

Séquestration du CO₂ :

La chimie au service de l'environnement

ANNE DE WIT ET LAURENCE RONGY

Face aux grands défis environnementaux actuels, la science, et la chimie en particulier, essayent d'apporter des solutions pratiques. Dans ce contexte, l'idée de séquestrer le CO₂ dans des couches géologiques est une des solutions préconisées par le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) pour limiter la concentration de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère, le temps de mettre en place des mesures alternatives efficaces à long terme...

Le réchauffement climatique auquel nous faisons face actuellement est dû, entre autres, à l'accumulation de gaz à effets de serre dans l'atmosphère. Parmi ceux-ci, le dioxyde de carbone (CO₂) a vu sa concentration atmosphérique augmenter de manière inquiétante depuis le début de l'ère industrielle. Dans ce cadre, les représentants de 195 pays se réunissent une fois l'an depuis 1995 lors des «COP» (Conferences of the Parties) pour élaborer des stratégies de réduction des émissions anthropiques de gaz à effet de serre. En particulier, la «COP21», qui s'est tenue à Paris à la fin de l'année 2015, a permis de conclure un accord engageant les états à prendre des mesures importantes de diminution des émissions, notamment de CO₂. L'objectif visé est de limiter le réchauffement global de la planète à 1,5°C - 2°C maximum d'ici 2100. Les rapports du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) montrent en effet qu'au-delà de 2°C, les conséquences en terme d'élévation moyenne du niveau de la mer et d'événements climatiques catastrophiques seraient inévitables [1].

Afin de limiter les émissions de CO₂, un panel de diverses mesures doit être

L'objectif est de capturer le dioxyde de carbone avant son relargage par les usines dans l'atmosphère, le recycler en produits utiles ou le séquestrer dans les sous-sols.

mis en place, telles par exemple réduire notre consommation d'énergie, améliorer l'efficacité énergétique de nos bâtiments et moyens de transport, déployer des énergies renouvelables (solaire, éolien, géothermie), etc. Parmi ces mesures, le GIEC mentionne aussi la capture, l'utilisation et la séquestration du CO₂ (CCUS=Carbon Capture Utilization and Sequestration). L'objectif est de capturer le dioxyde de carbone avant son relargage par les usines dans l'atmosphère, le recycler en produits utiles ou le séquestrer dans les sous-sols. Les chimistes déploient actuellement d'énormes ressources visant à optimiser les techniques de captage du CO₂ aux sorties d'usines ou à le capter dans l'atmosphère. De même, leur ingéniosité concourt à développer de nouvelles réactions transformant le CO₂ en réactifs de base pour le réinjecter dans les procédés de transformation en produits utiles à la consommation (carburants, polymères, nouveaux matériaux, ...). Nous ne détaillerons pas ici cette filière de recyclage du CO₂ mais nous nous pencherons sur l'alternative de la séquestration géologique du CO₂, mesure sans laquelle le GIEC estime difficile de limiter le réchauffement climatique à 2°C.

[1] B. Metz, O. Davidson, H.C. de Coninck, M. Loos, L.A. Meyer, IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge, UK: Cambridge University Press.

LA SÉQUESTRATION GÉOLOGIQUE DU CO₂

La séquestration du dioxyde de carbone dans des couches géologiques est donc une technique de réduction des émissions de gaz à effet de serre qui consiste à comprimer le CO₂ capté à la sortie d'usines, le transporter par pipe-lines vers des zones de stockage et l'injecter dans des strates géologiques à grande profondeur. Les sites de stockage peuvent être par exemple d'anciennes mines de charbon ou des gisements pétroliers. Dans ce dernier cas, l'injection de CO₂ sert à la fois à son enfouissement mais aussi à déplacer du gisement le pétrole qui est pompé à des sites de récupération. Pour le long terme, il est toutefois préférable de séquestrer le CO₂ dans des zones bien réparties à la surface du globe et où les risques de relargage dans l'atmosphère (dus à un tremblement de terre ou des fuites par ex.) sont minimales. Les aquifères salins remplissent ces critères. Ce sont des formations géologiques situées typiquement à 800m - 1000m de profondeur et gorgées d'eau salée impropre à la consommation. Selon le GIEC, elles ont des capacités de stockage importantes. La sécurité du processus est favorisée par le fait que le CO₂ peut se dissoudre dans l'eau et donc être moins facilement relargué dans l'atmosphère en cas de perte d'intégrité de la structure de la roche. De plus, une fois dissout dans l'eau, le CO₂ peut y réagir avec divers ions présents dans l'eau et ainsi se transformer en des produits plus inoffensifs. À ce titre, divers sites de séquestration du CO₂ dans des aquifères salins (dont le site de Sleipner en mer du Nord) sont déjà à l'étude.

Dans ce cadre, le GIEC a besoin de pouvoir évaluer grâce à des modèles la quantité de CO₂ que l'on peut stocker dans un aquifère. Certaines questions fondamentales se posent alors : la quantité de CO₂ stockée par site dépend-elle de la composition chimique de la phase hôte et des conditions d'injection ? Comment optimiser la sécurité du procédé ? Des études permettent-elles de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques en jeu ? Répondre à ces questions via des expériences *in situ* qui suivent la progression et le devenir du CO₂ injecté s'avère difficile au vu des grandes échelles

Les aquifères salins, formations géologiques gorgées d'eau salée impropre à la consommation, ont des capacités de stockage importantes.

de longueur et de temps impliquées sur le terrain. Les scientifiques se tournent alors vers des expériences en laboratoire visant à construire des systèmes modèles à échelle réduite sur lesquels étudier le transfert de CO₂ vers des phases aqueuses et son devenir s'il est impliqué dans des réactions chimiques. L'objectif de cet article est de présenter des expériences modèles et des simulations développées à l'ULB qui visent à comprendre dans quelle mesure des réactions chimiques peuvent optimiser la sécurité et l'efficacité de la séquestration de CO₂ dans des solutions réactives telles celles des aquifères salins.

MINÉRALISATION DU CO₂

La première étude vise à comprendre l'effet d'une réaction de minéralisation du CO₂ quand il est injecté dans un sous-sol riche en ions tels que des ions calcium ou magnésium [2]. Lorsque le CO₂ se dissout dans l'eau, il peut réagir avec l'eau pour former des ions carbonates CO₃²⁻. Ceux-ci peuvent à leur tour réagir avec les ions calcium Ca²⁺ naturellement présents dans l'eau (voyez la composition des ions indiqués sur les étiquettes de vos bouteilles d'eau). Cette réaction, CO₃²⁻ + Ca²⁺ → CaCO₃, forme du carbonate de calcium (CaCO₃) qui n'est rien d'autre que du calcaire.

Cette réaction est donc une réaction que vous connaissez bien et qui est responsable du calcaire qui se pose sur vos robinets ou les bords de vos éviers lorsque le CO₂ dissout dans l'eau y réagit avec les ions calcium présents dans l'eau. On parle d'une réaction de minéralisation car elle transforme le CO₂ en un minéral à savoir le calcaire solide. Si cette réaction qui consomme le CO₂ pour générer un produit solide sans danger pouvait se dérouler dans les zones de séquestration à grande échelle, ce serait particulièrement intéressant pour la sécurité de la séquestration. On se demande alors : quelle quantité de CO₂ peut-elle être transformée en phase solide selon la richesse en calcium du sous-sol et la quantité de CO₂ injectée ? Aussi, comment ces carbonates se répartissent-ils dans le sous-sol ? De manière homogène ou pas ? Et enfin, quelle est l'influence de la vitesse d'injection sur l'efficacité de la minéralisation ?

[2] G. Schuszter, F. Brau, A. De Wit, Environ. Sci. Technol. Lett. 3, 156–59 (2014).

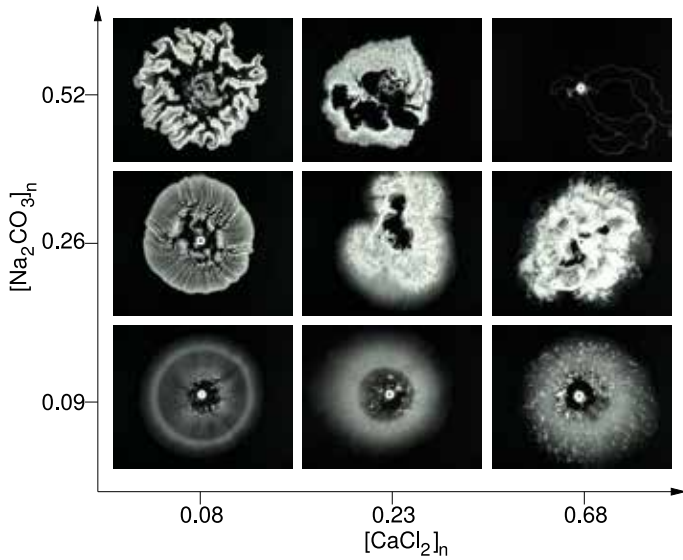


Figure 1 : Motifs de précipitation de calcaire obtenus entre deux plaques en verre lorsqu'une solution de carbonate est injectée à un débit de 1 millilitre par minute dans une solution de calcium. La taille réelle de chaque image est de 12,2 cm de large et 9,8 cm de haut. On constate que, selon la concentration des réactifs, l'injection crée plus ou moins de calcaire et que sa répartition dans l'espace peut être non homogène.

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons développé au laboratoire une étude de l'efficacité de la réaction de minéralisation lorsqu'une solution de carbonates est injectée à débit contrôlé dans une solution riche en ions calcium [2].

Le système expérimental consiste en deux plaques de verre ou de plexiglass de la taille d'une feuille A4 séparées par un mince interstice de l'ordre de 0,5 mm et placées horizontalement dans le champ de gravité. Cette cellule est initialement remplie d'une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) fournissant les ions calcium Ca^{2+} typiquement présents dans les eaux salées des aquifères salins. Via un petit trou présent dans la plaque inférieure, une solution de carbonate est injectée à débit constant. Une feuille noire est placée sous la plaque inférieure afin de visualiser le calcaire blanc qui se forme entre les deux plaques. Une caméra placée au-dessus du dispositif filme la dynamique de précipitation au cours du temps.

La figure 1 montre les motifs de précipitation obtenus pour un débit d'injection constant lorsque des solutions de carbonate en concentration variable (axe vertical) sont injectées dans une solution de calcium plus ou moins concentrée (axe horizontal). Les concentrations sont ici exprimées en pourcentage de la solubilité du composé

Ces expériences en laboratoire permettent d'appréhender beaucoup plus facilement que *in situ* les particularités des processus de minéralisation du CO_2 .

dans l'eau. On voit que pour de faibles concentrations des deux composés, la réaction produit une poudre de calcaire qui se répartit de manière homogène radialement autour du point central d'injection. À basse concentration en calcium mais haute concentration en carbonate, on a un motif plus blanc, c'est-à-dire qui contient plus de calcaire et qui se répartit de manière non homogène sous forme de doigts. De manière contrintuitive, la situation qui donne moins de calcaire est celle où les deux réactifs sont tous les deux le plus concentré. Dans ce cas on observe qu'un précipité très compact se forme le long du jet de carbonate injecté dans le calcium et que ce mur solide empêche tout contact ultérieur entre les deux solutions et donc toute précipitation.

Ces expériences en laboratoire permettent d'appréhender beaucoup plus facilement que *in situ* les particularités des processus de minéralisation du CO_2 se produisant lorsque le CO_2 est injecté dans un aquifère riche en ions calcium par exemple. En particulier, elles permettent de comprendre que la répartition dans l'espace et la quantité de phase solide formée dépendent des concentrations des réactifs et de la vitesse d'injection. Ceci suggère la nécessité d'optimiser le débit d'injection en fonction de la composition chimique du site de séquestration choisi.

DISSOLUTION RÉACTIVE DU CO₂ DANS LES AQUIFÈRES SALINS

En pratique, sur le terrain, une partie du CO₂ injecté ne réagit pas mais remonte à la surface de l'aquifère car il est moins dense que l'eau. Là, il reste piégé sous la strate géologique imperméable délimitant l'aquifère. Une poche de CO₂ se retrouve donc au-dessus de la masse d'eau. Comme le CO₂ est partiellement soluble dans l'eau, une partie de ce CO₂ va se redissoudre au cours du temps dans l'eau salée de l'aquifère. Le CO₂ dissout s'accumule sous

[3] C. Thomas, S. Dehaeck, A. De Wit, Int. J. Greenh. Gas Control 72, 105–16 (2018).

la surface de la phase aqueuse. À un moment donné, cette accumulation atteint une masse critique au-delà de laquelle le CO₂ commence à «couler» vers le fond de l'aquifère sous forme de doigts (Figure 2). Ce mouvement entraîne du fluide avec lui, on parle alors de «convection». Cette convection due à la dissolution du CO₂ dans l'eau est en fait la bienvenue car elle éloigne le CO₂ de l'interface pour le piéger dans les profondeurs de l'aquifère. De plus, elle permet au CO₂ de se dissoudre plus rapidement dans l'eau. La sécurité et la vitesse de séquestration du CO₂ sont donc toutes les deux amplifiées par la convection.

Ce phénomène de dissolution avec convection peut s'étudier au laboratoire en prenant à nouveau deux plaques en verre transparentes mais en les maintenant cette fois verticalement dans le champ de gravité [3]. Le bas de la cellule est rempli d'eau et du CO₂ gazeux est injecté dans la partie supérieure de la cellule. Lorsque le CO₂ se dissout dans la phase aqueuse, des doigts de convection peuvent être visualisés

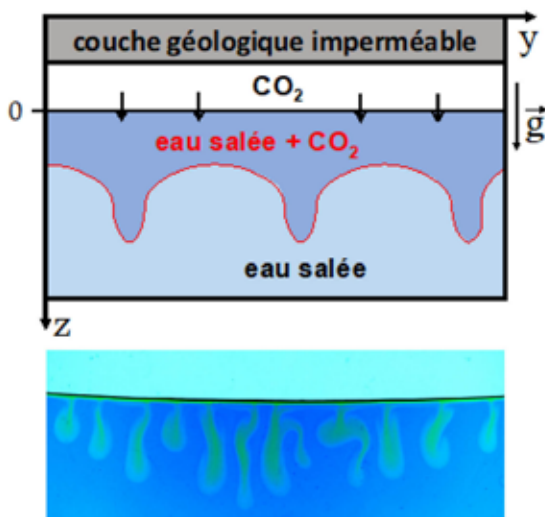
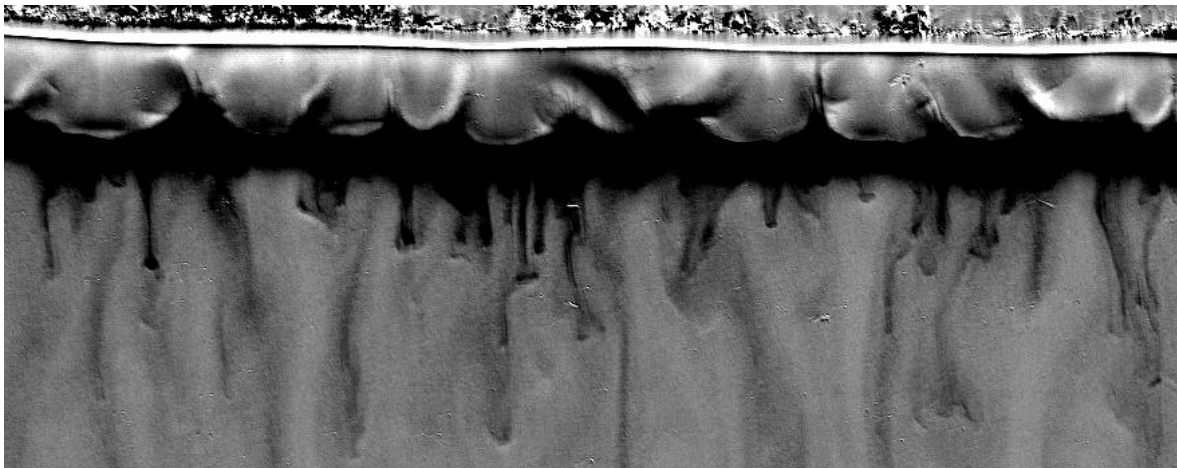


Figure 2 : Schéma (haut) et exemple expérimental (bas) de la dissolution du CO₂ dans de l'eau salée, ce qui entraîne la formation de doigts denses, riches en CO₂ qui coulent par convection vers le bas. L'image du bas fait une dizaine de cm de large en taille réelle.

Figure 3, ci-dessous : Minéralisation du CO₂ lorsque celui-ci se dissout à l'interface eau/CO₂ (ligne supérieure) dans une phase aqueuse où il réagit avec des ions calcium présents dans l'eau. Du calcaire formé dans la zone de réaction (ici en noir) coule sous forme de doigts vers le fond de la solution.



grâce à un indicateur coloré présent dans l'eau, qui devient jaune-vert en présence de CO_2 (Fig.2 bas).

Si la phase aqueuse contient certains ions, ceux-ci peuvent réagir avec le CO_2 . Ainsi la même réaction de minéralisation que celle évoquée plus haut peut se produire entre le CO_2 et les ions calcium naturellement présents dans certains sous-sols. La figure 3 montre un zoom sur une zone réactive de précipitation qui se développe dans la phase aqueuse lorsque du CO_2 s'y dissout et réagit avec les ions calcium présents dans la solution. La visualisation se fait ici en l'absence d'indicateur coloré. Comme les solutions sont alors transparentes, on suit la dynamique par une technique optique très sensible mesurant les variations d'indice de réfraction dans l'eau (similaires aux franges observées lorsqu'on dissout du sel dans l'eau). Le calcaire blanc qui se forme est vu ici en ombres noires. On constate que des grains de calcaire formés dans la zone réactive coulent vers le fond du dispositif, ce qui est particulièrement intéressant pour la sécurité du processus de séquestration.

Outre ces expériences, les scientifiques peuvent également effectuer des simulations numériques en intégrant sur ordinateur des équations décrivant la réaction et le transport du CO_2 dans la phase aqueuse. La Figure 4 montre un exemple de simulation numérique reproduisant la convection sous forme de doigts du CO_2 se dissolvant dans l'eau [4].

[4] V. Loodts, C. Thomas, L. Rongy, A. De Wit, Phys. Rev. Lett. 113, 114501 (2014).

[5] A. De Wit, Philos. Trans. R. Soc. A 374, 20150419 (2016).



Figure 4 : Exemple de simulation numérique de convection sous forme de doigts se produisant lorsque du CO_2 (en rouge ici) se dissout dans une phase aqueuse à partir du bord supérieur.

L'intérêt de ce genre de simulations est de pouvoir tenter de calculer théoriquement la quantité de CO_2 qui pourrait être stocké dans les aquifères en fonction de leur composition et en fonction des nombreux paramètres du problème (pression, température, etc...) [5].

POUR CONCLURE

Face aux grands défis environnementaux auxquels nous faisons face, la science, et la chimie en particulier, essayent d'apporter des solutions pratiques. Dans ce cadre, l'idée de séquestrer le CO_2 dans des couches géologiques est une des solutions préconisées par le GIEC pour limiter la concentration de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère, le temps de mettre en place des mesures alternatives efficaces à long terme. Si plusieurs sites de séquestration sont déjà opérationnels et des études scientifiques effectuées sur le terrain, il reste néanmoins difficile d'analyser quantitativement le devenir de ce CO_2 *in situ*. Des études expérimentales peuvent adresser cette difficulté en étudiant sur des systèmes modèles les processus physico-chimiques impliqués et les réactions potentielles qui transformeraient le CO_2 en minéral. Ces expériences sont soutenues par des modélisations sur ordinateur visant à quantifier les quantités de CO_2 pouvant être stocké de cette manière. Le couplage entre études sur le terrain, expériences en laboratoire et simulations vise donc à comprendre dans quelle mesure la séquestration géologique du CO_2 pourra contribuer à une transition vers un monde plus durable.



Anne DE WIT (photo du haut) et **Laurence RONGY** sont toutes deux chimistes rattachées à l'Unité de chimie physique non linéaire de l'ULB. Elles étudient plus particulièrement l'importance de la dynamique au sein des systèmes chimiques (chimie physique). Leurs travaux trouvent des applications dans de nombreux domaines, notamment lorsque les réactions se produisent dans des fluides en mouvement, comme par exemple en sciences des matériaux, en ingénierie chimique ou en sciences de l'environnement.