibilité de distinguer la détection du CO₂ de celle de l'eau

Réponse en mode diphasique



Possibilité de suivre le déplacement d'une bulle de CO₂

Réponse dynamique en mode diphasique :



Possibilité de détecter le CO₂ en mode dynamique
Temps de réponse = 100 ms

- Implémentation de fibres optiques pour une détection de fluides en pression (jusqu'à 70 bar) et en température à l'intérieur d'un GLoC

- Détection du CO₂ grâce aux fibres optiques Dy³⁺ dopées GaGeSbS

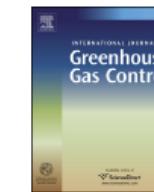
- Détection de l'eau et du CO₂ en mode statique et en mode dynamique (temps de réponse = 100 ms) (en pression et température)



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Greenhouse Gas Control

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijggc



IR emitting Dy³⁺ doped chalcogenide fibers for *in situ* CO₂ monitoring in high pressure microsystems



Florent Starecki^a, Sandy Morais^b, Radwan Chahal^a, Catherine Boussard-Plédel^a, Bruno Bureau^a, Fabien Palencia^b, Carole Lecoutre^b, Yves Garrabos^b, Samuel Marre^{b,*}, Virginie Nazabal^{a,*}

- Perspectives : détecter d'autres gaz dans la même gamme de longueur d'onde d'absorption et rendre les capteurs quantitatifs (densité et pression)



Design, microfabrication et caractérisation des GLoCs

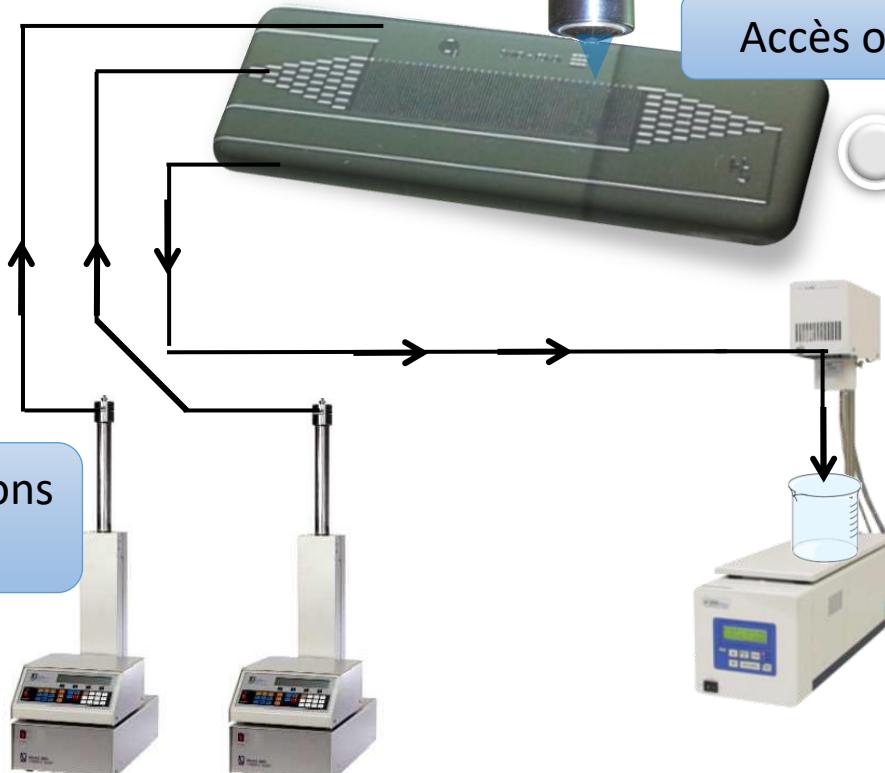
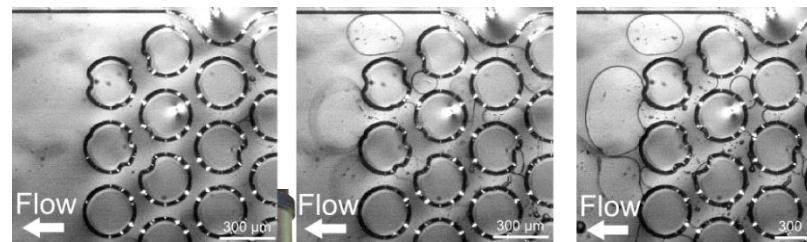
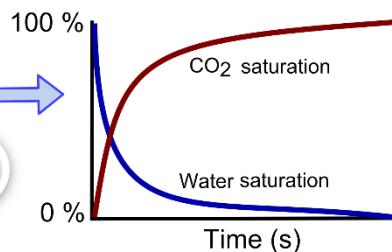
Ecoulements diphasiques en milieu poreux

Implémentation d'un système de mesure IR dans un GLoC

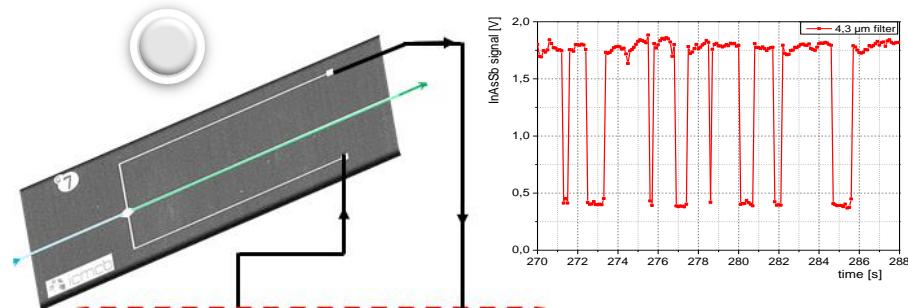
Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives

Conclusions générales



Accès optique



Caractérisation In situ

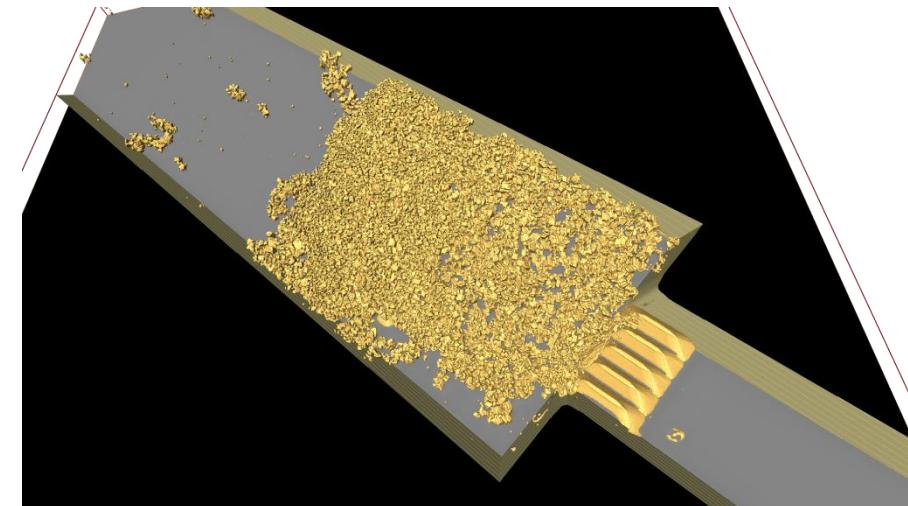
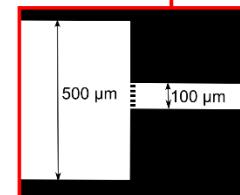
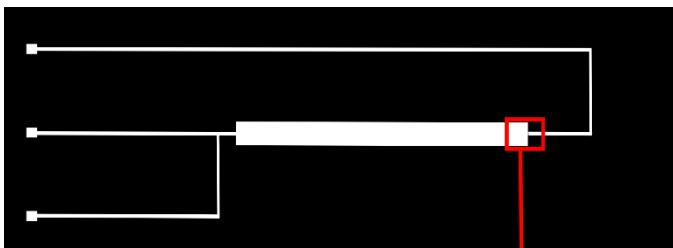
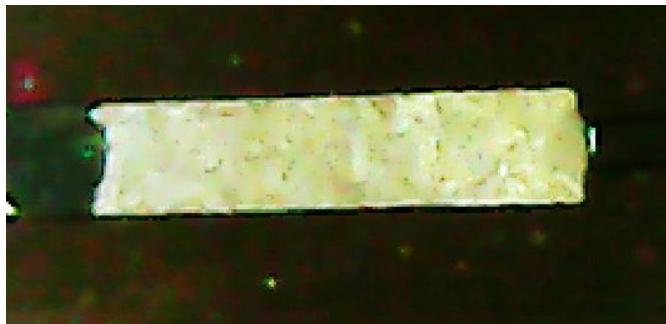
Concevoir et fabriquer des Laboratoires Géologiques sur Puce pouvant mimer des propriétés des aquifères profonds salins

Effectuer des expériences d'écoulements diphasiques avec des solutions aqueuses et du CO₂ à pression et température des aquifères profonds salins

Intégrer des moyens de mesures in situ autour des GLoCs et directement implémentés dans les GLoCs



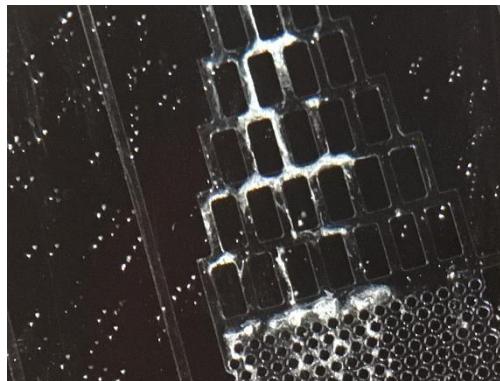
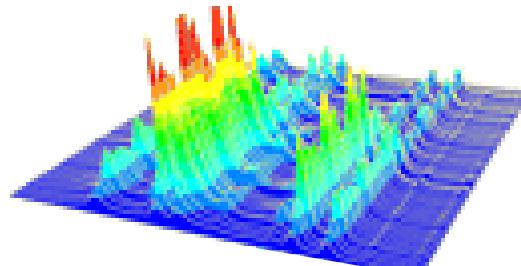
Expérience de laminographie X entre des étapes d'écoulements de solutions acides dans un lit de carbonates de calcium



- Possibilité de suivre la dissolution grâce à des expériences de laminographie successives
- Possibilité de déterminer des cinétiques de dissolution/précipitation et de chemins préférentiels
- Possibilité de travailler avec des matériaux ne permettant pas une visualisation optique directe

Conclusions et Perspectives

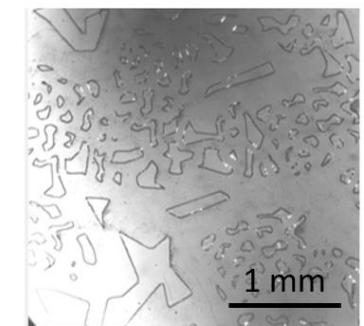
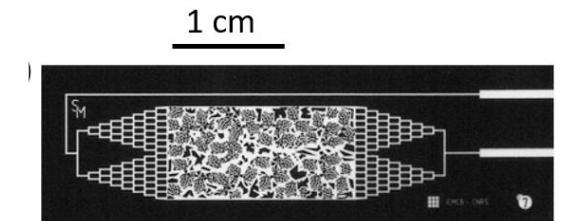
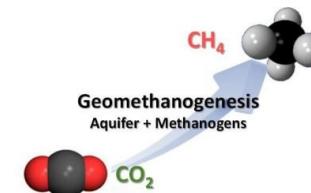
Formation d'hydrates en milieu poreux



Séjour à l'Université de New York –
Equipe de Ryan Hartman

Perspectives

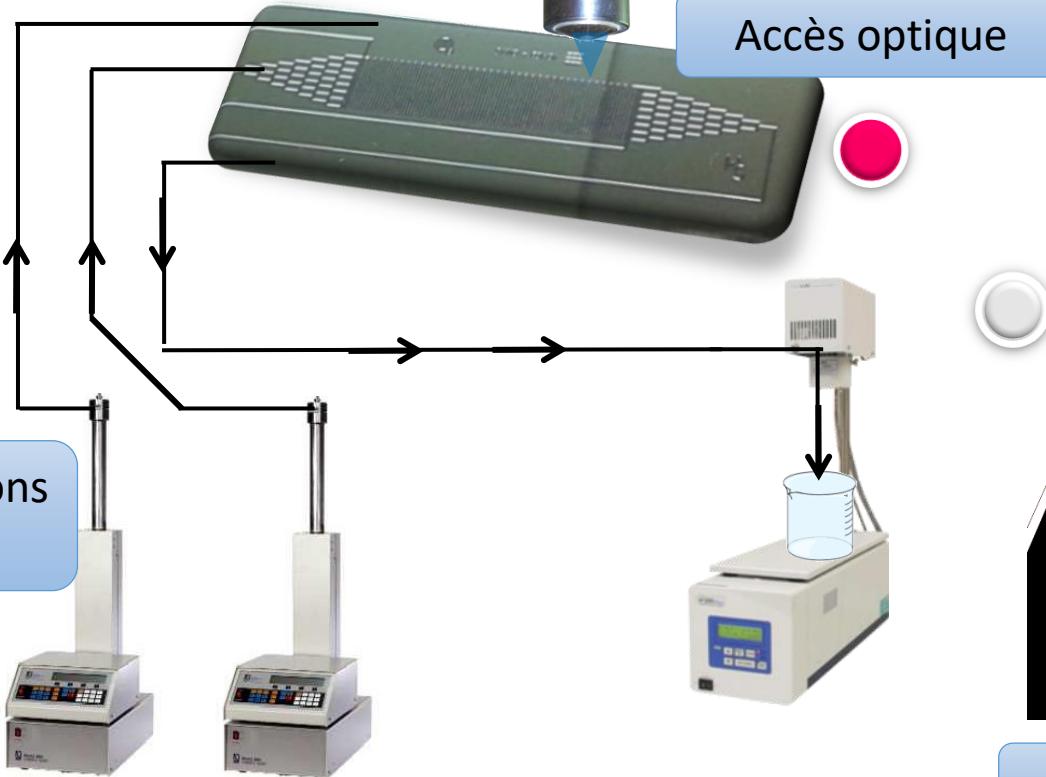
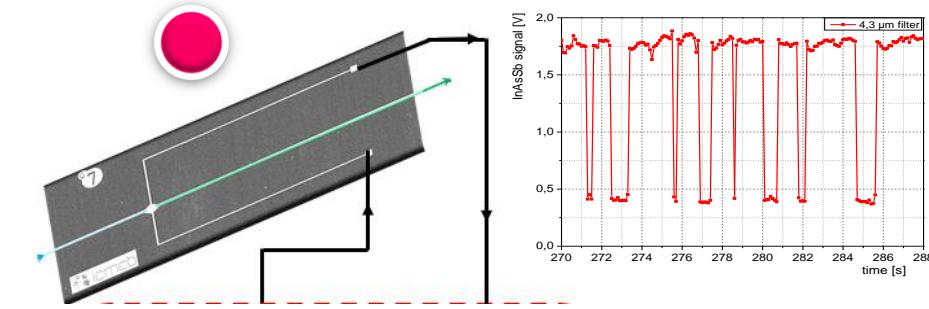
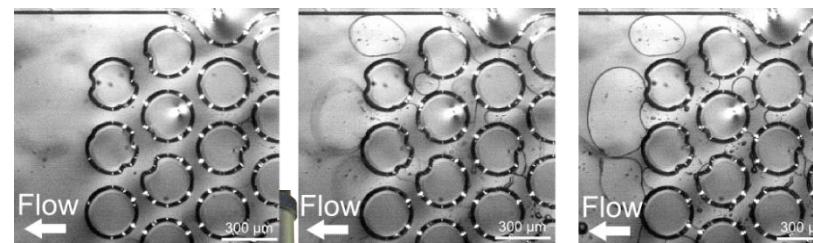
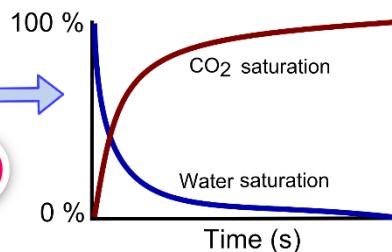
Application pour la microbiologie des sous-sols



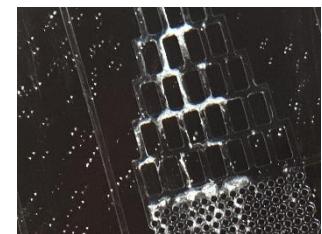
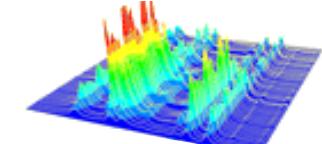
Projet Big MAC – Samuel Marre

Conclusions et Perspectives

Conclusions générales et perspectives

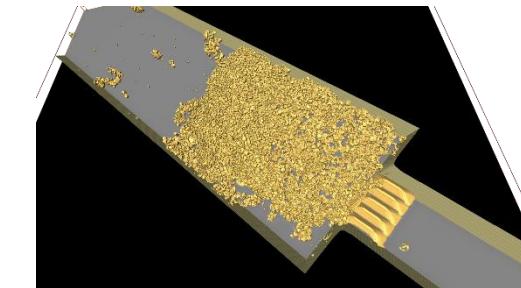


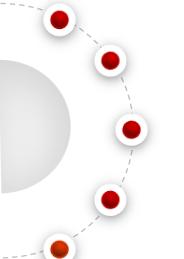
Caractérisation In situ



Spectroscopie Raman

Modèle 3D réaliste





Remerciements

Membres du jury :

- Mohamed AZAROUAL
- Yves MEHEUST
- Annie COLIN
- Nicolas PANNACCI
- Mario MAGLIONE

Encadrants:

- Samuel MARRE
- Dominique BERNARD
- Yves GARRABOS

Collaborateurs :

- Equipe du BRGM - Orléans
- Equipe EEM - Pau
- Equipe de l'ISCR - Rennes
- Equipe de l'Université de New York

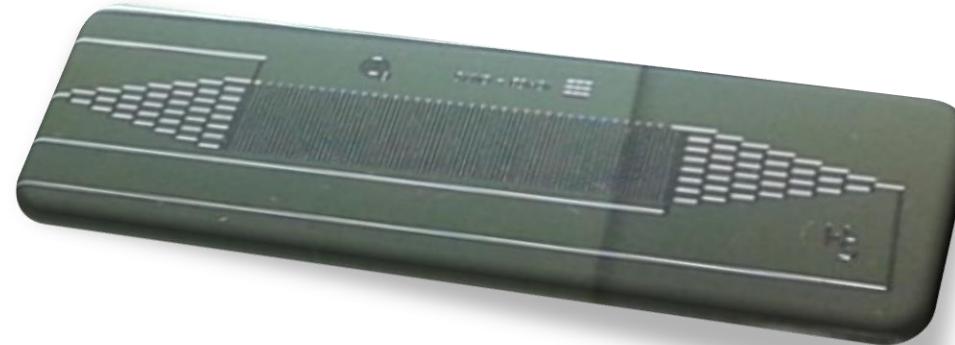
Applications des Laboratoires Géologiques sur Puce (GLoCs) pour les problématiques du stockage géologique du CO₂



université
de BORDEAUX



ANR
AGENCE
NATIONALE
DE LA
RECHERCHE



Sandy Morais



Sous la direction de :
Dominique Bernard (Groupe 1)
Samuel Marre (Groupe 7)



ANR-12-SEED-0001

Projet ANR-SEED porté par
Yves Garrabos (Groupe 7)