



HAL
open science

Caractérisation thermodynamique du système sous pression CO₂ - Impuretés (NO_x,N₂) (P_{max} 150 bar et T_{max} 150°C)

Pedro Felipe dos Santos

► **To cite this version:**

Pedro Felipe dos Santos. Caractérisation thermodynamique du système sous pression CO₂ - Impuretés (NO_x,N₂) (P_{max} 150 bar et T_{max} 150°C). Thermique [physics.class-ph]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2021. Français. NNT : 2021PAUU3062 . tel-04868178

HAL Id: tel-04868178

<https://theses.hal.science/tel-04868178v1>

Submitted on 6 Jan 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale des sciences exactes et leurs applications

Présentée et soutenue le 19 octobre 2021

par **Pedro FELIPE DOS SANTOS**

pour obtenir le grade de docteur

de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité : Génie des procédés

CARACTERISATION THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME SOUS PRESSION CO₂- SOLUTIONS AQUEUSES SALEES ($P_{MAX} = 200$ BAR ET $T_{MAX} = 150$ °C)

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Elise EL AHMAR Ingénieur de Recherche / Mines ParisTech
- Laurent CASSAYRE Directeur de Recherche CNRS / ENSIACET

EXAMINATEURS

- Jérôme STERPENICH Professeur des Universités / Université de Lorraine
- Laurent ANDRE Ingénieur de Recherche / BRGM
- Marion DUCOUSSO Maître de Conférences / Université de Pau et Pays de l'Adour
- Pierre CEZAC Professeur des Universités / Université de Pau et Pays de l'Adour



Remerciements

Je tiens à adresser mes premiers remerciements à l'Institut Carnot ISIFoR, au Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et également au programme E2S UPPA pour le financement de cette thèse et le soutien à la recherche en France.

Je dois également remercier mes directeurs de thèse, Marion Ducouso et Pierre Cézac. Merci beaucoup pour toute votre confiance et votre attention.

Marion, merci d'être là du début à la fin, du jour plus facile au jour plus difficile. Toujours disponible avec attention et patience. Je suis très fier d'être ton premier doctorant. Tu mérites le meilleur pour toujours, plein de vagues à surfer et montagnes à grimper. Pierre, même avec un emploi de temps très occupé, tu as été là pour les discussions et conseils. J'admire la façon dont tu diriges toute notre équipe, en plus de ta passion pour la thermodynamique. J'imagine que ce n'est pas facile de se promener en portant toujours un costume et des chaussures en parlant de systèmes salés et du CO₂ par ci et par là.

Je souhaite ensuite remercier mes deux encadrants de thèse, Laurent André et François Contamine.

Merci Laurent pour ton niveau élevé d'exigence pendant les trois ans de thèse sur la modélisation, mes rapports, articles et manuscrit. Bien que nous n'ayons pas eu beaucoup d'occasions de nous rencontrer en personne, t'as toujours été présent pour m'aider. Merci François pour avoir identifié ma curiosité pour la recherche lorsque j'étais étudiant à l'ENSGTI. Merci d'avoir été patient en tant qu'enseignant puis en tant qu'encadrant. Faire mes expériences dans la bonne humeur m'a toujours aidé durant ces trois années. Merci !

Je voudrais aussi adresser mes remerciements aux membres de mon jury de thèse. Je remercie donc Madame Elise El Ahmar et Monsieur Laurent Cassayre d'avoir été rapporteurs de mes travaux de thèse. Merci pour vos commentaires et questions pertinentes et pour le temps consacré à l'évaluation de mes travaux scientifiques. Merci également à Monsieur Jérôme Sterpenich, qui a accepté d'être examinateur de ma thèse, pour les intéressantes remarques lors de la soutenance.

Merci aux membres du LaTEP et ENSGTI pour toutes ces années. Depuis mes débuts en tant qu'étudiant à l'ENSGTI en passant par un doctorant au LaTEP. Merci Anne-

Laure et Marc pour le soutien technique. Merci Jean-Michel pour le bonne humeur et bienveillance de toujours.

Je laisse ici inscrit mes immenses et éternels remerciements à mes amis et camarades de thèse : Perla (la star libanaise), Cassiane (la star brésilienne) et Régis (tout simplement le seul Régis possible dans l'histoire de l'humanité). Trois années inoubliables ! Je serai éternellement reconnaissant pour tous les moments passés ensemble (bons et mauvais). Je porterai toujours tout le monde avec moi dans mon cœur. Merci à José (mon héros presque chauve), Marie (Queen B, toujours à gauche), Simon (papi), Esther, Amina, Malik, Alix, Jean, Paul... merci à tous !

Je laisse un merci tout spécial à la communauté brésilienne de Pau et surtout à mes grands amis de cette aventure en France. Merci Mateus Buriti, tu étais présent lors de mon premier et dernier jour en France. Merci Matheus Cruz, Arthur, Jefferson, Mario, Anderson et tout le monde ! Obrigado. Obrigado à mes amis du Brésil Yan, Rayan, Caio, Alexandre, Jordan, João Paulo, Emanuel, Bhianca...

Et enfin, je dois remercier ma famille pour tout le soutien, la motivation et les sacrifices qu'ils ont fait pour moi. A ma mère, Cristina et mon père, Paulo, merci pour tout. Merci à mes frères, Lucas et Rafael. Ici, je souhaite mon hommage à ma grand-mère, Ednete. C'était pour toi, mamie !

C'était cool... Merci !

Caractérisation thermodynamique du système sous pression CO₂-solutions aqueuses salées (P_{max} = 200 bar et T_{max} =150 °C)

Pedro FELIPE DOS SANTOS

Le Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP) et le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) collaborent de longue date à travers différents projets sur le stockage géologique du CO₂ en aquifères profonds pour limiter les émissions de gaz à effet de serre. Selon le réservoir sélectionné, une grande variabilité des conditions de température, pression et composition de l'aquifère est à prévoir. La solubilité du CO₂ variant de manière significative en fonction de ces conditions, il est important d'en avoir une connaissance précise pour évaluer les capacités de stockage d'un réservoir. Ainsi, un des objectifs de notre équipe est de caractériser l'équilibre thermodynamique de systèmes sous hautes pression / température et salinité élevée. L'étude en cours porte sur la compréhension de l'effet des différents sels dissous en phase aqueuse sur la solubilité du CO₂ dans des conditions de température et pression pouvant aller jusqu'à 423,15 K et 20 MPa. Le premier objectif a consisté en l'acquisition de données expérimentales de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses contenant Na₂SO₄ et MgCl₂. Plus de 90 points ont été obtenus pour la gamme de pression, température et salinité suivante : T = 303-423 K ; P = 1,5-20 MPa ; m_{sel} = 0-5 mol/kg. Le second volet de cette thèse porte sur la modélisation de l'équilibre du CO₂-solutions salées aux conditions T-P-salinités évoquées précédemment, l'objectif étant de perfectionner le modèle d'équilibre de phase présent dans le logiciel PhreeSCALE, en implémentant les bases de données thermodynamiques. Le logiciel PhreeSCALE, basé sur le logiciel PHREEQC, utilise l'approche dissymétrique γ - ϕ pour déterminer la solubilité du CO₂ dans des solutions salées. Pour ce faire, le coefficient de fugacité du CO₂ en phase vapeur est déterminé par l'équation d'état de Peng-Robinson et le coefficient d'activité en phase liquide est calculé par le modèle de Pitzer. Ce travail a visé à améliorer le calcul du coefficient d'activité en proposant un jeu de paramètres d'interaction de Pitzer optimisés à partir de données expérimentales obtenues au LaTEP. Ainsi, ce travail a permis d'intégrer un jeu de paramètres pour les systèmes CO₂-H₂O-NaCl, CO₂-H₂O-CaCl₂, CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et CO₂-H₂O-MgCl₂ aux conditions T-P-m_{sel} (T : 273-473 K ; P : 0.1-60 MPa ; m_{sel} : 0-6,3 mol/kg) d'intérêt pour les projets de stockage géologique du CO₂ en aquifères profonds.

Mots-clés : stockage géologique de gaz, équilibre thermodynamique, solubilité du CO₂, PhreeSCALE, modèle de Pitzer.

Thermodynamic characterization of the under pressure system CO₂-salty aqueous solutions ($P_{\max} = 200$ bar and $T_{\max} = 150$ °C)

Pedro FELIPE DOS SANTOS

The Laboratory of Thermal engineering, Energy and Processes (LaTEP) and the French Geological Survey (BRGM) have been collaborating for a long time through various projects on the geological storage of CO₂ in deep aquifers to limit greenhouse gas emissions. Depending on the location chosen, great variability in terms of temperature, pressure and composition of the aquifer is to be expected. As the solubility of CO₂ varies significantly depending on these conditions, it is important to have precise knowledge to assess storage capacities. Thus, one of the objectives of our team is to characterize the thermodynamic equilibrium of systems under high pressure / temperature and high salinity. The current study focuses on understanding the effect of different salts dissolved in the aqueous phase on the solubility of CO₂ under temperature and pressure conditions up to 423.15 K and 20 MPa. The first objective was to acquire experimental data on the CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na₂SO₄ and MgCl₂. More than 90 points were obtained for the following pressure, temperature and salinity range: $T = 303\text{-}423$ K; $P = 1.5\text{-}20$ MPa; $m_{\text{salt}} = 0\text{-}5$ mol/kg. A second objective of this thesis concerns the modeling of the equilibrium of CO₂-salt solutions under the T-P-salinity conditions mentioned above, the objective being to improve the phase equilibrium model present in the PhreeSCALE software, by implementing the basics thermodynamic data. The PhreeSCALE software, based on the PHREEQC software, uses the asymmetric $\gamma\text{-}\phi$ approach to determine the solubility of CO₂ in salt solutions. To do this, the fugacity coefficient of CO₂ in the vapor phase is determined by the Peng-Robinson equation of state and the liquid phase activity coefficient is calculated by the Pitzer model. This work aimed to improve the calculation of the activity coefficient by proposing a set of Pitzer interaction parameters optimized from experimental data obtained at LaTEP. Thus, this work made it possible to integrate a set of parameters for the CO₂-H₂O-NaCl, CO₂-H₂O-CaCl₂, CO₂-H₂O-Na₂SO₄ and CO₂-H₂O-MgCl₂ systems under T-P- m_{salt} conditions ($T: 273\text{-}473$ K; $P: 0.1\text{-}60$ MPa; $m_{\text{salt}}: 0\text{-}6.3$ mol/kg) of interest for geological CO₂ storage projects in deep aquifers.

Keywords: geological storage of gases, thermodynamic equilibrium, CO₂ solubility, PhreeSCALE, Pitzer model.

Table des matières

Introduction générale et contexte de la thèse.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	9
I.1. Méthodes de mesures de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure et solutions salées.....	9
I.1.1. Méthodes analytiques.....	10
I.1.1.1. Volumétrie	10
I.1.1.2. Techniques chromatographiques	10
I.1.1.3. Spectroscopie Raman	11
I.1.1.4. Titration	11
I.1.1.5. Absorption/adsorption	12
I.1.2. Méthodes synthétiques	13
I.1.2.1. Mesure de la pression de bulle	13
I.1.2.2. Bilan de matière	13
I.1.2.3. Mesure de l'enthalpie de dissolution du gaz.....	14
I.2. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure et solutions salées.....	14
I.2.1. Système CO₂-H₂O.....	15
I.2.2. Données expérimentales pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄.....	19
I.2.3. Données expérimentales pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂.....	28
I.2.4. Données expérimentales pour le système CO₂-H₂O-mélange de sels	34
I.3. Effet de la pression, de la température et de la salinité sur la solubilité du dioxyde de carbone	37
I.3.1. Effet de la pression	37
I.3.2. Effet de la température	39
I.3.3. Effet de sel : le « salting-out effect »	40

I.3.3.1. Effet de la pression et de la température sur le « salting-out effect ».....	42
I.3.3.2. Effet de la nature de l'ion sur le « salting-out effect ».....	45
I.4. Thermodynamique des équilibres entre phases liquide-vapeur	47
I.4.1. Modèle de description du coefficient de fugacité décrit par l'équation d'état de Peng-Robinson	50
I.4.2. Modèle de description du coefficient d'activité décrit par Pitzer.....	53
I.5. Conclusions	56
Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	59
II.1. Matériels	59
II.1.1. Produits chimiques.....	59
II.1.2. Dispositif expérimental.....	59
II.1.2.1. Description du pilote.....	60
II.1.3. Balance	62
II.1.4. Titrateur automatique	63
II.2. Méthodes.....	63
II.2.1. Protocole expérimental	63
II.2.2. Protocole d'analyse du CO₂ dissous dans la phase liquide.....	64
II.2.2.1. Echantillonnage : piégeage dans la soude.....	64
II.2.2.2. Analyse : dosage pH-métrique	65
II.2.3. Critères de validation des résultats par titration.....	66
II.2.3.1. Vérification de l'excès de soude (Critère I).....	67
II.2.3.2. Vérification de la composition de la solution de soude utilisée pour le dosage (Critère II).....	67
II.2.3.3. Différence entre volumes des points d'équivalence (Critère III)	68
II.2.3.4. Cohérence avec la barre d'erreur expérimentale (Critère IV).....	68
II.2.4. Caractérisations des incertitudes de la mesure de solubilité du CO₂.....	69

II.2.5. Caractérisations des incertitudes sur le « salting-out effect »	71
II.3. Environnement des calculs des équilibres entre phases – PhreeSCALE	72
II.3.1. Approche numérique de l'optimisation.....	74
II.3.2. Calculs des écarts absolus moyens.....	75
II.4. Conclusions	75
Chapitre III : Résultats et discussions expérimentaux.....	78
III.1. Détermination des incertitudes et validation du protocole expérimental.....	78
III.1.1. Validation du pilote expérimental et du protocole opératoire pour le système CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄	79
III.1.1.1. Calcul de l'incertitude ANOVA.....	79
III.1.1.2. Isotherme étudiée et comparaison avec la littérature	80
III.1.2. Validation du pilote expérimental et du protocole opératoire pour le système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂	82
III.1.2.1. Calcul de l'incertitude ANOVA.....	82
III.1.2.2. Isotherme étudiée et comparaison avec la littérature	84
III.2. Résultats originaux pour le système CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄	86
III.3. Résultats originaux pour le système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂	116
III.4. Salting-out effect et les systèmes étudiés.....	142
III.5. Conclusions	143
Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique	146
IV.1. Détermination des paramètres d'interaction pour les systèmes CO ₂ -H ₂ O, CO ₂ - H ₂ O-NaCl et CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄	146
IV.2. Détermination des paramètres d'interaction et des écarts absolus moyens pour le système CO ₂ -H ₂ O-CaCl ₂	202
IV.3. Détermination des paramètres d'interaction et des écarts absolus moyens pour le système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂	208
IV.4. Test du modèle proposé pour les systèmes CO ₂ -H ₂ O-mélange sel.....	217

IV.5. Conclusions	220
Conclusion générale et perspectives	224
Références bibliographiques	230
Annexes	252
Annexe 1. Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO₂-H₂O.	252
Annexe 2. Estimation du facteur d'excès dans le système CO₂-H₂O-MgCl₂ pour les expériences ANOVA.	257
Annexe 3. <i>Supplementary data</i> et annexes de l'article <i>An improved model for CO₂ solubility in aqueous Na⁺-Cl⁻-SO₄²⁻ systems up to 473.15 K and 40 MPa.</i>	259

Liste des figures

Figures de l'Introduction générale et contexte de la thèse

Figure 1 – Approvisionnement énergétique total mondial par source entre les années 1990 et 2018 (IEA, 2021).....	1
Figure 2 – Emissions mondiales de dioxyde de carbone par source d'énergie entre les années 1990 et 2018 (IEA, 2021).....	2
Figure 3 – Concentration annuelle moyenne de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère entre 1980 et 2020 (GML, 2021; NASA, 2021).	3
Figure 4 – Points possibles de captage, d'utilisation et de stockage du CO ₂ (IEA, 2020).5	

Figures du Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I-1. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 303,15 K.....	16
Figure I-2. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 323,15 K.....	17
Figure I-3. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 373,15 K.....	18
Figure I-4. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 423,15 K.....	19
Figure I-5. Répartition des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans le système CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄ . Données issues de la littérature en fonction de la pression et température.	22
Figure I-6. Répartition des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans le système CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄ . Données issues de la littérature en fonction de la pression, température et molalité en sel.....	23
Figure I-7. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans des solutions aqueuses de Na ₂ SO ₄ (1 et 2 mol/kg) à 303,15 K.....	24
Figure I-8. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans des solutions aqueuses de Na ₂ SO ₄ (1 et 2 mol/kg) à 323,15 K.....	25

Figure I-9. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans des solutions aqueuses de Na ₂ SO ₄ (1 et 2 mol/kg) à 373,15 K.....	26
Figure I-10. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans des solutions aqueuses de Na ₂ SO ₄ (1 et 2 mol/kg) à 423,15 K.....	27
Figure I-11. Répartition des données expérimentales de solubilité du CO ₂ pour le système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂ . Données issues de la littérature en fonction de la pression et température.	30
Figure I-12. Répartition des données expérimentales de solubilité du CO ₂ pour le système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂ . Données issues de la littérature en fonction de la pression, température et molalité.	31
Figure I-13. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans des solutions aqueuses de MgCl ₂ (1 mol/kg) à 323,15 K.	32
Figure I-14. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans des solutions aqueuses de MgCl ₂ (1 et 3 mol/kg) à 373,15 K.	33
Figure I-15. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO ₂ dans des solutions aqueuses de MgCl ₂ (1 et 3 mol/kg) à 423,15 K.	34
Figure I-16. Données de la littérature du système CO ₂ -H ₂ O à 303,15 K, 323,15 K, 373,15 K et 423,15 K.....	38
Figure I-17. Evolution de la solubilité du CO ₂ en fonction de la température à différentes pressions (Guo et al., 2014; Wang et al., 2019; Yan et al., 2011).	40
Figure I-18. Evolution du salting-out effect en fonction de la pression pour les systèmes CO ₂ -H ₂ O-NaCl et CO ₂ -H ₂ O-CaCl ₂ (Messabeb et al., 2017) à différentes températures (323, 373 et 423 K) et molalités en sel (1, 3 et 6 mol/kg).....	44
Figure I-19. Schéma de l'équilibre liquide-vapeur entre phase α et β (z indique la composition de l'espèce i dans chaque phase).	48

Figures du Chapitre II : Matériel et Méthodes

Figure II-1. Schéma du dispositif expérimental pour l'étude des équilibres thermodynamiques.	60
Figure II-2. Pilote expérimental : (1) Vanne 1 ; (2) Pompe volumétrique ; (3) Agitateur ; (4) Vanne 2 ; (5) Réacteur ; (6) Double enveloppe ; (7) Vanne 3 et (8) Disques de rupture.	62
Figure II-3. Courbe du pH et de la dérivée du pH en fonction du volume d'acide ajouté.	65

Figures du Chapitre III : Résultats et discussions expérimentaux

Figure III-1. Comparaison des résultats expérimentaux de solubilité du système CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄ obtenus à 323,15 K et à 1 mol/kg avec des mesures de la littérature.	82
Figure III-2. Comparaison des résultats expérimentaux de solubilité du système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂ obtenus à 373.15 K et à 1 mol/kg avec des mesures de la littérature.	84
Figure III-3. Article publié. Experimental Measurement of CO ₂ Solubility in Aqueous Na ₂ SO ₄ Solution at Temperatures between 303.15 and 423.15 K and Pressures up to 20 MPa (dos Santos et al., 2020).	87
Figure III-4. Article publié. Experimental Measurements of CO ₂ Solubility in Aqueous MgCl ₂ Solution at Temperature between 323.15 and 423.15 K and Pressure up to 20 MPa (F. dos Santos et al., 2021).	117
Figure III-5. Comparaison du salting-out effect entre les systèmes CO ₂ -H ₂ O-NaCl (Messabeb, 2017), CO ₂ -H ₂ O-CaCl ₂ (Messabeb, 2017), CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄ (cette étude) et CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂ (cette étude) à 1 mol/kg.	143

Figures du Chapitre IV : Résultats et discussions modélisations

Figure IV- 1. Article publié. An improved model for CO ₂ solubility in aqueous Na ⁺ -Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻ systems up to 473.15 K and 40 MPa (dos Santos et al., 2021).	148
Figure IV-2. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de CaCl ₂ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 323,15 K (Lara Cruz et al., 2020; Messabeb et al., 2017; Poulain et al., 2018; Zhao et al., 2015b).	204
Figure IV-3. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de CaCl ₂ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 373,15 K (Lara Cruz et al., 2020; Malinin et Kurovskaya, 1975; Messabeb et al., 2017; Poulain et al., 2018; Prutton et Savage, 1945; Tong et al., 2013; Zhao et al., 2015b).	205
Figure IV-4. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de CaCl ₂ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 423,15 K (Lara Cruz et al., 2020; Malinin et Kurovskaya, 1975; Messabeb et al., 2017; Poulain et al., 2018; Zhao et al., 2015b). ...	206
Figure IV-5. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MgCl ₂ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 323,15 K (Zhao et al., 2015b).	211

Figure IV-6. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MgCl ₂ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 373,15 K (Tong et al., 2013; Zhao et al., 2015b).	212
Figure IV-7. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MgCl ₂ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 423,15 K (Tong et al., 2013; Zhao et al., 2015b).	213
Figure IV-8. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MgCl ₂ calculée par PhreeSCALE (ligne solide) vs données expérimentales (symboles) de Mousavi Belfeh Teymouri (2017) à 323,15 K.	215
Figure IV-9. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MgCl ₂ calculée par PhreeSCALE (ligne solide) vs données expérimentales (symboles) de Mousavi Belfeh Teymouri (2017) à 373,15 K.	216
Figure IV-10. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MgCl ₂ calculée par PhreeSCALE (ligne solide) vs données expérimentales (symboles) de Mousavi Belfeh Teymouri (2017) à 423,15 K.	217
Figure IV-11. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de NaCl+CaCl ₂ calculées par PhreeSCALE vs données expérimentales à 323, 373 et 423 K (Poulain et al., 2019)...	219
Figure IV-12. Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de NaCl+CaCl ₂ calculées par PhreeSCALE vs données expérimentales à 333,15 et 453,15 K (Lara Cruz et al., 2020).	220

Liste de tableaux

Tableaux du Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-1. Références bibliographiques de mesures de solubilité du système CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄	20
Tableau I-2. Références bibliographiques de mesures de solubilité du système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂	28
Tableau I-3. Références bibliographiques de mesures de solubilité du système CO ₂ -H ₂ O-mélange sels.	35
Tableau I-4. Estimations de la pression de rupture de pente (Prupture) calculée par l'équation de Sun et al. (2021) à 303, 323, 373 et 423 K.....	39
Tableau I-5. Interprétation de chaque auteur sur l'effet de la pression et température sur le salting-out effect.	42
Tableau I-6. Classement croissant du salting-out effect selon différents sels étudiés dans la littérature.....	46

Tableaux du Chapitre II : Matériel et Méthodes

Tableau II-1. Produits chimiques utilisés dans le cadre la thèse.....	59
Tableau II-2. Facteur de Student en fonction du degré de liberté pour un seuil de confiance de 95 % (Monpetiller SupAgro, 2014).....	71

Tableaux du Chapitre III : Résultats et discussions expérimentaux

Tableau III-1. Résultats de solubilité du système CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄ à 5 MPa et 323,15 K utilisés pour l'application de la méthode ANOVA.....	79
Tableau III-2. Calculs de variances inter-expériences et intra-expériences pour l'application de la méthode ANOVA au système CO ₂ -H ₂ O-Na ₂ SO ₄ à 5 MPa et 323,15 K.	80
Tableau III-3. Résultats de solubilités du CO ₂ dans une solution de Na ₂ SO ₄ (1 mol/kg) à 323,15 K et comparaison avec les données expérimentales de Rumpf et Maurer (1993) et Zhao et al. (2015) :	80

Tableau III-4. Résultats de solubilité du système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂ à 10 MPa et 373,15 K utilisés pour l'application de la méthode ANOVA.....	83
Tableau III-5. Calculs de variances inter-expériences et intra-expériences pour l'application de la méthode ANOVA au système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂ à 10 MPa et 373.15 K.	83
Tableau III-6. Résultats de solubilité du CO ₂ dans une solution de MgCl ₂ (1 mol/kg) à 373,15 K et comparaison avec les données expérimentales de Tong et al. (2013) et Zhao et al. (2015b).	85

Tableaux du Chapitre IV : Résultats et discussions modélisations

Tableau IV-1. Paramètres et coefficients d'interaction de Pitzer pour le polynôme dépendant de la température de l'équation II-25 après l'optimisation pour le système CO ₂ -H ₂ O-CaCl ₂	203
Tableau IV-2. Écart absolu moyen (AAD) calculés pour la solubilité du CO ₂ dans les solutions aqueuses de CaCl ₂	207
Tableau IV-3. Paramètres et coefficients d'interaction de Pitzer pour le polynôme dépendant de la température de l'équation II-25 après l'optimisation pour le système CO ₂ -H ₂ O-MgCl ₂	210
Tableau IV-4. Écart absolu moyen (AAD) calculés pour la solubilité du CO ₂ dans les solutions aqueuses de MgCl ₂	214
Tableau IV-5. Écart absolu moyen (AAD) entre le modèle et les points de solubilité du CO ₂ dans les solutions aqueuses de NaCl+CaCl ₂	218

Introduction générale et contexte de la thèse

Le développement de notre civilisation requiert une consommation élevée des ressources énergétiques de la planète. La production de biens et de confort pour les humains génère une grande quantité de pollution sur la planète, endommageant la qualité de vie des espèces existantes. Une des caractéristiques de ce développement est la dépendance, en majorité, à des ressources énergétiques fossiles. Selon l'International Energy Agency (IEA, 2021), en 2018 la demande mondiale d'énergie a augmenté de 4,9 % par rapport à 2015. La Figure 1 montre l'évolution de l'approvisionnement énergétique mondial de 1990 à 2018. En 2018, les énergies d'origine fossile (charbon, gaz naturel et pétrole) correspondaient à 81,21 % de l'ensemble de l'approvisionnement énergétique – étant de 26,88 % pour le charbon, 22,84 % pour le gaz naturel et 31,49 % pour le pétrole. Ceci correspond à une diminution d'uniquement 0,52 % par rapport à 2015, où les ressources d'origine fossile correspondaient à 81,74 %.

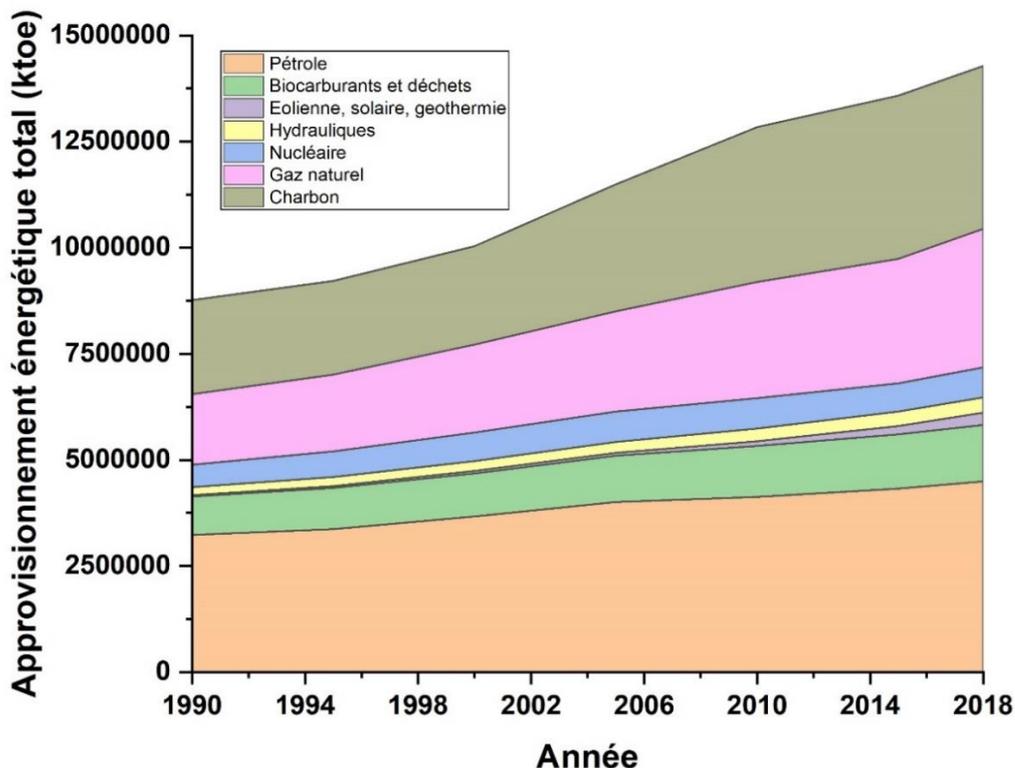


Figure 1 – Approvisionnement énergétique total mondial par source entre les années 1990 et 2018 (IEA, 2021).

La dépendance aux combustibles fossiles est la principale cause d'une part de l'augmentation des émissions des gaz à effet de serre (GES - dioxyde de carbone, méthane, etc.) et d'autre part du déséquilibre climatique de la planète (Baude et al., 2021; GIEC, 2015; IPCC, 2013). Le réchauffement climatique (lié à l'effet de serre) est observé depuis de nombreuses années. Le dioxyde de carbone (CO₂) est le gaz à effet de serre principal en terme de quantité rejetée dans l'atmosphère. La Figure 2 montre que plus de 99 % des émissions de CO₂ proviennent des énergies fossiles à l'échelle mondiale, où plus de 33 000 Mtonnes de CO₂ ont été produits en 2018 (IEA, 2021). La Figure 2 met en évidence l'augmentation constante des émissions de CO₂, en 1990, environ 20 000 Mtonnes de CO₂ ont été émises ; les données de 2018 indiquent une augmentation de près de 62 % des émissions en moins de 30 ans.

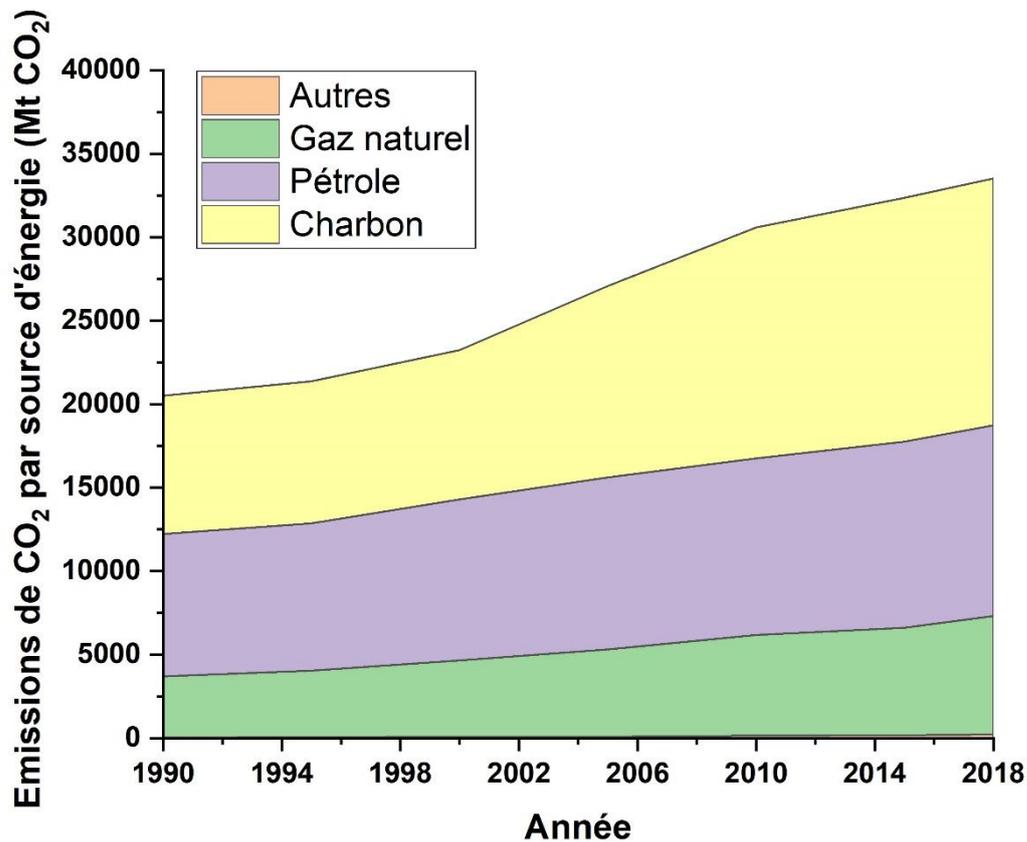


Figure 2 – Emissions mondiales de dioxyde de carbone par source d'énergie entre les années 1990 et 2018 (IEA, 2021).

Selon le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC, 2015), plus de 70 % du total des émissions des gaz à effet de serre proviennent des

combustibles fossiles et procédés industriels. En effet, la concentration du CO₂ dans l'air augmente depuis des années. La Figure 3 montre que la concentration augmente de manière linéaire, passant de 338,91 ppm en 1980 à 368,98 ppm en 2000 pour atteindre 416,17 ppm en avril 2021.

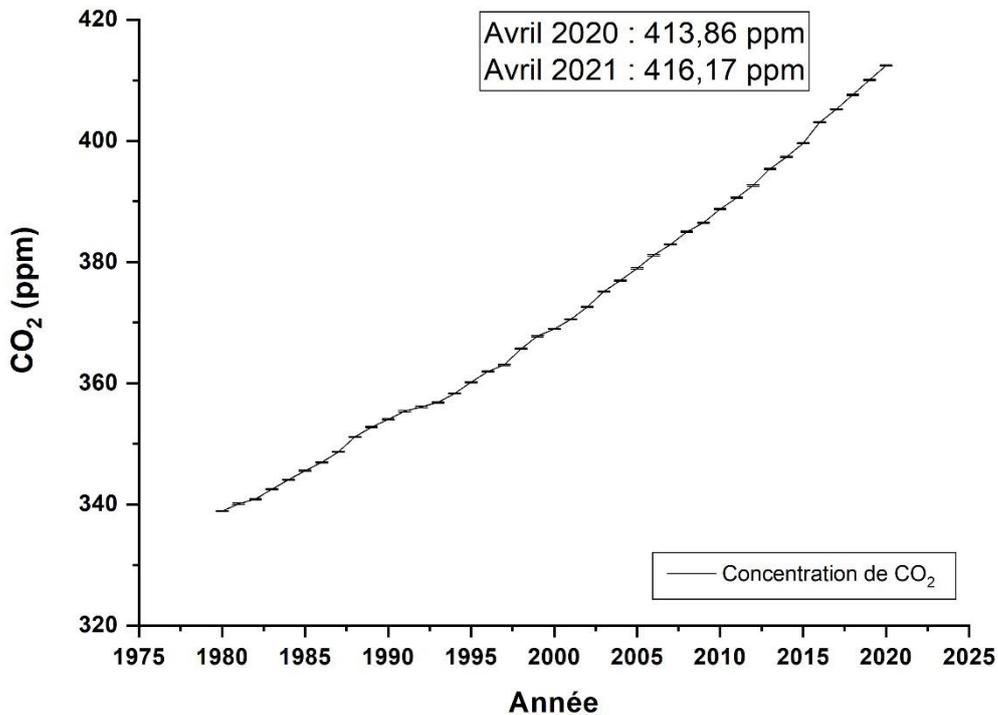


Figure 3 – Concentration annuelle moyenne de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère entre 1980 et 2020 (GML, 2021; NASA, 2021).

Alors que d'autres gaz à effet de serre tels que le méthane, les gaz fluorés, le protoxyde d'azote et la vapeur d'eau ont tous des potentiels de réchauffement planétaire plus élevés (Anabaraonye, 2017), les grands volumes de CO₂ émis par rapport aux autres gaz à l'effet de serre en ont fait le GES anthropique le plus important (GIEC, 2015). Pour cette raison, en décembre 2015, 195 pays ont adopté l'Accord de Paris dans le but de limiter l'augmentation de la température mondiale du siècle (2100) à moins de 2°C en s'attaquant aux émissions de GES (ADEME, 2021; Baude et al., 2021). Les prévisions montrent que les conséquences de cette possible augmentation de température peuvent être drastiques pour la planète comme une pénurie d'eau, l'exode, la malnutrition, l'augmentation du niveau des océans, l'extinction d'espèces (GIEC, 2015).

Introduction générale et contexte de la thèse

L'Accord de Paris (2015) stipule le besoin imminent de neutralité carbone. Ainsi, de nouvelles techniques d'atténuation du changement climatique doivent être mises en œuvre pour atteindre l'objectif, telles que l'amélioration de l'efficacité énergétique, le passage à une matrice énergétique non dépendante des combustibles fossiles, l'augmentation de l'utilisation des énergies renouvelables et nucléaires et l'utilisation des technologies de capture et stockage du carbone (ADEME, 2021; Baude et al., 2021; GIEC, 2015; IEA, 2020).

La capture et le stockage du dioxyde de carbone (en anglais, *carbon capture and storage* – CCS) est une alternative très prometteuse afin de réduire les émissions. *L'Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2013) prévoit des réductions d'émissions significatives au cours de ce siècle grâce au CCS dans le secteur de l'énergie qui pourraient permettre d'atteindre plus de la moitié des objectifs de réduction des émissions fixés d'ici 2100 (IEA, 2020). Le CCS fait référence à une suite de technologies qui implique la capture du CO₂ à partir de sources ponctuelles, y compris la production d'électricité ou les installations industrielles qui utilisent soit des combustibles fossiles, soit de la biomasse comme combustible (Blunden et Arndt, 2017; Eiken et al., 2011; IEA, 2020). Le CO₂ peut également être capté directement dans l'atmosphère. S'il n'est pas utilisé sur place, le CO₂ capturé est comprimé et transporté pour être utilisé pour différentes applications (voir Figure 4), ou injecté dans des formations géologiques profondes qui permettent le piégeage du CO₂ pour un stockage permanent (Farret et al., 2017; Jacob et Saylor, 2016; Kharaka et Cole, 2011). La mesure dans laquelle les émissions de CO₂ sont réduites en termes nets dépend de la quantité de CO₂ captée à partir de la source ponctuelle et si et comment le CO₂ est utilisé. Aujourd'hui, il existe 21 installations destinées au CCS dans le monde avec une capacité de captage de 40 Mtonnes de CO₂ chaque année, la majorité se trouvant aux Etats-Unis et au Canada (IEA, 2020). En Europe, seuls les projets Sleipner (depuis 1996) et Snøhvit sont en fonctionnement en Norvège (Benson et Cole, 2008; IEA, 2020; IPCC, 2013).

Introduction générale et contexte de la thèse

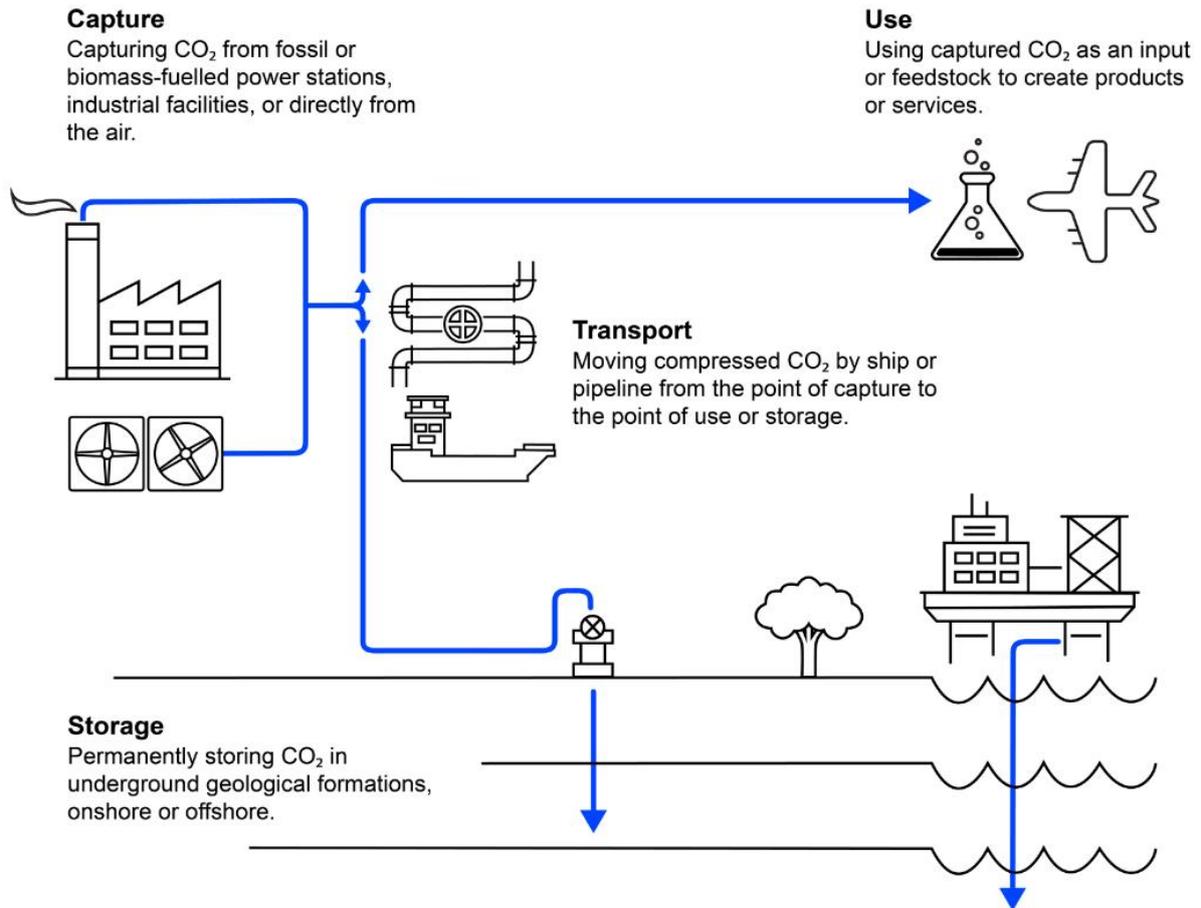


Figure 4 – Points possibles de captage, d'utilisation et de stockage du CO₂ (IEA, 2020).

Le stockage du CO₂ dans les formations géologiques est envisagé, notamment dans les aquifères profonds car les eaux qu'ils contiennent sont le plus souvent considérées inconsommables pour les humains en raison de leur forte salinité (Bachu et Bennion, 2009; Farret et al., 2017; Tong et al., 2013). Les aquifères salins offrent des avantages pour le stockage du dioxyde de carbone ou stockage géologique du CO₂. Lorsque le CO₂, injecté sous forme supercritique, est dissous dans l'eau, il rend le liquide plus dense favorisant ainsi le stockage, contrairement à beaucoup de gaz (Anabaraonye, 2017; Yang et al., 2010). Le dioxyde de carbone est stocké dans le réservoir soit sous forme dissoute dans la saumure, soit sous forme supercritique, soit sous forme minérale (Anabaraonye, 2017; Mousavi Belfeh Teymouri, 2017). La température des formations géologiques ciblées pour accueillir des stockages de CO₂ est généralement comprise entre 303 K et 423 K (Bachu et Bennion, 2009; Jacob et Saylor, 2016).

Introduction générale et contexte de la thèse

Les saumures présentes dans ces aquifères sont généralement de type chlorurées sodiques, mais elles contiennent également de petites quantités de Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} et SO_4^{2-} (Jacob et Saylor, 2016; Messabeb, 2017). Plusieurs études montrent que la solubilité du CO_2 peut être impactée selon le type de sel présent dans les aquifères salins profonds (Messabeb, 2017; Zhao et al., 2015b, 2015d, 2015a). De cette façon, l'étude du comportement du CO_2 dans les conditions de stockage géologique et plus particulièrement la connaissance de la solubilité du dioxyde de carbone en fonction de la salinité de la solution est très importante.

L'état-de-l'art démontre toutefois que les données de solubilité du CO_2 dans des saumures plus ou moins complexes sont souvent absentes. La solubilité du CO_2 dans l'eau pure ou des systèmes contenant du NaCl , le sel prédominant dans les saumures, a été largement étudiée dans la littérature (Drummond, 1981; Liu et al., 2011; Messabeb et al., 2016; Mohammadian et al., 2015; Takenouchi et Kennedy, 1964, 1965; Wang et al., 2019; Yan et al., 2011). Des études telles que Messabeb et al. (2017), Zhao et al. (2015b), Rumpf et Maurer (1993) et Tong et al. (2013) ont également étudié la solubilité de ce gaz dans différentes solutions électrolytiques de sels de type CaCl_2 , KCl , Na_2SO_4 et MgCl_2 . Cependant très peu d'études portent sur les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ (Messabeb, 2017).

La prédiction de la solubilité du CO_2 dans des conditions réelles de stockage est complexe du fait à la singularité de l'effet de chaque électrolyte sur la solubilité du CO_2 et le manque de données disponibles. Les mesures de solubilité du CO_2 dans différents systèmes salés à hautes pression et température permettent d'enrichir les bases de données nécessaires aux modèles thermodynamiques qui décrivent les équilibres gaz-liquides dans ces conditions. Un travail d'optimisation des paramètres de ces modèles est ainsi nécessaire (Lara Cruz, 2019).

Dans ce contexte du stockage géologique du CO_2 en aquifères profonds, le Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP) et le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) collaborent de longue date à travers différents projets. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette dynamique de caractérisation de l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur de systèmes contenant du CO_2 sous pression, à haute température et haute salinité. Plus particulièrement l'étude en cours porte sur la compréhension de l'effet des différents sels dissous sur la solubilité du CO_2 dans des conditions de température et pression pouvant aller jusqu'à 423 K et 20

MPa. Ainsi, dans le présent travail, l'équipe a travaillé en particulier sur l'étude des ions divalents, SO_4^{2-} et Mg^{2+} . En effet, si ces éléments sont généralement présents dans les aquifères, ils ont cependant été peu étudiés expérimentalement. De plus, les modèles thermodynamique d'équilibre actuels présentent des difficultés pour reproduire les données expérimentales existantes : les paramétrisations existantes sont souvent partielles et ne permettent pas de modéliser les systèmes sur de larges gammes de température, pression et salinité (Duan et al., 2006; Duan et Sun, 2003; Spycher et Pruess, 2010), qui sont rares.

Le premier objectif vise l'acquisition de données expérimentales de solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses contenant Na_2SO_4 et MgCl_2 sur des gammes de pression, température et salinité correspondant aux conditions de stockage du CO_2 en aquifère (T : 303-423 K ; P : 1,5-20 MPa ; m_{sel} : 0-5 mol/kg). Le deuxième objectif consiste en la valorisation des données expérimentales pour les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl/CaCl}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgCl}_2$ acquises par le LaTEP au cours des dernières années. Cette valorisation se traduit par l'amélioration du modèle d'équilibre de phase présent dans le logiciel PhreeSCALE (Lach et al., 2016), logiciel développé par le BRGM.

Ce travail de thèse est présenté à travers quatre chapitres organisés de la manière suivante :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique des méthodes de mesure de solubilité du CO_2 dans les solutions aqueuses salées et les données expérimentales existantes dans la littérature pour les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$. Notamment, une description des concepts de thermodynamique des équilibres liquide-vapeur est faite.
- Le deuxième chapitre décrit le dispositif, le protocole expérimental et la démarche d'optimisation utilisée pour l'obtention des paramètres d'interaction du modèle présent dans le logiciel PhreeSCALE.
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux de solubilité du CO_2 dans différents systèmes salés. Une étude de l'effet de sel sur la solubilité du CO_2 est également présentée.
- Le quatrième chapitre porte sur les travaux d'optimisation pour l'amélioration des modèles proposés et des bases de données thermodynamiques pour les systèmes d'études par le logiciel PhreeSCALE.

Chapitre I : Etude bibliographique

L'étude bibliographique portera principalement sur les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -mélange de sels. La première partie est dédiée aux méthodes de mesure de solubilité présentées dans la littérature. La deuxième recense les données disponibles en identifiant les conditions de pression, température et salinité les moins étudiées. Une description des concepts de thermodynamique des équilibres liquide-vapeur sera aussi présentée en troisième partie, afin d'expliquer le fonctionnement de l'outil utilisé pour les tâches de modélisation des équilibres entre phases gaz-liquide, PhreeSCALE. Cette description nous permettra de mettre en évidence le lien entre nos travaux expérimentaux et numériques.

I.1. Méthodes de mesures de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure et solutions salées

La caractérisation thermodynamique des systèmes liquide-vapeur par la mesure des solubilités à hautes pressions et températures peut être complexe, notamment pendant la phase d'échantillonnage, car la perturbation de l'équilibre thermodynamique doit être minimale au cours de la procédure, sans compter qu'il ne doit pas y avoir de perte de matière. Dans la pratique, l'étude des équilibre liquide-vapeur est réalisée dans des cellules (réacteurs) à haute pression et à haute température. Une phase aqueuse est mise en contact avec une phase gaz. De nombreuses méthodes ont été développés pour caractériser ces équilibres thermodynamiques. Dans la littérature, ces méthodes se classent en deux groupes distincts, analytiques ou synthétiques (Lara Cruz, 2019; Messabeb, 2017; Portier, 2005).

Les méthodes analytiques, ou méthodes directes, visent à déterminer la composition de la phase liquide par une opération d'échantillonnage suivie d'une analyse de la phase aqueuse saturée issue de la cellule. Pour ces méthodes, les quantités de gaz et liquide ne sont pas systématiquement maîtrisées. Les analyses pour la détermination de la solubilité du gaz dissous peuvent être réalisées par différentes voies (volumétrie, chromatographie, titration, adsorption/absorption et spectroscopie Raman).

Concernant les méthodes synthétiques ou indirectes, contrairement aux méthodes analytiques, les quantités de gaz et solvant injectés dans la cellule d'équilibre doivent être très précises. Mais aucune prise d'échantillon n'est nécessaire : de cette façon, l'équilibre thermodynamique n'est pas perturbé. La pression et la température sont mesurées pour remonter à la solubilité du gaz étudié.

Les différentes techniques ont été très largement décrites dans les thèses de Messabeb (2017) et Lara Cruz (2019) soutenues à l'Université de Pau et Pays de l'Adour, mais un bref résumé sera fait dans ce chapitre.

I.1.1. Méthodes analytiques

I.1.1.1. Volumétrie

La méthode analytique par volumétrie a été largement utilisée dans la littérature (Ahmadi et Chapoy, 2018; Kastanidis et al., 2018; Yan et al., 2011; Zhao et al., 2015b, 2015d, 2015a). Dans l'analyse volumétrique, la phase liquide saturée contenant les gaz dissous est prélevée et dépressurisée. Avec le dégazage, les gaz dissous passent de la phase liquide à la phase gazeuse. Ainsi, le volume de gaz est mesuré et converti en nombre de moles. Pour cette conversion, une équation d'état est utilisée nécessitant une mesure de pression et température (Kastanidis et al., 2018; Zhao et al., 2015d). La quantité de gaz dissous restant encore dans la phase liquide est également importante pour intégrer la totalité du nombre de moles de gaz initialement dissoutes dans l'échantillon à l'équilibre thermodynamique et elle doit être prise en compte (Yan et al., 2011; Zhao et al., 2015d), sinon, les résultats peuvent être sous-estimés..

I.1.1.2. Techniques chromatographiques

L'analyse chromatographique se fait en ligne, signifiant que l'échantillon n'est soumis à aucun traitement particulier. Après échantillonnage, il est directement transféré via un circuit d'injection pour être introduit dans l'analyseur. Cette configuration a été utilisée par Lucile et al. (2012) et Langlais (2013) dont l'objectif était d'analyser l'échantillon liquide par chromatographie ionique. Cependant, Langlais (2013) et Messabeb (2017) ont soulevé une difficulté quant à la perte de précision des résultats des mesures expérimentales de la solubilité du CO₂ dans l'échantillon liquide à des pressions supérieures à 5 MPa. Ils ont observé un écart allant jusqu'à 18% par rapport aux données bibliographiques (Messabeb, 2017).

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse est également présente dans la littérature, comme dans les études de Al Ghafri et al. (2014), Hayashi (2014), He et Morse (1993), Hou et al. (2013) et Valtz et al. (2004). Néanmoins, dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, il n'est pas possible d'injecter d'échantillons liquides, il est nécessaire de vaporiser complètement l'échantillon avant de l'envoyer vers l'appareil.

I.1.1.3. Spectroscopie Raman

L'utilisation de la spectroscopie Raman est récente pour la détermination de la concentration du dioxyde de carbone dissous dans les phases aqueuses. Les systèmes CO₂-H₂O ont été étudiés par Guo et al. (2014), Caumon et al. (2016) et Wang et al. (2019). Guo et al. (2016) et Wang et al. (2019) se sont intéressés au système CO₂-H₂O-NaCl.

La mesure par Raman se fait in situ, c'est-à-dire que la phase liquide peut être analysée au sein de la cellule d'équilibre à haute pression sans nécessiter de processus d'échantillonnage. Même s'il s'agit d'une méthode analytique, l'étalonnage de la spectroscopie Raman s'appuie sur des modèles thermodynamiques. Par conséquent, un étalonnage précis de la température et de la pression est très important. Le modèle de Duan et Sun (2003) est utilisé pour l'étalonnage dans les études de Guo et al. (2016, 2014) et Caumon et al. (2016). Grâce à l'analyse Raman, ils associent donc le pic obtenu avec le spectromètre à la molalité (ou au nombre de moles) calculée par le modèle aux conditions de pression et température de la manipulation.

I.1.1.4. Titration

Un nombre important d'études utilisent cette technique pour la détermination du CO₂ dans des échantillons liquides, soit dans des systèmes d'eau pure, soit dans des solutions salines (Jacob et Saylor, 2016; Lara Cruz et al., 2020; Messabeb et al., 2016, 2017; Mohammadian et al., 2015; Poulain et al., 2018, 2019; Qin et al., 2008; Savary et al., 2012). Le principe de cette technique consiste à piéger le dioxyde de carbone dans la phase liquide sous forme d'ions carbonate (CO₃²⁻) en augmentant le pH du milieu (pH > 11). Puis, la solution basique est dosée par une solution acide.

Dans les études de Takenouchi et Kennedy (1965, 1964), Savary et al. (2012), Mohammadian et al. (2015), Messabeb et al. (2016) et Lara Cruz et al. (2020), un

échantillon de la phase liquide est extrait de la cellule d'équilibre et est mis en contact avec une solution de concentration connue d'hydroxyde de sodium (NaOH). Celui-ci réagit avec le CO_2 présent dans l'échantillon liquide, formant des ions carbonates (CO_3^{2-}). Ainsi, cette solution basique riche en carbonates est titrée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration connue. Grâce aux volumes d'équivalence de l'opération de titration, il est possible d'obtenir la quantité de CO_2 dissous dans l'échantillon prélevé. Ces auteurs ont utilisé cette procédure pour les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$.

Pour les systèmes contenant du calcium dans la phase aqueuse, la réaction entre l'échantillon liquide riche en CO_2 et NaOH provoque la précipitation de carbonate de calcium (CaCO_3) dû au pH alcalin du milieu. Messabeb (2017) a constaté que l'apparition d'un précipité de CaCO_3 perturbe la mesure du pH pendant la procédure de titration. L'auteur a ainsi proposé l'utilisation d'un dosage conductimétrique permettant l'identification des volumes d'équivalence de la titration avec précision. Cette technique a été appliquée par Lara Cruz et al. (2020) et Poulain et al. (2019, 2018) pour l'étude des systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl-CaCl}_2$.

Jacob et Saylor (2016) ont mesuré la quantité de CO_2 dissous suite à l'acidification de l'échantillon avec HClO_4 , piégé avec une solution d'éthanol amine et analysé par titrage coulométrique. Le CO_2 dissous dans une solution cathodique réagit avec la solution d'éthanol amine pour former un acide fort qui fait disparaître la couleur de l'indicateur. Le titrage ramène la solution à sa couleur d'origine. L'échantillon de CO_2 est titré et la masse est enregistrée en microgrammes. Cette technique a été utilisée pour déterminer la solubilité du CO_2 dans des solutions de chlorure de sodium et potassium.

I.1.1.5. Absorption/adsorption

Ces techniques consistent à capturer le gaz au moyen d'un agent absorbant ou adsorbant. En le pesant avant et après cette capture, il est possible de déterminer la solubilité du gaz. Cette technique a été appliquée par certains auteurs tels que Malinin (1959) et Matouš et al. (1969) qui se sont concentrés sur le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. L'eau pure et les systèmes suivants : $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ ont également été étudiés par Ellis et Golding (1963), Malinin et Saveleva (1972), Malinin et Kurovskaya (1975) et Truche et al. (2016).

I.1.2. Méthodes synthétiques

I.1.2.1. Mesure de la pression de bulle

Comme indiqué précédemment, l'utilisation de méthodes de synthèse nécessite une connaissance précise des quantités de matière (gaz et solvant) introduites dans la cellule d'équilibre. Le mélange gaz-liquide est comprimé progressivement à une température fixe, faisant ainsi diminuer le volume du système jusqu'à la dissolution complète du gaz dans la phase liquide, avec une seule phase présente dans la cellule d'équilibre. Une fois le système monophasique atteint, une expansion progressive est réalisée jusqu'à l'apparition de la première bulle de gaz. En détectant la disparition ou l'apparition de la bulle, la solubilité du gaz est déterminée. Cette technique a été utilisée par Rumpf et Maurer (1993), Rumpf et al. (1994), Chapoy et al. (2004), Han et al. (2009), Tong et al. (2013) et Carvalho et al. (2015).

La détection du point de bulle peut se faire visuellement avec une cellule d'équilibre équipée d'une fenêtre ou une caméra adaptée (Carvalho et al., 2015; Han et al., 2009; Rumpf et al., 1994; Rumpf et Maurer, 1993; Tong et al., 2013); ou graphiquement, avec la surveillance de la variation de pression du mélange en fonction de la température ou volume (Chapoy et al., 2004).

I.1.2.2. Bilan de matière

Cette méthode synthétique repose sur la détermination de la solubilité des gaz à partir de la résolution des équations des bilans matières de répartition de compositions gaz et liquide à l'équilibre thermodynamique. La détermination du nombre de moles des constituants du système étudié est faite à partir de modèles thermodynamiques appliqués aux mesures de température, pression et volume des fluides. Les mesures sont effectuées avant et après que l'équilibre soit atteint.

Cette technique a été appliquée par Sander (1912), Drummond (1981), Müller et al. (1988), Kiepe et al. (2002) et Shi et al. (2018). Messabeb (2017) a souligné l'importance de déterminer précisément le volume de la cellule d'équilibre, car une mauvaise détermination peut générer des surestimations de la solubilité du CO₂ à des pressions élevées.

I.1.2.3. Mesure de l'enthalpie de dissolution du gaz

La détermination de la solubilité du dioxyde de carbone est faite à partir de mesures calorimétriques de l'enthalpie de dissolution du CO₂ dans la phase liquide par Koschel et al. (2006) et Liborio (2017). Le principe étant que lorsque la phase liquide est saturée de gaz, le transfert de matière est nul : il n'y a donc pas de changement d'enthalpie de dissolution du dioxyde de carbone. La solubilité du CO₂ est déterminée à partir de ces mesures.

Les quantités de dioxyde de carbone et de solutions liquides introduites dans le réacteur sont connues. Le nombre de moles pour chacune des phases est déterminé grâce à des modèles thermodynamiques. Ainsi, il est possible de relier chaque enthalpie de dissolution mesurée à une fraction molaire de solution dans la cellule (Koschel et al., 2006; Liborio, 2017).

I.2. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure et solutions salées

La solubilité du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses a été intensivement étudiée au cours des cent dernières années, mais ces études se sont intensifiées au cours des dernières décennies, en se concentrant sur la solubilité du gaz dans des solutions salines à des températures et des pressions élevées. Cet intérêt est principalement lié à la problématique du stockage géologique du CO₂ dans les aquifères profonds. Sans compter que les données expérimentales de solubilité sont utilisées pour ajuster différents modèles thermodynamiques qui étudient le comportement de fluides soumis aux conditions de stockage profond du CO₂.

Dans cette section, nous abordons brièvement les données disponibles pour le système CO₂-H₂O, car cela a été largement discuté par Messabeb (2017) et Lara Cruz (2019) dans leurs thèses respectives. Dans un deuxième temps, nous présenterons les deux systèmes d'intérêt de ce travail : CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et CO₂-H₂O-MgCl₂. Les isothermes présentées font partie de notre gamme de travail $T - P - m_{sel}$ ($T = 303,15-423,15$ K ; $P = 1,5-20$ MPa ; $m_{sel} = 1-5$ mol/kg). Et dans un dernier temps, nous discuterons des études de solubilité du CO₂ dans des saumures contenant des mélanges de sels complexes avec différents cations et anions.

I.2.1. Système CO₂-H₂O

La solubilité du CO₂ dans l'eau pure a été largement étudiée dans la littérature. Le tableau de l'Annexe 1 rassemble plus de 120 études, totalisant 2500 points expérimentaux de solubilité pour le système CO₂-H₂O. Les valeurs de solubilité s'étendent sur une large gamme de pression, température et ont été acquises par différentes techniques d'analyse. Lara Cruz (2019) souligne dans son travail que la plupart des données expérimentales de solubilité pour le système CO₂-H₂O, sont obtenues à des températures et pressions inférieures à 323,15 K et 5 MPa. Il attribue cela à la difficulté de mise en œuvre des techniques pour des températures supérieures à 373,15 K.

De manière générale, les premiers points expérimentaux de solubilité du CO₂ ont été obtenus aux basses températures et à la pression atmosphérique (Bohr, 1899; Bohr et Bock, 1891; Hantzsch et Vagt, 1901; Harned et Davis, 1943; Sander, 1912). Au XX^{ème} siècle, des données à plus haute pression ont été publiées (Ellis et Golding, 1963; Malinin, 1959; Prutton et Savage, 1945; Takenouchi et Kennedy, 1965, 1964). Dans le cadre de ce travail, nous nous concentrerons sur les données publiées sur la gamme de température 303,15-423,15 K. Les quatre figures reportées ci-dessous présentent les données disponibles dans la littérature pour le système CO₂-H₂O à 303, 323, 373 et 423 K.

Sur la Figure I-1, dix-sept références sont reportées. L'isotherme à 303,15 K est très bien décrite, notamment grâce à l'étude de Wang et al. (2019) qui a publié trente-trois points à cette température. Seules les points expérimentaux de Deng et al. (2018) s'écartent de la tendance globale, surtout à 10, 20 et 25 MPa. En prenant les données de Wang et al. (2019) comme référence (1,085 mol/kg et 1,456 mol/kg), les données de Deng et al. (2018) (1,22 mol/kg et 1,58 mol/kg) s'écartent 9,89 % et 8,15 % à 10 et 20 MPa, respectivement.

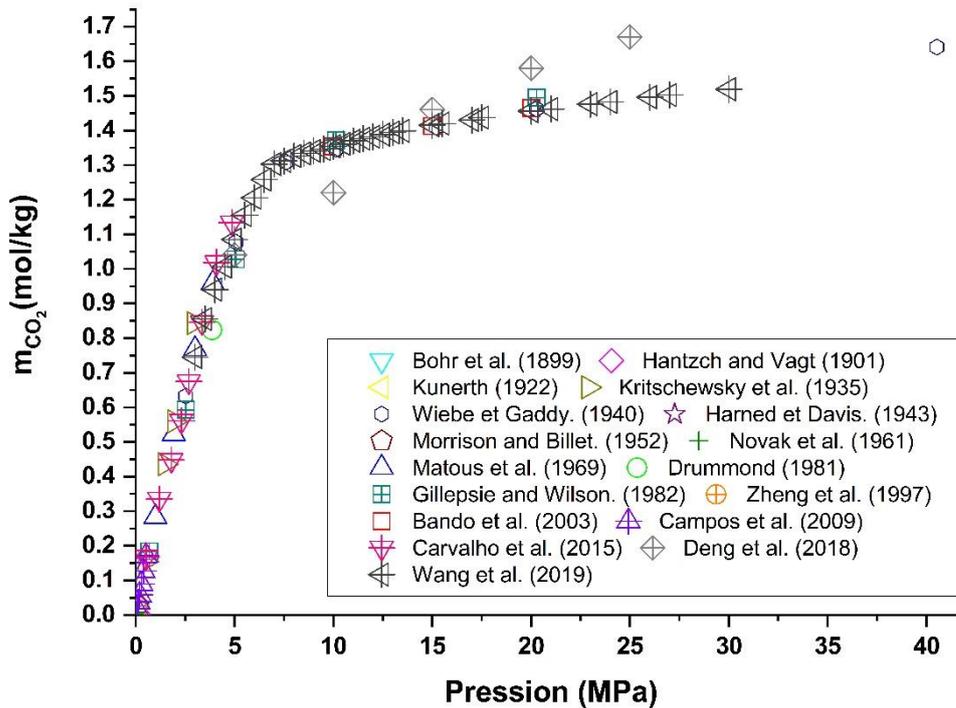


Figure I-1. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 303,15 K.

La Figure I-2 présente les données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure à 323,15 K. Trente-huit références sont reportées. Seules les mesures de Briones et al. (1987), Sabirzyanov et al. (2003), Liborio (2017) et Deng et al. (2018) semblent s'écarter du reste des données présentes dans la littérature. En comparant avec les données publiées par Messabeb et al. (2017), Deng et al. (2018) présente des écarts de 7,7 et 6,3 % à 10 et 20 MPa respectivement. Pour Sabirzyanov et al. (2003) les écarts sont de 10,3 % et 7,6 % aux mêmes pressions. A 40 MPa, les données de Sabirzyanov et al. (2003) sont 5 et 10 % inférieures à celles de Yan et al. (2011) et Ahmadi et Chapoy (2018), respectivement.

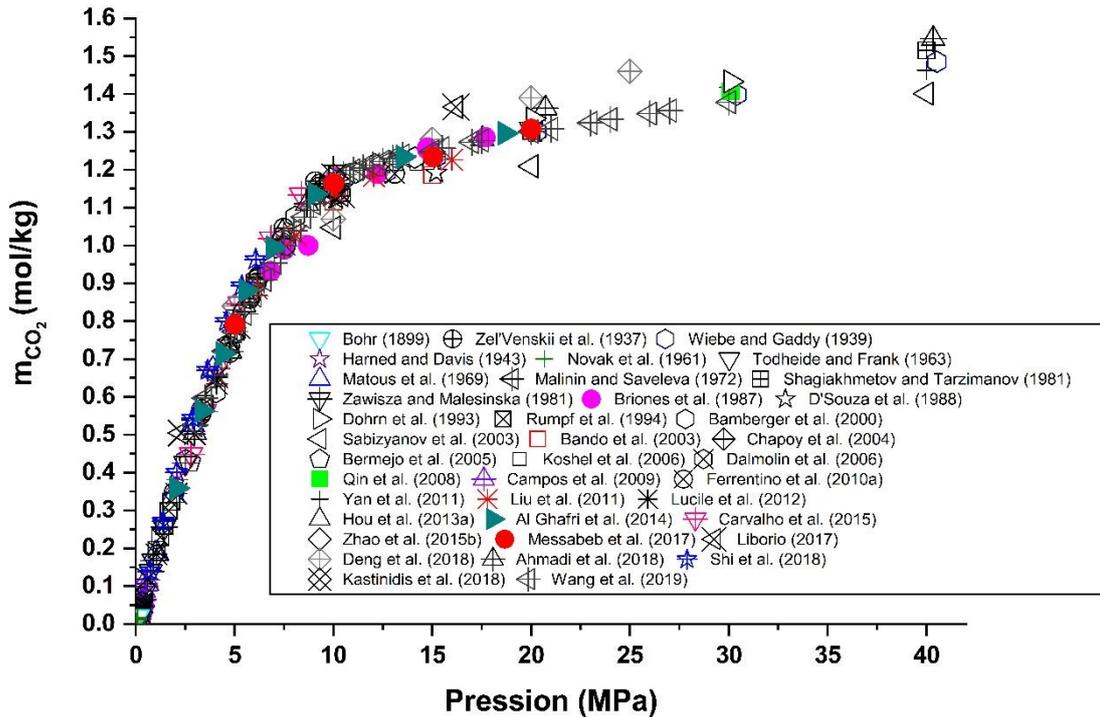


Figure I-2. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 323,15 K.

L'isotherme du système CO₂-H₂O à 373,15 K est représentée dans la Figure I-3 par vingt-deux références de la littérature. D'une façon générale, les mesures de solubilité sont bien cohérentes à des pressions soit inférieures à 5MPa, soit supérieures à 10 MPa. Entre 5 et 10 MPa, les résultats de solubilité du CO₂ proposés par Zel'venskii (1937) et Kiepe et al. (2002) s'écartent de manière importante de la tendance générale des autres auteurs. Zel'venskii (1937) a les mêmes résultats de solubilité (0,82 mol/kg) pour deux pressions, 7,6 et 9,11 MPa. Il présente également deux valeurs de solubilités différentes - 0,54 et 0,60 mol/kg - pour des pressions identiques (6,17 MPa et 6,21 MPa). Un problème de répétabilité semble visible pour ces mesures. Kiepe et al. (2002) présente des points de solubilité à 5,8 MPa, aux mêmes conditions que Drummond (1981), un écart de 21% sépare les deux groupes de mesure. Une déviation importante de 18 % a été identifiée aussi entre les résultats de Kiepe et al. (2002) et Tong et al. (2013) à 7,1 MPa. Notons aussi qu'à 5,8 MPa, Prutton et Savage (1945) ont une mesure de solubilité de 20 % plus élevée que la

tendance des données à 373 K. Comme observé avant, les mesures de Sabirzyanov et al., 2003 sont toujours inférieures à la tendance de l'isotherme.

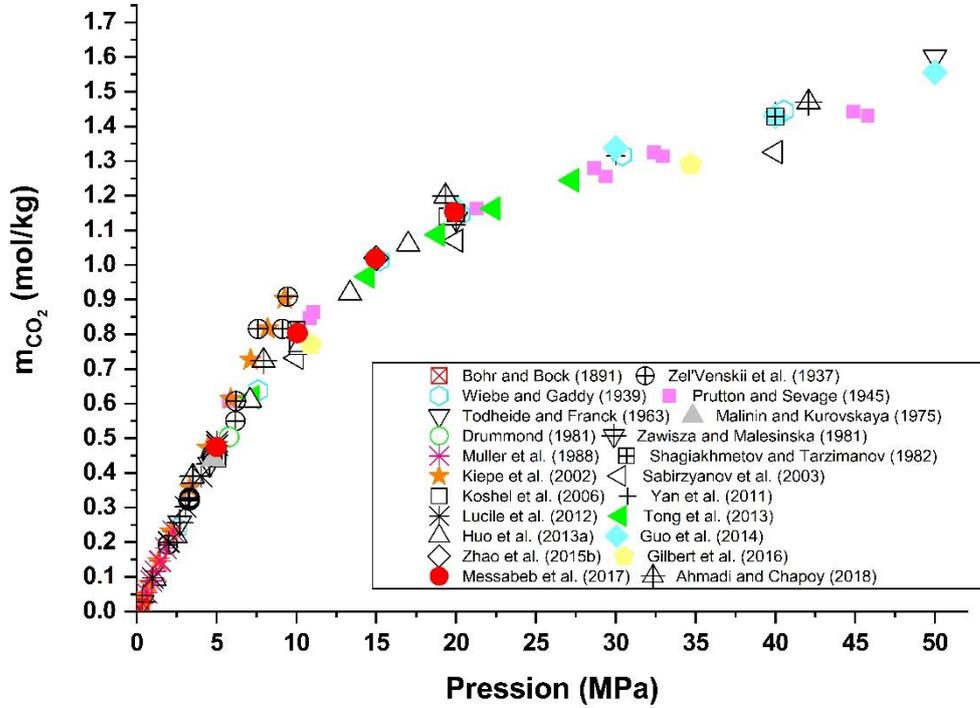


Figure I-3. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 373,15 K.

La Figure I-4 représente l'isotherme de solubilité du CO₂ dans l'eau tracée à partir des données disponibles dans la littérature à 423,15 K. Seulement douze études sont disponibles avec quarante-cinq points expérimentaux publiés. On identifie une cohérence globale à basse pression jusqu'à 5 MPa. Certaines divergences sont perceptibles à 10 MPa, 20 MPa et 40 MPa. A 5 MPa, Sabirzyanov et al. (2003) et Shagiakhmetov et Tarzimanov (1981) présentent des mesures ayant 17 % et 10 % d'écart avec les autres mesures. A 20 MPa, cette différence diminue à 6 % pour les données de Sabirzyanov et al. (2003). A 40 MPa, Shagiakhmetov et Tarzimanov (1981) a un point de solubilité d'environ 7 % supérieur aux autres. Cette dispersion des données plus importante est notamment due aux difficultés techniques liées aux mesures de solubilité à haute pression et haute température.

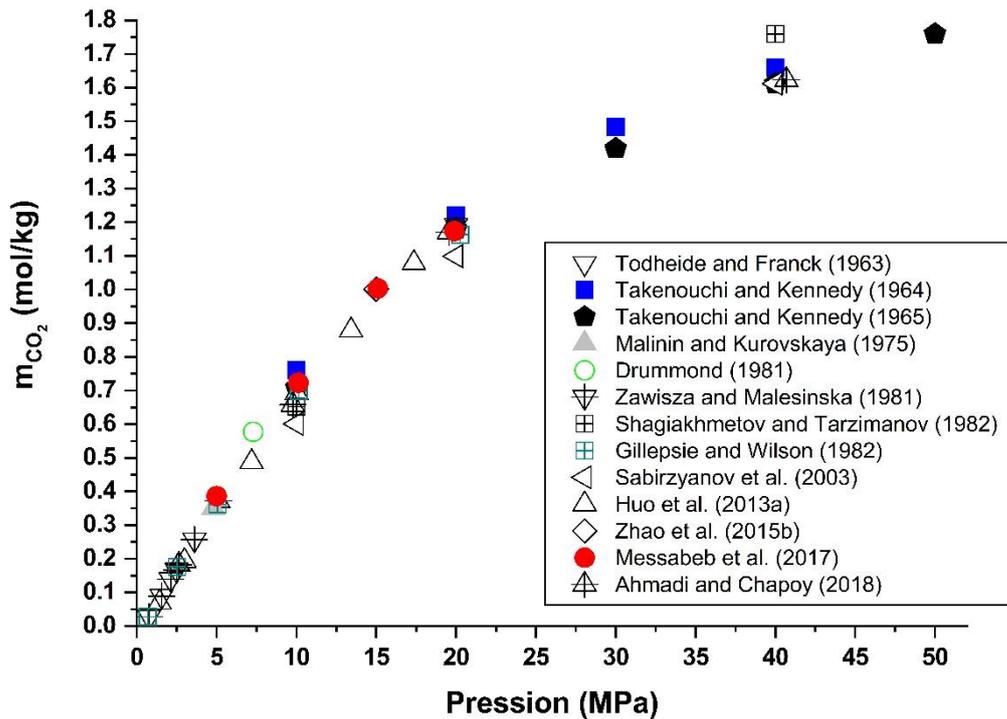


Figure I-4. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 423,15 K.

I.2.2. Données expérimentales pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄

La solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses de sulfate de sodium est beaucoup moins développée que dans l'eau pure, avec seulement quatorze études recensées. Parmi ces études, la moitié est dédiée à une caractérisation à basse température ($T < 373$ K) et à la pression atmosphérique. Corti et al. (1990) sont les premiers à avoir étudié ce système à haute pression ($P > 3,79$ MPa). Les études de caractérisation du système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ sont présentées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1. Références bibliographiques de mesures de solubilité du système CO₂-H₂O-Na₂SO₄.

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	m_{Na₂SO₄} (mol/kg)	Méthode d'analyse
Setschenow (1889)	288,35	0,101	0,145-0,521	Analytique : volumétrie
Kobe et Williams (1935)	298,15	0,104	1,76	Analytique : volumétrie
Markham et Kobe (1941)	298,15-313,15	0,101	0,25-1,5	Analytique : volumétrie
Shchennikova et al. (1957)	298,15-348,15	0,101	0,201-1,788	Analytique : dilution isotopique
Gerecke (1969)	288,15-333,15	0,101	0,251-1,045	Analytique : volumétrie
Onda et al. (1970)	298,15	0,101	0,548-1,496	Analytique : volumétrie
Yasunishi et Yoshida (1979)	288,15-308,15	0,101	0,211-2,367	Analytique : volumétrie
Corti et al. (1990)	323,15-348,15	3,79-14,51	0,95-2,72	Analytique : volumétrie
He et Morse (1993)	273,15-363,15	0,098-0,101	0,01-3	Analytique : chromatographie gaz
Rumpf et Maurer (1993)	313,12-433,16	0,422-9,713	1,011-2,01	Synthétique : point de bulle
Bermejo et al. (2005)	286,97-368,81	1,98-13,11	0,250-0,996	Synthétique : point de bulle
Zhao et al. (2015b)	323-423	15	0,333-2	Analytique : volumétrie
Gilbert et al. (2016)	303-334	1,5-14,3	0,1-1	Analytique : volumétrie
Liborio (2017)	323,15	4,9	0,73	Analytique : Mesure de l'enthalpie

Chapitre I : Etude bibliographique

Le Tableau I-1 présente les différentes méthodes d'analyses utilisées pour l'acquisition de solubilité du CO₂ dans le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄. L'analyse par volumétrie a été la plus largement utilisée par les auteurs, neuf études ont été recensées. La méthode synthétique par mesure de point de bulle a été seulement utilisée par Rumpf et Maurer (1993) et Bermejo et al. (2005). Les deux travaux conjoints rassemblent plus de 210 points expérimentaux de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de sulfate de sodium dans la littérature. Cependant, leurs travaux sont limités à des pressions inférieures à 10 MPa pour Rumpf et Maurer (1993) et 13 MPa pour Bermejo et al. (2005). Zhao et al. (2015b) ont mesuré la solubilité du CO₂ dans plusieurs solutions salées par la méthode volumétrique. Pour les systèmes aqueux de Na₂SO₄, il a obtenu dix-huit points de solubilité à une seule pression de 15 MPa et à de salinités comprises entre 0,333 et 2 mol/kg. Gilbert et al. (2016) et Liborio (2017) ont aussi étudié la solubilité pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄, mais dans une plage très limitée de température et salinité.

Le Tableau I-1 récapitule les conditions de température, salinité et pression pour le système d'intérêt présentées dans la littérature. Il est ainsi possible d'observer qu'il existe peu d'étude pour des pressions élevées, notamment des pressions supérieures à 15 MPa. Il en est de même pour des températures supérieures à 373 K – notamment dans les conditions de stockage du CO₂. La distribution des données expérimentales du système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ en fonction de la température et de la pression se trouve sur la Figure I-5. L'analyse de la Figure I-5 met en évidence le manque de données à des pressions >10 MPa et températures > 363 K. On remarque qu'il n'existe pas de données de solubilité à des pressions supérieures à 15 MPa. Notamment, à 373 K, on n'observe qu'un seul point de solubilité du CO₂ à 15 MPa.

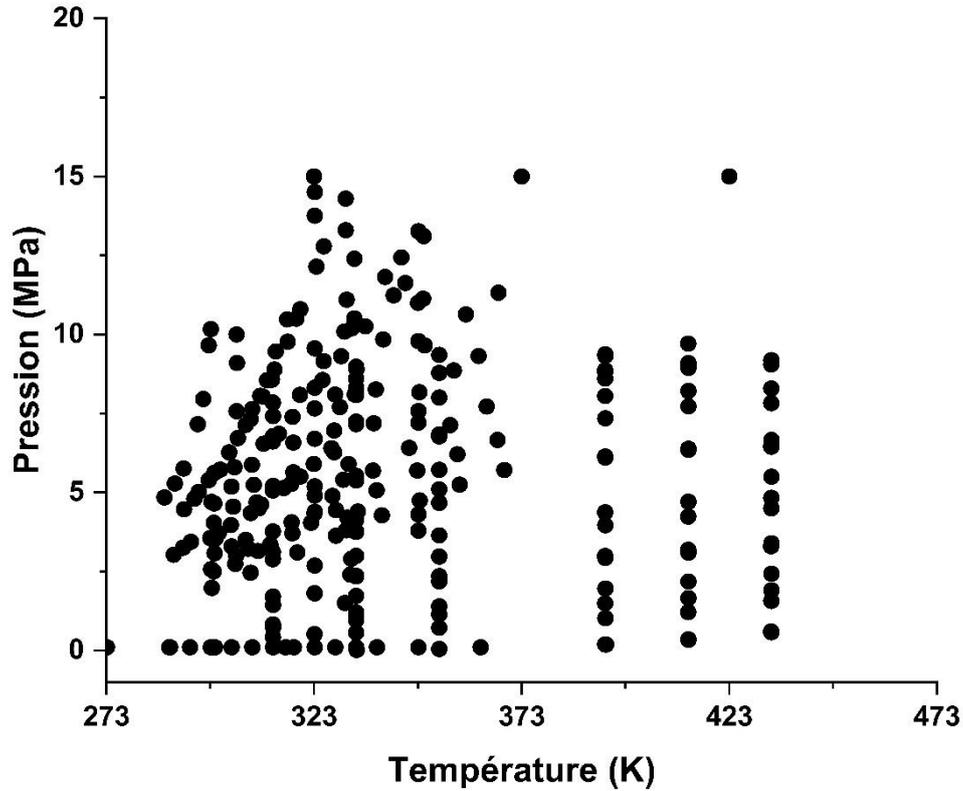


Figure I-5. Répartition des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄. Données issues de la littérature en fonction de la pression et température.

Une carte de densité du système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ avec 388 données est représentée sur la Figure I-6. La diminution de données est très remarquable lorsque la température et la pression augmentent. La Figure I-6 montre une diminution du nombre de points de solubilité pour des molalités supérieures à 1 mol Na₂SO₄/kg. De plus, comme dit précédemment, il n'existe pas de mesures réalisées aux molalités en sulfate de sodium sur l'ensemble des conditions de pression et température d'intérêt à 373,15 K. La grande majorité de données expérimentales sont concentrées entre 0-1 mol/kg de Na₂SO₄, 273-323 K et à basse pression.

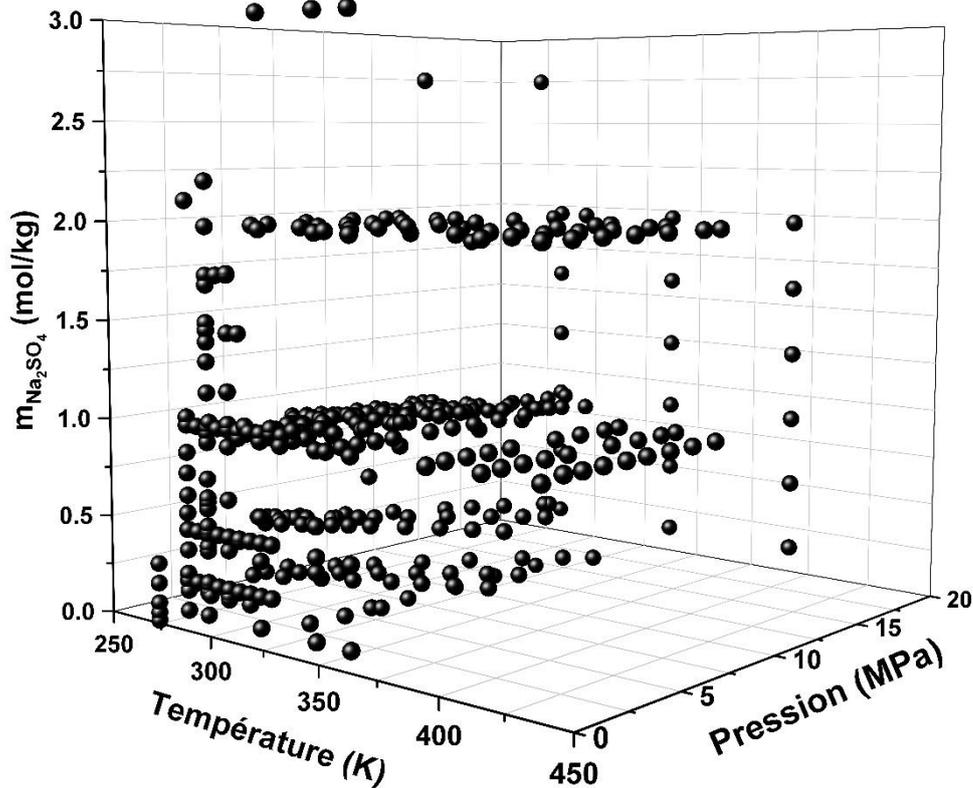


Figure I-6. Répartition des données expérimentales de solubilité du CO_2 dans le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$. Données issues de la littérature en fonction de la pression, température et molalité en sel.

Les Figures I-7 à I-10 présentent une comparaison de données de la littérature dans les conditions de pression, température et salinité de notre étude. Chaque symbole représente une salinité différente ; les cercles et les carrés représentent respectivement les données de solubilité du CO_2 dans des solutions de sulfate de sodium à une molalité de 1 et 2 mol/kg. Les données d'une même étude sont représentées par une même couleur. La Figure I-7 fournit une comparaison entre les données de solubilité du CO_2 dans des solutions de Na_2SO_4 à 303,15 K de trois études différentes (Bermejo et al., 2005; Gerecke, 1969; Gilbert et al., 2016). A 1 mol/kg, dix mesures sont disponibles dans la littérature alors que le système à 2 mol/kg n'a jamais été étudié. Les données de Gilbert et al. (2016) semblent avoir un problème de cohérence à 3 MPa, car il propose deux valeurs de solubilités différentes (0,2 et 0,14 mol/kg) pour la même pression. En comparant la tendance des données de Gilbert et al. (2016) par rapport aux données de Bermejo et al. (2005), on voit qu'elles sont très

sous-estimées. Un changement de pente est attendu dans les isothermes, ce qui correspond au changement de phase du CO₂ de la phase vapeur à la phase liquide (Spycher et al., 2003; Sun et al., 2021) - ce changement dépend fortement de la température (plus de détails seront abordés dans la « 1.3.1. Effet de la pression »). Une fois cette barrière franchie, les valeurs de solubilité ont tendance à subir moins de variations en termes de pression, configurant un plateau. En regardant la tendance des données de Gilbert et al. (2016), le changement de pente est estimé entre 6-7 MPa : la solubilité semble augmenter peu pour des pressions plus élevées. Les données de solubilité de Bermejo et al. (2005) semblent se situer dans la zone de rupture de pente, soit la même région de rupture que celle présentée par Gilbert et al. (2016). En effet, pour les deux valeurs de pression (6,2 et 6,7 MPa), les valeurs de solubilité ne diffèrent que de 0,4%. Dans la zone avant la rupture de pente, les valeurs de solubilité ont tendance à varier fortement lorsque la pression augmente, en particulier pour des basses températures. Cependant, comme l'auteur ne présente pas d'autres données de solubilité, nous ne pouvons pas faire de déclarations précises.

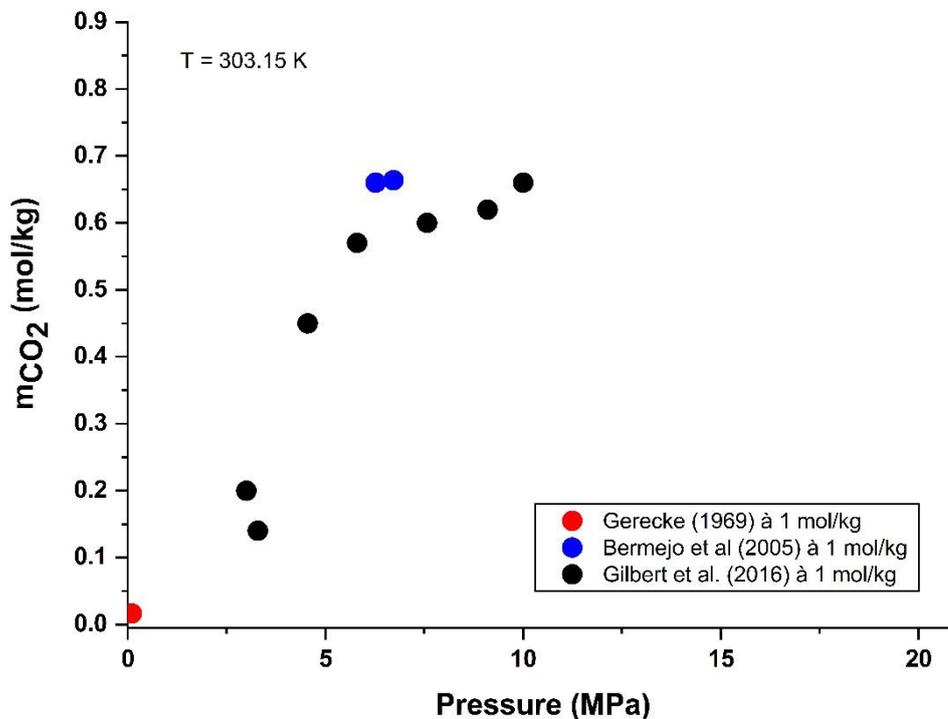


Figure I-7. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de Na₂SO₄ (1 et 2 mol/kg) à 303,15 K.

Les données de solubilité relatives à l'isotherme à 323,15 K pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ sont tracées sur la Figure I-8 avec dix-sept points issus de cinq études disponibles. On peut noter que les données de Bermejo et al. (2005) sont légèrement plus faibles que les données de Rumpf et Maurer (1993) – de 6,6 % à 8,3 MPa et 1 mol $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{kg}$. La pression la plus haute à 1 mol/kg a été étudiée par Zhao et al. (2015b), qui présente un seul point de solubilité à 15 MPa. La Figure I-8 présente seulement deux points de solubilité du CO_2 à 2 mol/kg, qui semblent peu cohérents entre eux. Sur cette figure, on observe que l'ajout de sel a un fort impact sur la solubilité du CO_2 . En regardant les données proposées par Zhao et al. (2015b) à 15 MPa pour les deux salinités (1 et 2 mol $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{kg}$), on a une réduction de 38 % sur la solubilité du CO_2 .

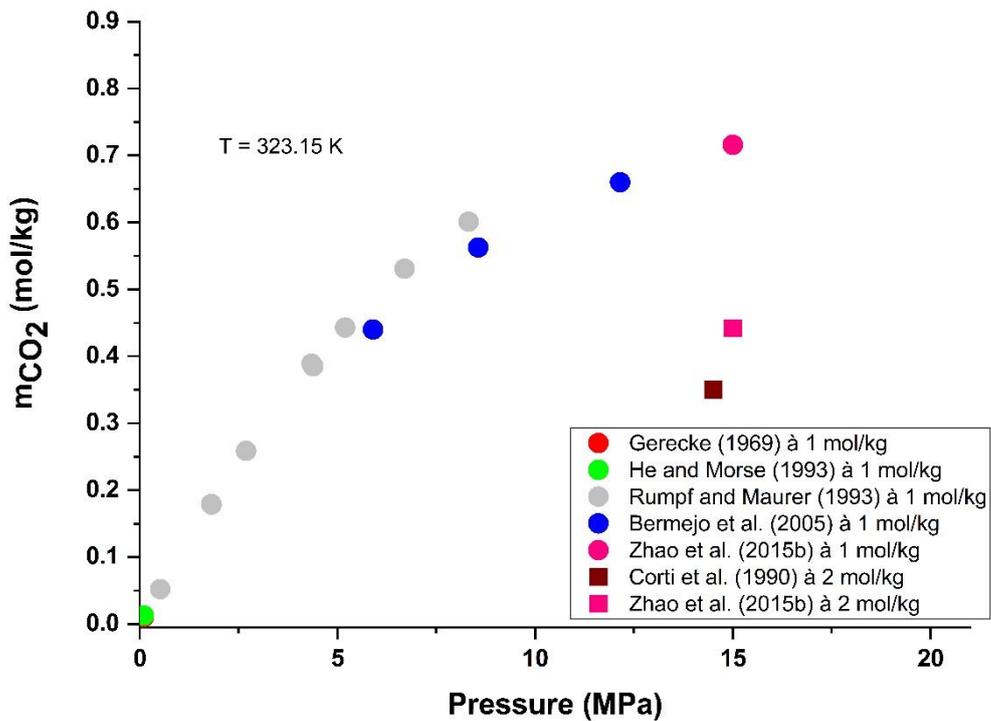


Figure I-8. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses de Na_2SO_4 (1 et 2 mol/kg) à 323,15 K.

Les Figures I-9 et I-10 présentent les points de solubilités à 373,15 et 423,15 K pour les deux salinités d'intérêt. Seule l'étude de Zhao et al. (2015b) a été recensée pour ces conditions ; elle présente deux points pour chaque température. Dans ces conditions, nous pouvons clairement remarquer un manque de données de solubilité

du CO_2 dans les solutions aqueuses de Na_2SO_4 proche des conditions de stockage de CO_2 .

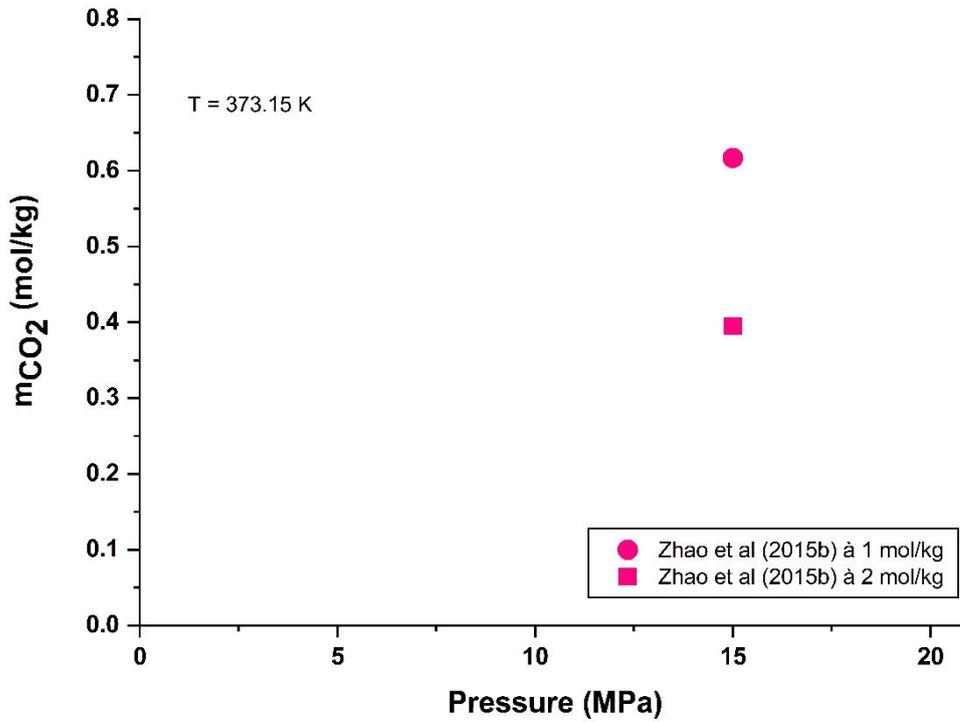


Figure I-9. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses de Na_2SO_4 (1 et 2 mol/kg) à 373,15 K.

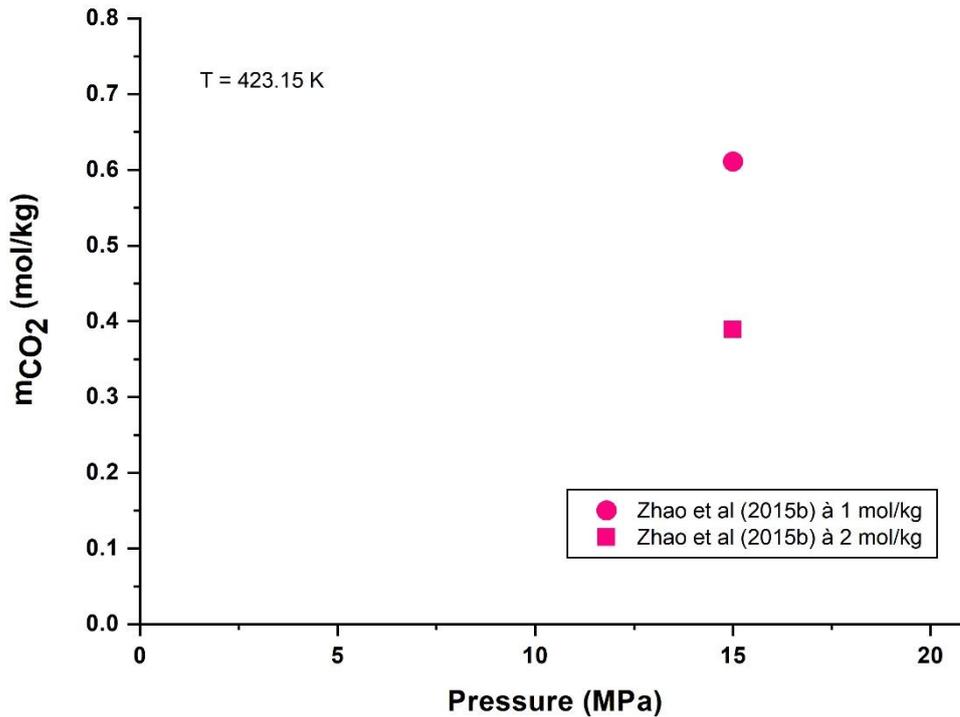


Figure I-10. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de Na₂SO₄ (1 et 2 mol/kg) à 423,15 K.

L'analyse des données expérimentales de solubilité dans les solutions de sulfate de sodium disponibles dans la littérature dans les conditions de température, pression et salinité de notre étude nous a montré que :

- La solubilité du CO₂ dans les solutions de Na₂SO₄ à 1 mol/kg est la plus renseignée à 323,15 K ; des petits écarts entre les données disponibles sont cependant à noter. Toujours à 1 mol/kg de sulfate de sodium, on a identifié des incohérences entre les données de la littérature à 303,15 K. A 373,15 K et 423,15 K, les données sont presque inexistantes.
- Le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ à 2 mol/kg n'a jamais été étudié d'une façon complète pour les températures d'intérêt. Les données pour ces systèmes sont presque inexistantes.
- Pour les isothermes à 323,15 K, 373,15 K et 423,15 K avec les données disponibles, nous avons remarqué que la concentration de sel dans le système a un impact très important sur la solubilité du CO₂. Une

remarquable réduction de la solubilité du gaz est identifiée quand la concentration du Na_2SO_4 augmente.

I.2.3. Données expérimentales pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$

Cette section présente la revue bibliographique concernant les données de solubilité du CO_2 dans des solutions de chlorure de magnésium. Le Tableau I-2 répertorie les études réalisées pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ dans la littérature.

Tableau I-2. Références bibliographiques de mesures de solubilité du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$.

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	m_{MgCl_2} (mol/kg)	Méthode d'analyse
Kobe et Williams (1935)	298,15	0,104	3,151	Analytique : volumétrie
Yasunishi et Yoshida (1979)	288,15-308,15	0,101	0,356-3,967	Analytique : volumétrie
He et Morse (1993)	273,15-363,15	0,098-0,101	0,1-5,0	Analytique : chromatographie gaz
Tong et al. (2013)	309,58-424,49	1,25-34,93	1,0-5,0	Synthétique : point de bulle
Zhao et al. (2015b)	323-423	15	0,333-2	Analytique : volumétrie
Jacob et Saylor (2016)	297	2,76-17,23	0,4-2	Analytique : titration coulométrique
Mousavi Belfeh Teymouri (2017)	323,15-423,15	8,23-54,48	0.754-4.29	Synthétique : point de bulle

Seules sept études ont été rapportées à ce jour. En sélectionnant les études sous haute pression, nous avons réduit ce nombre de moitié (Jacob et Saylor, 2016; Mousavi Belfeh Teymouri, 2017; Tong et al., 2013; Zhao et al., 2015b) et en ce qui concerne les études sous haute pression et haute température, seules deux études ont été consacrées au sujet - Tong et al. (2013) et Zhao et al. (2015b).

Chapitre I : Etude bibliographique

Zhao et al. (2015b) a étudié le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ pour les plages de température (323,15 - 423,15 K) et salinité (0,33-2 mol/kg) à une unique pression de 15 MPa par la méthode volumétrique. Tong et al. (2013) ont mesuré la solubilité du CO_2 dans des solutions de chlorure de magnésium en utilisant la méthode synthétique de détermination du point de bulle par observation visuelle. Grâce à cette technique, Tong et al. (2013) ont publié plus de trente-cinq points de solubilité pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$. Mousavi Belfeh Teymouri (2017) a effectué les mesures expérimentales par la même méthode que Tong et al. (2013), totalisant également trente-cinq points expérimentaux de solubilité du CO_2 à des pressions élevées jusqu'à 54 MPa. Jacob et Saylor, (2016) ont mesuré la quantité de CO_2 dissous dans les solutions de MgCl_2 par titrage coulométrique. Leur étude a été réalisée uniquement à une température de 297 K, examinant la solubilité à des pressions comprises entre 2,76 et 17,23 MPa et à deux concentrations de sel, 0,4 et 2 mol/kg.

La Figure I-11 met en évidence la distribution des données expérimentales de solubilité du CO_2 en terme de pression et température. Peu de données ont été publiées dans les conditions de stockage. En effet, la figure montre le manque de données à 323,15 K, où on constate uniquement la présence de deux points à 0,1 et 15 MPa. Des données à haute pression pour cette température sont présentes grâce à l'étude de Mousavi Belfeh Teymouri (2017). A 303,15, 373,15 et 423,15 K plus de points ont été publiés.

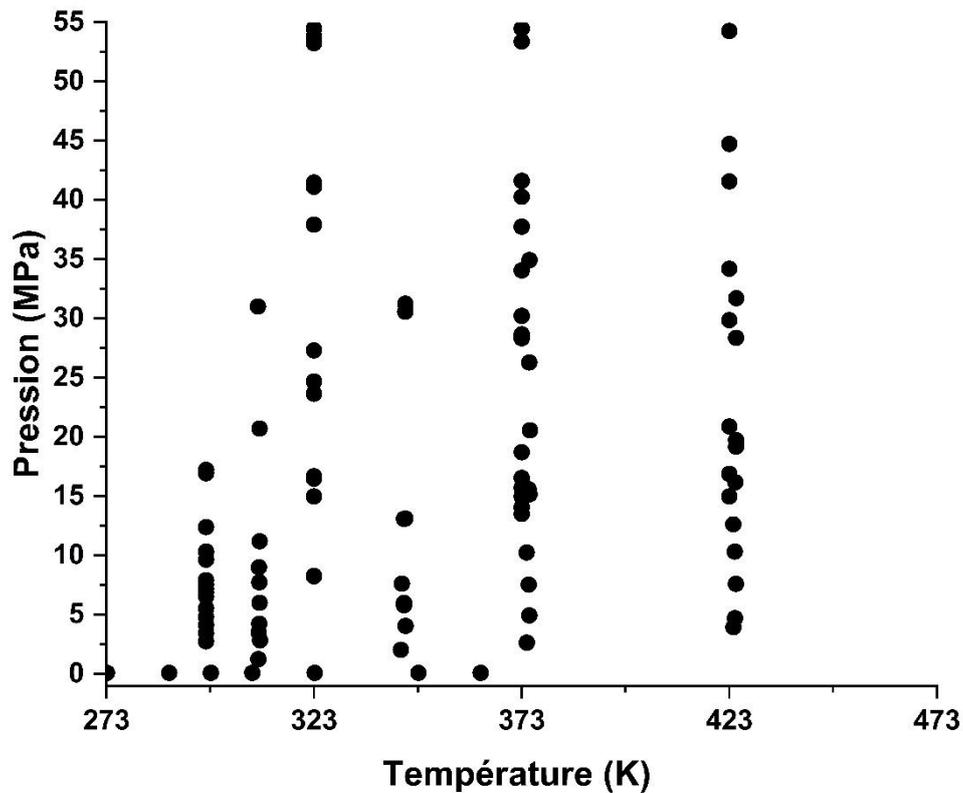


Figure I-11. Répartition des données expérimentales de solubilité du CO₂ pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂. Données issues de la littérature en fonction de la pression et température.

La carte de densité sur la Figure I-12 montre qu'à 323,15 K, seules les études réalisées par Zhao et al. (2015b) et Mousavi Belfeh Teymouri (2017) sont publiées pour des salinités allant jusqu'à 4,59 mol/kg et des pressions dans la gamme 1,5 à 20 MPa. A 373,15 et 423,15 K, peu de mesures sont recensées surtout à 10, 15 et 20 MPa. La Figure I-12 met en lumière le manque de données pour la plage T – P – m_{sel} d'intérêt.

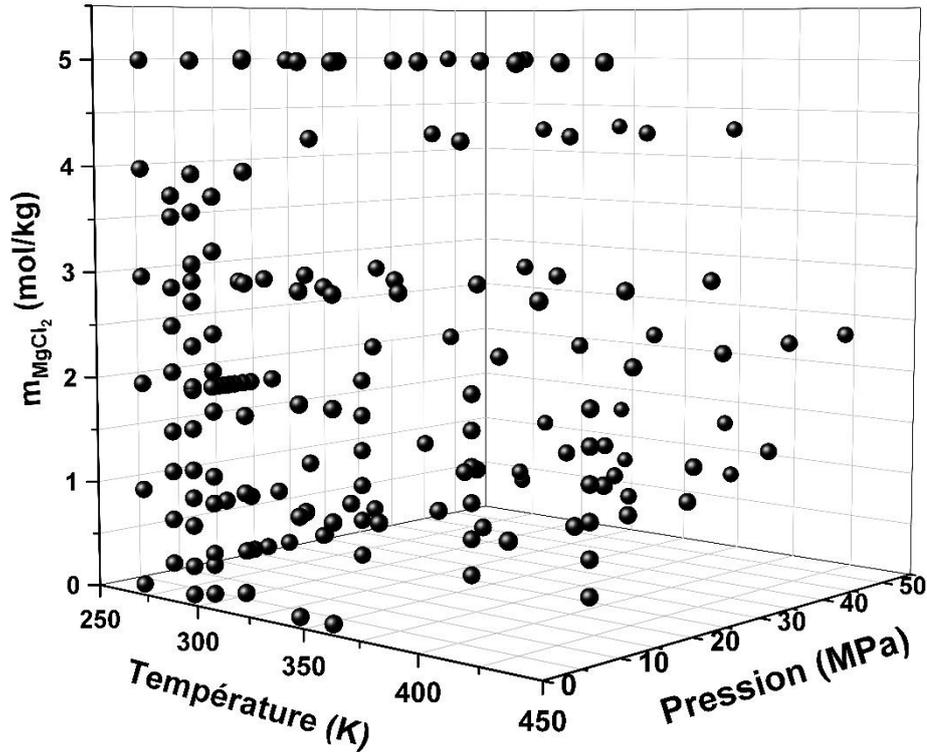


Figure I-12. Répartition des données expérimentales de solubilité du CO₂ pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂. Données issues de la littérature en fonction de la pression, température et molalité.

Les Figures I-13 à I-15 présentent une comparaison de données de la littérature dans les conditions de pression, température et salinité de notre étude (1,5-20 MPa ; 323,15-423,15 K et 1-5 mol/kg). Comme évoqué précédemment, la Figure I-13 met en évidence le manque de données à 323,15 K, une seule donnée est disponible à 15 MPa et 1 mol/kg. Aucune mesure n'a été réalisée à 3 et 5 mol/kg dans les conditions de température et de pression de notre étude.

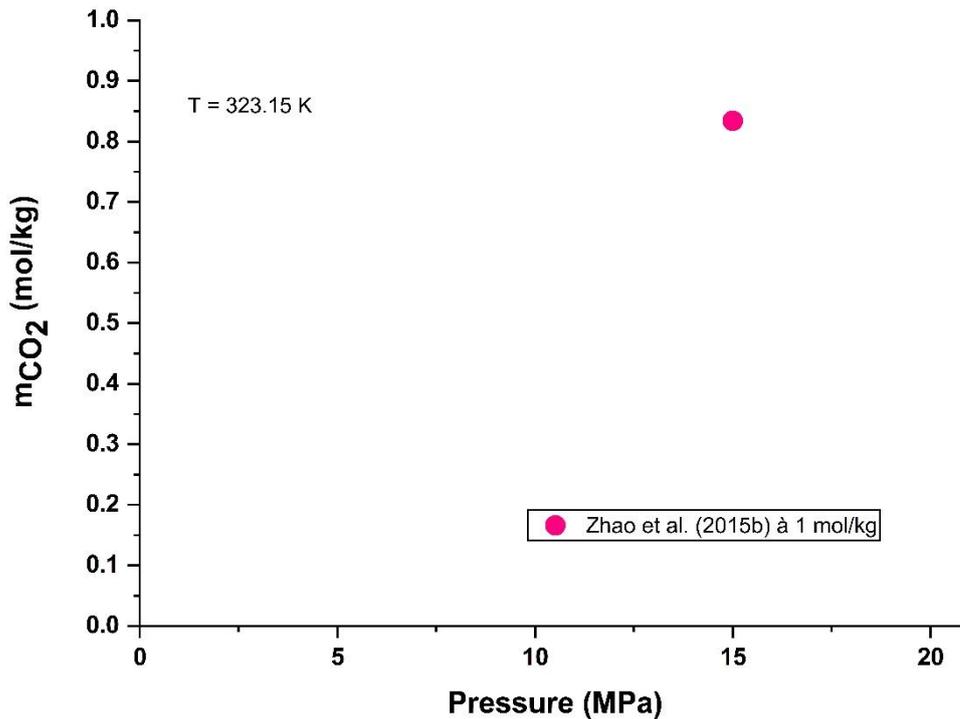


Figure I-13. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de MgCl₂ (1 mol/kg) à 323,15 K.

La Figure I-14 présente les données existantes à 373,15 K recensant les données de Tong et al. (2013) et Zhao et al. (2015b). Cinq points sont rapportés à 373,15 K pour les deux salinités d'intérêt (1 et 3 mol/kg). Par contre, nous constatons l'absence de points à 20 MPa. Les données de Zhao et al. (2015b) et Tong et al. (2013) semblent cohérentes à 1 mol/kg. Des données pour des pressions supérieures à 15 MPa seraient importantes pour valider la tendance des deux résultats proposés par les auteurs.

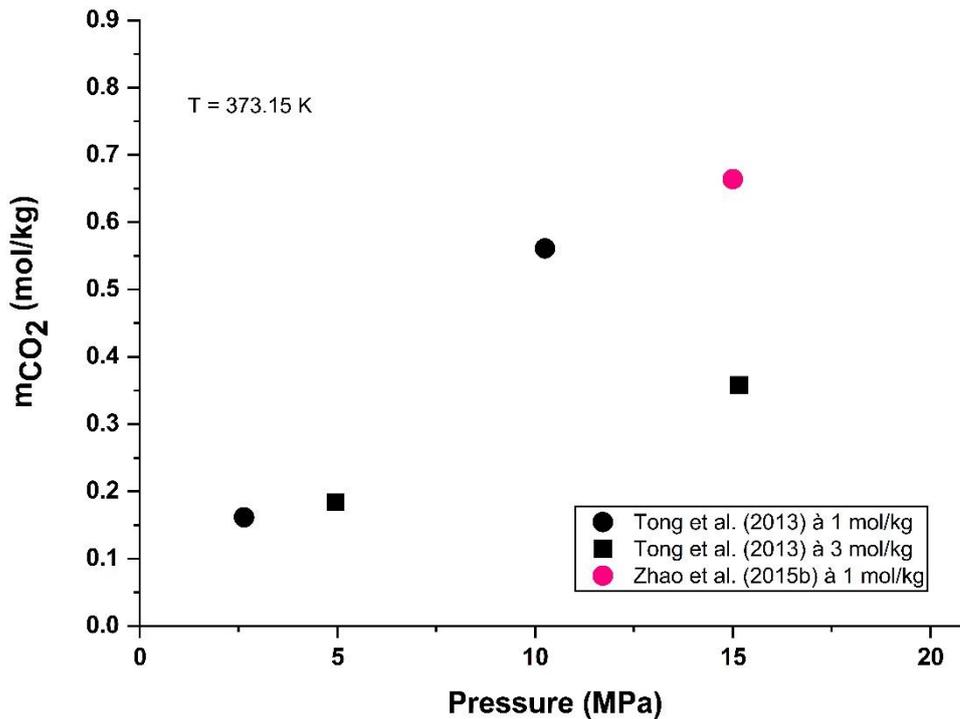


Figure I-14. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de MgCl₂ (1 et 3 mol/kg) à 373,15 K.

La Figure I-15 présente l'isotherme à 423,15 K. Six points ont été publiés par Tong et al. (2013) et Zhao et al. (2015b) à 1 et 3 mol/kg. Des points de solubilité à haute pression telle que 20 MPa ont été obtenus. Un manque est plutôt visible à des pressions comprises entre 5-10 MPa. A 1 mol/kg, les données de Tong et al. (2013) et Zhao et al. (2015b) semblent cohérentes entre elles.

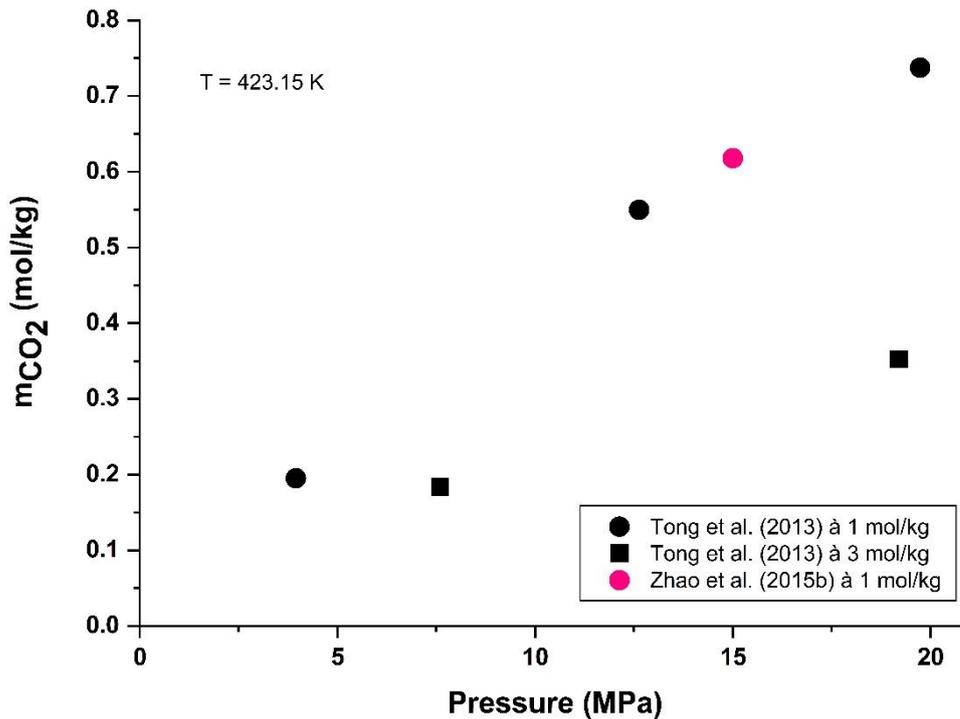


Figure I-15. Revue bibliographique des données expérimentales de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de MgCl₂ (1 et 3 mol/kg) à 423,15 K.

De manière générale, nous constatons que le système CO₂-H₂O-MgCl₂ est beaucoup moins étudié que le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄. Les solubilités du CO₂ à 323,15 K sont pratiquement inexistantes à 1 mol/kg et n'ont jamais été étudiés à des salinités de 3 et 5 mol/kg. Même si plus de points ont été publiés à 373,15 et 423,15 K, un réel besoin d'acquisition de données expérimentales est souligné par cette revue bibliographique.

I.2.4. Données expérimentales pour le système CO₂-H₂O-mélange de sels

Plusieurs études se sont récemment intéressées à la solubilité du CO₂ dans des systèmes salins synthétiques ou saumures naturelles aux conditions de stockage géologique. Messabeb (2017), Poulain (2019) et Lara Cruz (2019) ont, par exemple, rapporté dans leurs travaux de thèses des points de solubilité pour différents mélanges de sels. Le Tableau I-3 répertorie dix-sept études de solubilité du CO₂ dans des systèmes salins complexes.

Tableau I-3. Références bibliographiques de mesures de solubilité du système CO₂-H₂O-mélange sels.

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Systèmes étudiés	Méthode d'analyse
Yasunishi et Yoshida (1979)	298,15	0,101	NaCl-KCl NaCl-Na ₂ SO ₄ NaCl-MgSO ₄ KCl-CaCl ₂ NaCl-KCl-CaCl ₂	Analytique : volumétrie
He et Morse (1993)	273,15-363,15	0,098-0,101	NaCl-CaSO ₄	Analytique : chromatographie gaz
Li et al. (2004)	332	1,76-20,87	Formation de Weyburn (Ca ²⁺ -Na ⁺ -Mg ²⁺ -K ⁺ -Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻)	Analytique : volumétrie
Portier et Rochelle (2005)	291-353	8-12	Formation d'Utsira (NaCl-MgCl ₂ -CaCl ₂ -NaHCO ₃)	Analytique : piégeage dans la soude et titration
Dilmore et al. (2008)	295-348	10-45	Formation Oriskany (Ca ²⁺ -Na ⁺ -Mg ²⁺ -K ⁺ -Cl ⁻)	Analytique : titration coulométrique
Liu et al. (2011)	308-328	2,09-16,02	NaCl-KCl NaCl- CaCl ₂ KCl-CaCl ₂ NaCl-KCl-CaCl ₂	Analytique : volumétrie
El-Maghraby et al. (2012)	306-343	0,34-9	NaCl-KCl	Analytique : volumétrie
Tong et al. (2013)	309-424	1,07-17,16	NaCl-KCl	Synthétique : point de bulle
Wang et al. (2014)	318-348	8-11	Formation Heshanggou, Shiqianfeng,	Analytique : piégeage dans la soude et titration

Chapitre I : Etude bibliographique

			Liujiagou et Yanchang (Ca ²⁺ -Na ⁺ -Mg ²⁺ -K ⁺ -Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻ -HCO ₃ ⁻)	
Tang et al. (2015)	308-408	8-40	MgCl ₂ -CaCl ₂ -NaHCO ₃	Analytique : volumétrie
Zhao et al. (2015a)	323-423	15	NaCl-CaCl ₂	Analytique : volumétrie
Jacob et Saylor (2016)	297	0,52-14,14	NaCl-KCl-CaCl ₂ -MgCl ₂	Analytique : titration coulométrique
Ahmadi et Chapoy (2018)	300-424	1,292-42,07	NaCl-KCl-CaCl ₂ -MgCl ₂ -SrCl ₂ -BaCl ₂	Analytique : volumétrie
Mousavi Belfeh Teymouri (2017)	323,15-423,15	10,21-57,10	NaCl-CaCl ₂ -MgCl ₂ -KCl	Synthétique : point de bulle
Shi et al. (2018)	323,15	0,926-4,966	NaCl-KCl-CaCl ₂ -MgCl ₂ -SrCl ₂ -KBr-LiCl-Na ₂ B ₄ O ₇	Synthétique : bilan matière
Zaidin et al. (2019)	423,15	4-36	NaCl-KCl-CaCl ₂ -MgCl ₂ -SrCl ₂ -Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃	Analytique : volumétrie
Poulain et al. (2019)	323-423	1,01-19,93	NaCl-CaCl ₂ NaCl-CaCl ₂ -KCl	Analytique : piégeage dans la soude et titration
Lara Cruz et al. (2020)	333,15-453,15	6,01-40,07	NaCl-CaCl ₂	Analytique : piégeage dans la soude et titration

D'après le Tableau I-3, nous observons que les sels majoritaires sont NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄, KCl et MgCl₂ dans les compositions de phase liquide. Les plages de pressions et températures sont variables selon les études allant de 273,15 à 453,15 K

et de 0,098 à 57,10 MPa. Nous voyons que l'analyse par volumétrie a été utilisée huit fois et la technique par titration apparaît dans cinq études.

I.3. Effet de la pression, de la température et de la salinité sur la solubilité du dioxyde de carbone

La solubilité du dioxyde de carbone est influencée par la pression, la température et la salinité de la solution. Dans cette sous-section, nous allons analyser l'influence de ces paramètres sur la solubilité du CO₂ dans l'eau pure et dans des solutions salées.

I.3.1. Effet de la pression

La Figure I-16 présente une comparaison de quatre isothermes à 303, 323, 373 et 423 K avec les données expérimentales de la littérature pour le système CO₂-H₂O. Comme évoqué précédemment, une rupture de pente est observée pour les isothermes de solubilité du CO₂, liée au changement de phase qui se produit très visiblement à 303,15 K et 323,15 K. Avant cette rupture de pente, la solubilité du CO₂ augmente très rapidement avec l'augmentation de pression, et après le changement d'allure, la solubilité se stabilise. Une rupture de pente entre 6-7 MPa et 8-10 MPa, à 303,15 K et 323,15 K, respectivement, est identifiée. La solubilité augmente de 1,0 à 1,4 mol/kg environ (un écart de 0,4 mol/kg) entre 5 et 10 MPa à 303,15 K. A plus haute pression, la solubilité varie très peu : la variation est de 0,2 mol/kg entre 10 et 40 MPa. A 323,15 K, un écart de solubilité de 0,4 mol/kg est toujours observable entre 5 et 10 MPa, la variation entre 10 et 40 MPa est de l'ordre de 0,2 mol/kg. La rupture de pente est moins prononcée pour les isothermes à 373,15 K et 423,15 K. Ainsi plus la température est élevée, plus on observe un comportement linéaire.

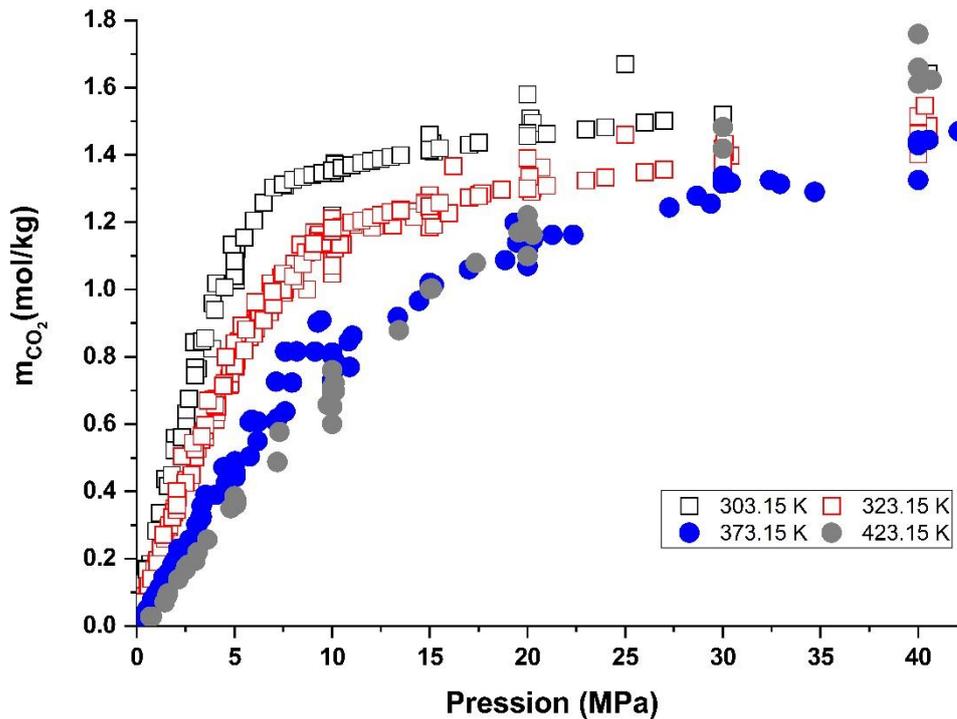


Figure I-16. Données de la littérature du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 303,15 K, 323,15 K, 373,15 K et 423,15 K.

Ce phénomène de rupture de pente, observé sur la Figure I-16, pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ est également discuté dans la littérature. Il est également observable pour les solutions aqueuses salées. En effet, la solubilité du CO_2 , dans les 2 cas, subit un changement brusque avec la pression près du point de transition de phase (vapeur-liquide ou vapeur-supercritique selon la température). Cependant, cette rupture de pente causée par la transition de phase disparaîtra progressivement avec l'augmentation de la température. Selon Spycher et al. (2003) et Sun et al. (2021), les variations des propriétés thermodynamiques de la phase riche en CO_2 lors du transfert de la phase vapeur à la phase supercritique (point supercritique du CO_2 : $T_c = 304,25$ K et $P_c = 7,3$ MPa) à haute température, ne sont pas aussi importantes que celles lors du transfert de la phase vapeur à la phase liquide à basse température.

Pour étudier ce phénomène, Sun et al. (2021) ont proposé une équation capable d'estimer à quelle pression le changement de pente s'effectue en fonction de la température :

$$P_{\text{rupture}} = 16,2086 - \frac{12,1147}{1 + \exp(0,049635 \times T - 2,8034)} \quad (\text{I-1})$$

Où, P_{rupture} est la pression de rupture en MPa ; et T représente la température en °C.

Grâce à l'équation proposée par Sun et al. (2021), nous pouvons estimer la pression de rupture de chaque isotherme de la Figure I-16, comme décrit dans le Tableau I-4.

Tableau I-4. Estimations de la pression de rupture de pente (P_{rupture}) calculée par l'équation de Sun et al. (2021) à 303,15, 323,15, 373,15 et 423,15 K.

Température (K)	Pression rupture (MPa)
303,15	6,65
323,15	9,18
373,15	14,96
423,15	16,09

Selon les estimations proposés par Sun et al. (2021), nous pouvons confirmer nos observations sur les changements de pente identifiés dans la Figure I-16. La pression de rupture est à 6,6 MPa à 303,15 K et 9,2 MPa, à 323,15 K respectivement. Malgré l'observation plus difficile du changement d'allure à 373,15 et 423,15 K, le Tableau I-4 nous permet de localiser la rupture dans la Figure I-16.

I.3.2. Effet de la température

Il est possible d'observer une diminution de la solubilité du CO₂ avec l'augmentation de la température sur la Figure I-16. Cependant, ceci est atténué lorsque la pression augmente. De cette façon, l'augmentation de la température peut conduire à une réduction de la quantité de CO₂ dissout dans la phase liquide.

La Figure I-17 trace la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure en fonction de la température pour des pressions fixes.

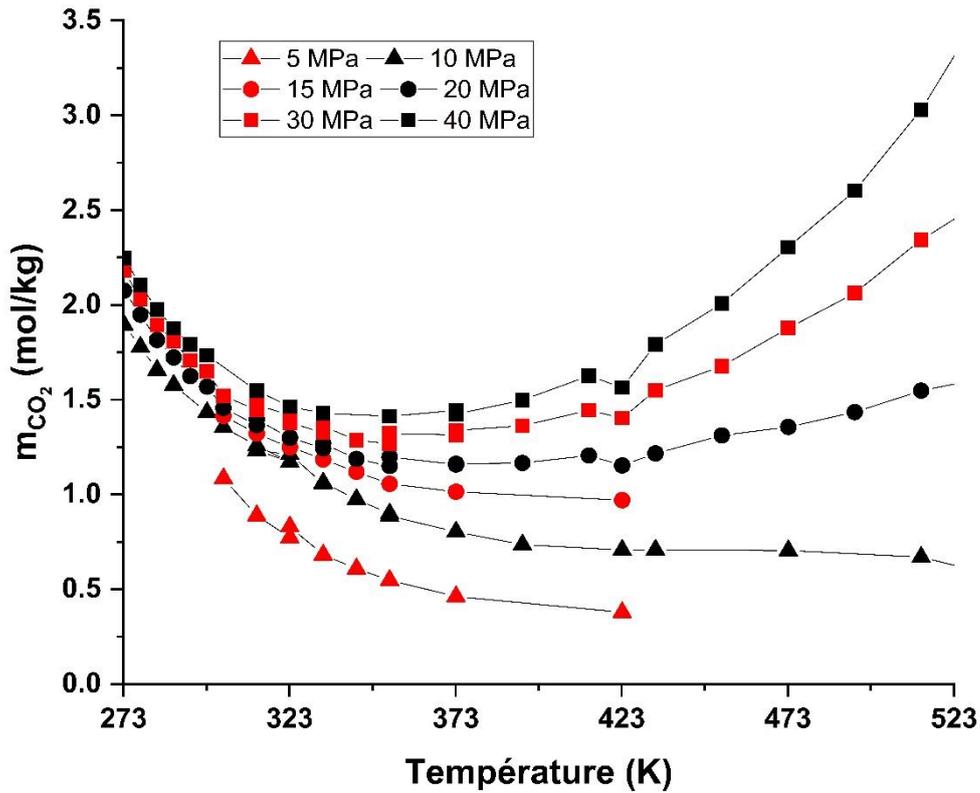


Figure I-17. Evolution de la solubilité du CO₂ en fonction de la température à différentes pressions (Guo et al., 2014; Wang et al., 2019; Yan et al., 2011).

La Figure I-17 met en évidence différents comportements de l'évolution de solubilité selon le niveau de pression. Pour des pressions inférieures à 10 MPa, la solubilité diminue avec la température. Pour des pressions supérieures à 20 MPa, la solubilité diminue avec la température jusqu'à un certain minima, puis augmente. A 30 et 40 MPa le minimum est très bien marqué à une température autour de 348 K. A 20 MPa, le minimum est moins prononcé, la valeur de solubilité reste stable sur une plage de 100 K avant d'augmenter à nouveau progressivement. Cette zone de faible variation se traduit par un rapprochement des isothermes à 373 et 423 K à 20 MPa (Figure I-16). Dans les conditions de notre étude, des valeurs de solubilité similaires seront attendues à 20 MPa pour les températures à 373,15 K et 423,15 K.

I.3.3. Effet de sel : le « salting-out effect »

L'ajout d'un sel à l'eau pure provoque la diminution de la solubilité du gaz dans le système. Ce phénomène est l'effet de sel, mais communément appelé « salting-out

effect ». Le salting-out effect peut être identifié dans les isothermes présentées auparavant dans ce document (Figure I-8, I-9, I-10, I-13, I-14 et I-15).

Gilbert et al. (2016), Jacob et Saylor (2016) et Liu et al. (2011) ont interprété ce phénomène comme la diminution de molécules d'eau disponibles pour faire la solvation du CO₂, car avec l'addition des électrolytes en solution, les ions sont solvatés par les molécules d'eau. Ce phénomène varie donc avec la molalité de sel, apportant une complexité au salting-out effect, car d'autres paramètres peuvent influencer tels que la charge et la taille des ions ainsi que la constante diélectrique du solvant (Carvalho et al., 2015; Gilbert et al., 2016; Liu et al., 2011; Zhao et al., 2015b).

Le salting-out effect peut être quantifié par deux propositions présentes dans la littérature :

- La constant de Setschnow (K_s) : Elle est présente dans plusieurs travaux (Akinfiyev et Diamond, 2010; Ellis et Golding, 1963; Koschel et al., 2006; Liu et al., 2011; Mohammadian et al., 2015; Morrison et Billett, 1952; Yan et al., 2011; Zhao et al., 2015a). Elle est définie par l'expression suivante, où m^0 représente la solubilité du CO₂ dans l'eau pure alors que m est la solubilité du CO₂ dans une solution salée de molalité m_{sel} :

$$K_s = \frac{\log\left(\frac{m^0}{m}\right)}{m_{sel}} \quad (I-2)$$

- L'écart relatif des solubilités ($SO_{\%}$) : Une deuxième façon de quantifier le salting-out effect a été proposé par Mohammadian et al. (2015) qui a été utilisé par certains travaux plus actuels (Guo et al., 2016; Koschel et al., 2006; Lara Cruz et al., 2020; Liborio, 2017; Messabeb et al., 2017). Le salting-out effect est défini comme le calcul de la différence relative entre la solubilité du gaz dans les solutions salines et la solubilité dans l'eau pure dans les mêmes conditions de température et de pression :

$$SO_{\%} = \frac{100 \times (m^0 - m)}{m^0} \quad (I-3)$$

La quantification du salting-out effect est directement liée aux mesures expérimentales et leurs incertitudes respectives. De cette façon, la barre d'erreur qui accompagne les résultats du salting-out effect sont des barres d'erreur propagées par

ces incertitudes expérimentales de la solubilité. La propagation d'incertitudes peut entraîner une incertitude finale plus élevée et aussi une perte de précision sur les résultats.

Le salting-out effect et l'impact de différents paramètres comme la pression, la température et la nature des ions sont des points qui ont déjà été discutés dans la littérature. Cependant, les auteurs ne tombent pas tous d'accord quant aux conclusions. Ceci est abordé dans les sous-sections suivantes.

I.3.3.1. Effet de la pression et de la température sur le « salting-out effect »

Le Tableau I-5 présente un résumé des observations des auteurs concernant les effets de la température et pression sur le salting-out effect. Huit études ont été rassemblées dans le tableau.

Tableau I-5. Interprétation de chaque auteur sur l'effet de la pression et température sur le salting-out effect.

Auteur	Pression (MPa)	Température (K)	Système	Effet Pression	Effet Température
Koschel et al. (2006)	5,06–20,20	323,15-373,15	CO ₂ -H ₂ O- NaCl	Non	Non
Carvalho et al. (2015)	0,31-12,08	293,15-353,15	CO ₂ -H ₂ O- NaCl	Non spécifié	Oui
Mohammadian et al. (2015)	0,1-21,3	333,15-353,15	CO ₂ -H ₂ O- NaCl	Oui	Oui
Guo et al. (2016)	10-40	273,15-473,15	CO ₂ -H ₂ O- NaCl	Non	Oui
Liborio (2017)	5-15,3	323,15-373,15	CO ₂ -H ₂ O- CaCl ₂	Non	Oui
Messabeb et al. (2017)	5-20	323,15-423,15	CO ₂ -H ₂ O- NaCl/CO ₂ - H ₂ O-CaCl ₂	Non	Non
Deng et al. (2018)	5-25	303,15-363,15	CO ₂ -H ₂ O- NaCl	Non	Non

Chapitre I : Etude bibliographique

Lara Cruz et al. (2020)	6,01-40,07	333,15-453,15	CO ₂ -H ₂ O- NaCl-CaCl ₂	Non	Non spécifié
-------------------------	------------	---------------	--	-----	--------------

Concernant l'effet de la pression, les sept études sélectionnées n'ont pas identifié une influence significative de ce paramètre. Le Tableau I-5 montre que pour des pressions supérieures à 5 MPa, l'effet de la pression n'a pas été observé. Mohammadian et al. (2015) ont travaillé sur une gamme de pression inférieure à 5 MPa : ils ont identifié une variation du salting-out effect. Cependant de fortes incertitudes sur les valeurs de solubilité du CO₂ existent. Lara Cruz (2019) attire l'attention sur ce point dans son manuscrit, car les incertitudes sur les mesures de solubilité présentées par Mohammadian et al. (2015) varient entre 4% et 15%, ce qui peut avoir un impact important sur l'incertitude propagée sur le salting-out effect. De plus, Mohammadian et al. (2015) n'ont pas présenté les incertitudes sur les valeurs du salting-out effect. Lara Cruz et al. (2020) soulignent également que certaines études présentent des graphiques avec des barres d'erreur (Liborio, 2017; Messabeb et al., 2017; Mohammadian et al., 2015), mais sans démontrer les valeurs ni même la méthodologie utilisée pour les obtenir.

L'influence de la température sur le salting-out effect est plus controversée. Koschel et al. (2006), Messabeb et al. (2017) et Deng et al. (2018) ont conclu que l'effet de la température n'est pas très significatif. La Figure I-18 met en évidence l'étude sur le salting-out effect (SO%) proposée par Messabeb et al. (2017) pour les système CO₂-H₂O-NaCl et CO₂-H₂O-CaCl₂.

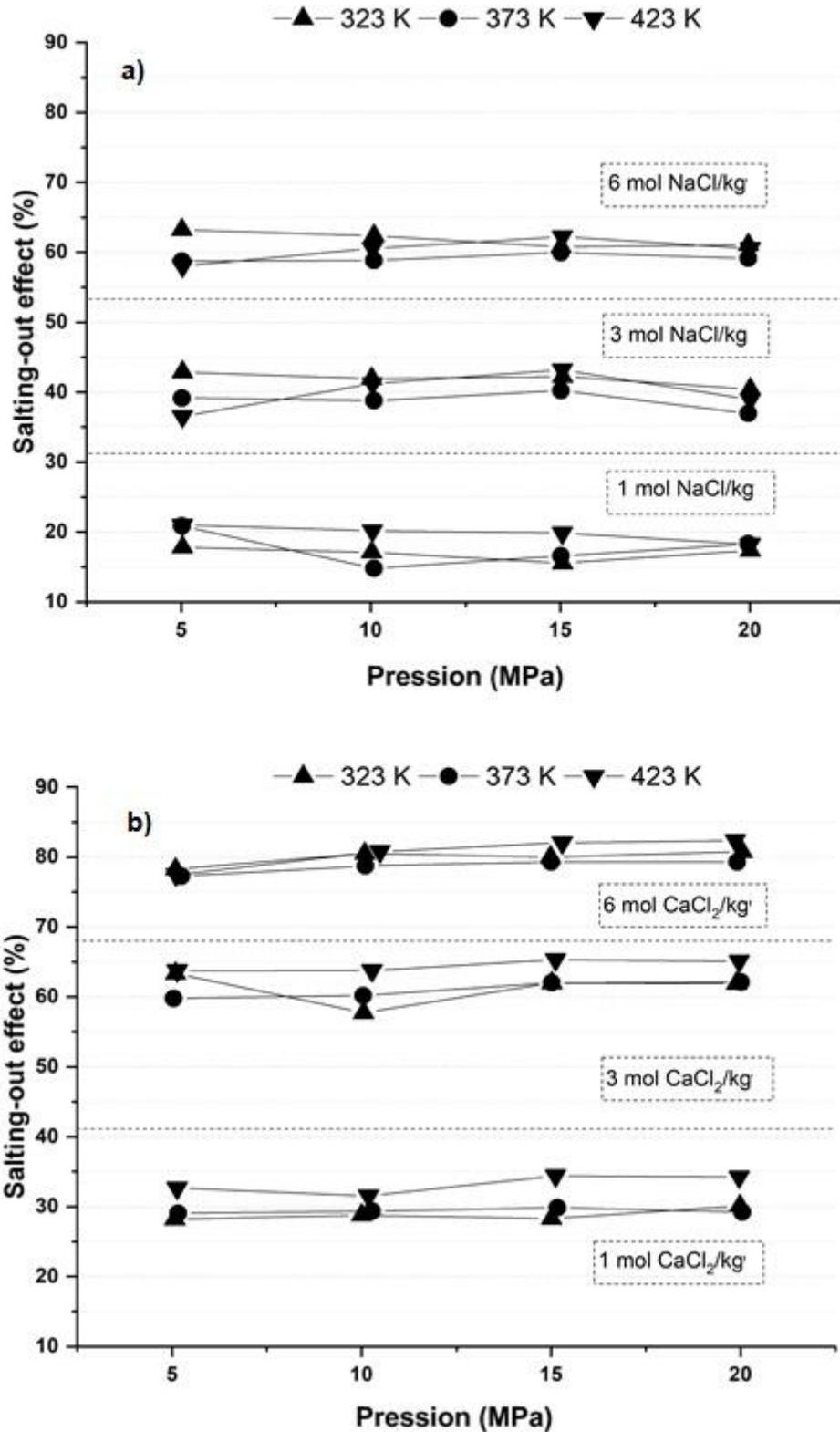


Figure I-18. Evolution du salting-out effect en fonction de la pression pour les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ (Messabeb et al., 2017) à différentes températures (323, 373 et 423 K) et molalités en sel (1, 3 et 6 mol/kg).

La représentation graphique du salting-out effect proposée par Messabeb et al. (2017) montre un effet non significatif de la pression et de la température. La pression ne semble avoir aucun effet. Les moyennes des résultats du salting-out effect pour chaque molalité pour les deux systèmes chimiques montrent des variations entre 2 et 4% pour les températures étudiées par Messabeb et al. (2017). Koschel et al. (2006) ont présenté des données dans la même plage de Messabeb et al. (2017) et sont arrivés aux mêmes conclusions (pas d'effets significatifs de la pression et de la température). Deng et al. (2018) ont travaillé à des températures moins élevées que les deux études sans identifier un effet sur le salting-out effect.

Cependant, Carvalho et al. (2015), Mohammadian et al. (2015), Guo et al. (2016) et Liborio (2017) ont présenté des conclusions différentes pour des conditions très proches. Guo et al. (2016) affirment que le salting-out effect diminue jusqu'à 373 K et augmente par la suite – une observation qui n'est pas vérifiée dans les travaux de Messabeb et al. (2017) (ou Koschel et al. (2006)) comme présenté dans la Figure I-18. A cause des faibles incertitudes expérimentales de Guo et al. (2016), cette différence d'observation ne peut pas être expliquée par la propagation des incertitudes.

Globalement, l'effet de la température sur la salting-out effect est beaucoup plus controversé que l'effet de la pression, ainsi, de nouvelles études seraient pertinentes pour clarifier ce point.

I.3.3.2. Effet de la nature de l'ion sur le « salting-out effect »

Un autre aspect présent dans les études du salting-out effect et dans la Figure I-18 est l'augmentation de cet effet avec la molalité en sel de la solution. Dans la littérature, la réduction de la solubilité du gaz à des molalités élevées fait l'unanimité. Des discussions sur la nature de l'ion sont proposées pour décrire les différences de salting-out effect selon les électrolytes en présence.

Kiepe et al. (2002) ont étudié les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-KCl}$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$. Ils trouvent que la solubilité du CO_2 est plus forte dans les solutions avec KCl que dans les solutions de NaCl. Par conséquent, le salting-out effect est $\text{KCl} < \text{NaCl}$. La même conclusion a été faite par Liu et al. (2011) et Hou et al. (2013), qui ont relié cette différence de salting-out effect par la taille de chaque ion (K^+ et Na^+). Le rayon du K^+

est plus grande que le rayon du Na^+ , donc dans les solutions avec K^+ moins de molécules d'eau sont solvatées, laissant une quantité importante de molécules libres pour la dissolution du dioxyde de carbone. Cependant, pour Jacob et Saylor (2016), le salting-out effect engendré par KCl et NaCl est très similaire. Par contre, ils avancent que l'effet de MgCl_2 est plus important, la justification portant sur la charge : un ion divalent type Mg^{2+} aurait plus d'influence qu'un ion monovalent tel que Na^+ ou K^+ . Tong et al. (2013) ont également observé que le salting-out effect est très similaire pour des solutions contenant MgCl_2 ou CaCl_2 . Ils sont également en accord sur l'importance de la charge sur le salting-out effect. Ils ont observé un effet de sel plus important pour les cations divalents (Mg^{2+} et Ca^{2+}) que monovalents (Na^+ et K^+), comme proposé par Jacob et Saylor (2016).

L'étude réalisée par Zhao et al. (2015b) classe le salting-out effect de la manière suivante $\text{KCl} < \text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{Na}_2\text{SO}_4$. Leur étude montre que la solubilité du CO_2 dans les solutions de MgCl_2 et CaCl_2 ont présenté des résultats très similaires, permettant d'avoir la même conclusion que Tong et al. (2013), où le salting-out effect est très proche. Zhao et al. (2015b) expliquent que sur la base de leurs résultats expérimentaux, si deux solutions aqueuses de sel unique ont le même type d'électrolyte (par exemple, CaCl_2 ou NaCl) et partagent le même anion (par exemple, Cl^-), un cation avec une plus grande densité de charge (fonction du rayon et nombre de charge) présente un salting-out effect plus important. Messabeb et al. (2017) montrent que le salting-out effect du CaCl_2 est plus fort que celui du NaCl (voir Figure I-18). Cette observation est cohérente avec les résultats de Zhao et al. (2015b).

Le Tableau I-6 résume les classifications (croissantes) du salting-out effect parmi les sels proposés dans la littérature.

Tableau I-6. Classement croissant du salting-out effect selon différents sels étudiés dans la littérature.

Références	Sels étudiés	Classement
Kiepe et al. (2002)	NaCl/KCl	KCl<NaCl
Liu et al. (2011)	NaCl/KCl/CaCl ₂	KCl<CaCl ₂ <NaCl
Hou et al. (2013)	NaCl/KCl	KCl<NaCl
Tong et al. (2013)	NaCl+KCl/CaCl ₂ /MgCl ₂	NaCl+KCl<CaCl ₂ ≈MgCl ₂
Zhao et al. (2015b)	NaCl/KCl/CaCl ₂ / MgCl ₂ /Na ₂ SO ₄	KCl<NaCl<CaCl ₂ <MgCl ₂ <Na ₂ SO ₄
Messabeb et al. (2017)	NaCl/CaCl ₂	NaCl<CaCl ₂

D'après le Tableau I-6, Liu et al. (2011) ont conclu que le salting-out effect du CaCl₂ se situe entre KCl et NaCl, contrairement à ce que Tong et al. (2013), Zhao et al. (2015b) et Messabeb et al. (2017) ont observé. Dans cette étude, l'auteur présente les concentrations de sel en fraction massique (10 % massique), en utilisant les mêmes valeurs de concentration pour chaque sel. Cependant, en exprimant les concentrations en molalité (mol/kg), on constate que la concentration entre les sels sont différentes - 1,7 mol/kg pour le système CO₂-H₂O-NaCl ; 1,3 mol/kg pour le système CO₂-H₂O-KCl ; et, 0,9 mol/kg pour le système CO₂-H₂O-CaCl₂. De cette façon, la comparaison ne peut pas être faite directement

I.4. Thermodynamique des équilibres entre phases liquide-vapeur

Comme montré tout au long du chapitre, l'étude expérimentale de la solubilité du CO₂ dans les saumures de Na₂SO₄ et MgCl₂ est liée au manque de données de la littérature qui répondent à la gamme de pression, température et salinité d'intérêt de ce projet de thèse. En plus de ce premier objectif (totalement expérimental), le travail vise à valoriser l'ensemble des données de solubilité en simulant les systèmes étudiés par le Laboratoire Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP) ces dernières années. Cette valorisation se fera à travers un modèle thermodynamique d'équilibre de phase liquide-vapeur sur la base duquel les paramètres d'interaction sont estimés à partir de mesures expérimentales. La caractérisation de l'équilibre thermodynamique

entre phases repose sur une connaissance approfondie des conditions de pression, de composition et de température du système considéré. Une fois ces conditions définies, les propriétés thermodynamiques qui caractérisent les phases peuvent être déterminées, telles que les coefficients de fugacité et d'activité.

L'équilibre thermodynamique entre deux phases liquide et vapeur (α et β) est atteint lorsque l'égalité de potentiels chimiques est atteinte ($\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$) en tous les points du système (dans un système isolé), par conséquent il existe un équilibre thermique entre les températures des deux phases ($T^\alpha = T^\beta$) et un équilibre mécanique, avec les pressions des deux phases égales ($P^\alpha = P^\beta$). Ainsi, le système sera en équilibre dès qu'il y aura égalité de pression, température et potentiels chimiques entre les phases.

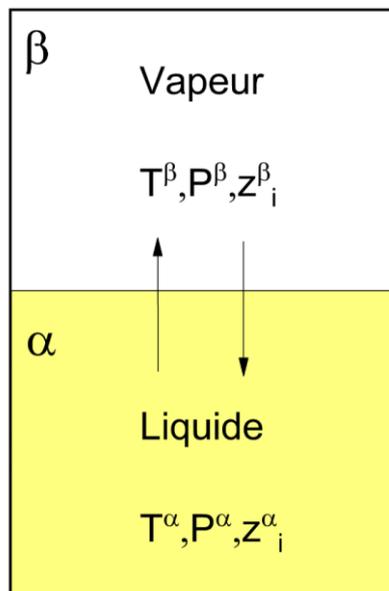


Figure I-19. Schéma de l'équilibre liquide-vapeur entre phase α et β (z indique la composition de l'espèce i dans chaque phase).

L'égalité de potentiels chimiques est équivalente à l'égalité des fugacités d'un constituant dans chaque phase à l'équilibre thermodynamique :

$$f^\beta(T^\beta, P^\beta, z_i^\beta) = f^\alpha(T^\alpha, P^\alpha, z_i^\alpha) \quad \text{(I-4)}$$

Deux approches peuvent être utilisées pour décrire l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur. La première est l'approche symétrique $\varphi - \varphi$, pour

Chapitre I : Etude bibliographique

laquelle les phases liquide et vapeur sont décrites par une équation d'état mettant en jeu des coefficients de fugacité pour le même constituant dans les deux phases :

$$\varphi_i^{\text{vap}}(T, P, y_i) \times y_i = \varphi_i^{\text{liq}}(T, P, x_i) \times x_i \quad (\text{I-5})$$

Où $\varphi_i^{\text{vap}}(T, P, y_i)$ et $\varphi_i^{\text{liq}}(T, P, x_i)$ représentent les coefficients de fugacité de l'espèce i dans la phase vapeur, à composition y_i , et dans la phase liquide, à composition x_i .

La deuxième est l'approche dissymétrique (ou asymétrique) $\gamma - \varphi$, pour laquelle la phase vapeur est décrite par le coefficient de fugacité déterminé par une équation d'état et la phase liquide est décrite par un coefficient d'activité calculé par un modèle de l'enthalpie libre d'excès. L'approche dissymétrique $\gamma - \varphi$ a été sélectionnée pour ces travaux de modélisation de la thèse. La fugacité d'un liquide réel est décrite différemment pour le solvant et pour le soluté dans une solution électrolytique (Helgeson et al., 1981; Tanger et Helgeson, 1988). Pour le solvant :

$$\varphi_i^{\text{vap}}(T, P, y_i) \times P \times y_i = \varphi_i^{\text{sat}}(T) \times P^{\text{sat}}(T) \times x_i \times \gamma_i^{\text{liq}}(T, P, x_i) \times \mathcal{P}_i(T, P) \quad (\text{I-6})$$

$\gamma_i^{\text{liq}}(T, P, x_i)$ est le coefficient d'activité, il représente l'écart par rapport à l'état de référence du corps pur à l'état liquide dans les mêmes conditions de pression et température du mélange. Le coefficient de fugacité $\varphi_i^{\text{sat}}(T)$ du constituant i est pris à sa pression de vapeur saturante ($P_i^{\text{sat}}(T)$) pour une température T . $\mathcal{P}_i(T, P)$ est le facteur correctif de Poynting du constituant i . Le facteur de Poynting du corps pur i à une condition de pression et température connue s'écrit comme suit :

$$\mathcal{P}_i(T, P) = e^{\left(\frac{v_i(P - P_i^{\text{sat}}(T))}{RT}\right)} \quad (\text{I-7})$$

Le volume molaire de l'espèce i pure (v_i) est indépendant de la pression (Van Ness, 1995).

Dans le cas des solutés, le choix de l'état de référence à dilution infinie (∞) impose un calcul d'équilibre liquide-vapeur passant par la constante de Henry ($\mathcal{H}_{x,i}$) prise aux conditions de pression et température du mélange (Helgeson et al., 1981), exprimée en termes de fraction molaire :

$$\varphi_i^{\text{vap}}(T, P, y_i) \times P \times y_i = x_i \times \gamma_i^\infty(T, P, x_i) \times \mathcal{H}_{x,i}(T, P) \quad (\text{I-8})$$

Si on exprime l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur en termes de molalité (m_i) de l'espèce i :

$$\varphi_i^{\text{vap}}(T, P, y_i) \times P \times y_i = m_i \times \gamma_i^\infty(T, P, m_i) \times \mathcal{H}_{m,i}(T, P) \quad (\text{I-9})$$

La constante d'Henry est fonction de la pression et de la température. La loi d'Henry s'applique à une espèce lorsqu'elle approche de la dilution infinie dans une solution binaire, elle peut être exprimée à partir de la constante d'Henry à la pression de saturation du solvant (P^{sat}) à la température T avec le facteur correctif de Poynting pris à l'état de dilution infinie du soluté (Gmehling et al., 2019; Van Ness, 1995). L'équation d'équilibre se réécrit comme suit :

$$\varphi_i^{\text{vap}}(T, P, y_i) \times P \times y_i = m_i \times \gamma_i^\infty(T, P, m_i) \times \mathcal{H}_{m,i}^{\text{sat}}(T) \times \mathcal{P}_i^\infty(T, P) \quad (\text{I-10})$$

Le facteur correctif de Poynting à l'état de dilution infinie du soluté est décrit par rapport au volume molaire partiel à dilution infinie du soluté (v_i^∞) i dans le mélange :

$$\mathcal{P}_i^\infty(T, P) = e^{\left(\frac{v_i^\infty(P - P_i^{\text{sat}}(T))}{RT}\right)} \quad (\text{I-11})$$

L'approche dissymétrique est adoptée par le logiciel de notre étude, PhreeSCALE (décrit dans la section « *II.3. Environnement des calculs des équilibres entre phases – PhreeSCALE* »). A partir de l'équation d'équilibre décrite par l'approche asymétrique $\gamma - \varphi$, la solubilité du dioxyde de carbone dans une solution d'eau pure (salée) sera exprimée à travers l'équation suivante :

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{vap}}(T, P, y_{\text{CO}_2}) \times P \times y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^\infty(T, P, m_{\text{CO}_2}) \times \mathcal{H}_{m,\text{CO}_2}^{\text{sat}}(T) \times \mathcal{P}_{\text{CO}_2}^\infty(T, P)} \quad (\text{I-12})$$

Le logiciel PhreeSCALE détermine le coefficient de fugacité du dioxyde de carbone en phase vapeur ($\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{vap}}$) par l'équation d'état de Peng-Robinson et le coefficient d'activité du CO_2 en phase liquide ($\gamma_{\text{CO}_2}^\infty$) est calculé par le modèle de Pitzer.

I.4.1. Modèle de description du coefficient de fugacité décrit par l'équation d'état de Peng-Robinson

Le coefficient de fugacité est obtenu grâce à une équation d'état permettant de déterminer le comportement thermodynamique des phases (liquide ou gaz). Grâce à

Chapitre I : Etude bibliographique

elle, une relation entre la pression (P), la température (T), la composition (n) et le volume (V) est établie (sous forme de fonction $f(T, P, n, V) = 0$). La plus connue d'entre elles est la loi des gaz parfaits (où R est la constante des gaz parfaits) :

$$PV = nRT \quad \text{(I-13)}$$

La loi des gaz parfaits suppose que les molécules du fluide ont des volumes négligeables et qu'il n'existe pas d'interaction entre elles. Cette supposition est valable en phase gaz à basse pression, par contre à haute pression et température, elle n'arrive pas représenter la réalité. Ainsi, la non-idéalité d'un fluide est représentée par le facteur de compressibilité (Z) :

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad \text{(I-14)}$$

Le coefficient de fugacité d'une espèce i peut être exprimé comme un fonction du facteur de compressibilité. Dans le cas d'un gaz parfait Z est égal à 1 (où $\phi = 1$). Sinon il peut être exprimé sous forme d'un polynôme du troisième degré en fonction du facteur de compressibilité (Z) ou en volume molaire (V_m). La plupart des équations cubiques sont dérivées de celle proposée par Van der Waals (1873).

Van der Waals (1873) a considéré que les molécules avaient des volumes non-négligeables (V_m) et qu'une partie de ce volume n'était pas disponible pour les mouvements moléculaires. Dans l'équation proposée par Van der Waals, on a la contribution de la répulsion moléculaire ($V_m - b$) et de l'attraction moléculaire (a) de la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{(I-15)}$$

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad \text{(I-16)}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \text{(I-17)}$$

T_c et P_c sont la température et pression critiques du fluide, respectivement.

Peng et Robinson (1976) ont proposé des modifications par rapport à l'équation de Van der Waals, en ajoutant le facteur acentrique de Pitzer (ω , intervenant dans le terme $\alpha(T)$) pour mieux répondre aux calculs d'équilibre liquide-vapeur.

Chapitre I : Etude bibliographique

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (\text{I-18})$$

Les paramètres a , b et $\alpha(T)$ sont calculés par les expressions suivantes :

$$a = \frac{0.457235(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{I-19})$$

$$b = \frac{0.07796RT_c}{P_c} \quad (\text{I-20})$$

$$\alpha(T) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (\text{I-21})$$

Lorsque l'équation d'état de Peng et Robinson (1976) est appliquée à des systèmes multi-constituants, elle doit prendre en compte les interactions entre les constituants par les règles de mélange (Van der Waals, 1873). Les coefficients a et b dans les systèmes multi-constituants, font intervenir les propriétés a_i et b_i des constituants i purs (calculés par l'équations I-19 et I-20) et les paramètres d'interaction binaires $k_{i,j}$ symétriques ($k_{i,j}=k_{j,i}$ et $k_{i,i} = 0$) entre les constituants i et j du mélange. Grâce aux règles de mélanges binaires de Van der Waals dans un mélange de N constituants avec des compositions x en espèces i et j , les facteurs a_i et b_i ont été calculés comme suit :

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{i,j} \quad (\text{I-22})$$

$$a_{i,j} = (1 - k_{i,j}) \sqrt{a_i a_j} \quad (\text{I-23})$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (\text{I-24})$$

Les coefficients $a_{i,j}$ correspondent à la moyenne géométrique des paramètres purs avec la correction par le paramètre d'interaction binaire $k_{i,j}$. Le covolume b est déterminé par une règle de mélange linéaire à travers les fractions molaires et les paramètres b_i des constituants purs (Gmehling et al., 2019).

La présente thèse porte sur l'application de l'équation de Peng et Robinson (1976) pour le calcul du coefficient de fugacité de la phase gazeuse constituée de dioxyde de carbone en équilibre liquide-vapeur avec des solutions électrolytiques. A l'aide de l'équation d'état de Peng et Robinson, nous pouvons déterminer la solubilité

du CO₂ en phase liquide, caractérisée par un coefficient d'activité dans l'approche asymétrique $\gamma - \varphi$.

I.4.2. Modèle de description du coefficient d'activité décrit par Pitzer

Le modèle de Pitzer développé en 1973 par Kenneth Pitzer est basé sur la théorie de Debye-Hückel (Pabalan et Pitzer, 1987; Pitzer, 1991, 1973). Il est largement utilisé dans le calcul des coefficients d'activité et a montré un ajustement raisonnable pour les données expérimentales à faible et forte force ionique (jusqu'à 20 mol/kg) (Harvie et Weare, 1980). Le modèle de Pitzer a été largement étudié pour différents systèmes aqueux, températures, pressions et forces ioniques afin de déterminer la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure et dans les saumures contenant des sels simples et des mélanges de sels plus complexes (Akinfiyev et Diamond, 2010; Appelo, 2015; Appelo et al., 2014; Duan et al., 2006; Duan et Sun, 2003; Mao et al., 2013; Shi et Mao, 2017; Springer et al., 2012; Spycher et Pruess, 2010, 2005; Sun et al., 2021; Zhao et al., 2015d, 2015b, 2015a).

Le coefficient d'activité décrit la non-idéalité des systèmes thermodynamiques et peut être calculé pour chaque composé i du mélange étudié (Van Ness, 1995). C'est théoriquement une fonction dépendante de la pression, de la température et de la composition de la phase aqueuse car elle représente la dérivée d'énergie libre de Gibbs d'excès du système par rapport au composé i dont on veut calculer le coefficient d'activité. Le modèle de Pitzer est semi-empirique, basé sur la théorie de l'interaction ionique spécifique et incorpore des effets électrostatiques : les interactions de courte portée qui représentent les interactions physiques et chimiques à proximité des molécules ; et les interactions de longue portée, liées aux forces électrostatiques entre les particules chargées électriquement en solution (Pitzer, 1991, 1973). Le modèle Pitzer commence par l'expansion virale de l'excès d'énergie libre de Gibbs (G^E) :

$$\frac{G^E}{W_{\text{solv}}RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{i,j}(I)m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} m_i m_j m_k \quad (\text{I-25})$$

W_{solv} est la masse du solvant (dans notre cas l'eau), m_i est la molalité de l'espèce i . $\lambda_{i,j}(I)$ et $\mu_{i,j,k}$ sont respectivement les deuxième et troisième coefficients du viriel, ils tiennent compte des forces potentielles à courte portée. $f(I)$ est une fonction

de type Debye-Hückel qui tient compte des forces électrostatiques à longue portée. Elle est également fonction de la température et des propriétés du solvant :

$$f(I) = -A_{\phi}(T) \frac{4I}{b_0} \ln(1 + b_0 \sqrt{I}) \quad (\text{I-26})$$

Où b_0 est un paramètre universel valant $1,2 \text{ kg}^{0,5}/\text{mol}^{0,5}$ (Zemaitis et al., 2010) et A_{ϕ} est la constante usuelle de Debye-Hückel et déterminée à partir du paramètre $A(T)$ de la loi de Debye-Hückel :

$$A_{\phi} = \frac{2.303A(T)}{3} \quad (\text{I-27})$$

La dérivée de l'équation de l'énergie libre de Gibbs d'excès (l'équation I-25) donne les expressions des coefficients d'activités pour des anions (A, a et a'), des cations (C, c et c') et des espèces neutres (N). Les coefficients d'activité d'un système avec n_c cations et n_a anions calculés par le modèle Pitzer sont décrits de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A = \vartheta_A^2 F + \sum_{c=1}^{n_c} m_c [2B_{cA} + Z' C_{cA}] + \sum_{a=1}^{n_a} m_a \left[2\Phi_{Aa} + \sum_{c=1}^{n_c} m_c \Psi_{cAa} \right] \\ + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{c'=1}^{n_{c'}} m_c m_{c'} \Psi_{cc'A} + |\vartheta_A| \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a C_{ca} \end{aligned} \quad (\text{I-28})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_C = \vartheta_C^2 F + \sum_{a=1}^{n_a} m_a [2B_{Ca} + Z' C_{Ca}] + \sum_{c=1}^{n_c} m_c \left[2\Phi_{Cc} + \sum_{a=1}^{n_a} m_a \Psi_{cCa} \right] \\ + \sum_{a=1}^{n_a} \sum_{a'=1}^{n_{a'}} m_a m_{a'} \Psi_{Caa'} + |\vartheta_C| \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a C_{ca} \end{aligned} \quad (\text{I-29})$$

$$\ln \gamma_N = \sum_{c=1}^{n_c} 2m_c \lambda_{N,c} + \sum_{a=1}^{n_a} 2m_a \lambda_{N,a} + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a \zeta_{N,c,a} \quad (\text{I-30})$$

Où :

$$Z' = \sum_{i=1}^N m_i |\vartheta_i| \quad (\text{I-31})$$

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^{\Phi}}{2\sqrt{|\vartheta_c \vartheta_a|}} \quad (\text{I-32})$$

Chapitre I : Etude bibliographique

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + E_{\theta_{ij}}(I) \quad (\text{I-33})$$

$$F = \frac{df(I)}{dI} + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c=1}^{n_c-1} \sum_{c'=2}^{n_c} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{n_a-1} \sum_{a'=2}^{n_a} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (\text{I-34})$$

$$\frac{df(I)}{dI} = -A_{\Phi} \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b_0 \sqrt{I}} + \frac{2}{b_0} \ln(1 + b_0 \sqrt{I}) \right] \quad (\text{I-35})$$

$$\Phi'_{ij} = E_{\theta'_{ij}}(I) \quad (\text{I-36})$$

Avec :

γ_i : Coefficient d'activité de l'espèce i (-) ;

n_i : Nombre de moles d'une espèce i (mol) ;

m_i : Molalité de l'espèce i (mol/kg de solvant) ;

θ_i : Charge de l'espèce i (-) ;

I : Force ionique de la solution (mol/kg). Calculée par $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \theta_i^2$;

F : Fonction qui représente la contribution de la loi de Debye-Hückel ;

$\lambda_{N,i}$: Paramètre d'interaction binaire entre l'espèce neutre N et un ion i (-) ;

$\zeta_{N,i,j}$: Paramètre d'interaction ternaire entre l'espèce neutre N et deux ions i et j des charges de signes différents (-) ;

$\Psi_{i,j,k}$: Paramètres d'interaction ternaire entre trois ions différents i, j et k. Deux avec des charges de même signe ;

Φ_{ij} : Paramètre d'interaction binaire de deux ions i et j de charges de signes identiques (θ_{ij} et $E_{\theta_{ij}}(I)$). $E_{\theta_{ij}}(I)$ représente les effets de mélange dissymétrique et dépend de la force ionique de la solution (Pitzer, 1991; Zemaitis et al., 2010).

Φ'_{ij} : Paramètre d'interaction binaire cation-cation (ou anion-anion) ;

C_{ca} : Paramètre d'interaction binaire cation-anion qui est fonction du paramètre d'interaction binaire C_{ca}^{Φ} et de les charges électriques des cations θ_c et des anions θ_a ;

Les paramètres B_{ij} et B'_{ij} sont déterminés à partir de la force ionique et de la constante α_1 - qui vaut 2 (Pitzer, 1991; Zemaitis et al., 2010). Ces paramètres sont basés sur des données expérimentales de coefficient d'activité et osmotique de la

solution. Pour les électrolytes de type 1-1 (ex.: NaCl, KCl) et 2-1 ou 1-2 (ex.: CaCl₂, Na₂SO₄, MgCl₂), les paramètres B_{ij} et B'_{ij} sont décrits par les expressions suivantes :

$$B_{ca} = \beta_{0_{ca}} + \frac{2\beta_{1_{ca}}}{\alpha_1^2 I} [1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I}) \exp(-\alpha_1 \sqrt{I})] \quad (\text{I-37})$$

$$B'_{ca} = -\frac{2}{\alpha_1^2 I^2} \left[\beta_{1_{ca}} \left(1 - \left(1 + \alpha_1 \sqrt{I} + \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) \right) \right] \quad (\text{I-38})$$

$\beta_{0_{ca}}$, $\beta_{1_{ca}}$ et $\beta_{2_{ca}}$ (pour les électrolytes du type 2-2) sont des paramètres symétriques d'interaction binaire anion-cation. Le fait qu'ils soient symétriques signifie qu'ils possèdent la propriété suivante : $\beta_{ij} = \beta_{ji}$ et $\beta_{ii} = \beta_{jj} = 0$.

A partir des équations du modèle de Pitzer, nous pouvons remarquer que les paramètres d'interaction sont effectivement obtenus à partir des données expérimentales et d'autres dérivés de paramètres régressés. Ces paramètres sont donc ajustables directement ou indirectement à partir des mesures expérimentales, qui sont fonction de la pression, température et composition du système étudié.

Ainsi, grâce à des données expérimentales de la solubilité du dioxyde de carbone dans les solutions salées, un nouvel ensemble de paramètres d'interaction (CO₂-cation, CO₂-anion et CO₂-cation-anion) sera déterminé sur la base du modèle de coefficient d'activité Pitzer, implémenté dans le logiciel de simulation géochimique PhreeSCALE (méthodologie expliquée dans le prochain chapitre). Configurant ainsi le deuxième objectif de cette thèse.

I.5. Conclusions

L'étude bibliographique nous a permis d'identifier les différentes techniques d'analyses utilisées pour la détermination expérimentale de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure ou dans les solutions salées. Ces méthodes ont été classées en deux groupes, analytiques (qui nécessitent une étape d'échantillonnage de la phase liquide saturée) et synthétiques (sans besoin d'échantillonnage). La méthode analytique de titration du CO₂ dissous dans la phase liquide piégée par une solution saturée de NaOH a été utilisée par le LaTEP dans plusieurs études antérieures (Lara Cruz, 2019; Messabeb, 2017; Poulain, 2019).

Chapitre I : Etude bibliographique

Dans un deuxième temps, l'étude bibliographique s'est focalisée sur les mesures expérimentales de solubilité du CO₂ dans l'eau pure et les solutions salées à haute pression et haute température disponibles dans la littérature. On constate que de nombreuses études concernant le système CO₂-H₂O ont été menées. En revanche, les systèmes CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et CO₂-H₂O-MgCl₂ sont bien moins caractérisés, les données de solubilité du CO₂ étant rares à haute pression et haute température pour de fortes salinités.

Cette étude bibliographique a également permis d'avoir des renseignements quant à l'influence de la température, la pression et la salinité sur la solubilité du CO₂. Des divergences dans les conclusions des différentes études sont à souligner notamment sur l'effet de la température. De manière générale, il a été montré que la solubilité du CO₂ diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à un certain seuil de pression. A contrario, la solubilité du CO₂ augmente avec la pression. L'effet de la concentration de sels a été étudiée par le biais du salting-out effect, qui rend compte de la diminution de la solubilité des gaz lors de l'ajout de sels en phase aqueuse. L'effet de sel est dépendant de la nature de l'électrolyte et des conditions (T, P, salinité, mélange), nécessitant une caractérisation expérimentale pour chaque nouveau système.

Dans un dernier temps, les principes thermodynamiques caractérisant l'équilibre entre phases liquide et vapeur ont été exposés. Les différentes approches : symétrique $\varphi - \varphi$ ou dissymétrique (asymétrique) $\gamma - \varphi$ ont été discutées. L'approche $\gamma - \varphi$ a été présentée plus en détail car nous l'avons sélectionnée dans ces travaux de thèse. Elle est également utilisée par le logiciel PhreeSCALE. L'équation d'état de Peng-Robinson, permettant de calculer les coefficients de fugacité, ainsi que le modèle de Pitzer, donnant accès au coefficients d'activité, ont également fait l'objet de deux parties de ce chapitre. La partie présentant le modèle de Pitzer a, de plus, permis d'introduire la notion de paramètres d'interaction binaires et ternaires, intervenant dans le modèle et déterminés à partir de données expérimentales. Ceci met en lumière la nécessité d'acquérir de nouveaux points de solubilités du CO₂ pour les systèmes d'intérêt afin d'améliorer les modèles géochimiques les concernant.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ce deuxième chapitre permet de présenter le dispositif expérimental, la méthode d'analyse et les outils numériques utilisés dans ce travail pour l'étude des équilibres thermodynamiques des systèmes CO₂-solutions aqueuses salées pour une vaste gamme de température-pression-concentration de sel.

II.1. Matériels

II.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de ce travail, leurs fournisseurs et puretés sont regroupés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Produits chimiques utilisés dans le cadre la thèse.

Produit	Formule chimique	N° CAS	Fournisseur	Pureté
Dioxyde de carbone	CO ₂	124-38-9	Air Liquide	99,7 % massique
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	7757-82-6	Merck	> 99 % massique
Hydroxyde de sodium	NaOH	1310-73-2	Fisher Scientific	46/51 % massique
Acide chlorhydrique	HCl	7647-01-0	VWR	0,1 ± 2 % mol/L
Chlorure de sodium	NaCl	7647-14-5	ACROS Organics	99,5 % massique
Magnésium chlorure hexahydraté	MgCl ₂ .6H ₂ O	7791-18-6	VWR	100% massique
Eau ultra pure	H ₂ O	7732-18-5	Smart2 Pure System par ThermoFisher	18,2 MΩ.cm

II.1.2. Dispositif expérimental

Une installation dédiée à l'étude des systèmes gaz-liquide-solide sous pression a été développée dans le cadre de la thèse de Langlais (2013). Il est constitué principalement d'un autoclave thermostaté avec en amont, des éléments dédiés au chargement en gaz, et en aval différentes voies d'échantillonnage. Messabeb (2017)

a proposé des modifications techniques surtout pour lutter contre la corrosion du système et minimiser les volumes morts autour de l'autoclave. Ce pilote a servi de base à cette étude. Un schéma présentant le pilote est présenté sur la Figure II-1.

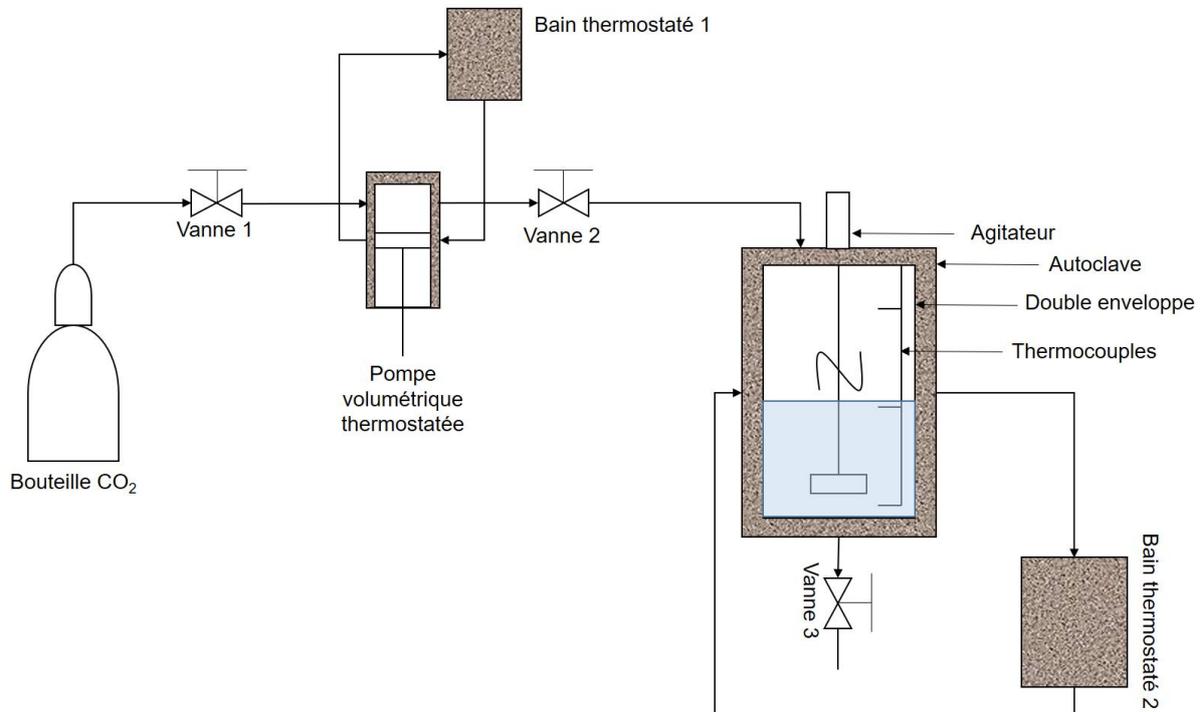


Figure II-1. Schéma du dispositif expérimental pour l'étude des équilibres thermodynamiques.

II.1.2.1. Description du pilote

Le pilote de notre étude est constitué par une cellule d'équilibre fait en Hastelloy C276 d'une capacité d'un litre pouvant fonctionner à des températures entre 293 K à 473 K avec une pression maximale de 25 MPa (voir Figure II-2). La fermeture du réacteur au niveau du couvercle se fait par une bride et six goujons. L'étanchéité est obtenue grâce à un joint PTFE. La chauffe et le maintien à une température de consigne du réacteur est assurée grâce à la circulation d'un fluide caloporteur entre la double enveloppe de la cellule et le bain thermostaté 2 (LAUDA RP 845 C, voir Figure II-1). Les températures internes du réacteur sont mesurées par trois sondes PT 100 classe A, de précisions de 0,1 K. Les capteurs de température sont placés à des niveaux différents (haute, au milieu et au fond de la cellule).

Pour faire le chargement de CO₂ dans la cellule, une pompe volumétrique (TOP Industrie PMHP 200-200), d'un volume de 186 cm³, est utilisée. La température de la tête de pompe est contrôlée par la circulation d'un fluide caloporteur dans sa double

Chapitre II : Matériels et Méthodes

enveloppe dont la température est régulée grâce au bain thermostaté 1 (Huber ministat 125 CC1, voir Figure II-1). La pompe permet d'injecter du CO₂ sous pression jusqu'à 20 MPa et elle offre une compensation de pression automatique après chaque prélèvement. Deux capteurs de pression Keller PA-33X installés sur la pompe et autoclave mesurent les pressions. Ces deux capteurs peuvent travailler entre 0-30 MPa, la précision est de $\pm 0,15$ % de l'échelle maximale ($\pm 0,045$ MPa).

Un dispositif d'agitation permet d'assurer que les phases (liquide et gaz) sont bien mélangées dans le réacteur. Deux mobiles sont fixés sur l'arbre de l'agitateur - une turbine de Rushton (phase liquide) et une hélice à quatre pales inclinées (phase gaz). La vitesse d'agitation est réglable (jusqu'à 1500 RPM) et le corps de l'agitateur est refroidi par le même bain thermostaté que la pompe à une température fixe de 278 K pour éviter sa détérioration.

Les prélèvements sont faits par une vanne (V3) située en bas de la cellule. La sécurité du dispositif est assurée grâce à deux disques de rupture : un installé sur l'autoclave et l'autre sur la pompe volumétrique avec une pression d'éclatement de 25 MPa.

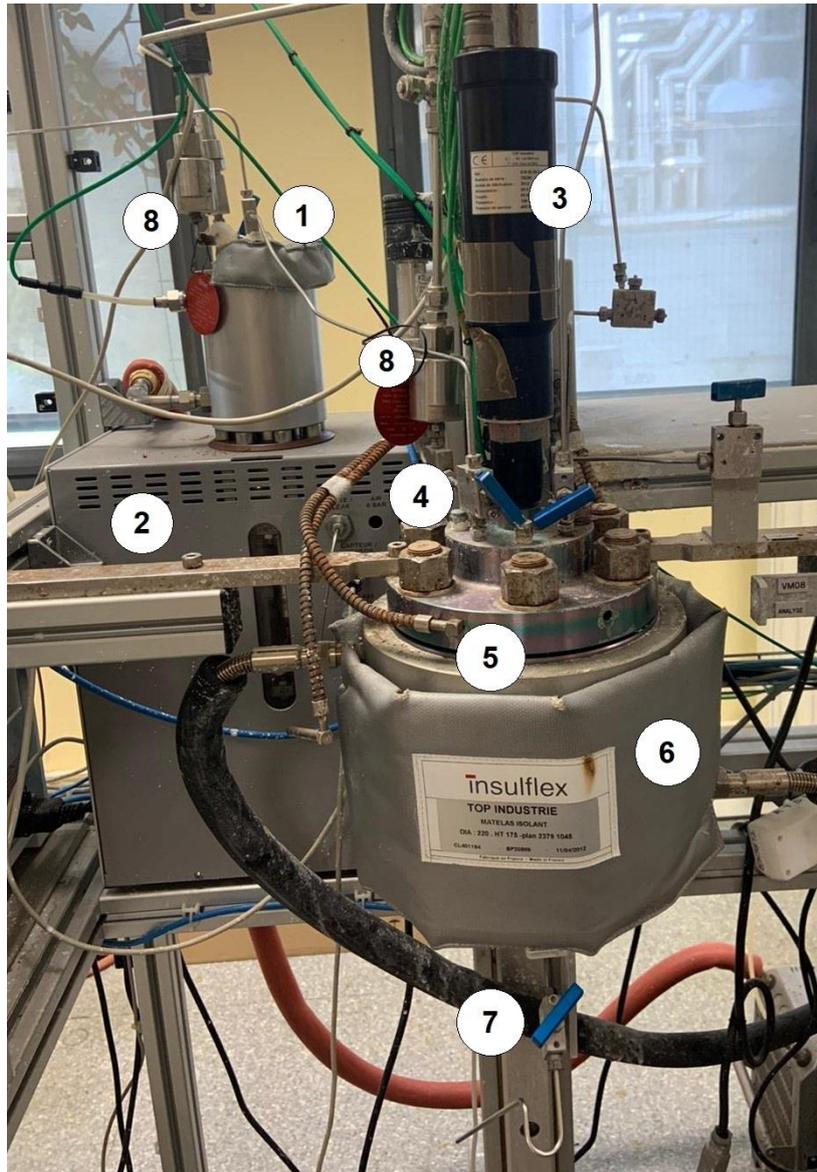


Figure II-2. Pilote expérimental : (1) Vanne 1 ; (2) Pompe volumétrique ; (3) Agitateur ; (4) Vanne 2 ; (5) Réacteur ; (6) Double enveloppe ; (7) Vanne 3 et (8) Disques de rupture.

II.1.3. Balance

Le protocole expérimental nécessite de peser différents réactifs et produits. Pour des masses inférieures à 210 g, une balance électronique de Denver Instrument (TP-214) avec une précision de 0,1 mg a été utilisée. Pour des masses supérieures, la pesée a été réalisée à l'aide d'une balance de Denver Instrument (MXX-2001) avec une résolution de 0,1 g.

II.1.4. Titrateur automatique

Des dosages pH-métriques sont nécessaires dans le protocole expérimental. Le titrage est réalisé par un titrateur automatique (Titroline 7800 de SI Analytics) couplé à une électrode de pH (A 162 2 M DIN ID-SI Analytics) et d'une électrode de conductivité (LF 413T IDS - SI Analytics). Le titrateur enregistre le pH et la conductivité à chaque pas de dosage. Il est programmé pour réaliser des ajouts de volume constant d'acide (titration linéaire) de $0,05 \text{ cm}^3$ (la précision du volume injecté est de 0,15 %) et le dosage s'arrête lorsque la valeur de pH atteint 2,5.

II.2. Méthodes

II.2.1. Protocole expérimental

Avant chaque manipulation, le réacteur, les lignes et la pompe sont purgés à l'aide d'une pompe à vide (après chaque test, nettoyage suivi de la purge). Une fois que la purge est réalisée, le refroidissement de la tête de pompe est démarré (température de consigne de 278 K au bain thermostaté 1). La solution liquide est injectée dans le réacteur par aspiration à la vanne V3 et la chauffe du réacteur est enclenchée (température de consigne indiquée au bain thermostaté 2).

Le CO_2 est introduit dans la pompe par ouverture de la vanne V1 (la vanne V2 reste fermée). Le refroidissement du CO_2 dans la tête de la pompe permet d'obtenir le changement de phase (gaz \rightarrow liquide) lorsque la pression augmente (Figure II-1).

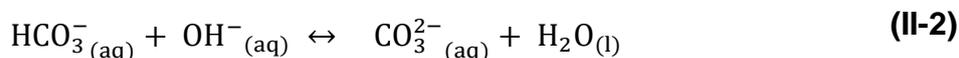
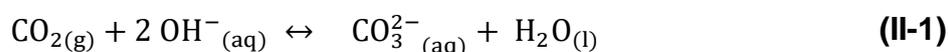
Lorsque la température de consigne est atteinte dans l'autoclave, la vanne V1 est fermée et la consigne de pression de travail est fixée. Le piston de la pompe se déplace jusqu'à atteindre la pression désirée. La vanne V2 est ouverte permettant l'introduction du CO_2 dans l'autoclave, le piston monte jusqu'à la pression de consigne. Quand la pression est atteinte, la vanne d'entrée V2 est fermée et l'agitation dans l'autoclave est activée à la vitesse de 800 RPM selon le protocole défini par Messabeb (2017). La pression dans le réacteur va diminuer à cause de la dissolution du CO_2 dans la phase liquide. Il faut alors ouvrir la vanne V2 pour compenser la chute de pression puis la refermer.

Lorsque la pression et la température de l'autoclave s'équilibrent, l'agitation est maintenue pendant environ une heure (minimum) pour assurer l'équilibre thermodynamique du système (Messabeb, 2017). Ensuite, le processus d'échantillonnage commence; ce fait est vérifié et confirmé par la bonne répétabilité

de l'analyse en phase aqueuse. Pour le prélèvement, une seringue contenant une quantité d'hydroxyde de sodium précisément connue est connectée à l'autoclave (valve V3). La vanne V3 de l'autoclave est ouverte pour la récupération des échantillons saturés. Ensuite, les échantillons récupérés sont analysés.

II.2.2. Protocole d'analyse du CO₂ dissous dans la phase liquide

Dans notre étude, la méthode analytique utilisée pour mesurer la solubilité du CO₂ dans les solutions salées et dans l'eau pure consiste à piéger du CO₂ dans un échantillon de soude en excès afin de transformer tout le CO₂ et HCO₃⁻ en CO₃²⁻, selon les réactions :



La composition dans l'échantillon piégé est ensuite déterminée par titration. Cette méthode est très utilisée dans la littérature. Harned et Davis (1943), Novák et al. (1961), Takenouchi et Kennedy (1965, 1964), Qin et al. (2008), Savary et al. (2012), Mohammadian et al. (2015) et Jacob et Saylor (2016) ont utilisé la titration comme méthode de mesure que ce soit dans l'eau pure ou dans des solutions salées. Notre étude utilise la procédure mise au point par Messabeb (2017) qui a été appliqué par Poulain et al. (2019) et Lara Cruz et al. (2020) – cf § I.1.1.4.

II.2.2.1. Echantillonnage : piégeage dans la soude

Pour le prélèvement, une seringue contenant une quantité de soude connue avec précision est connectée à l'autoclave par la vanne V3.

La masse de la solution basique est déterminée par la pesée de la seringue d'échantillonnage avant et après le chargement avec la soude. La soude doit être toujours en excès pour assurer toute la conversion du CO₂ et HCO₃⁻ en CO₃²⁻. La pureté de la solution de soude est toujours vérifiée avant chaque expérience par dosage de la soude, afin de surveiller la présence des carbonates ou la contamination de la solution par le CO₂ de l'air.

La vanne V3 de fond de l'autoclave est ouverte pour la récupération des échantillons saturés (Figure II-1). La masse de l'échantillon est obtenue par le pesage de la seringue après la fin de l'échantillonnage.

II.2.2.2. Analyse : dosage pH-métrique

Après échantillonnage, le contenu de la seringue est dosé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 M (C_{HCl}). Les espèces chimiques dosées présentes dans la seringue sont les ions OH^- et CO_3^{2-} . Le titrateur automatique, utilisé les dosages, enregistre la courbe du pH en fonction du volume d'acide ajouté, présentée dans la Figure II-3.

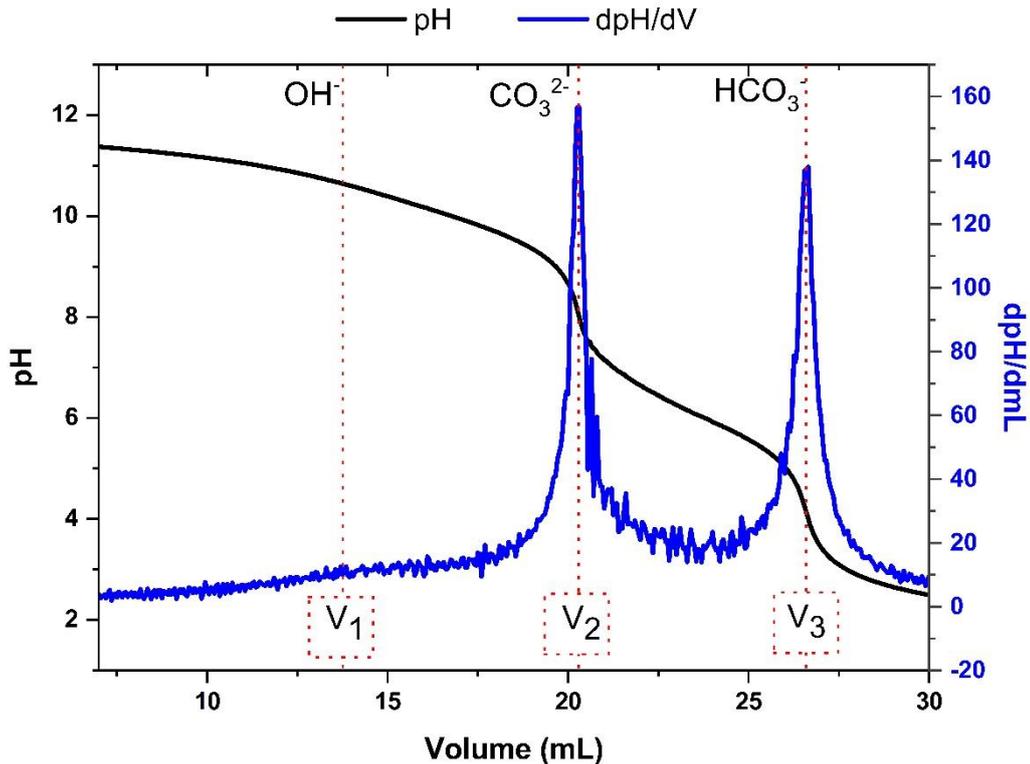
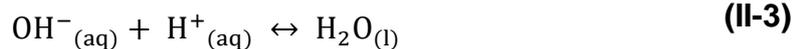


Figure II-3. Courbe du pH et de la dérivée du pH en fonction du volume d'acide ajouté.

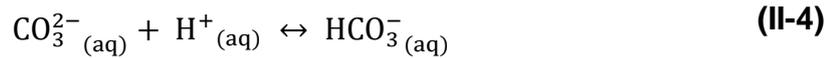
A partir de la courbe de titrage, on peut détecter trois points d'équivalence :

- Le premier point représente la neutralisation des ions OH^- en excès. Le point d'équivalence V_1 est détecté à un pH compris entre 11,2 – 10,8.



Ce point n'est pas toujours visible.

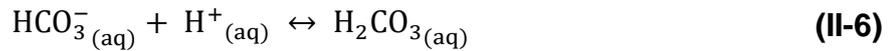
- Le deuxième point d'équivalence est atteint à un pH de 8,4 – 8,2 et correspond à la neutralisation des ions carbonates en ions hydrogénocarbonates selon l'équation :



La quantité de moles du CO_2 (η_{CO_2}) dissous dans l'échantillon peut être déterminée par la différence entre les deux premiers volumes d'équivalence :

$$\eta_{\text{CO}_2} = \eta_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{C_{\text{HCl}} \times (V_2 - V_1)}{1000} \quad (\text{II-5})$$

- Le dernier point d'équivalence est atteint à un pH vers 4,4 – 4,3. Le point d'équivalence V_3 correspond à la transformation des ions hydrogénocarbonates en acide carbonique :



La quantité de moles du CO_2 dissous dans l'échantillon peut être déterminée par la différence entre les deux derniers volumes d'équivalence V_3 et V_2 :

$$\eta_{\text{CO}_2} = \eta_{\text{HCO}_3^-} = \frac{C_{\text{HCl}} \times (V_3 - V_2)}{1000} \quad (\text{II-7})$$

II.2.3. Critères de validation des résultats par titration

Le protocole de titration acido-basique décrit est répété sur cinq échantillons différents de la phase liquide. La moyenne des cinq analyses constitue le résultat de mesure de solubilité du dioxyde de carbone annoncé pour les conditions expérimentales travaillées. Les résultats obtenus sont validés par le biais des critères d'évaluation de la fiabilité des analyses.

Ainsi, quatre critères ont été établis pour la vérification:

- Vérification de l'excès de soude (critère I) ;
- Vérification de la composition de la solution de soude utilisée pour le dosage (critère II) ;
- Différence entre volumes des points d'équivalence (critère III) ;
- Cohérence avec la barre d'erreur expérimentale (critère IV).

Les critères I, II et III sont vérifiés à chaque résultat d'analyse pour valider chaque titration individuellement, indépendamment du calcul de la moyenne. Par contre, le critère IV est appliqué après le calcul de la moyenne de l'ensemble des cinq analyses de titration.

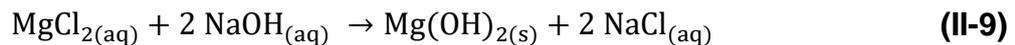
II.2.3.1. Vérification de l'excès de soude (Critère I)

L'excès molaire de NaOH doit être supérieur à 1,15 pour garantir une quantité suffisante de NaOH pour les réactions (1) et (2) :

$$\text{excess} = \frac{\eta_{\text{OH}^-}^{\text{pesée}}}{2 \times \eta_{\text{CO}_2}} > 1,15 \quad (\text{II-8})$$

Après le dosage, lorsque la quantité de CO₂ dissous dans l'échantillon est connue, ce rapport est vérifié : s'il respecte les 15 % d'excès, le critère I est validé (Lara Cruz, 2019).

Ce critère est encore plus important dans le cadre du système CO₂-H₂O-MgCl₂, car le sel dissout dans la phase aqueuse va réagir avec la soude comme montré dans la réaction suivante (réaction II-9). De cette façon, pour le système qui contient le MgCl₂, l'excès de soude doit être suffisant pour assurer les réactions (II-1), (II-3) et (II-9) :



Ainsi, le facteur d'excès pour les systèmes contenant du MgCl₂ ($\text{excess}_{\text{Mg}}$) est décrit comme :

$$\text{excess}_{\text{Mg}} = \frac{\eta_{\text{OH}^-}^{\text{pesée}}}{2 \times (\eta_{\text{CO}_2} + \eta_{\text{Mg}(\text{OH})_2})} > 1,15 \quad (\text{II-10})$$

Où $\eta_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ est le nombre de moles dans l'échantillon. Le nombre de moles de Mg(OH)₂ est quantifié à l'aide des estimations faites par les logiciels PHREEQC et PhreeSCALE. Les détails seront discutés au Chapitre III.

II.2.3.2. Vérification de la composition de la solution de soude utilisée pour le dosage (Critère II)

La quantité de moles de NaOH est recalculée, vérifiant ainsi s'il y a eu des pertes pendant le processus d'échantillonnage. Par conséquent, la différence entre la quantité de NaOH ($\eta_{\text{OH}^-}^{\text{pesée}}$, en moles) déterminée par pesée (avant prélèvement) et la quantité de NaOH recalculée par le titrage ($\eta_{\text{OH}^-}^{\text{titration}}$) ne doit pas être supérieure à 2 %. Le calcul se fait à partir de la quantité de moles du CO₂ présente dans l'échantillon ou à partir du point d'équivalence V2.

$$\eta_{\text{OH}^-}^{\text{titration}} = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_2}{1000} + \eta_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_3}{1000} \quad (\text{II-11})$$

$$\text{diff}_{\%} = \frac{|\eta_{\text{OH}^-}^{\text{pesée}} - \eta_{\text{OH}^-}^{\text{titration}}|}{\eta_{\text{OH}^-}^{\text{pesée}}} \times 100 \leq 2 \% \quad (\text{II-12})$$

II.2.3.3. Différence entre volumes des points d'équivalence

(Critère III)

Messabeb (2017) a établi, comme critère de vérification du dosage, que l'écart entre les deux premiers volumes d'équivalence et les deux derniers volumes d'équivalence ne doit pas dépasser 0,1 cm³ ($|(V_2 - V_1) - (V_3 - V_2)| < 0,1 \text{ mL}$). Nous décidons d'évaluer l'écart entre les deux derniers points d'équivalence, car le premier point d'équivalence (V_1) n'est pas toujours visible.

La différence entre les deux derniers volumes d'équivalence ne doit pas être inférieure à quatre millilitres, afin que les pics de volume d'équivalence soient bien marqués (comme indiqué sur la Figure II-2) :

$$V_3 - V_2 \geq 4 \text{ mL} \quad (\text{II-13})$$

II.2.3.4. Cohérence avec la barre d'erreur expérimentale

(Critère IV)

La cohérence avec la barre d'erreur expérimentale est étudiée. Ce critère évalue la cohérence des résultats obtenus par chaque analyse ($m_{\text{CO}_2}^i$) dans une plage spécifique déterminée par notre barre d'erreur (représentée par l'incertitude expérimentale, $u_{m_{\text{CO}_2}}$ - déterminée par la méthode ANOVA) et la moyenne des résultats (\bar{m}_{CO_2}), comme proposé par Lara Cruz (2019). Une fois l'incertitude expérimentale déterminée à température et pression fixes, nous observons si les cinq résultats de solubilité se situent dans l'intervalle donné. Lorsque cette condition est remplie, les résultats sont conservés. Si l'un des résultats d'analyse ne vérifie pas cette condition, ce résultat est ignoré. Ensuite, nous faisons un autre échantillonnage suivi de l'analyse pour assurer la répétabilité de l'ensemble de résultats.

$$\bar{m}_{\text{CO}_2} - u_{m_{\text{CO}_2}} < m_{\text{CO}_2}^i < \bar{m}_{\text{CO}_2} + u_{m_{\text{CO}_2}} \quad (\text{II-14})$$

Ce critère vise à repérer des résultats d'analyse qui ne sont pas cohérents avec la tendance du groupe de cinq analyses effectuées par expérience.

II.2.4. Caractérisations des incertitudes de la mesure de solubilité du CO₂

Des composantes très importantes qui accompagnent les résultats expérimentaux de solubilité du dioxyde de carbone sont les barres d'erreur. Les barres d'erreur des mesures sont dépendantes de la précision systématique des actions réalisées dans la procédure expérimentale de globale. De ce fait, une erreur sur la préparation de la solution salée et son chargement dans le réacteur ou sur l'opération d'échantillonnage et d'analyses peut contribuer à l'incertitude expérimentale.

Dans le contexte de cette étude, la méthode ANOVA est choisie pour caractériser l'incertitude des résultats expérimentaux de solubilité du CO₂. L'ANOVA a été utilisée dans d'autres études au LaTEP (Lara Cruz et al., 2020; Messabeb et al., 2016, 2017). L'utilisation de cette méthode permet de comprendre l'origine et l'impact sur l'incertitude globale de la mesure. L'ANOVA se base sur des expériences de répétabilité et de reproductibilité, l'incertitude globale est donc une composition entre une incertitude due à la reproductibilité de l'expérience (une incertitude inter-expériences) et d'une autre due à la répétabilité de l'échantillonnage et de l'analyse de la phase aqueuse (une incertitude intra-expériences).

Pour la détermination de l'incertitude globale expérimentale, trois expériences ont été menées (préparation de solution et le chargement du réacteur trois fois - évaluation de la reproductibilité) et pour chacune de ces expériences, cinq analyses par titration ont été réalisées (évaluation de la répétabilité). La variance inter-expériences (σ_{inter}^2) évalue la reproductibilité et la variance intra-expériences (σ_{intra}^2) évalue la répétabilité :

$$\sigma_{\text{inter}}^2 = \frac{1}{p} \times \left(\frac{p \times \sum_{i=1}^n (\bar{m}_{\text{CO}_2}^i - \bar{m}_{\text{CO}_2})^2}{n - 1} - \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (m_{\text{CO}_2}^{ij} - \bar{m}_{\text{CO}_2}^i)^2}{n \times (p - 1)} \right) \quad (\text{II-15})$$

$$\sigma_{\text{intra}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (m_{\text{CO}_2}^{ij} - \bar{m}_{\text{CO}_2}^i)^2}{n \times (p - 1)} \quad (\text{II-16})$$

Avec la nomenclature suivante :

n : Nombre d'expériences ;

p : Nombre de mesures de solubilité réalisées par expérience ;

Chapitre II : Matériels et Méthodes

N : Nombre total de mesures de solubilité réalisées dans les n expériences (N =n.p) ;

i : Indice désignant une expérience i ;

j : Indice désignant une analyse j ;

$m_{CO_2}^{ij}$: Valeur de solubilité du CO₂ mesurée lors de l'analyse numéro j de l'expérience i ;

$\bar{m}_{CO_2}^i$: Moyenne des valeurs de solubilité du CO₂ mesurées lors de l'expérience i ;

\bar{m}_{CO_2} : Moyenne de solubilité du CO₂ de la totalité de N mesures réalisées.

Il est également possible d'exprimer les variances inter-expériences et intra-expériences en fonction des carrés moyens (CM), comme prévu dans l'ISO 5725 (Feinberg et Laurentie, 2010) :

$$\sigma_{inter}^2 = \frac{1}{p} \times \left(\frac{p \times \sum_{i=1}^n (\bar{m}_{CO_2}^i - \bar{m}_{CO_2})^2}{n - 1} - \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (m_{CO_2}^{ij} - \bar{m}_{CO_2}^i)^2}{n \times (p - 1)} \right) \quad (II-17)$$

$$= \frac{CM_{inter} - CM_{intra}}{p}$$

$$\sigma_{intra}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (m_{CO_2}^{ij} - \bar{m}_{CO_2}^i)^2}{n \times (p - 1)} = CM_{intra} \quad (II-18)$$

La même norme prévoit que le calcul de variance inter-expériences mène à une valeur négative lorsque le carré moyen intra-expérience (CM_{intra}) est supérieur au carré moyen inter-expériences (CM_{inter}). Ainsi, la variance inter-expériences est considérée comme nulle (Feinberg et Laurentie, 2010). Il est donc possible d'affirmer que l'erreur due à la reproduction de la manipulation est négligeable. Par conséquent, l'incertitude globale sera strictement liée à la répétabilité de l'échantillonnage et à l'analyse de la phase aqueuse.

L'incertitude globale est calculée par la suite en combinant les deux variances dans un terme qui est multiplié par un facteur d'élargissement pour avoir un niveau de confiance de 95 %. Ce facteur est déterminé par le test de Student en fonction du nombre d'expériences et en fonction du degré de liberté. Dans le cadre de cette thèse,

avec trois séries d'expériences, nous avons deux degrés de liberté intergroupe et le facteur t de Student utilisé est donc de 4,303 (comme décrit dans le Tableau II-2).

$$u_{m_{CO_2}} = t_{0.95, n-1} \times \sqrt{\frac{\sigma_{intra}^2}{p \times n} + \frac{\sigma_{inter}^2}{n}} \quad (\text{II-19})$$

Tableau II-2. Facteur de Student en fonction du degré de liberté pour un seuil de confiance de 95 % (Monpetiller SupAgro, 2014).

Nombre de séries (n)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Degré de liberté (n-1)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Facteur t de Student	12,706	4,303	3,182	2,776	2,571	2,447	2,365	2,306	2,262

La détermination des barres d'erreur de nos mesures de solubilité par la méthode ANOVA pour les systèmes CO₂-H₂O, CO₂-H₂O-Na₂SO₄, CO₂-H₂O-NaCl et CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ est réalisée avec trois expériences sur le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ à 323,15 K et 5 MPa. Pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂, la barre d'erreur a été évaluée par la méthode ANOVA avec trois expériences sur le système CO₂-H₂O-MgCl₂ à 373,15 K et 10 MPa. Les résultats de ces applications seront détaillés dans le Chapitre III.

II.2.5. Caractérisations des incertitudes sur le « salting-out effect »

Koschel et al. (2006) et Mohammadian et al. (2015) ont défini le salting-out effect comme le calcul de la différence relative entre la solubilité du gaz dans les solutions salines et la solubilité dans l'eau pure dans les mêmes conditions de température et de pression. Elle est calculée comme suit :

$$SO_{\%} = \frac{100 \times (m_{CO_2}^0 - m_{CO_2})}{m_{CO_2}^0} \quad (\text{II-20})$$

Comme le calcul de le salting-out effect repose sur des mesures de solubilité du CO₂ dans l'eau pure et dans la solution contenant différents sels, l'incertitude associée est une incertitude propagée (équation II-21) qui pourrait conduire à une perte

potentielle de précision. Nos points de solubilité dans le CO₂ sont accompagnés d'incertitudes relatives déterminées par le méthode ANOVA.

$$u_{SO\%}^2(m_{CO_2}^0, m_{CO_2}) = \left(\frac{\partial SO\%}{\partial m_{CO_2}^0} \right)^2 \times u_{m_{CO_2}^0}^2 + \left(\frac{\partial SO\%}{\partial m_{CO_2}} \right)^2 \times u_{m_{CO_2}}^2 \quad (II-21)$$

Dans le cas présent, ceci se traduit par l'équation suivante :

$$u_{SO\%} = \frac{100}{m_{CO_2}^0} \times \sqrt{u_{m_{CO_2}}^2 + \left(\frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2}^0} \times u_{m_{CO_2}^0}^2 \right)^2} \quad (II-22)$$

L'incertitude sur le salting-out effect s'exprime directement en pourcentage.

II.3. Environnement des calculs des équilibres entre phases – PhreeSCALE

L'acquisition de données expérimentales est extrêmement importante pour l'amélioration de modèles thermodynamiques simulant la solubilité du CO₂ dans l'eau pure ou dans des solutions aqueuses dans différentes conditions de température, pression et concentration en sel comme montré par Duan et Sun (2003), Duan et al. (2006), Springer et al. (2012) et Shi et Mao (2017). L'amélioration de ces modèles dépend directement de l'ensemble de données expérimentales disponibles.

Comme présenté dans le Chapitre I, le modèle de Pitzer est utilisé pour décrire la phase liquide à partir d'un modèle d'activité. Ce modèle est basé sur des paramètres d'interaction entre les espèces en solution, paramètres ajustables et déterminés à partir des mesures expérimentales. Sur la base du modèle de coefficient d'activité de Pitzer, implémenté dans le logiciel de simulation géochimique PhreeSCALE (Lach et al., 2016) développé par le BRGM, nous pouvons déterminer un nouvel ensemble de paramètres d'interaction pour traiter le comportement chimique des systèmes CO₂-H₂O-sel. Dans le cadre de cette thèse, à partir du modèle de Pitzer, nous proposons le développement d'un modèle pour calculer la solubilité du CO₂ dans l'eau pure et dans des solutions aqueuses salées à différentes températures, pressions et concentration de sel proches de la saturation.

Le logiciel PhreeSCALE est basé sur le logiciel géochimique PHREEQC (Appelo, 2015; Appelo et al., 2014; Parkhurst et Appelo, 2013), un code largement utilisé par la

communauté des géosciences (géochimie, transport réactif). C'est un code qui a aussi la particularité d'avoir des bases de données accessibles et modifiables. Le fonctionnement du PhreeSCALE est identique à celui de PHREEQC. PhreeSCALE propose cependant de nouvelles fonctionnalités. Ainsi, outre le calcul des propriétés de la solution telles que les coefficients d'activité des solutés et les équilibres de phase des solutions électrolytiques avec les gaz et les solides, le code permet aussi le calcul de la capacité calorifique de la solution et de la densité de solutions aqueuses complexes en utilisant le formalisme de Pitzer.

Le logiciel PhreeSCALE permet de calculer la solubilité du CO₂ en utilisant une approche activité-fugacité γ - ϕ (comme expliqué dans le Chapitre I), comme le code PHREEQC :

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{\phi_{\text{CO}_2}^{\text{vap}} \times P \times y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^m} \times K_{\text{H}} \times \exp\left(\frac{-V_{\text{m,CO}_2}(P - P_0)}{RT}\right) \frac{m_0}{P_0} \quad (\text{II-23})$$

Où P est la pression du système (atm) et y_{CO_2} est la fraction molaire en phase gazeuse (-). Comme dans Appelo (2015) et Appelo et al. (2014), $V_{\text{m,CO}_2}$ peut être calculé à l'aide du modèle HKF (c'est-à-dire le modèle de Helgeson-Kirkham-Flowers - Johnson et al., 1992). K_{H} est la constante de Henry du CO₂ (ses valeurs sont données par Plummer et Busenberg (1982)). m est la molalité, R est la constante du gaz idéal et T est la température. L'indice 0 représente l'état standard, P_0 est égal à 1 atm et m_0 à 1 mol/kg. Le coefficient de fugacité (ϕ) est calculé à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson.

Une expansion proposée par Pitzer (1991) est utilisée pour obtenir le coefficient d'activité $\gamma_{\text{CO}_2}^m$. Ce modèle dépend de la température, de la molalité des espèces et de leurs interactions moléculaires respectives.

$$\ln(\gamma_{\text{CO}_2}^m) = 2m_{\text{CO}_2}\lambda_{\text{CO}_2,\text{CO}_2} + \sum_{c=1}^{n_c} 2m_c\lambda_{\text{CO}_2,c} + \sum_{a=1}^{n_a} 2m_a\lambda_{\text{CO}_2,a} + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a \zeta_{\text{CO}_2,c,a} \quad (\text{II-24})$$

Où λ et ζ sont des paramètres d'interaction binaires et ternaires, respectivement. c et a correspondent aux cations et aux anions, respectivement. Pour la dépendance à la température des paramètres d'interaction, on suppose l'expression suivante (qui

est la combinaison des équations de Møller (1988) et Christov et Møller (2004)) comme proposé par Lach et al. (2016) :

$$Y(T) = A1 + A2T + A3T^2 + A4T^3 + \frac{A5}{T} + A6 \ln T + \frac{A7}{(T - 263)} + \frac{A8}{(680 - T)} + \frac{A9}{(T - 227)} \quad \text{(II-25)}$$

Y peut être l'une des interactions spécifiques ajustables.

De cette manière, les données expérimentales acquises seront utilisées pour la détermination de nouveaux paramètres d'interaction spécifiques du modèle de Pitzer, avec la possibilité d'être décrites en fonction de la température ou non.

II.3.1. Approche numérique de l'optimisation

Les paramètres d'interaction doivent permettre de modéliser convenablement les solubilités du CO₂ dans une vaste gamme de température, pression et concentration de sel sur les systèmes CO₂-H₂O, CO₂-H₂O-NaCl, CO₂-H₂O-Na₂SO₄, CO₂-H₂O-CaCl₂ et CO₂-H₂O-MgCl₂. Pour la détermination de nouveaux paramètres d'interaction du modèle de Pitzer, les optimisations ont été réalisées en couplant PhreeSCALE avec PEST (Doherty, 2004) selon le principe suivant (André et al., 2009). PEST appelle PhreeSCALE pour calculer les propriétés cibles des systèmes chimiques d'intérêt (par exemple la solubilité du CO₂), en utilisant un ensemble initial de valeurs pour les paramètres d'interaction spécifiques à estimer. Les résultats du calcul sont ensuite comparés aux valeurs des propriétés expérimentales (= observables) en calculant la fonction objective caractérisant l'écart par rapport aux données expérimentales. Si le critère de convergence n'est pas satisfait, une nouvelle série de calculs est lancée avec un nouvel ensemble de paramètres d'interaction. L'optimisation est réalisée par itérations successives de cette procédure jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait ou s'il n'y a plus d'évolution des résultats. L'algorithme utilisé pour la résolution est celui de Gauss-Marquardt-Levenberg (Doherty, 2004).

Dans le cadre de cette thèse, les paramètres d'interaction $\lambda_{\text{CO}_2,\text{CO}_2}$, $\lambda_{\text{CO}_2,\text{a}}$, $\lambda_{\text{CO}_2,\text{c}}$ et $\zeta_{\text{CO}_2,\text{c,a}}$ du modèle de Pitzer ont été déterminés pour les systèmes CO₂-H₂O-NaCl, CO₂-H₂O-Na₂SO₄, CO₂-H₂O-CaCl₂ et CO₂-H₂O-MgCl₂. Un travail préalable a été réalisé pour le système CO₂-H₂O par l'équipe du BRGM (Parmentier et al., 2016).

Pour nos travaux d'optimisation, les systèmes travaillés au LaTEP et leurs conditions expérimentales respectives de pression, température et concentration, ont été privilégiés. Pour le système CO₂-H₂O-NaCl, les données de solubilité de Messabeb et al. (2016), en plus d'autres qui respectaient les mêmes conditions expérimentales que T – P – m_{sel} (cela sera décrit au Chapitre IV), ont été utilisées. Pour le système CO₂-H₂O-CaCl₂, seules les données Messabeb et al. (2017) ont été utilisées. Et pour les systèmes CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et CO₂-H₂O-MgCl₂, seules les données acquises dans ce présent manuscrit ont été utilisées. Une fois que les paramètres d'interaction ont été établis sur un jeu d'observables, ils sont également testés sur le même système, à d'autres températures et pressions (données expérimentales de la littérature). Les détails et résultats de nos travaux d'optimisation seront discutés dans le Chapitre IV.

II.3.2. Calculs des écarts absolus moyens

Avec le nouvel ensemble de paramètres d'interaction spécifiques de Pitzer, on vise à réduire les écarts absolus moyens (en anglais « *average absolute deviations* » – AAD) entre les résultats de simulations du code PhreeSCALE ($m_{\text{CO}_2}^{\text{cal}}$) et les données expérimentales de la littérature ($m_{\text{CO}_2}^{\text{exp}}$) disponibles sur les systèmes étudiés :

$$\text{AAD}_{\%} = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left(\left| \frac{m_{\text{CO}_2,i}^{\text{cal}} - m_{\text{CO}_2,i}^{\text{exp}}}{m_{\text{CO}_2,i}^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (\text{II-26})$$

Où N_p correspond au nombre total de points expérimentaux.

Dans ce travail, on a fixé comme objectif un AAD global proche de 5 %. Plus de 1000 points expérimentaux ont été comparés. Les résultats liés à la modélisation seront discutés dans le Chapitre IV.

II.4. Conclusions

Ce chapitre a permis de présenter le dispositif expérimental et d'analyse, le protocole opératoire ainsi que les outils numériques de modélisation géochimique et d'optimisation.

L'acquisition des données de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses salées sous une large gamme de température et pression a été réalisée dans un autoclave d'un litre en Hastelloy instrumenté (section II.1.2). Ce réacteur a été mis en place dans le cadre de thèse de Langlais (2013) et utilisé par Messabeb (2017) et

Poulain (2019). Le protocole expérimental et la méthode d'analyse de la quantité de CO₂ dissous en phase aqueuse, par dosage pH-métrique, proposés par Messabeb (2017) ont été repris. Les quatre critères de validation des points expérimentaux ont été énoncés en section II.2.3. La méthode ANOVA, choisie pour déterminer les incertitudes globales des mesures de solubilité, a été présentée en section II.2.4. Trois séries d'expériences avec cinq analyses par titration sont réalisées pour les calculs des incertitudes. Elle a été appliquée aux points obtenus à 323,15 K et 5 MPa pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et à 373,15 K et 10 MPa pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂. Les résultats d'analyse ANOVA ont permis de discriminer l'impact de la répétabilité et de la reproductibilité sur les valeurs de mesures de solubilité obtenues.

Le logiciel PhreeSCALE, développé par le BRGM, est présenté en section II.3. PhreeSCALE utilise les mêmes principes de calculs que le logiciel PHREEQC pour la solubilité de gaz dans la phase liquide. Il s'agit d'une approche dissymétrique activité-fugacité $\gamma - \varphi$, la phase aqueuse étant décrite par le coefficient activité de Pitzer. Le coefficient d'activité est fonction des paramètres d'interaction spécifiques de Pitzer sur lequel se concentrent nos travaux de modélisation. Le couplage avec le logiciel d'optimisation PEST permet de travailler sur l'optimisation des paramètres sélectionnés. La pertinence des modèles est évaluée grâce aux calculs des écarts moyens absolus (AAD%, section II.3.2)

Chapitre III : Résultats et discussions expérimentaux

Ce troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de la thèse concernant la solubilité du CO₂ dans les systèmes aqueux contenant Na₂SO₄ et MgCl₂. La première partie de ce chapitre s'attache à décrire le travail préliminaire de validation du protocole expérimental et de calcul des incertitudes pour les deux systèmes. La deuxième partie présente les résultats originaux à savoir les isothermes de solubilité ainsi qu'une discussion sur l'effet de sels.

III.1. Détermination des incertitudes et validation du protocole expérimental

Le protocole et pilote expérimental proposés par Messabeb et al. (2016) ont été validés pour les systèmes CO₂-H₂O, CO₂-H₂O-NaCl et CO₂-H₂O-CaCl₂ au cours de travaux antérieurs de l'équipe (Messabeb et al., 2016, 2017; Poulain et al., 2019). Un des premiers objectifs de ce travail de thèse a été de vérifier leur adaptation aux systèmes étudiés, ceci s'est traduit par la confrontation de nos données de solubilité expérimentales du CO₂ à des points de la littérature. Comme présenté au Chapitre I, peu de données expérimentales pour les systèmes aqueux contenant Na₂SO₄ et MgCl₂ ont été publiées. Ainsi, pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄, la validation du protocole a été réalisée à 1 mol/kg et 323,15 K. Pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂, à 1 mol/kg et 373,15 K. La détermination de l'incertitude globale de nos mesures par la méthode ANOVA est également présentée dans cette partie. Les incertitudes ont été acquises à 5 MPa et à 10 MPa pour le Na₂SO₄ et MgCl₂, respectivement.

Enfin, pour valider le protocole expérimental et sa barre d'erreur, des mesures de solubilité du dioxyde de carbone sont comparées à des données de la littérature dans des systèmes contenant du sulfate de sodium et du chlorure de magnésium.

III.1.1. Validation du pilote expérimental et du protocole opératoire pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄

III.1.1.1. Calcul de l'incertitude ANOVA

Le Tableau III-1 présente les résultats de solubilité du dioxyde de carbone à 1 mol/kg Na₂SO₄, 5 MPa et 323,15 K. Trois expériences ont été réalisées avec cinq titrations par expérience. L'ensemble des données est utilisé pour calculer la variance intra-groupe σ_{intra}^2 alors que les moyennes par expérience permettent de déterminer la variance inter-groupe σ_{inter}^2 (voir Chapitre II section II.2.4).

Tableau III-1. Résultats de solubilité du système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ à 5 MPa et 323,15 K utilisés pour l'application de la méthode ANOVA.

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
	m _{CO₂} (mol/kg)	m _{CO₂} (mol/kg)	m _{CO₂} (mol/kg)
Analyse 1	0,496	0,488	0,485
Analyse 2	0,487	0,495	0,517
Analyse 3	0,486	0,487	0,488
Analyse 4	0,488	0,497	0,501
Analyse 5	0,499	0,514	0,499
Moyenne	0,491	0,496	0,498

Le Tableau III-2 résume les paramètres clés. Nos calculs montrent que le carré moyen inter-expériences (reproductibilité) est inférieur au carré moyen intra-expériences (répétabilité). De cette façon, la variance intergroupe est considérée nulle ($CM_{\text{intra}} > CM_{\text{inter}}$, Feinberg et Laurentie (2010)). De ce fait, la répétabilité, c'est-à-dire la procédure d'échantillonnage et l'analyse par titration, a le plus fort impact sur l'incertitude expérimentale.

Le facteur d'élargissement est égal à 4,303 (calculé à partir de la loi de Student à un intervalle de confiance de 95 %), l'incertitude globale relative élargie obtenue à partir des variances intergroupe et intragroupe est de 2,28 %.

Tableau III-2. Calculs de variances inter-expériences et intra-expériences pour l'application de la méthode ANOVA au système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ à 5 MPa et 323,15 K.

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degré de liberté*	Carrés moyens (CM)	Variance (σ^2)
Inter-expériences	1,23E-04	2	6,13E-05	0
Intra-expériences	1,24E-03	12	1,04E-04	1,04E-04

Incertitude relative globale des mesures de solubilité (%) : 2,28

*Degré de liberté est défini n-1 et N-n pour l'intra et inter-expériences, respectivement.

L'incertitude relative globale obtenue à partir de l'application de la méthode ANOVA pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ est étendue sur toutes nos mesures de solubilité du CO₂ dans les systèmes CO₂-H₂O-Na₂SO₄, CO₂-H₂O, CO₂-H₂O-NaCl et CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄. Nos mesures pour ces deux systèmes sont donc accompagnées par des barres d'erreur de 2,28 %.

III.1.1.2. Isotherme étudiée et comparaison avec la littérature

Le Tableau III-3 présente les résultats du système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ à 1 mol/kg, 323,15 K et pour un intervalle de pression de 1,5 - 20 MPa. Il présente également les résultats de Rumpf et Maurer (1993) et Zhao et al. (2015) qui ont publié des points dans les mêmes conditions opératoires. Nous observons un écart relatif de 2,66 % entre nos résultats et ceux de Rumpf et Maurer (1993) pour le point à 5 MPa et un écart de moins de 1 % à 15 MPa par rapport au point de Zhao et al. (2015).

Tableau III-3. Résultats de solubilités du CO₂ dans une solution de Na₂SO₄ (1 mol/kg) à 323,15 K et comparaison avec les données expérimentales de Rumpf et Maurer (1993) et Zhao et al. (2015) :

Pression (MPa)	m _{CO₂} (mol/kg)	m _{CO₂} (mol/kg) Rumpf and Maurer. (1993)	m _{CO₂} (mol/kg) Zhao et al. (2015b)	Ecart relatif (%)
1,6	0,163	-	-	-
3,11	0,298	-	-	-
5,13	0,455	0,443	-	2,66
10,13	0,656	-	-	-
15,12	0,717	-	0,716	0,20
20,11	0,746	-	-	-

Nos mesures expérimentales et les données issues de la littérature pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ à 1 mol/kg et à 323,15 K dans la même gamme de pression sont présentés sur la Figure III-1. Nous observons une cohérence dans la tendance des isothermes obtenues. Au fur et à mesure que la pression s'élève, la solubilité du CO₂ augmente. A l'aide de la Figure III-1 et du Tableau III-3, on constate que les résultats obtenus à 323,15 K sont en accord avec les données de la littérature. De cette façon, la procédure proposée par Messabeb et al. (2016), choisie dans le cadre de cette thèse, est validée pour l'acquisition des points expérimentaux pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄.

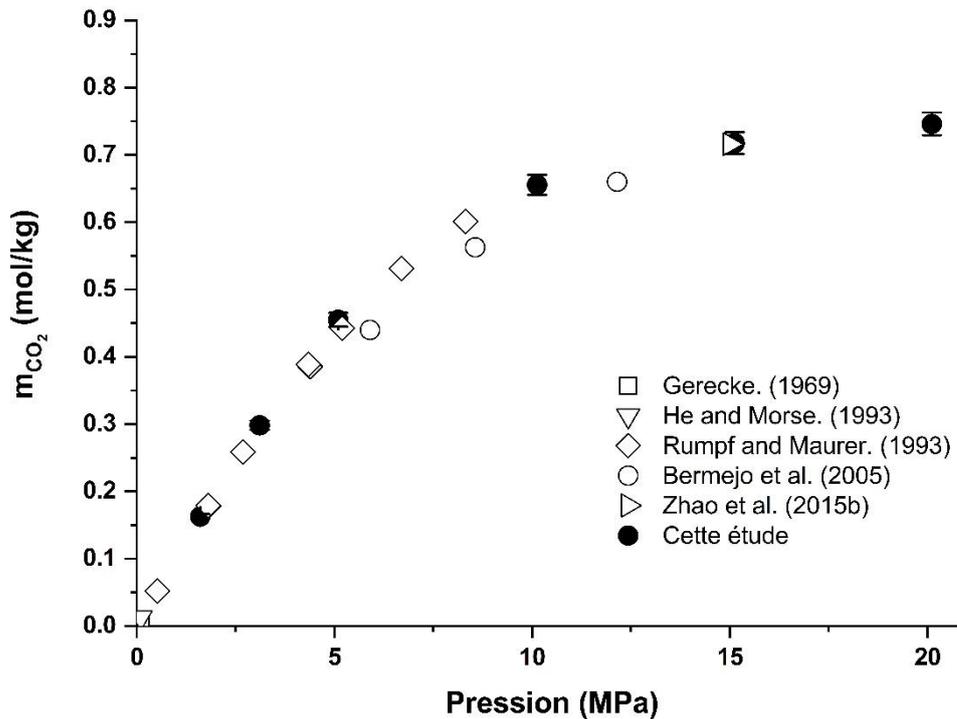


Figure III-1. Comparaison des résultats expérimentaux de solubilité du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ obtenus à 323,15 K et à 1 mol/kg avec des mesures de la littérature.

III.1.2. Validation du pilote expérimental et du protocole opératoire pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$

III.1.2.1. Calcul de l'incertitude ANOVA

Le Tableau III-4 présente les résultats de solubilité du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse de MgCl_2 à 1 mol/kg, 373,15 K et 10 MPa. Trois expériences ont été conduites avec pour chacune d'elle cinq titrations. La moyenne des titrations pour une expérience est présentée dans le Tableau III-4 également.

Tableau III-4. Résultats de solubilité du système CO₂-H₂O-MgCl₂ à 10 MPa et 373,15 K utilisés pour l'application de la méthode ANOVA.

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
	m_{CO₂}(mol/kg)	m_{CO₂}(mol/kg)	m_{CO₂}(mol/kg)
Analyse 1	0,564	0,545	0,546
Analyse 2	0,544	0,555	0,542
Analyse 3	0,538	0,557	0,557
Analyse 4	0,541	0,559	0,557
Analyse 5	0,559	0,548	0,542
Moyenne	0,549	0,553	0,549

Le Tableau III-5 présente les détails de calcul de variances. Comme vu pour le système contenant du Na₂SO₄, le source d'erreur est toujours liée à la variance intragroupe ($CM_{inter} < CM_{intra}$). De cette façon, la reproductibilité de l'expérience n'a pas d'effet sur l'incertitude. L'incertitude globale relative élargie obtenue à partir des variances intergroupe et intragroupe est de 1,76 %.

Tableau III-5. Calculs de variances inter-expériences et intra-expériences pour l'application de la méthode ANOVA au système CO₂-H₂O-MgCl₂ à 10 MPa et 373.15 K.

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degré de liberté*	Carrés moyens (CM)	Variance (σ^2)
Inter-expériences	4,49E-05	2	2,25E-05	0
Intra-expériences	9,09E-04	12	7,58E-05	7,58E-05

Incertitude relative globale des mesures de solubilité (%) : 1,76

*Degré de liberté est défini n-1 et N-n pour l'intra et inter-expériences, respectivement.

Toutes les mesures de solubilité du CO₂ dans les solutions de chlorure de magnésium sont donc accompagnées de barres d'erreur de 1,76 %.

III.1.2.2. Isotherme étudiée et comparaison avec la littérature

Les données expérimentales de solubilité du CO₂ dans les systèmes contenant MgCl₂ aqueux sont très rares dans la littérature. La méthode de titration a été utilisée seulement une fois parmi les auteurs qui ont travaillé sur le système CO₂-H₂O-MgCl₂. Jacob et Saylor (2016) mesurent la quantité du CO₂ dissous suite à l'acidification de l'échantillon par HClO₄ et réalisant le piégeage avec une solution d'éthanol amine.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le Tableau III-6. La solubilité du CO₂ dans ce système a été étudiée dans l'intervalle de pression de 1,5 - 20 MPa à 1 mol/kg et 373,15 K. Il présente également les données publiées par Tong et al. (2013) et Zhao et al. (2015). L'écart maximal entre nos valeurs et ceux de la littérature est de 3,03 %, observé à 15 MPa.

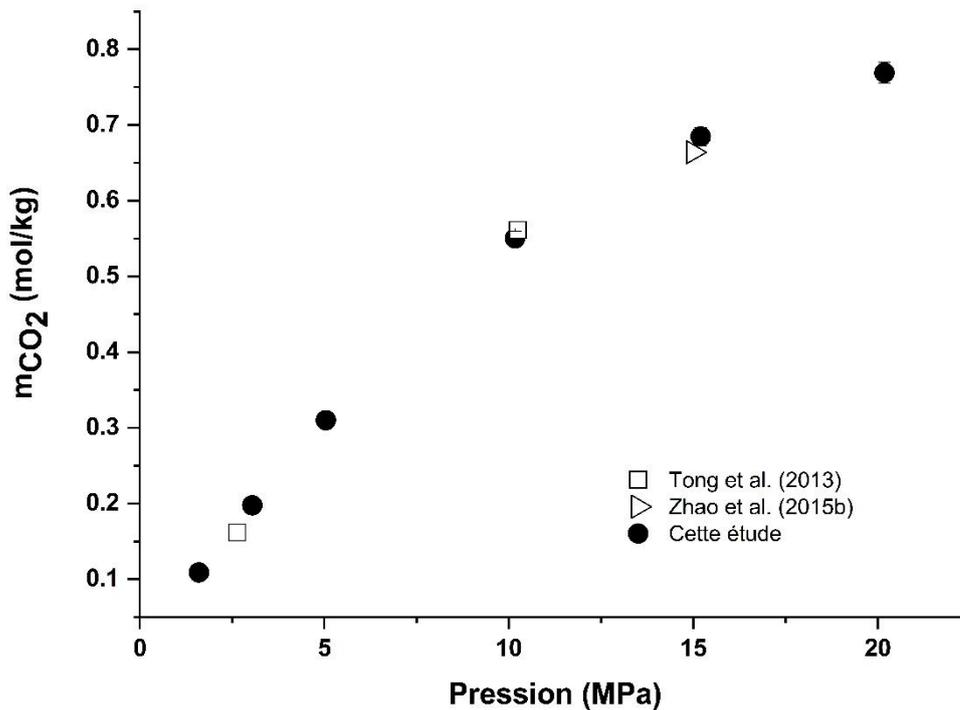


Figure III-2. Comparaison des résultats expérimentaux de solubilité du système CO₂-H₂O-MgCl₂ obtenus à 373,15 K et à 1 mol/kg avec des mesures de la littérature.

Tableau III-6. Résultats de solubilité du CO₂ dans une solution de MgCl₂ (1 mol/kg) à 373,15 K et comparaison avec les données expérimentales de Tong et al. (2013) et Zhao et al. (2015b).

Pression (MPa)	m _{CO₂} (mol/kg)	m _{CO₂} (mol/kg) Tong et al. (2013)	m _{CO₂} (mol/kg) Zhao et al. (2015b)	Ecart relatif (%)
1,60	0,109	-	-	-
3,05	0,198	-	-	-
5,04	0,310	-	-	-
10,17	0,550	0,561	-	2,00
15,20	0,685	-	0,664	3,03
20,18	0,769	-	-	-

Comme présenté dans le Chapitre II, l'échantillonnage du CO₂ dissous dans une solution contenant du MgCl₂ par piégeage dans une solution de NaOH mène à la formation d'un précipité de Mg(OH)₂ ce qui diffère de l'étude des systèmes contenant du Na₂SO₄. Ainsi, la concentration de la solution de NaOH doit être suffisamment élevée pour assurer le piégeage complet du CO₂ même lors de la formation de ce précipité. La seule analyse effectuée dans la phase aqueuse des échantillons est la détermination du CO₂ dissous, c'est-à-dire qu'aucune technique d'analyse n'est effectuée pour quantifier les ions Mg²⁺ dans la solution ou le solide Mg(OH)₂ formé. Selon MAZURANIC et al. (1982), dans les systèmes NaOH-MgCl₂, l'espèce Mg²⁺ est de loin l'espèce prédominante en équilibre avec la phase solide Mg(OH)₂, formant de faibles quantités de solide dans la solution. Ainsi, la quantité de solide formé a été quantifiée par des estimations numériques. Les estimations ont été faites à partir des bases de données présentes dans les programmes PHREEQC et PhreeSCALE, en utilisant les données expérimentales de chaque échantillon (quantité de CO₂ et NaOH en moles, pH et quantité d'eau dans la masse de l'échantillon). Les deux logiciels ont montré des résultats très similaires, les facteurs d'excès (calculés selon l'équation II-10) ont été déterminés pour les expériences présentées dans le Tableau III-4 et ont tous satisfait au critère établi de $excess_{Mg} > 1,15$. Les résultats sont détaillés à l'Annexe 2.

La Figure III-2 présente l'isotherme obtenue dans cette étude et les points publiés par Tong et al. (2013) et Zhao et al. (2015b). Il est possible de confirmer visuellement le bon accord entre les points publiés à 10 et 15 MPa précédemment discutés. Tong et al. (2013) ont également publié un point autour de 2,5 MPa qui est cohérent avec l'isotherme obtenue dans notre étude. Ceci nous permet de valider le protocole employé pour ce système.

III.2. Résultats originaux pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄

Cette partie présente les résultats obtenus pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ qui ont été valorisés sous forme de publication scientifique. Les solutions étudiées ont deux molalités de Na₂SO₄ (1 et 2 mol/kg) ; la plage de température s'étend de 303,15 K à 423,15 K et la plage de pression s'étend de 1,5 à 20 MPa. Les mesures ont été réalisées sur le pilote présenté précédemment en suivant le protocole décrit au Chapitre II. A l'issue des manipulations, les résultats obtenus au cours de cette étude sont :

- Douze points de solubilité du CO₂ dans l'eau pure (visant les discussions sur le salting-out effect et explicité dans l'article) ;
- Quarante-huit points de solubilité du CO₂ dans les solutions de sulfate de sodium (1 et 2 mol/kg) dont trente-neuf sont originaux.

Une section de l'article discute le salting-out-effect en présentant les résultats obtenus pour le système contenant Na₂SO₄ et en comparant avec ceux contenant NaCl et CaCl₂.

Les résultats de cette étude sont ici présentés sous la forme d'un article scientifique publié dans *Journal of Chemical and Engineering Data* en mai 2020 (dos Santos et al., 2020).

dos Santos, P.F., André, L., Ducouso, M., Contamine, F., Cézac, P., 2020. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous Na₂SO₄ Solution at Temperatures between 303.15 and 423.15 K and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 65, 3230–3239.

Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous Na₂SO₄ Solution at Temperatures between 303.15 and 423.15 K and Pressures up to 20 MPa

Pedro F. dos Santos, Laurent André, Marion Ducouso,* François Contamine, and Pierre Cézac

Cite This: *J. Chem. Eng. Data* 2020, 65, 3230–3239

Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: The geological storage of carbon dioxide CO₂ in deep saline aquifers has been gaining interest to reduce greenhouse gas emissions. Thus, the number of studies focusing on the solubility of CO₂ in brines at high temperature and high pressure has been increasing in the last decades, but information remains scarce particularly at high salt molality. In this work, an analytical method was developed for experimental measurement of CO₂ solubility in sodium sulfate (Na₂SO₄) solutions (1 and 2 mol/kg) at high pressures (1.5–20 MPa) and temperatures (303.15, 323.15, 373.15, and 423.15 K). Forty-eight experimental points of CO₂ solubility are reported here. Solubility has been shown to increase with pressure evolution and decrease with temperature and Na₂SO₄ concentrations evolution. A discussion is proposed about the salting-out effect in Na₂SO₄ solutions, and a comparison is made with the same effect in aqueous systems containing sodium chloride (NaCl) and calcium chloride (CaCl₂).

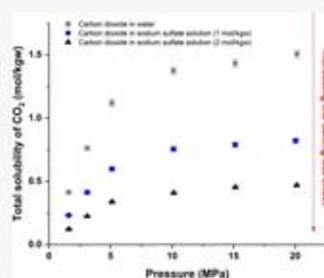


Figure III-3. Article publié. *Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous Na₂SO₄ Solution at Temperatures between 303.15 and 423.15 K and Pressures up to 20 MPa* (dos Santos et al., 2020).

Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous Na₂SO₄ Solution at Temperature between 303.15 and 423.15 K and Pressure up to 20 MPa

Pedro F. dos Santos[†], Laurent André^{§,‡}, Marion Ducouso^{†,*}, François Contamine[†] and Pierre Cézac[†]

[†] Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, LaTEP, Pau, France.

[§] BRGM, Water, Environment, Process Development and Analysis Division, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex, France.

[‡] ISTO, UMR7327, Université d'Orléans, CNRS, BRGM, 45071 Orléans, France.

ABSTRACT

The geological storage of carbon dioxide CO₂ in deep saline aquifers has been gaining interest to reduce the greenhouse gas emissions. Thus, the number of studies focusing on the solubility of CO₂ in brines at high temperature and high pressure has been increasing in the last decades, but information remain scarce particularly at high salt molality. In this work, a new analytical method was developed for experimental measurement of CO₂ solubility in sodium sulfate (Na₂SO₄) solutions (1 and 2 mol/kg) at high pressures (1.5–20 MPa) and temperatures (303.15, 323.15, 373.15, and 423.15 K). Forty-eight experimental points of CO₂ solubility are reported here. Solubility has been shown to increase with pressure evolution and decrease with temperature and Na₂SO₄ concentrations evolution. A discussion is proposed about the salting-out effect in Na₂SO₄ solutions and a comparison is made with the same effect in aqueous systems containing sodium chloride (NaCl) and calcium chloride (CaCl₂).

INTRODUCTION

The climatic imbalance of the planet is directly caused by the increase of greenhouse gas emissions (carbon dioxide, methane, and nitrous oxide) in the atmosphere which is due to our dependency on fossil fuels. Global warming (a greenhouse effect) has been observed for many years. Despite the efforts of the international community to mitigate the climate imbalance and preserve the environment, greenhouse gas emissions continue to increase. Blunden and Arndt¹ showed that the global average of carbon dioxide concentration at surface of Earth was 402.9 ± 0.1 ppm in 2016, which was the first time the 400 ppm barrier has been broken. According to the latest measurement carried out by NASA² in December 2019, the CO₂ concentration reached 412.43 ppm. A direct consequence of this is a continuous increase of the mean temperature of the Earth's surface by 0.2°C/10years due to the radiative forcing³. To follow the COP21 agreements, it is necessary to reduce the CO₂ emissions as quickly as possible, which requires implementing different strategies. Hence, it seems of great interest to investigate the geological storage of CO₂ in parallel with the development of technologies based on sustainable energy.

Carbon capture and storage (CCS) is considered as one of the potential mitigators to reduce CO₂ emissions. Some CCS projects are operating with success, such as Statoil-led Sleipner (since 1996) and Snøhvit (since 2008) projects, which together by 2016 were able to stock approximately 20 Mt of carbon dioxide^{4–8}. Also

noteworthy is a North American project that has been operating since 2000, located in the Weyburn-Mideale oil field with a maximum injection flow of up to 3 Mt of CO₂ per year⁸. Deep saline aquifers were identified as the most interesting geological formations for CO₂ storage since they are characterized by a very high storage capacity⁸. The waters of geological formations are generally salty and therefore they can not be considered as sources of drinking water. Brines are mainly composed of sodium chloride, but they also contain amounts of calcium (Ca²⁺), potassium (K⁺), magnesium (Mg²⁺) and sulfate (SO₄²⁻) in various proportions⁹. The temperature of geological formations targeted to host CO₂ storage is generally between 303 K and 423 K^{6,7}. The CO₂ solubility is directly dependent on the geochemical properties, the temperature and the pressure conditions of the brine. Therefore, it is essential to study the behavior of CO₂ in the geological storage conditions and more particularly to know the solubility of carbon dioxide as a function of the salinity of the brine.

A rigorous knowledge of the CO₂ solubility in the precise conditions of a geochemical reservoir is also of great interest for multiple applications such as CO₂-enhanced oil and gas recovery and geothermal energy. Regarding the geothermal energy, one of the scientific bottlenecks during the design phase is to be able to predict the bubble point for the specific conditions of the well (temperature, composition of the brine and dissolved gases). Degassing could also affect the pH of the brine and risks of scaling in wells and surface installations increase. However, the composition of dissolved gas, such as brine, can vary completely according to the geological formation. As an example, the fluid exploited in the Sultz-sous-Forêts site (Alsace, France) is a saline brine (about 100 g/L of salt) issued from the granitic basement. The composition of the gas phase, determined by gas chromatography, shows that gas from the brine degassing contains mainly carbon dioxide (up to 85 %vol of the degassed) with lower levels of methane and nitrogen¹⁰. The dissolved gases composition as well as the brine composition may vary between wells, which will impact the bubble point. Hence, a key point is to be able to predict the behavior of a geothermal resource in the specific condition in order to avoid exploitation issues.

Several studies on the chlorinated type brines have been published, investigating the CO₂ solubility in these systems and also carrying discussions about the salting-out effect mainly the Na⁺, Ca²⁺ and K⁺ cations effects¹¹⁻¹⁸. For example, experimental studies investigating the solubility of CO₂ in chlorinated saline systems

at high temperature, pressure and near saturation concentrations were performed in Laboratory of Thermal Engineering, Energy and Process (LaTEP) by Messabeb et al^{11,12}. Studies were performed for systems containing NaCl and CaCl₂ at concentrations between 1 and 6 mol/kg, for various temperatures [323 to 423 K] and pressures [5 to 20 MPa]. The experimental measurements of the CO₂ solubility in known solutions feed geochemical models and implement the thermodynamic databases. The improvement of geochemical models is directly dependent on the available set of experimental data.

Liu et al.¹⁴ studied some aqueous chlorinated systems (KCl, NaCl and CaCl₂) which have shown, while the anion in the salts is the same, which the dissolved the CO₂ decreases in the following order: K⁺ < Ca²⁺ < Na⁺. However, the amount of data for systems which are not of chlorinated type is still scarce. SO₄²⁻ anions are present in various saline aquifers and have influence on the solubility of CO₂. Consequently, performing experiments to determine the CO₂ solubility in these systems for temperature and pressure ranges corresponding to geothermal resource/geological formations conditions is of great interest.

Thus, the present work aims to acquire experimental data on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium sulfate for temperature between [303 K - 423 K], pressures between 1.5 MPa and 20 MPa and different molalities of Na₂SO₄ [1 and 2 mol/kg of water]. Solubility is measured by the potentiometric titration method.

LITERATURE REVIEW

The study of CO₂ solubility in aqueous sodium sulfate solutions has been poorly investigated. We found fourteen publications on the subject. Nonetheless, for conditions above the atmospheric pressure, this number drops to only five publications. All publications are listed in Table 1.

Table 1. Published CO₂ solubility data for Na₂SO₄ solutions.

Authors	Year	Temperature (K)	Pressure (MPa)	m _{Na₂SO₄} (mol/kg) ^a	Analysis method
Setschenow ¹⁹	1892	288.35	0.101325	0.145-0.521	Analytical: volumetry

Chapitre III : Résultats et discussions expérimentaux

Kobe and Williams ²⁰	1935	298.15	0.10446	1.76	Analytical: volumetry
Markham and Kobe ²¹	1941	298.15- 313.15	0.101325	0.25-1.5	Analytical: volumetry
Shchennikova et al. ²²	1957	298.15- 348.15	0.101325	0.201-1.788	Analytical: isotopic dilution
Gerecke ²³	1969	288.15- 333.15	0.101325	0.251-1.045	Analytical: volumetry
Onda et al. ²⁴	1970	298.15	0.101325	0.548-1.496	Analytical: volumetry
Yasunish and Yoshida ²⁵	1979	288.15- 308.15	0.101325	0.211-2.367	Analytical: volumetry
Corti et al. ²⁶	1990	323.15- 348.15	3.79- 14.51	0.95-2.72	Analytical: volumetry
He and Morse ²⁷	1993	273.15- 363.15	0.0985- 0.1006	0.01-3	Analytical: gas chromatography
Rumpf and Maurer ²⁸	1993	313.12- 433.16	0.422- 9.713	1.011-2.01	Synthetic: bubble point
Bermejo et al. ²⁹	2005	286.97- 368.81	1.98- 13.11	0.250-0.996	Synthetic: bubble point
Zhao et al. ³⁰	2015b	323-423	15	0.333-2	Analytical: volumetry
Gilbert et al. ³¹	2016	303-334	1.5-14.3	0.1-1	Analytical: volumetry
Liborio ³²	2017	323.15	4.9	0.73	Analytical: Measure of enthalpy

^aMolalities are expressed in moles per kilogram of water.

Corti et al.²⁶ measured the solubility of CO₂ in aqueous Na₂SO₄ solutions at 323.15 K and 398.15 K and pressures up to 15 MPa using a volumetric approach. They trapped the sample in a sampling loop of calibrated volume. The content of the loop is

flushed to atmospheric pressure. Therefore, the amount of CO₂ corresponds to the difference of volumes with an accuracy of about 1 %.

The volumetric approach was used by Zhao et al.³⁰ and Gilbert et al.³¹ as well. Zhao et al.³⁰ studied the carbon dioxide solubility in the range of 0.33 to 2 mol Na₂SO₄ /kg at 323.15, 373.15, and 423.15 K but only at one pressure (15 MPa). Gilbert et al.³¹ did measurements of CO₂ solubility in synthetic brines of 0.1 and 1 mol Na₂SO₄ /kg at 303.15 and 333.15 K in the range of 1.5 to 14.3 MPa.

Rumpf and Maurer²⁸ and Bermejo et al.²⁹ investigated the CO₂ solubility using a synthetic method based on phase shifting, without resorting to any sampling and analysis steps. The method relies on the determination of the bubble point by visual observation. Even with few points in similar conditions as our study (regarding pressure, temperature and composition ranges); both authors were able to contribute with more than hundred CO₂ solubility points each.

MATERIALS AND METHODS

Apparatus and chemicals

Messabeb et al.^{11,12} proposed the experimental pilot, the operating protocol and the sampling system. The experimental cell is displayed in Figure 1. The pilot used in our study consists of an autoclave with a capacity of one liter made of Hastelloy C276 that can operate at temperatures between 293.15 to 473.15 K with a maximum pressure of 20 MPa. The driver's heating is controlled by a thermostatic bath (Lauda Proline RP 845 C) and a double jacket maintains the temperature. The internal temperature of the reactor is monitored by three platinum probes (PT 100) placed in different levels in the cell to measure the temperature at three different locations in the cell as well as in the lid. The accuracy of the thermocouple is 0.1 K. In order to inject CO₂ in the cell, a thermostatic volumetric pump of about 200 cm³ (Top Industrie PMHP 200-200) is used. The pump, placed between V1 and V2, is used to inject CO₂ under a pressure of up to 20 MPa and offers automatic pressure compensation after each withdrawal. The pressure is measured by a pressure gauge (PA 33X) provided by Keller with an accuracy of 0.045 MPa of the full scale. A stirring device assures that the phases (liquid and gas) are well mixed in the reactor. The stirrer shaft has a Rushton turbine for the liquid phase and a four-blade impeller inclined for the gas phase. The stirring speed is adjustable (up to 1500 RPM) and the stirrer is cooled by

a thermostatic bath. Two rupture disks with a burst pressure of 25 MPa protect all device.

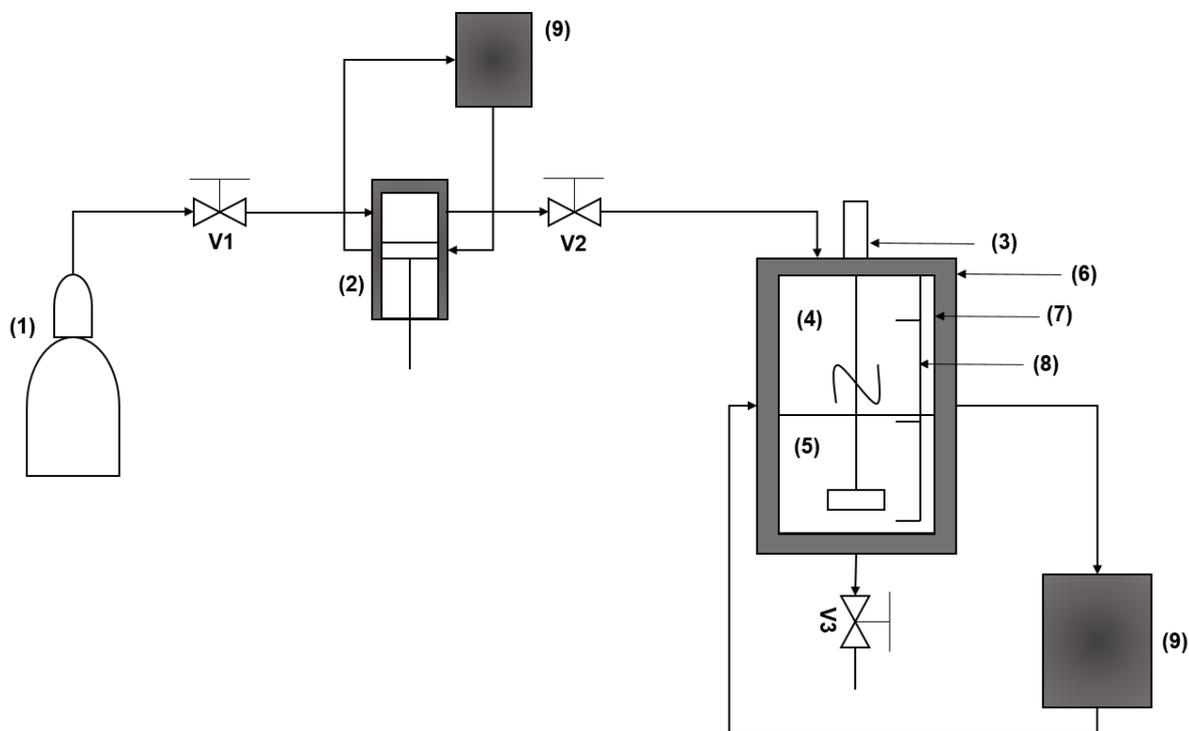


Figure 1. Scheme of the experimental cell. (1) CO₂ bottle; (2) thermostatic volumetric pump; (3) stirrer; (4) gas phase; (5) aqueous phase; (6) autoclave in Hastelloy C276; (7) double jacket; (8) thermocouples; and (9) thermostatic baths. Adapted from Poulain et al¹³.

Synthetic brines were prepared by weighing the amounts of salt (see Table 2 for information on chemicals) and pure water with an electronic balance from Denver Instrument (TP-214) with an accuracy of 0.1 mg. For higher weights, a balance from Denver Instrument (MXX-2001) with a resolution of 0.1 g was used. The titration is realized by an automatic titrator (Titroline 800 from SI Analytics) coupled to a pH electrode (A 162 2 M DIN ID-SI Analytics).

Table 2. Characteristics of the chemical compounds used in this study.

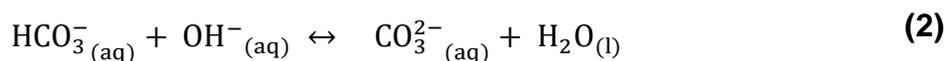
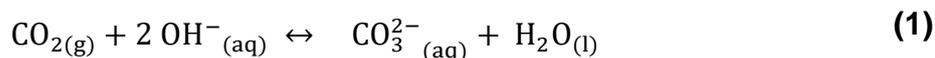
Chemical name	Formula	N° CAS	Source	Purity
Carbon dioxide	CO ₂	124-38-9	Air Liquide	99.7 %wt
Sodium sulfate	Na ₂ SO ₄	7757-82-6	Merck	> 99 %wt

Sodium hydroxide	NaOH	1310-73-2	Fisher Scientific	46/51 %wt
Hydrochloric acid	HCl	7647-01-0	VWR	0.1 ± 2 % mol/l
Pure water	H ₂ O	7732-18-5	Barnstead Smart2Pure system	18.2 MΩ.cm

The supplier states all purities values.

Operating Procedure

Before manipulation, the reactor, the lines and the pump are purged and put under vacuum. The liquid solution is injected by aspiration, the temperature is set, and the carbon dioxide is charged to the desired pressure through the valve V3. Stirring is activated at a speed of 800 RPM. The pressure in the reactor will decrease because of the dissolution of CO₂ in the liquid phase. The valve V2 must then be opened to compensate the pressure drop and then closed again. Once pressure and temperature are in equilibrium, agitation is maintained for about one hour (minimum) to ensure the thermodynamic equilibrium of the system, then the sampling process begins; this fact is checked and confirmed by the good repeatability of aqueous phase analysis. For sampling, a syringe containing a precisely known quantity of sodium hydroxide (between 4 and 5 grams) is connected to the autoclave (valve V3). The valve V3 of the autoclave is open for recovery of saturated samples. The mass of the sample is obtained by weighing the syringe before and after the sampling (it represents 1 to 2 % of the initial solution mass). The pressure loss due to sampling is automatically compensated thanks to the pump. Sodium hydroxide must always be in excess to ensure the total conversion of CO₂ and HCO₃⁻ to CO₃²⁻, as the following reactions.



The purity of the NaOH solution is always checked before each experiment by potentiometric titration, in order to monitor the presence of carbonates or the contamination of the solution by CO₂ in the air.

At the end of the sampling process, the liquid mixture in the syringe is analyzed.

Analysis

An automatic titrator using a pH electrode makes the measurements of carbon dioxide solubility. Content of the syringe is dosed with 0.1 M hydrochloric acid solution. The measured chemical species present in the syringe are the OH^- and CO_3^{2-} ions.

From the titration curve, three equivalence points can be detected, showed in the Figure 2.

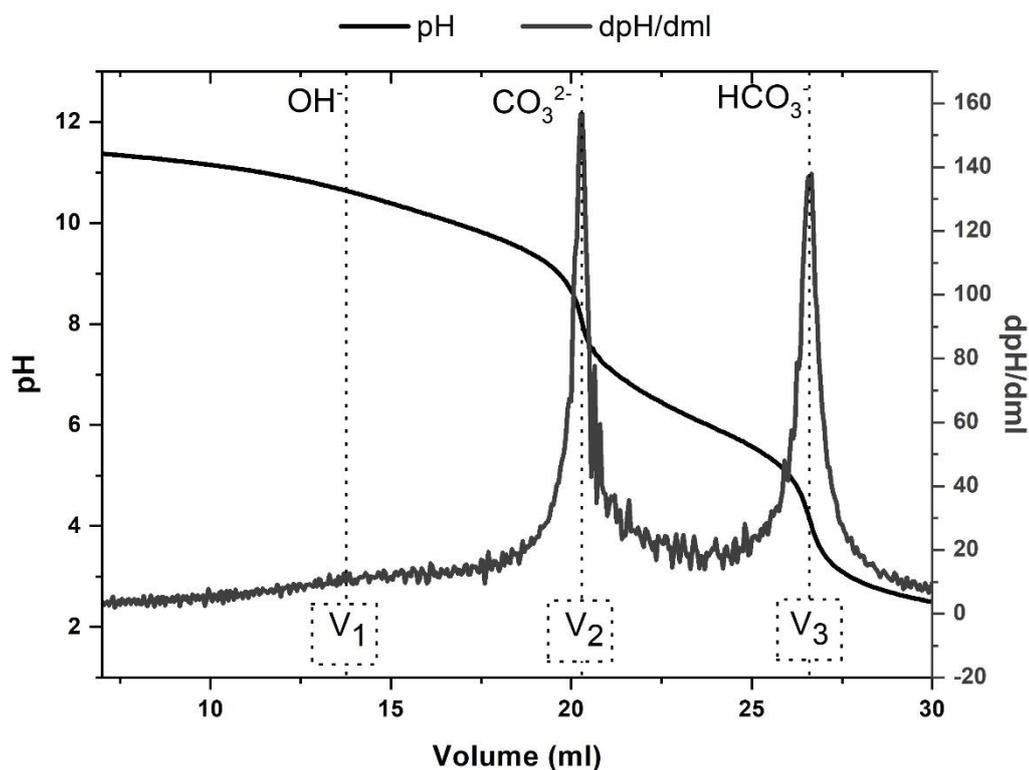
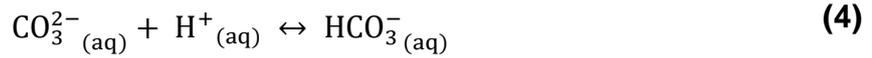


Figure 2. Curve of pH and pH derivative depending on the volume of added acid obtained from titration.

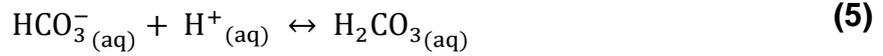
The first point (V_1) represents the neutralization of excess OH^- ions. The equivalence point V_1 is detected at a pH between 11.2 - 10.8, although it is not always visible.



The second equivalence point is reached at a pH of 8.4 - 8.2 and corresponds to the neutralization of CO_3^{2-} to HCO_3^- according to the equation:



The last equivalence point V_3 corresponds to the transformation of HCO_3^- into H_2CO_3 :



Then, the amount of moles of CO_2 can be determined and checked according to the following expression:

$$\eta_{\text{CO}_2} = \eta_{\text{CO}_3^{2-}} = \eta_{\text{HCO}_3^-} = \frac{C_{\text{HCl}}(V_3 - V_2)}{1000} \quad (6)$$

The results reported in this work are the means of five successive titrations performed under each set of equilibrium conditions.

To ensure that our sampling process is valid, some criteria have been set, making it easier to identify and exclude possible false analyzes.

1. The difference between the last two equivalence volumes must not be less than four milliliters, in order to have the peaks of equivalence volume well marked (as shown in Figure 2):

$$V_3 - V_2 \geq 4 \text{ ml} \quad (7)$$

When the value of $V_3 - V_2$ is low, the results are less accurate.

2. The amount of moles of NaOH is recalculated, thus checking if there were losses during the sampling process. Therefore, the difference between the amount of NaOH (in moles) determined by weighing (before sampling) and the amount of NaOH recalculated by the titration should not be greater than two percent:

$$\eta_{\text{OH}^-}^{\text{titration}} = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_3}{1000} \quad (8)$$

$$\Delta\eta_{\text{OH}^-} = \frac{|\eta_{\text{OH}^-}^{\text{weighing}} - \eta_{\text{OH}^-}^{\text{titration}}|}{\eta_{\text{OH}^-}^{\text{weighing}}} \times 100 \leq 2 \% \quad (9)$$

3. The molar excess of NaOH should be greater than 1.15 to ensure a sufficient amount of NaOH for reaction (1) and (2):

$$\text{excess} = \frac{\eta_{\text{OH}^-}^{\text{weighing}}}{2 \times \eta_{\text{CO}_2}} > 1.15 \quad (10)$$

4. Lastly, the coherence with the experimental uncertainty bar is studied. This criterion evaluates the coherence of the results obtained by each analyzes ($m_{CO_2}^i$) within a specific range determined by our uncertainty bar (represented by the experimental uncertainty, u_{mCO_2} – determined by the ANOVA method) and the average of the results (\bar{m}_{CO_2}). Once the experimental uncertainty is determined at fixed T and P fixed, we observe whether the five solubility results are within the given range. When this condition is satisfied, the results are maintained. If one of the analysis results does not verify this condition, that result is discarded. Then, we do one more sampling followed by the analysis.

$$\bar{m}_{CO_2} - u_{mCO_2} < m_{CO_2}^i < \bar{m}_{CO_2} + u_{mCO_2} \quad (11)$$

In the case the four criteria are not valid, the result is discarded. In this way, a new sampling is made followed by the analysis.

Experimental Uncertainty

Experimental uncertainty (u_{mCO_2}) was assessed with analysis of variance (ANOVA) which consists of a statistical method based on repeatability (intra-experiment uncertainty, u_R^2) and reproducibility (inter-experience uncertainty, u_A^2) experiments, as made by Messabeb et al.^{11,12}. Repeatability and reproducibility experiments were performed at 323.15 K, 5 MPa and 1 mole Na₂SO₄ per kilogram of water. The uncertainty was calculated from the analysis results of three separate experiments performed under the same conditions (reproducibility) with five titrations for each experiment (repeatability). The average experimental uncertainty obtained from the ANOVA calculations is equal to 2.28 %. The coverage factor is derived from the Student's ($t_{Student}$) distribution for two degrees of freedom and a 95 % of confidence level – 4.30.

$$u_{mCO_2} = t_{Student} \times \sqrt{(u_R^2 + u_A^2)} \quad (12)$$

ANOVA analysis showed us that experimental errors are linked to repeatability. u_A^2 is much lower than u_R^2 , 4.431×10^{-08} and 6.719×10^{-06} respectively.

Uncertainty bars of 2.28 % therefore accompany all of our CO₂ solubility measurements in the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ and CO₂-H₂O systems.

EXPERIMENTAL RESULTS

Validation of experimental protocol with the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system

Firstly, the CO₂ solubility in aqueous Na₂SO₄ solution at 1 mol/kg and at 323.15 K in the pressure range between 1.5 and 20 MPa was studied to validate the apparatus and experimental procedure, comparing it with data available in the literature in different references plotted in Figure 3.

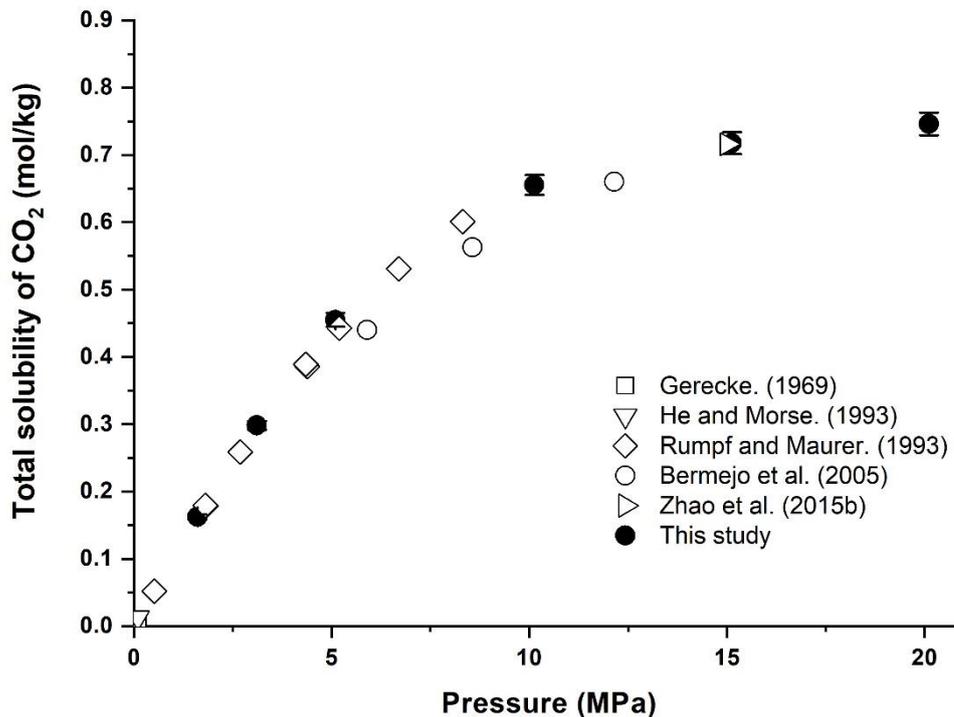


Figure 3. Solubility of carbon dioxide in a 1 mol/kg Na₂SO₄ solution at 323.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies^{23,27–30}.

At the 323.15 K, the experimental results obtained are consistent with the available data. We have a good proximity with the data of Rumpf and Maurer²⁸ for 5 MPa, with a difference nearly 2.8 %. The point obtained at 15 MPa is very close to that of Zhao et al.³⁰ with a difference less than 0.5%. Although the other experimental points generated by the study do not correspond to the same points of the literature, we see that there is agreement as to the behavior of the isotherm. As pressure evolves, solubility increases. Following the same evolution behavior of the points of Rumpf and Maurer²⁸ and Bermejo et al.²⁹

Thus, we considered the apparatus and experimental protocol validated to determine the carbon dioxide solubility in aqueous sodium sulfate solutions.

Data acquisition on the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system at high salinity

The results of CO₂ solubility for the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system were obtained at two molalities, 1 and 2 mol/kg and four different temperatures, 303.15 K, 323.15 K, 373.15 K and 423.15 K, at a pressure ranging between 1.5 MPa and 20 MPa. All experimental data are reported in Table 3.

Table 3. Experimental Data of CO₂ Solubility in Sodium Sulfate Solutions at 303.15, 323.15, 373.15, and 423.15 K.

$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (mol/kg) ^{a,b}	Temperature (K) ^a	Pressure (MPa) ^a	m_{CO_2} (mol/kg) ^b	$u(m_{\text{CO}_2})$ (mol/kg) ^c
0.000	303.15	1.60	0.415	0.009
		3.12	0.764	0.017
		5.10	1.120	0.026
		10.11	1.376	0.031
		15.13	1.434	0.033
		20.15	1.508	0.034
1.000	303.15	1.60	0.232	0.005
		3.11	0.413	0.009
		5.13	0.598	0.014
		10.12	0.756	0.017
		15.13	0.790	0.018
		20.04	0.822	0.019
1.998	303.15	1.61	0.123	0.003
		3.11	0.225	0.005
		5.13	0.338	0.008
		10.14	0.409	0.009
		15.15	0.454	0.010
		20.13	0.469	0.011
0.000	323.15	1.63	0.293	0.007
		3.11	0.506	0.012

Chapitre III : Résultats et discussions expérimentaux

1.000	323.15	1.60	0.163	0.004
		3.11	0.298	0.007
		5.10	0.455	0.010
		10.13	0.656	0.015
		15.12	0.717	0.016
		20.11	0.746	0.017
1.998	323.15	1.62	0.098	0.002
		3.14	0.176	0.004
		5.11	0.260	0.006
		10.13	0.379	0.009
		15.12	0.433	0.010
		20.12	0.448	0.010
0.000	373.15	1.62	0.158	0.004
		3.11	0.302	0.007
1.000	373.15	1.61	0.098	0.002
		3.14	0.185	0.004
		5.11	0.287	0.007
		10.10	0.488	0.011
		15.10	0.625	0.014
		20.13	0.695	0.016
1.998	373.15	1.62	0.064	0.001
		3.11	0.118	0.003
		5.16	0.187	0.004
		10.13	0.304	0.007
		15.15	0.399	0.009
		20.14	0.454	0.010
0.000	423.15	1.60	0.097	0.002
		3.11	0.219	0.005
1.000	423.15	1.62	0.060	0.001
		3.14	0.142	0.003
		5.15	0.238	0.005
		10.15	0.460	0.010
		15.15	0.626	0.014

		20.14	0.724	0.017
		1.62	0.047	0.001
		3.12	0.098	0.002
1.998	423.15	5.15	0.164	0.004
		10.16	0.298	0.007
		15.15	0.398	0.009
		20.17	0.478	0.011

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.06$ K, $u(P) = 0.03$ MPa and $u(m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) = 0.0031$ mol/kg. ^bRelative uncertainties u_r are $u_r(m_{\text{CO}_2}) = 0.0228$. Molalities are expressed in moles per kilogram of water. ^c $u(m_{\text{CO}_2}) = 0.0228 \cdot m_{\text{CO}_2}$ mol/kg.

The Figures 4-5 compare all experimental solubilities of CO_2 in Na_2SO_4 solutions at 1 mol/kg in this study with the data available in the literature respectively at 303.15 K, 373.15 K and 423.15 K. Forty-eight CO_2 solubility points were generated and most are original, a total of new thirty-nine points at different pressure. The temperature and pressure ranges presented here have not been studied so far.

At 303.15 K, the experimental results obtained are consistent with those of Bermejo et al.²⁹. The results obtained by Gilbert et al.³¹ does not seem coherent between them, so we decided not to report them in the Figure 4a.

At 373.15 K, the presented isotherm is original. A single point of solubility exists in the literature with a difference of 1.36% presented by Zhao et al.³⁰. Similar to the 373.15 K, the isotherm presented at 423.15 K is original, a single point of solubility exists in the literature with a difference of 2.46%.

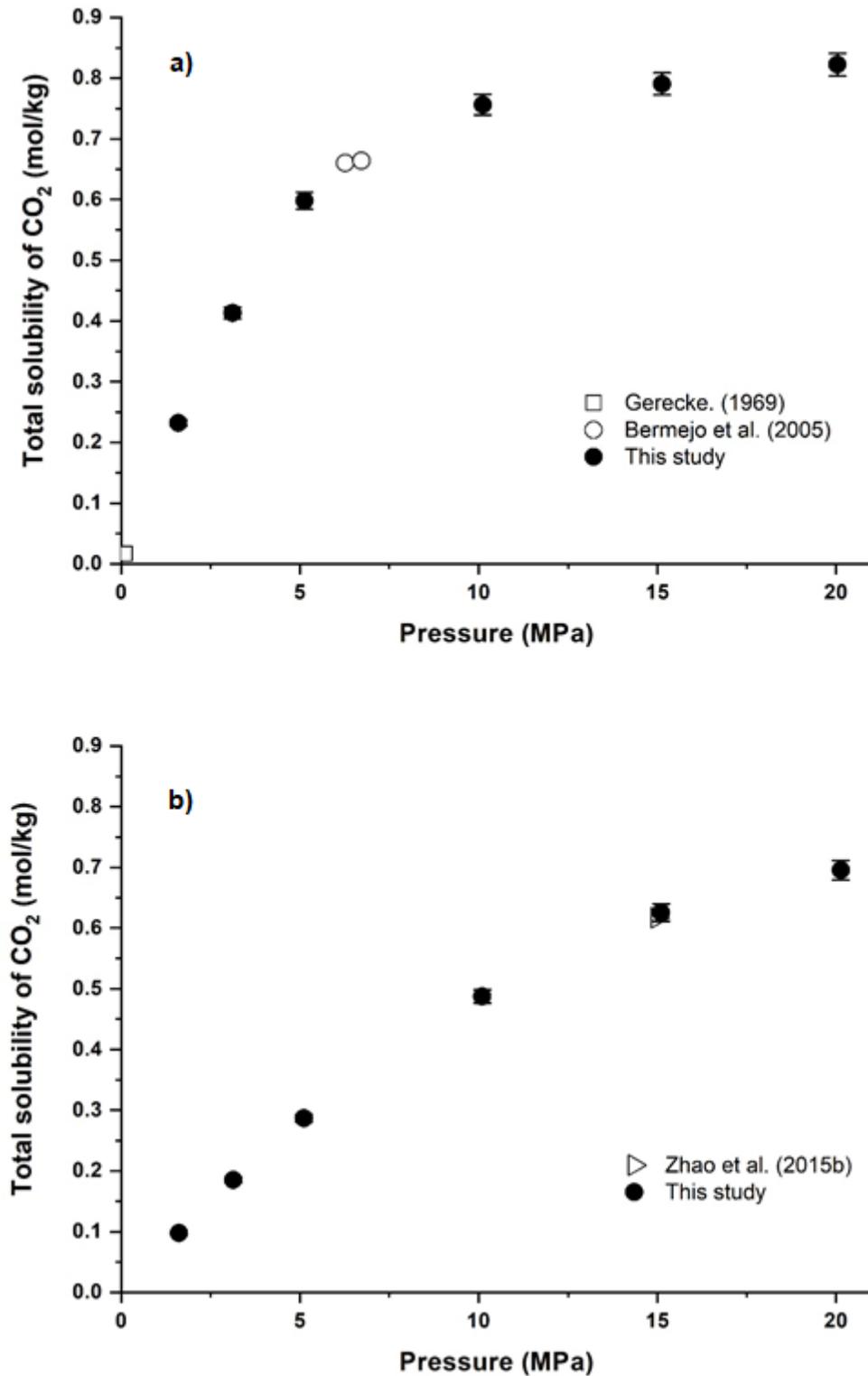


Figure 4. a) Solubility of carbon dioxide in a 1 mol/kg Na₂SO₄ solution at 303.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies^{23,29}; **b)** at 373.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies³⁰.

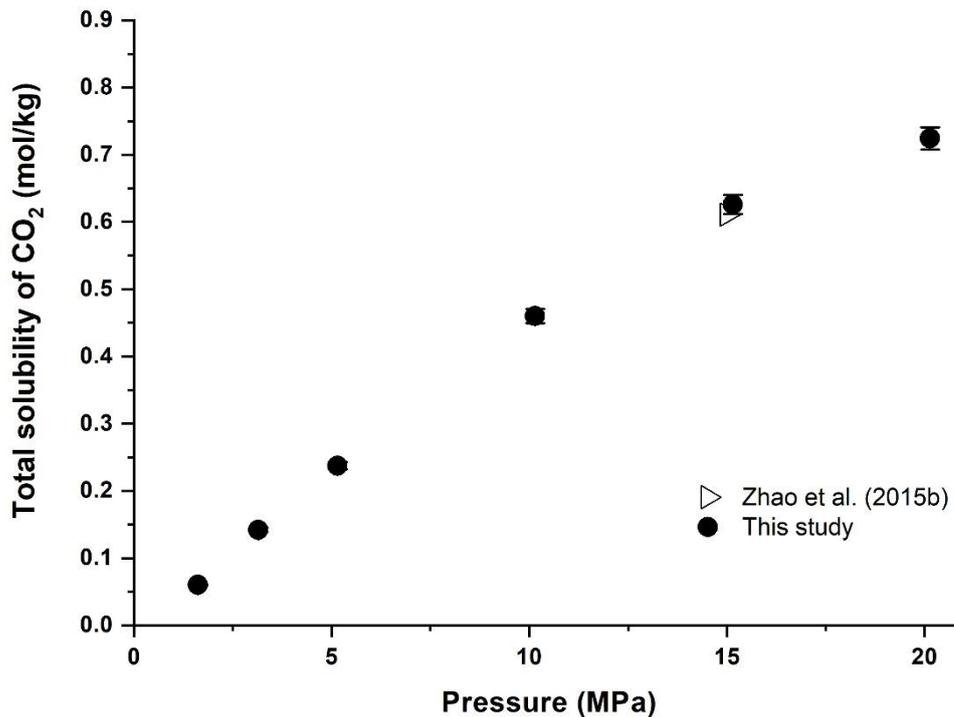


Figure 5. Solubility of carbon dioxide in a 1 mol/kg Na₂SO₄ solution at 423.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies³⁰.

Results for the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system at 2 mol/kg are shown in Figures 6-7. Under these work conditions, there are even less previously published data. Our isotherm at 303.15 K is completely new. At 323.15 K, our isotherm is almost all original, at 15 MPa, Zhao et al.³⁰ propose a data 2% larger than our point and very different from the data proposed by Corti et al.²⁶. At 373.15 K, the point at 15 MPa is slightly lower than Zhao et al.³⁰, near 1%. At 423.15 K there's only the data of Zhao et al.³⁰ available at 15 MPa with a deviation close to 2.4%.

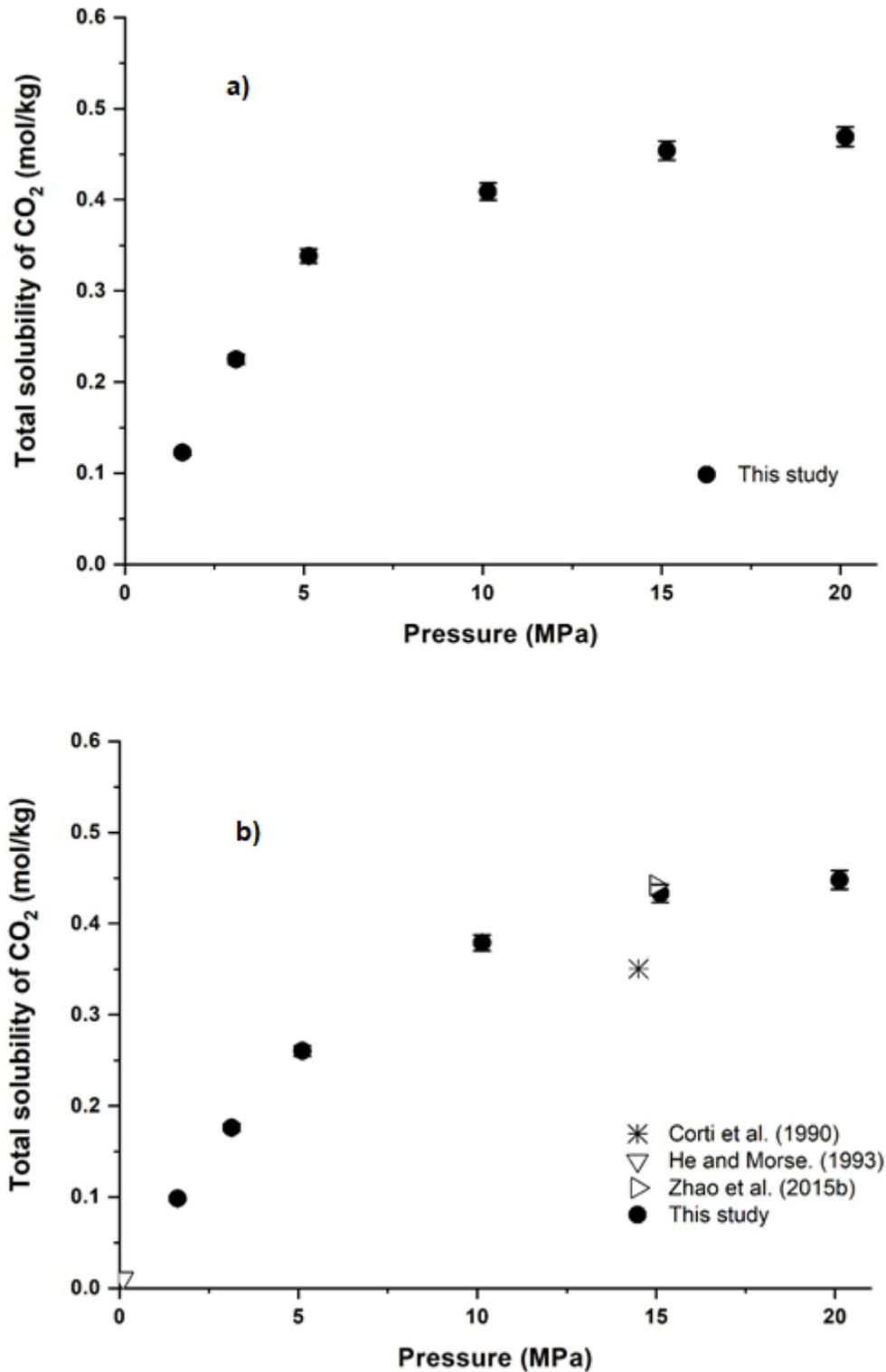


Figure 6. a) Solubility of carbon dioxide in a 2 mol/kg Na₂SO₄ solution at 303.15 K up to 20 MPa: this study; **b)** at 323.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies^{26,27,30}.

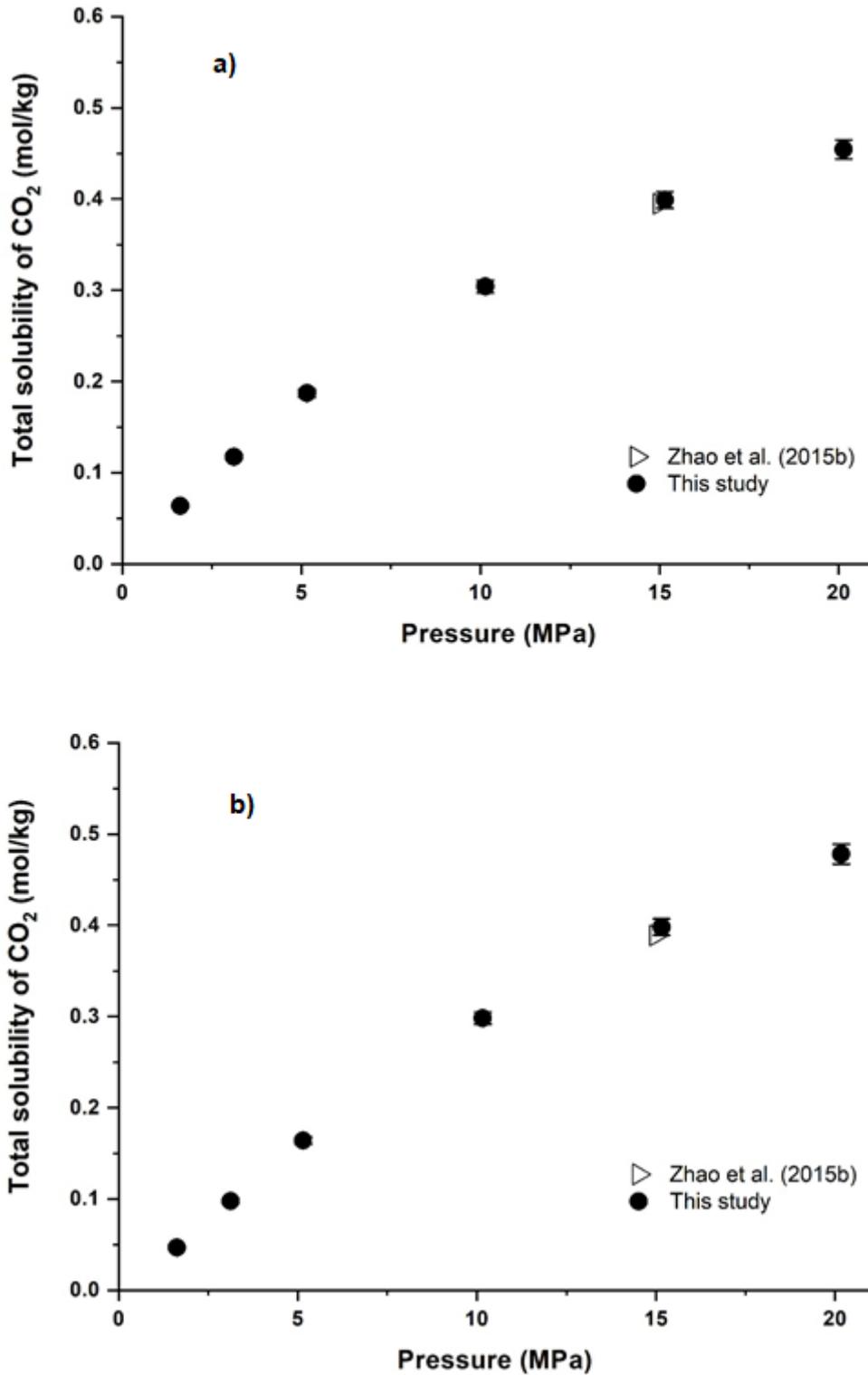


Figure 7. a) Solubility of carbon dioxide in a 2 mol/kg Na₂SO₄ solution at 373.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies³⁰; **b)** at 423.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies³⁰.

The solubility of carbon dioxide decreases with increasing temperature and salt concentration in the system. As pressure increases, the ability of CO₂ to dissolve in the liquid phase raises. Then, with increasing pressure, the solubility of the gas increases.

DISCUSSIONS

Koschel et al.¹⁵ and Mohammadian et al.¹⁶ defined the salting-out effect as the calculation of the relative difference between the solubility of gas in saline solutions and the solubility in pure water under the same conditions of temperature and pressure, calculated as shown in the following equation 13.

$$SO_{\%} = \frac{100 \times (m^0 - m)}{m^0} \quad (13)$$

Where m^0 is the carbon dioxide solubility in water and m is the CO₂ solubility in the brine at the same conditions of temperature and pressure. m^0 and m are expressed in terms of molality.

Experimental points of CO₂ solubility in pure water at 323.15 K, 373.15 K and 423.15 K for pressure going from 5 to 20 MPa were already published by Messabeb et al¹¹. Additional points of CO₂ solubility in pure water were obtained in this study for two different pressures (1.5 MPa and 3 MPa) and for the same temperatures. In addition, the complete isotherm at 303.15 K has been performed as showed in Table 2.

As the salting-out effect calculation relies on solubility measurements of CO₂ in pure water and in the solution containing sodium sulfate, the associated uncertainty is a propagated one (equation 14) which could lead to a potential loss of accuracy. Our CO₂ solubility points are accompanied with relative uncertainties of 2.28%, whereas Messabeb et al.^{11,12} obtained relative uncertainties of 2.5%.

$$u_{SO_{\%}}^2(m^0, m) = \left(\frac{\partial SO_{\%}}{\partial m^0}\right)^2 \times u_{m_{CO_2}^0}^2 + \left(\frac{\partial SO_{\%}}{\partial m}\right)^2 \times u_{m_{CO_2}}^2 \quad (14)$$

Where $u_{m_{CO_2}^0}$ is the standard uncertainty of carbon dioxide solubility in water and $u_{m_{CO_2}}$ is the standard uncertainty of CO₂ solubility in the brine at the same conditions of temperature and pressure.

Table 4 shows the minimum and maximum values of the calculated standard uncertainties for salting-out effect in the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system.

Table 4. Minimum and Maximum values of the Calculated Standard Uncertainties for salting-out effect in Sodium Sulfate Solutions at 303.15, 323.15, 373.15, and 423.15 K.

$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (mol/kg)	Temperature (K)	$u_{SO\%,min}$	$u_{SO\%,max}$
1	303.15	1.72	1.80
	323.15	1.79	1.97
	373.15	1.98	2.08
	423.15	2.01	2.15
2	303.15	0.95	1.02
	323.15	1.08	1.19
	373.15	1.26	1.33
	423.15	1.34	1.57

Salting-out effect in the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system

Figure 8 shows the salting-out effect calculated for the two concentrations (1 and 2 mol/kg) in the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system. For each molality, the salting-out effect was calculated for each pair of temperature and pressure. Figure 8 highlights that the salting-out effect is mostly driven by the Na₂SO₄ molality. The higher the Na₂SO₄ molality, the higher the salting-out effect. For the solution at 1 mol Na₂SO₄/kg, the salting-out effect reaches up to 45.4 % whereas for the one at 2 mol Na₂SO₄/kg, the salting-out effect is between 57.5 % and 69.7 %. Another important observation is that the higher the temperature, the lower the salting-out effect (for the same molality). For the 1 mol Na₂SO₄/kg solution, the salting-out effect is 8% lower at 423.15 K than the one at 303.15 K. For the 2 mol Na₂SO₄/kg solution, the variation is even greater, around 12%. As far as the influence of pressure is concerned, a slight impact is only visible at pressures below 5 MPa and under the most severe conditions of temperature (423 K) and molality (2 mol Na₂SO₄/kg). The value of it is 51.3 % at 1.5 MPa and increases to reach 57.5 % for pressures up to 5 MPa.

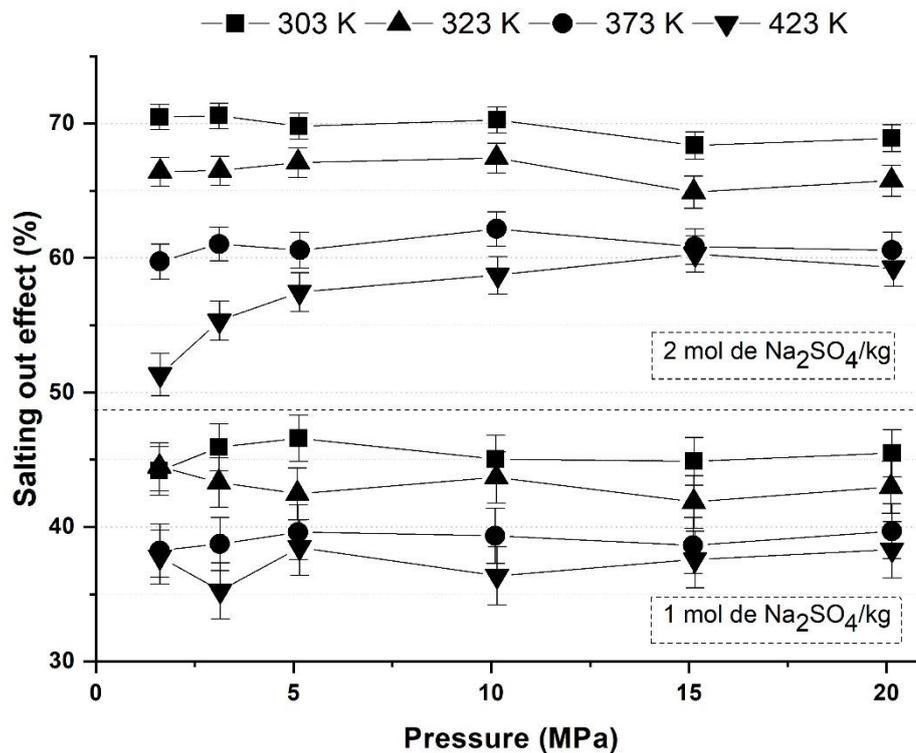


Figure 8. Evolution of the salting-out effect due to the presence of sodium sulfate as a function of molality, temperature and pressure.

Salting-out effect in the CO₂-H₂O-Na₂SO₄, CO₂-H₂O-NaCl and CO₂-H₂O-Ca₂Cl₂ systems

Figure 9 shows a comparison of the salting-out effect in the following systems: CO₂-H₂O-NaCl and CO₂-H₂O-CaCl₂¹². Messabeb et al.^{11,12} focused on three molalities: 1, 3 and 6 mol/kg for the systems containing NaCl and CaCl₂ and added salts to go over the saturation. For the CO₂-H₂O-Na₂SO₄, the Na₂SO₄ saturation being lower in the P-T range of interest, only two molalities were studied: 1 and 2 mol/kg. A first observation is that the salting-out effect is highly dependent on the type of salts. Messabeb et al.¹² showed that the salting-out effect of CaCl₂ is greater than the one of NaCl. Therefore calcium which is a bivalent cation seems to have a higher salting-out effect than the sodium which is a monovalent cation, as discussed by Liu et al.¹⁴. This study enhances that Na₂SO₄ has an even greater impact on CO₂ solubility, as shown in Figure 8. For a same molality of 1 mol/kg, the salting-out effect is about 19 % and 29 % higher than the ones of NaCl and CaCl₂ respectively. Similar salting-out effects are visible for the 3 mol CaCl₂/kg and 2 mol Na₂SO₄/kg solutions. It can be observed

that the average salting-out effect of the 2 mol Na₂SO₄/kg solution (63.5 %) is higher than the one of the 3 mol/kg NaCl solution (40.2 %) and similar to the one of the 6 mol/kg NaCl (60.5 %). Hence, the SO₄²⁻ anion seems to be more powerful than the Cl⁻ anion in reducing the ability of CO₂ to dissolve in salt-rich aqueous systems.

As it has been previously highlighted, salting-out effect could be dependent on temperature and pressure. For the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system, it has been previously observed the significant dependency on temperature and the influence of pressure under high salinity and high temperature conditions. However, Messabeb et al.¹² showed that the salting-out effect slightly varies with temperature and pressure in systems containing NaCl and CaCl₂. More generally, such strong influence of temperature is not observed for chloride salt systems^{12,14-17}. Thus, it remains difficult to detect a general trend regarding the prediction of the salting-out effect. The nature and molality of salts greatly influence the salt effect. Depending on the salts, temperature can also be an important parameter while pressure seems to be less influent.

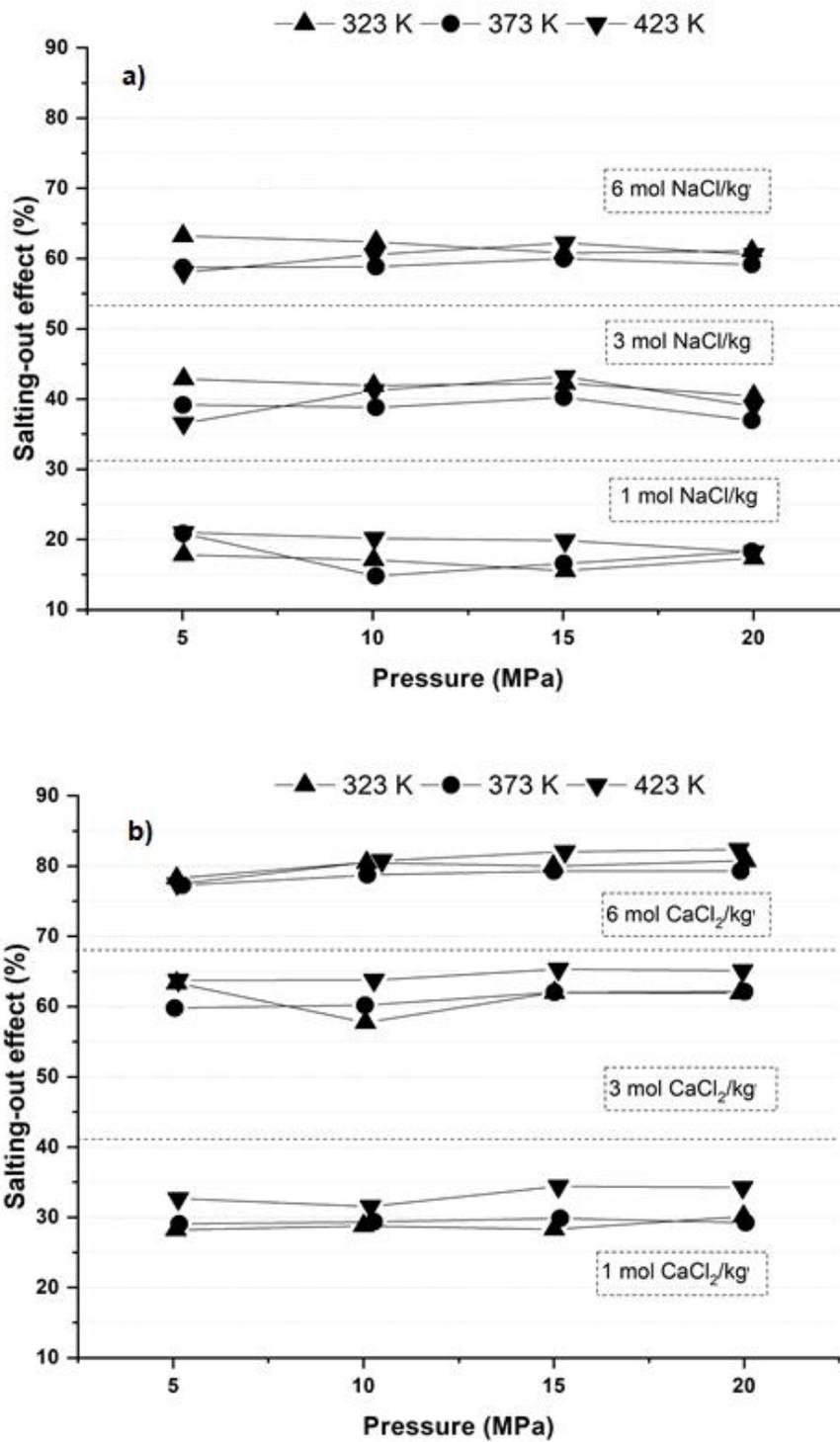


Figure 9. Comparison of the salting-out effect in the: **a)** CO₂-H₂O-NaCl; **b)** CO₂-H₂O-CaCl₂ (Messabeb et al.¹²).

CONCLUSIONS

In this study, it was shown by our review of experimental data that information about carbon dioxide solubility in sodium sulfate solutions at high pressure for different temperatures and concentration ranges are scarce in the literature. The experiments were carried out at four temperatures (303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K) under a pressure range of 1.5 MPa to 20 MPa. Our results are in agreement with the data of the literature.

The uncertainty ANOVA allowed us to quantify the uncertainty on our experimental measurements. It has been shown that our ANOVA result is mostly related to the uncertainty of the repeatability of the experiments and not of the reproducibility. This study led to obtain forty-eight points of CO₂ solubility in sodium sulfate solutions (1 and 2 mol/kg) of which thirty-nine are original. We also obtained results of solubility in water at different temperatures (303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K), adding twelve extra new points.

The average of salting-out effect calculated in our study conditions, 41.2 % at 1 mol/kg and 63.5 % at 2 mol/kg, has shown that the effect of the pressure is not significant, despite having a slight impact at 423 K between 1.5 MPa and 5 MPa in 2 mol/kg of Na₂SO₄ solution. The effect of Na₂SO₄ in CO₂ solubility is greater than that of NaCl and CaCl₂. The results of salting-out effect at a low concentration of sodium sulfate have been shown to be relatively similar to that of sodium chloride in high concentrations. The temperature has a high influence in the salting-out effect in Na₂SO₄ systems. This influence is more remarkable at high concentrations of salt, deviations around 12 % was identified at 2 mol/kg.

Thus, results obtained for sodium sulfate shows the importance of studying the systems containing other salts. Although most of the brines are mainly composed of NaCl and CaCl₂, studies with lower concentrations salts such as Na₂SO₄ are necessary and may have important effects on the system, affecting the solubility of dissolved gases. In addition, this work improves the databases that can help geochemical models to be more performing when it comes to the behaviour of CO₂ in applications such as geothermal energy and the CO₂ storage in deep saline aquifers.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +33559407820. E-mail: marion.ducouso@univ-pau.fr

Corresponding author address:

Université de Pau et des Pays de l'Adour – LaTEP- Bâtiment d'Alembert, Rue Jules Ferry, BP 7511 – 64075 Pau, France

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Blunden, J.; Arndt, D. S. A Look at 2016: Takeaway Points from the State of the Climate Supplement. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2017**, *98*, 1563–1572. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-17-0148.1>.
- (2) NASA. Global Climate Change: Vital Signs of the Planet: Carbon Dioxide <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>.
- (3) Intergovernmental Panel on Climate Change. *CLIMATE CHANGE 2013 The Physical Science Basis Summary for Policymakers, Technical Summary and Frequently Asked Questions. Part of the Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Stocker, T., Qin, D., Plattner, G., Tignor, M., Allen, S., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P., Eds.; 2013.
- (4) Eiken, O.; Ringrose, P.; Hermanrud, C.; Nazarian, B.; Torp, T. A.; Høier, L. Lessons Learned from 14 Years of CCS Operations: Sleipner, In Salah and Snøhvit. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 5541–5548. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.541>.
- (5) TORP, T.; GALE, J. Demonstrating Storage of CO₂ in Geological Reservoirs The Sleipner and Sacs Projects. In *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*; Elsevier, 2003; pp 311–316. <https://doi.org/10.1016/B978-008044276-1/50050-7>.
- (6) Benson, S. M.; Cole, D. R. CO₂ Sequestration in Deep Sedimentary Formations. *Elements* **2008**, *4*, 325–331. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.325>.

- (7) Kharaka, Y. K.; Cole, D. R. Geochemistry of Geologic Sequestration of Carbon Dioxide. *Front. Geochemistry Contrib. Geochemistry to Study Earth* **2011**, 133–174.
- (8) Farret, R.; Lahaie, F.; Franck, C. *Captage et Stockage Géologique Du CO₂ : Retour d'expérience et Perspectives (French Report)*; 2017.
- (9) Jacob, R.; Saylor, B. Z. CO₂ Solubility in Multi-Component Brines Containing NaCl, KCl, CaCl₂ and MgCl₂ at 297 K and 1–14 MPa. *Chem. Geol.* **2016**, *424*, 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.013>.
- (10) Sanjuan, B.; Millot, R.; Innocent, C.; Dezayes, C.; Scheiber, J.; Brach, M. Major Geochemical Characteristics of Geothermal Brines from the Upper Rhine Graben Granitic Basement with Constraints on Temperature and Circulation. *Chem. Geol.* **2016**, *428*, 27–47. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.02.021>.
- (11) Messabeb, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Gaucher, E. C. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous NaCl Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure of up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 3573–3584. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00505>.
- (12) Messabeb, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Pouget, C.; Gaucher, E. C. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous CaCl₂ Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure up to 20 MPa Using the Conductometric Titration. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 4228–4234. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00591>.
- (13) Poulain, M.; Messabeb, H.; Lach, A.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J.-P.; Dupin, J.-C.; Martinez, H. Experimental Measurements of Carbon Dioxide Solubility in Na–Ca–K–Cl Solutions at High Temperatures and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 2497–2503. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00023>.
- (14) Liu, Y.; Hou, M.; Yang, G.; Han, B. Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and Their Mixed Salts at Different Temperatures and Pressures. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *56*, 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.12.003>.
- (15) Koschel, D.; Coxam, J.-Y.; Rodier, L.; Majer, V. Enthalpy and Solubility Data of CO₂ in Water and NaCl(Aq) at Conditions of Interest for Geological Sequestration. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *247*, 107–120. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.06.006>.

- (16) Mohammadian, E.; Hamidi, H.; Asadullah, M.; Azdarpour, A.; Motamedi, S.; Junin, R. Measurement of CO₂ Solubility in NaCl Brine Solutions at Different Temperatures and Pressures Using the Potentiometric Titration Method. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 2042–2049. <https://doi.org/10.1021/je501172d>.
- (17) Guo, H.; Huang, Y.; Chen, Y.; Zhou, Q. Quantitative Raman Spectroscopic Measurements of CO₂ Solubility in NaCl Solution from (273.15 to 473.15) K at p = (10.0, 20.0, 30.0, and 40.0) MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 466–474. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00651>.
- (18) Akinfiyev, N. N.; Diamond, L. W. Thermodynamic Model of Aqueous CO₂–H₂O–NaCl Solutions from –22 to 100°C and from 0.1 to 100MPa. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *295*, 104–124. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.04.007>.
- (19) Setschenow, J. Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1889**, *4.1*, 9.
- (20) Kobe, K. A.; Williams, J. S. Confining Liquids for Gas Analysis: Solubility of Carbon Dioxide in Salt Solutions. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1935**, *7*, 37–38. <https://doi.org/10.1021/ac50093a017>.
- (21) Markham, A. E.; Kobe, K. A. The Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Aqueous Salt Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 449–454. <https://doi.org/10.1021/ja01847a027>.
- (22) Shchennikova, M. K.; Devyatykh, G. G.; Korshunov, I. A. *J. Appl. Chem.* **1957**, 1149–1152.
- (23) Gerecke, J. Ein Beitrag Zur Gaslöslichkeit in Elektrolytlösungen: Untersucht Am Beisp. d. Löslichkeit v. H₂, CO₂ Und NH₃ in Wasser Und Wässrigen Salzlösungen., 1969.
- (24) Onda, K.; Sada, E.; Kobayashi, T.; Kito, S.; Ito, K. SALTING-OUT PARAMETERS OF GAS SOLUBILITY IN AQUEOUS SALT SOLUTIONS. *J. Chem. Eng. Japan* **1970**, *3*, 18–24. <https://doi.org/10.1252/jcej.3.18>.
- (25) Yasunishi, A.; Yoshida, F. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **1979**, *24*, 11–14. <https://doi.org/10.1021/je60080a007>.
- (26) Corti, H. R.; Krenzer, M. E.; De Pablo, J. J.; Prausnitz, J. M. Effect of a Dissolved Gas on the Solubility of an Electrolyte in Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1043–1050. <https://doi.org/10.1021/ie00102a014>.
- (27) He, S.; Morse, J. W. The Carbonic Acid System and Calcite Solubility in Aqueous

- Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ Solutions from 0 to 90°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57, 3533–3554. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90137-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90137-L).
- (28) Rumpf, B.; Maurer, G. An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1993**, 97, 85–97. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19930970116>.
- (29) Bermejo, M. D.; Martín, A.; Florusse, L. J.; Peters, C. J.; Cocero, M. J. The Influence of Na₂SO₄ on the CO₂ Solubility in Water at High Pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 238, 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.10.006>.
- (30) Zhao, H.; Dilmore, R. M.; Lvov, S. N. Experimental Studies and Modeling of CO₂ Solubility in High Temperature Aqueous CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, and KCl Solutions. *AIChE J.* **2015**, 61, 2286–2297. <https://doi.org/10.1002/aic.14825>.
- (31) Gilbert, K.; Bennett, P. C.; Wolfe, W.; Zhang, T.; Romanak, K. D. CO₂ Solubility in Aqueous Solutions Containing Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻: The Effects of Electrostricted Water and Ion Hydration Thermodynamics. *Appl. Geochemistry* **2016**, 67, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.002>.
- (32) Liborio, B. Dissolution Du Dioxyde de Carbone Dans Des Solutions Aqueuses d'Électrolyte Dans Le Contexte Du Stockage Géologique: Approche Thermodynamique (French Ph.D. Thesis), Université Clermont Auvergne, 2017.

III.3. Résultats originaux pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂

Dans cette section, les résultats expérimentaux de mesure de solubilité du CO₂ dans des systèmes contenant du MgCl₂ sont présentés. Les études sont faites sur trois différentes températures (323,15 K, 373,15 K et 423,15 K) ; les salinités s'étendent à 1, 3 et 5 mol/kg ; et la plage de pression s'étend de 1,5 à 20 MPa. Les mesures ont été réalisées sur le même pilote que précédemment et suivant le protocole décrit au Chapitre II.

Nous avons obtenu trente-trois points de solubilité, où vingt-sept points sont nouveaux pour différentes conditions de T – P – m_{sel}. Le salting-out effect a été aussi calculé. Une comparaison entre les résultats de salting-out effect entre système aqueux avec CaCl₂ (données de Messabeb et al. (2017)) a été également discuté. Les résultats de cette étude sont ici présentés sous la forme d'un article scientifique publié dans *Journal of Chemical and Engineering Data* en juillet 2021 (F. dos Santos et al., 2021).

F. dos Santos, P., André, L., Ducouso, M., Contamine, F., Cézac, P., 2021. Experimental Measurements of CO₂ Solubility in Aqueous MgCl₂ Solution at Temperature between 323.15 and 423.15 K and Pressure up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* acs.jced.1c00347.

Experimental Measurements of CO₂ Solubility in Aqueous MgCl₂ Solution at Temperature between 323.15 and 423.15 K and Pressure up to 20 MPa

Pedro F. dos Santos, Laurent André, Marion Ducouso,* François Contamine, and Pierre Cézac

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00347>

Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: Experimental CO₂ solubility data in brine at high temperatures and pressures are important for CO₂ capture and storage (CCS) applications. Many data have been acquired in single-salt aqueous solutions such as NaCl, CaCl₂, and Na₂SO₄. CO₂ solubility data in aqueous solutions containing MgCl₂ are extremely scarce. In this work, new experimental data of CO₂ solubility in MgCl₂ solutions were acquired. Thirty-three experimental points of CO₂ solubility have been reported in an original range of pressure (1.5 to 20 MPa), temperature (323.15, 373.15, and 423.15 K), and salinity (1, 3, and 5 mol/kg). Measurements were made using the potentiometric titration method. Results show that the CO₂ solubility increases with the evolution of pressure and decreases with the evolution of MgCl₂ concentrations. A discussion about the salting-out effect on MgCl₂ solutions is made, and a comparison is proposed on the same effect in aqueous systems containing calcium chloride.

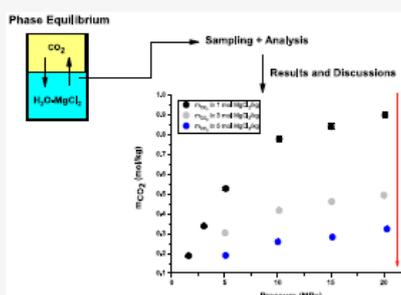


Figure III-4. Article publié. *Experimental Measurements of CO₂ Solubility in Aqueous MgCl₂ Solution at Temperature between 323.15 and 423.15 K and Pressure up to 20 MPa* (F. dos Santos et al., 2021).

Experimental Measurements of CO₂ Solubility in Aqueous MgCl₂ Solution at Temperature between 323.15 and 423.15 K and Pressure up to 20 MPa

Pedro F. dos Santos[†], Laurent André^{§,‡}, Marion Ducouso^{†,*}, François Contamine[†] and Pierre Cézac[†]

[†] Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, LaTEP, Pau, France.

[§] BRGM, Water, Environment, Process Development and Analysis Division, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex, France.

[‡] ISTO, UMR7327, Université d'Orléans, CNRS, BRGM, 45071 Orléans, France.

ABSTRACT

Experimental CO₂ solubility data in brine at high temperatures and pressures are important for CO₂ capture and storage (CCS) applications. Many data has been acquired in single-salt aqueous solutions such as NaCl, CaCl₂ and Na₂SO₄. CO₂ solubility data in aqueous solutions containing MgCl₂ are extremely scarce. In this work, new experimental data of CO₂ solubility in MgCl₂ solutions were acquired. Thirty-three experimental points of CO₂ solubility have been reported in an original range of pressure (1.5 to 20 MPa), temperature (323.15, 373.15 and 423.15 K) and salinity (1, 3 and 5 mol/kg). Measurements were made using the potentiometric titration method. Results show that the CO₂ solubility increases with the evolution of pressure and decreases with the evolution of MgCl₂ concentrations. A discussion about the salting-out effect on MgCl₂ solutions is made, and a comparison is proposed on the same effect in aqueous systems containing calcium chloride.

INTRODUCTION

CO₂ capture and storage (CCS) in deep geological formations is an alternative for reducing the concentration of CO₂ in the atmosphere and combating the effects of global warming¹⁻³. Knowledge about the solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions is extremely important for CCS⁴⁻⁷. The deep aquifers suitable for CO₂ storage are in the temperature range between 313-423 K, with salinity ranging from 35,000 mg/L to more than 300,000 mg/L, containing mainly Cl⁻ and Na⁺, with variable amounts of K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺^{8,9}. Geochemical models could predict CO₂ solubility according to the temperature, pressure and composition of the aquifers^{6,10-12}. However, experimental solubility points are required to reinforce their databases.

CO₂ solubility in single-salt aqueous solutions such as NaCl, CaCl₂ and Na₂SO₄ under CCS conditions is well documented¹³⁻¹⁸. The CO₂-H₂O-NaCl is the most investigated system, more than 1500 solubility points for pressure up 140 MPa, temperature comprises between 273.15-723.15 K and a molality up to 6 mol/kg have been published^{4,13,17,19-25}. As far as the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system is concerned, to our knowledge 450 solubility points are available in the literature for pressure up to 20 MPa, a temperature range of 288.15-423.15 K and a molality 0.1-2.7 mol/kg^{18,26-32}. The CO₂-H₂O-CaCl₂ system has been investigated as well: more than 450 points were collected. On the other hand, the literature regarding the CO₂-H₂O-MgCl₂ is practically

scarce. Experimental studies in MgCl_2 solutions at high temperature, pressure and salinity are reduced to Zhao et al³³ and Tong et al³⁴. However some formation brines of Na-Ca-Cl type such as Weyburn (Li et al³⁵ and Poulain et al¹⁵) or Mt Simon (Zhao et al³¹ and Poulain et al¹⁵) contain magnesium (up to 0.049 mol/kg) as well. The acquisition of CO_2 solubility data in magnesium chloride solutions close to saturation, despite the fact that natural formations reported in the literature have concentrations between 0.05 and 0.26 mol/kg^{8,9,31,36}, are important in order to improve the database for geochemical models. This highlights the need to collect CO_2 solubility points for this system.

This study aims at acquire experimental data on CO_2 solubility in aqueous MgCl_2 solutions over a wide temperature range [323.15-423.15 K], pressures up to 20 MPa and in three different salt concentrations [1, 3 and 5 mol/kg]. Solubility is measured using the potentiometric titration method as used by dos Santos et al¹⁸. A discussion of the salting-out effect is also proposed, comparing to the systems containing CaCl_2 studied by Messabeb et al¹⁴.

LITERATURE REVIEW

The solubility of carbon dioxide in single-salts systems has been widely studied over the years. However, with regard to the CO_2 - H_2O - MgCl_2 system, experimental data are scarce. Six studies are reported in Table 1. Regarding the studies at high pressure, this number drops by half. Only three studies reported CO_2 solubility data at pressures other than atmospheric conditions; and at temperatures from 373.15 K, only two studies.

Table 1. Published CO_2 Solubility Data for MgCl_2 Solutions.

Authors	Year	Temperature (K)	Pressure (MPa)	m_{MgCl_2} (mol/kg) ^a	Analysis method
Kobe and Williams ²⁶	1935	298.15	0.10446	3.151	Analytical: volumetry
Yasunish and Yoshida ³⁷	1979	288.15-308.15	0.101325	0.356-3.967	Analytical: volumetry
He and Morse ³⁸	1993	273.15-363.15	0.0985-0.1006	0.1-5.0	Analytical: gas chromatography

Tong et al. ³⁴	2013	309.58- 424.49	1.25- 34.93	1.0-5.0	Synthetic: bubble point
Zhao et al. ³³	2015b	323-423	15	0.333-2	Analytical: volumetry
Jacob and Saylor ⁸	2016	297	2.76- 17.23	0.4–2	Analytical: Coulometric titration

^aMolalities are expressed in moles per kilogram of water.

Kobe and Williams²⁶, Yasunish and Yoshida³⁷ and He and Morse³⁸ concentrated their work under atmospheric pressure and a limited temperature range up to 363.15 K.

It was only in the 2000s that studies on pressures above atmospheric pressure began to appear. Tong et al³⁴ measured the solubility of CO₂ in magnesium chloride solutions using the synthetic method of determining the bubble point by visual observation. The reactor is made in Hastelloy C276 and has a set of sapphire windows for the observations. Through this method, there is no need for a sampling process. The determination of solubility is determined at a fixed temperature from the known amounts of CO₂ and salt solution initially introduced into the visualization cell. Through this technique, Tong et al³⁴ published more than thirty-five solubility points for the CO₂-H₂O-MgCl₂ system.

In 2015, Zhao et al³³ acquired new data on CO₂ solubility in MgCl₂ solutions between 0.33-2 mol/kg, at 323.15, 373.15 and 423.15 K, however at a single pressure, at 15 MPa. The volumetric analytical method was used and eighteen points were published. In the volumetric analysis, the liquid phase containing the dissolved gases must be sampled and decompressed, with degassing; the dissolved gases pass from the liquid phase to the gas phase. Thus, the volume of the gas is measured and converted to the number of moles by an equation of state.

Jacob and Saylor⁸ measured the amount of CO₂ dissolved following acidification of the sample with HClO₄, trapping with an ethanol amine solution and analyzed it by coulometric titration. CO₂ dissolved in a cathode solution reacts with the ethanolamine solution to form a strong acid that causes the color of the indicator to fade. The titration return the solution to its original color. The sample CO₂ is titrated and the mass recorded in micrograms. Their study was performed only at 297 K, investigating the

solubility at pressures between 2.76-17.23 MPa and at two concentrations of salt, 0.4 and 2 mol/kg.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals products.

The names of the compounds, their respective CAS registration numbers, as well as the source and purity of the chemicals used in our work are summarized in Table 2.

Table 2. Characteristics of the Chemical Compounds Used in this Study.

Chemical name	Formula	N° CAS	Source	Purity
Carbon dioxide	CO ₂	124-38-9	Air Liquide	99.7 %wt
Magnesium chloride hexahydrate	MgCl ₂ .6H ₂ O	7791-18-6	VWR	100% wt
Sodium hydroxide	NaOH	1310-73-2	Fisher Scientific	46/51 %wt
Hydrochloric acid	HCl	7647-01-0	VWR	0.1 ± 2 % mol/L
Pure water	H ₂ O	7732-18-5	Barnstead Smart2Pure system	18.2 MΩ.cm

The supplier states all purities values.

Apparatus Description and Operating Procedure

The acquisition of new CO₂ solubility data is carried out on an experimental laboratory pilot, consisting mainly of an autoclave with a volume of 1 L thermostatically controlled in Hastelloy C276 (the experimental pilot scheme is shown in Figure 1). It can operate at temperatures between 293.15 and 473.15 K. CO₂ loading in the autoclave is performed using a thermostated volumetric pump (Top Industrie PMHP 200-200), which could operate, for a pressure up to 20 MPa and offers automatic pressure compensation after each sampling. Once pressure and temperature are reached, agitation is maintained for about an hour (minimum) to ensure thermodynamic equilibrium. The solubility of CO₂ in the brine is determined by means

of an acid-base titration: a sample of solution is taken from the reactor by means of a syringe, initially containing a solution of sodium hydroxide. The sodium hydroxide solution is in excess to ensure that all the degassed CO_2 is captured and still dissolved in the liquid phase. Then, the amount of CO_2 dissolved in the aqueous solution is determined by acid titration. Details on the CO_2 solubility measuring technique and the reactor description can be found in dos Santos et al.¹⁸ The experimental CO_2 solubility results at a pressure range between 1.5-20 MPa and temperatures from 323.15 to 423.15 K in aqueous MgCl_2 solutions at the ionic strength up to 15 mol/kg are listed in Table 3.

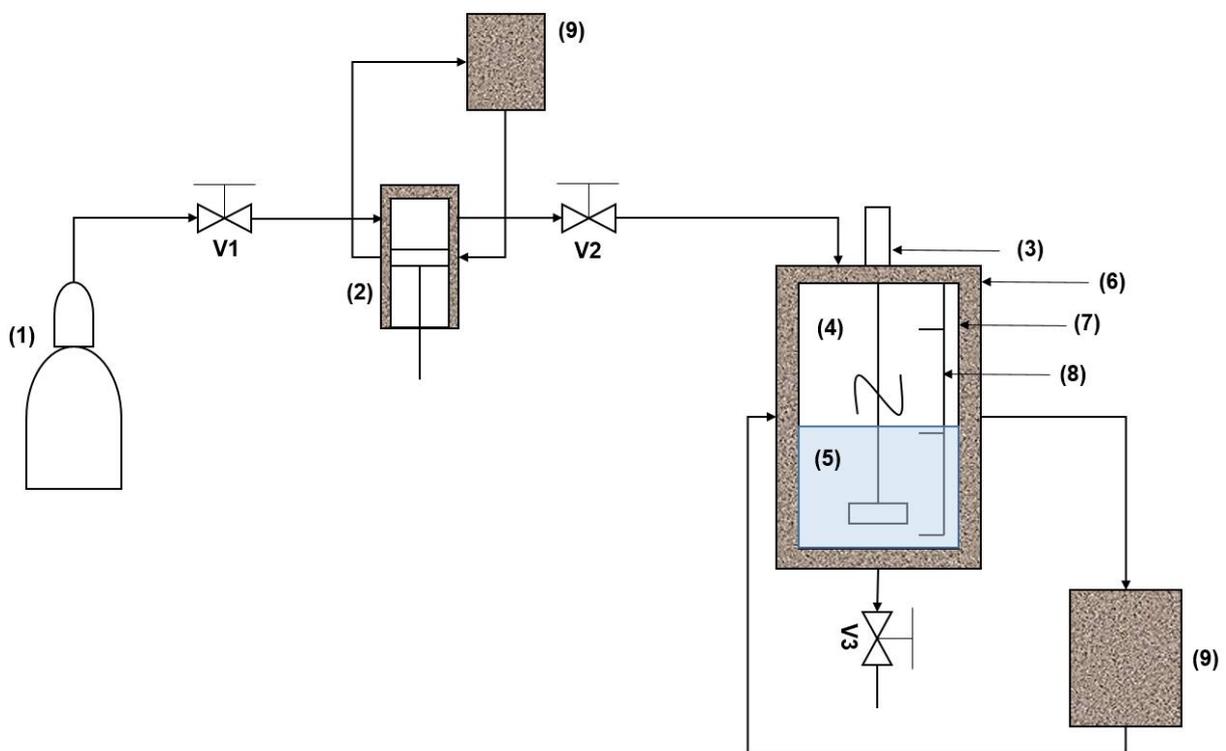
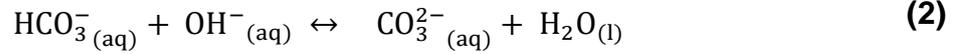
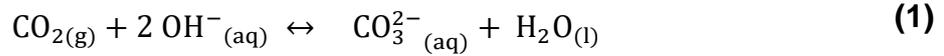


Figure 1. Scheme of the experimental cell. (1) CO_2 bottle; (2) thermostatic volumetric pump; (3) stirrer; (4) gas phase; (5) aqueous phase; (6) autoclave in Hastelloy C276; (7) double jacket; (8) thermocouples; and (9) thermostatic baths (from dos Santos et al.¹⁸).

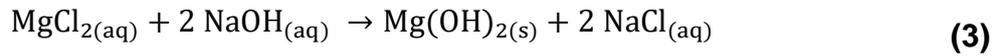
Analysis

During the sampling process, a NaOH solution is used to retain the CO_2 released from the sample, as well as the amount of gas still dissolved in the liquid phase, thus converting CO_2 and HCO_3^- into CO_3^{2-} ions according to reactions (1) and (2). Then, the determination of the quantity of carbon dioxide contained into the syringe is performed

by titration using a hydrochloric acid solution (HCl) thanks to an automatic titration unit from SI Analytics (TitroLine 7800).



Because of the high pH, part of the dissolved magnesium in contact with the hydroxide ions reacts to form magnesium hydroxide, according to the equation (3). In aqueous systems containing $\text{MgCl}_2\text{-NaOH}$, Mažuranić et al.³⁹ showed that Mg^{2+} species is by far the predominant species in equilibrium with the solid phase $\text{Mg}(\text{OH})_2$, thus forming small amounts of solid in the solution. Despite the little amount of solid, the initial NaOH concentration is calibrated in order to the excess sodium hydroxide must be sufficient to ensure reactions (1), (2) and (3):



From the titration curve, three equivalence points can be detected, showed in the Figure 2 adapted from the previous paper (dos Santos et al.¹⁸).

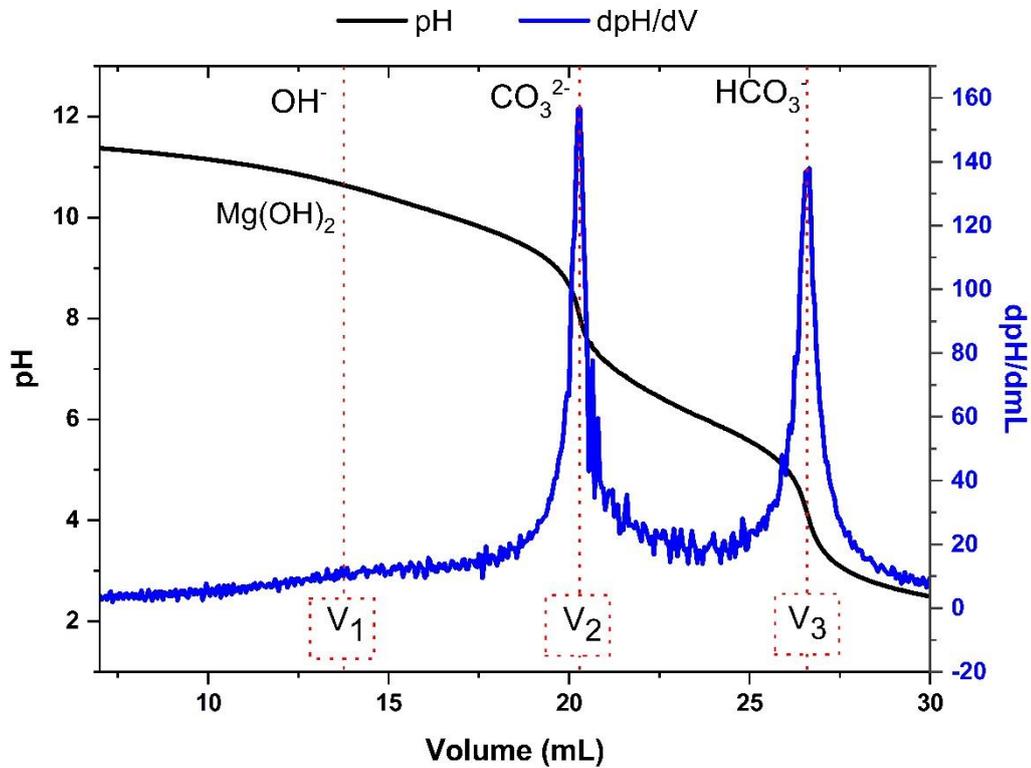
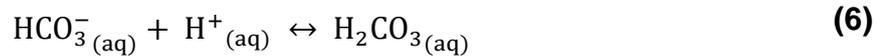
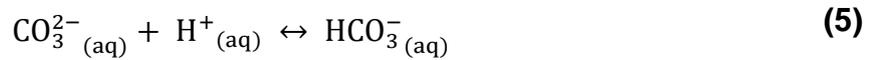


Figure 2. Curve of pH and pH derivative depending on the volume of added acid obtained from titration (adapted from dos Santos et al¹⁸).

The first equivalence point (V_1) corresponds to the dissolution of $Mg(OH)_2$ and the neutralization of the excess of NaOH in the sample, as shown in reaction (4). Although it is not always visible, the equivalence point V_1 is not used for the determination of the CO_2 solubility. The second equivalence point (V_2) corresponds to the neutralization of CO_3^{2-} into HCO_3^- , according to reaction (5). Finally, the V_3 equivalence point corresponds to the transformation of HCO_3^- into H_2CO_3 (or $CO_{2(aq)}$).



Then, the amount of moles of CO_2 can be determined and checked according to the following expression:

$$\eta_{CO_2} = \eta_{CO_3^{2-}} = \eta_{HCO_3^-} = \frac{C_{HCl} (V_3 - V_2)}{1000} \quad (7)$$

The results reported in this work are the average of five successive titrations performed under each set of equilibrium conditions. Four validation criteria are used to validate the solubility points. For further information, one can refer to a previous publication (dos Santos et al.¹⁸).

Experimental Uncertainty

The experimental uncertainty of the present work was evaluated by the analysis of variances (ANOVA) that consists of a statistical method based on repeatability and reproducibility experiments. The principle of the ANOVA methodology was applied and discussed in a previous paper (dos Santos et al¹⁸). The repeatability and reproducibility experiments were performed at 373.15 K, 10 MPa and at 1 mol of $MgCl_2$ per kilogram of water. The uncertainty was obtained from the analysis of 3 different experiments (evaluation of reproducibility) performed under the same conditions with 5 titrations for each experiment (evaluation of repeatability). The average experimental uncertainty obtained from the ANOVA calculations is equal to 1.76%. The coverage factor is

derived from the Student's distribution for two degrees of freedom and a 95% confidence level.

EXPERIMENTAL RESULTS

Validation of experimental protocol with the CO₂-H₂O-MgCl₂ system

As shown previously, the amount of points in the literature of CO₂ solubility in aqueous MgCl₂ solutions is scarce, using only four analysis methods (Table 1). Since the potentiometric titration method is used for the first time for this chemical system, it must be validated. Thus, the CO₂ solubility in aqueous MgCl₂ solution at 1 mol/kg and at 373.15 K in the pressure range between 1.5 and 20 MPa was studied to validate the apparatus and experimental procedure. These conditions are selected because our results can be compared with data available in the literature^{33,34} (Figure 3).

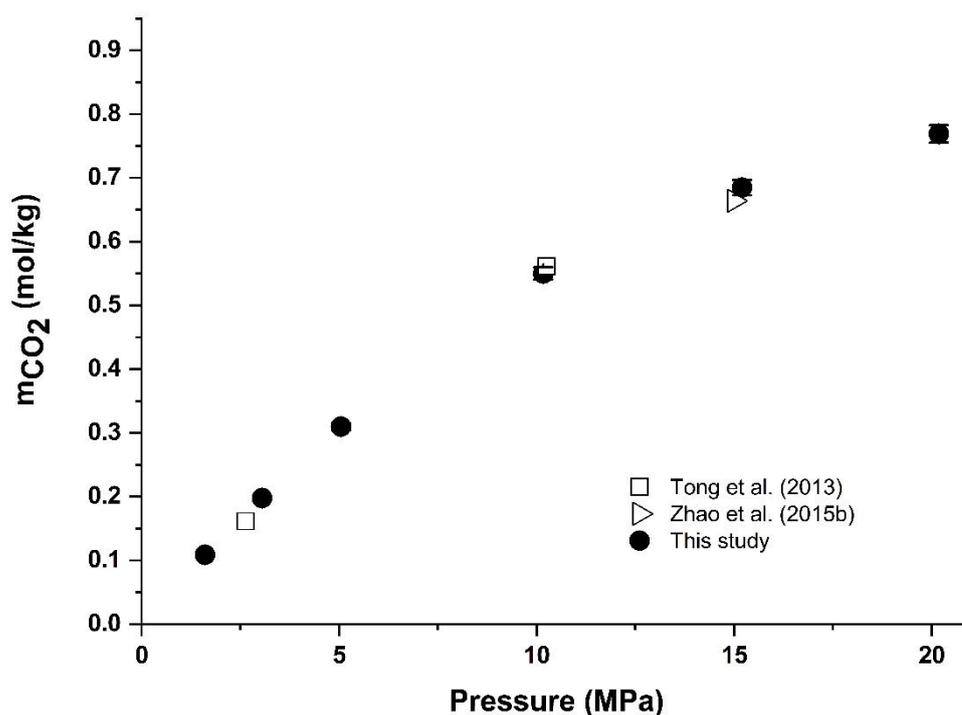


Figure 3. Solubility of carbon dioxide in a 1 mol MgCl₂·kg H₂O⁻¹ solution at 373.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies^{33,34}.

Figure 3 shows a good agreement between our results and the data in the literature. We obtained consistent results with Tong et al³⁴ at 10 MPa (2 % of difference) and Zhao et al³³ at 15 MPa (3.03 % of difference). In particular, it means

that the potential reaction of Mg^{2+} with OH^- (Equation 3) does not influence the acid titration.

In this way, the analytical method is therefore validated for the carbon dioxide solubility results for aqueous magnesium chloride systems.

Data acquisition on the CO_2 - H_2O - $MgCl_2$ system at high salinity

The results of CO_2 solubility for the CO_2 - H_2O - $MgCl_2$ system were obtained at three salinities, 1, 3 and 5 mol/kg and four different temperatures, 323.15 K, 373.15 K and 423.15 K, at a pressure range between 1.5 MPa and 20 MPa. All experimental data are reported in Table 3.

Table 3. Experimental Data of CO_2 Solubility in Magnesium Chloride Solutions at 323.15, 373.15, and 423.15 K.

m_{MgCl_2} (mol/kg) ^{a,b}	Temperature (K) ^a	Pressure (MPa) ^a	m_{CO_2} (mol/kg) ^b	$u(m_{CO_2})$ (mol/kg) ^c
1	323.15	1.60	0.188	0.003
		3.03	0.338	0.006
		5.11	0.527	0.009
		10.14	0.777	0.014
		15.04	0.840	0.015
		20.13	0.899	0.016
1	373.15	1.60	0.109	0.002
		3.05	0.198	0.003
		5.04	0.310	0.005
		10.17	0.550	0.010
		15.20	0.685	0.012
		20.18	0.769	0.014
1	423.15	2.98	0.140	0.002
		4.97	0.237	0.004
		10.11	0.453	0.008
		15.08	0.619	0.011
		20.02	0.753	0.013
3	323.15	5.03	0.303	0.005

		10.3	0.417	0.007
		15.08	0.462	0.008
		20.01	0.494	0.009
3	373.15	5.05	0.180	0.003
		10.12	0.299	0.005
		15.34	0.382	0.007
		20.29	0.420	0.007
3	423.15	5.06	0.132	0.002
		10.15	0.241	0.004
		15.27	0.324	0.006
		20.20	0.394	0.007
5	323.15	5.08	0.190	0.003
		10.01	0.258	0.005
		15.16	0.282	0.005
		20.29	0.323	0.006

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.06$ K, $u(P) = 0.03$ MPa and $u(m_{\text{MgCl}_2}) = 0.001$ mol/kg. ^bRelative uncertainties u_r are $u_r(m_{\text{CO}_2}) = 0.0176$. Molalities are expressed in moles per kilogram of water. ^c $u(m_{\text{CO}_2}) = 0.0176 \cdot m_{\text{CO}_2}$ mol/kg.

Table 3 reports thirty-three points of solubility generated during the present work, where twenty-seven points are new to different conditions of T-P- m_{salt} . Still analyzing Table 3, the CO_2 solubility decreases with increasing temperature and salinity, a behavior opposite to the pressure. The increase in pressure allows the CO_2 to dissolve in greater amounts in the liquid phase. Figures 4-6 compare all the experimental points for the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ system available at 323.15 K, 373.15 K and 423.15 K, respectively. The T-P- m_{salt} ranges presented here have not been studied so far, as shown in the isotherms present in the figures.

At 323.15 K, fourteen solubility points were obtained, thirteen of which are completely new to the literature. Only one point at 15 MPa and 1 mol/kg MgCl_2 solution was previously studied with a difference of less than 1 % from Zhao et al³³. Figure 4 shows that the solubility of CO_2 increases with increasing pressure, and shows the opposite behavior when increasing the concentration, the solubility decreases.

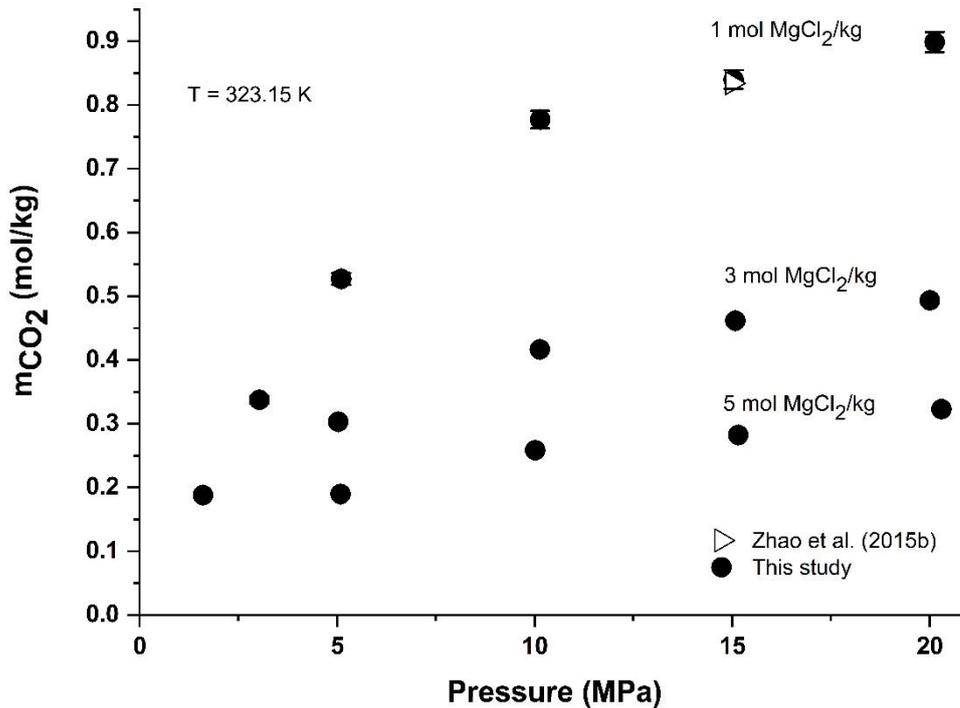


Figure 4. Solubility of carbon dioxide in a 1, 3 and 5 mol MgCl₂·kg H₂O⁻¹ solution at 323.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies³³.

Figure 5 shows the isotherms obtained at 373.15 K à 1 and 3 mol/kg. The results at 1 mol/kg were previously discussed for validation of the experimental protocol. At 3 mol/kg, the solubility points are consistent with those presented by Tong et al³⁴. Comparing CO₂ solubility points of this study to those of Tong et al³⁴ at 5 MPa and 15 MPa, the differences are of 2.2 % and 6.7 %, respectively.

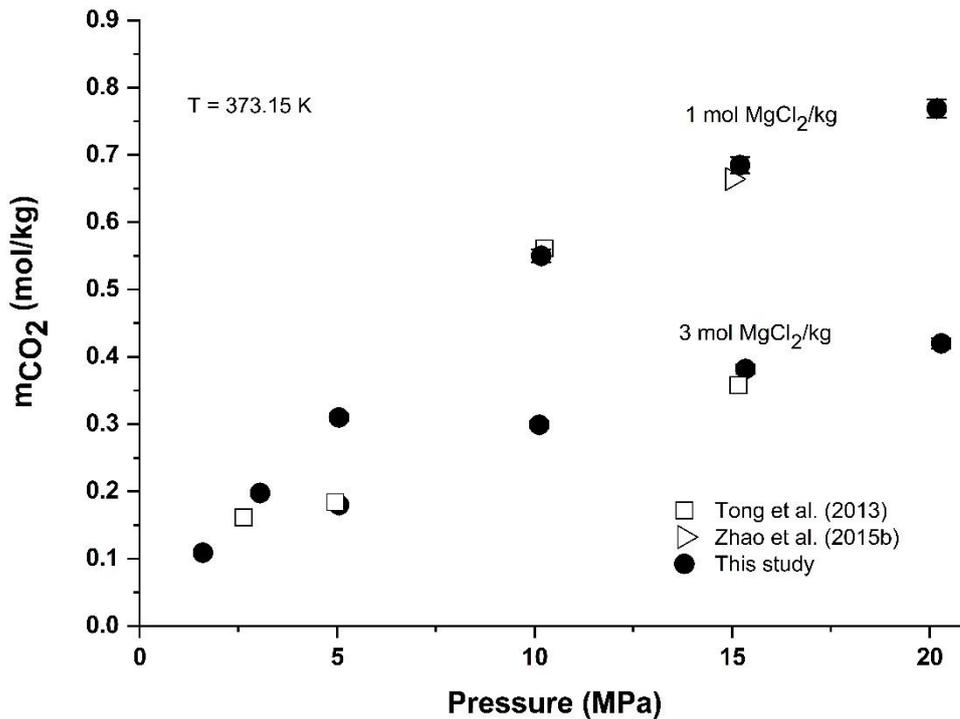


Figure 5. Solubility of carbon dioxide in a 1 and 3 mol $MgCl_2 \cdot kg H_2O^{-1}$ solution at 373.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies^{33,34}.

At 423.15 K, as seen for 373.15 K, the set of data obtained in this study is in agreement with the experimental data available in the literature. At 1 mol/kg and 15 MPa, a slight deviation of 0.2 % is observed between the solubility point of this study and the one of Zhao et al³³. At 20 MPa and 1 mol/kg, this deviation is of 2.17 % between the solubility points of this study and the one of Tong et al³⁴. At 3 mol/kg, although there are no directly comparable data, there is a good agreement with the data published by Tong et al³⁴.

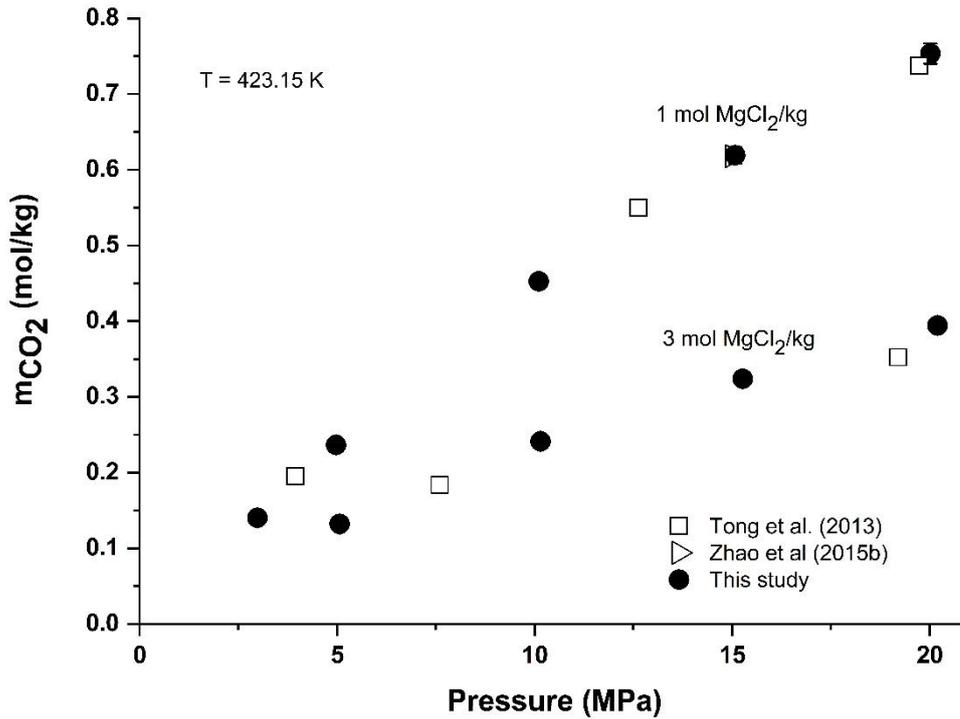


Figure 6. Solubility of carbon dioxide in a 1 and 3 mol MgCl₂·kg H₂O⁻¹ solution at 423.15 K up to 20 MPa: this study and previous studies^{33,34}.

DISCUSSIONS

Salting-out effect in the CO₂-H₂O-MgCl₂ system

Several studies on brines bringing discussions about the salting-out effect have been published. Koschel et al⁴⁰ and Mohammadian et al⁴¹ defined the salting-out effect as the calculation of the relative difference between the solubility of CO₂ in saline solutions and the solubility of CO₂ in pure water under the same conditions of temperature and pressure. The use of this definition, represented in the following equation, was used and discussed by Messabeb et al¹⁴, Lara Cruz et al¹⁷ and dos Santos et al¹⁸ as well for NaCl, CaCl₂ and Na₂SO₄ systems.

$$SO_{\%} = \frac{100 \times (m^0 - m)}{m^0} \quad (8)$$

Where m^0 is the carbon dioxide solubility in water and m is the CO₂ solubility in the brine at the same conditions of temperature and pressure. m^0 and m are expressed in terms of molality.

Table 4 shows the average values calculated for the salting-out effect and the standard uncertainties for the salting-out effect for the CO₂-H₂O-MgCl₂ system. The standard uncertainties values are calculated by propagating CO₂ solubility uncertainty in pure water and in the solution containing magnesium chloride. The calculation procedure is described in the paper of dos Santos et al.¹⁸ and is discussed by Lara Cruz et al¹⁷.

Table 4. The Average Values of Salting-Out Effect and the Calculated Standard Uncertainties for salting-out effect in Magnesium Chloride Solutions at 323.15, 373.15, and 423.15 K.

m_{MgCl_2} (mol/kg)	Temperature (K)	$\overline{\text{SO}}_{\%}$	$\overline{u_{\text{SO}}}_{\%}$
1	323.15	33.56	1.99
	373.15	33.02	2.01
	423.15	37.23	1.90
3	323.15	62.68	1.14
	373.15	62.75	1.14
	423.15	66.61	1.02
5	323.15	76.56	0.72

Figure 7 shows the salting-out effect calculated for the three salinities (1, 3 and 5 mol/kg) in the CO₂-H₂O-MgCl₂ system. Table 4 and Figure 7 highlight that temperature and pressure have very little influence on the salting-out effect. On the other hand, the molality of salt has a strong influence on the solubility of carbon dioxide, consequently on the SO% results. At 1 mol MgCl₂/kg, the salting-out effect varies between 33 and 37 %, while at 3 mol/kg the values increase, reaching between 62 and 66 %. Near MgCl₂ saturation, at 5 mol/kg, only one isotherm was generated (at 323.15 K), results show that the salting-out effect is 76.6 %.

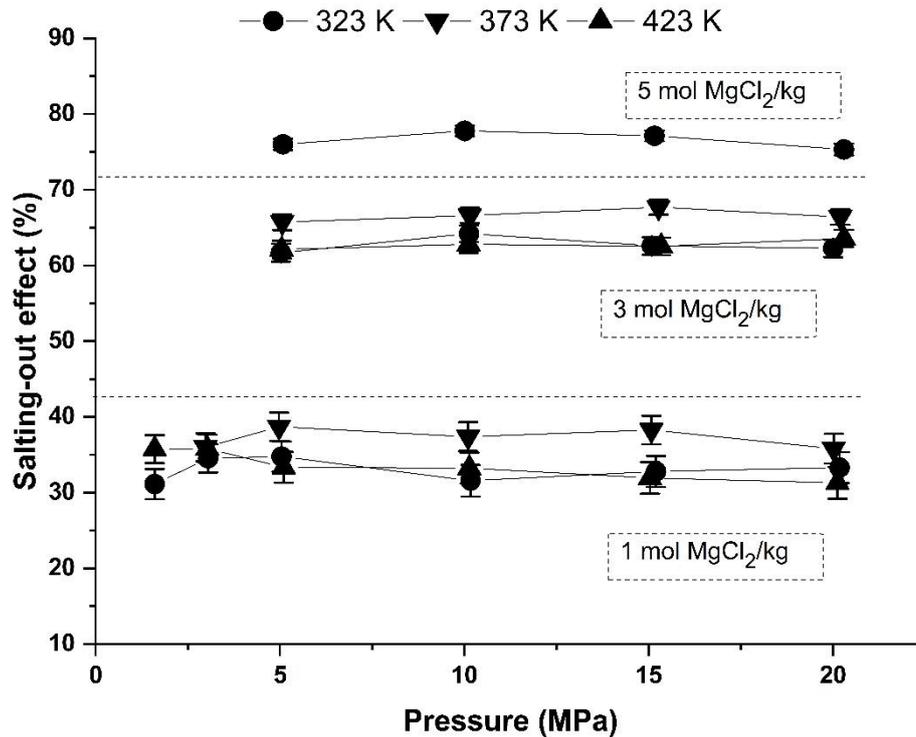


Figure 7. Evolution of the salting-out effect due to the presence of magnesium chloride as a function of molality, temperature and pressure.

Salting-out effect in the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ and $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ systems

Salting-out effect for the systems $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ and $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ were compared to evaluate the influence of cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}). Messabeb et al¹⁴ published eighteen solubility points of CO_2 in CaCl_2 -aqueous solutions distributed between three molalities 1, 3 and 6 mol/kg. Figure 8 presents the salting-out effect for this system. Comparing Figures 7 and 8, one can observe that at 1 mol of salt/kg, the salting-out-effect is of 30-35 % for CaCl_2 and of 33-37 % for MgCl_2 . At 3 mol/kg, it is of 60-65 % for CaCl_2 and 62-67 % for MgCl_2 . Even though they are not directly comparable because they have different molalities - 6 mol CaCl_2/kg and 5 mol MgCl_2/kg , it is possible to notice that close to the saturation of the salt, the salting-out effect is higher. Both results, on average, are greater than 75 %.

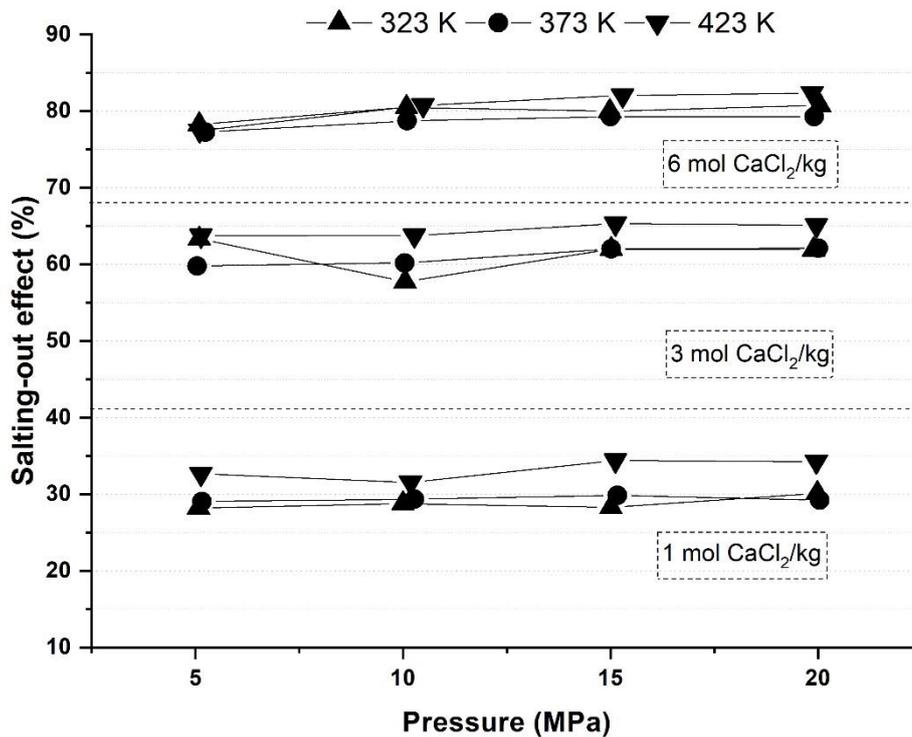


Figure 8. Comparison of the salting-out effect in the CO₂-H₂O-CaCl₂ system (Messabeb et al.¹⁴).

The similarity regarding the salting-out effect of the two systems was highlighted previously by Tong et al³⁴ concluding that in addition to its salinities, the charge of the ion is an important parameters in the thermodynamic equilibrium. Zhao et al³³ describe that ion-water molecule interactions govern the behavior of CO₂ solubility in aqueous saline solutions. In the case of Mg²⁺ and Ca²⁺, they have very similar properties (Alkaline Earth metals, similar electronic structure and same charge). In solution with chloride ions, in the configuration 1 cation-2 anions, their properties do not differ, this probably explains the similarity between solubility values, and consequently in the results of the salting-out effect.

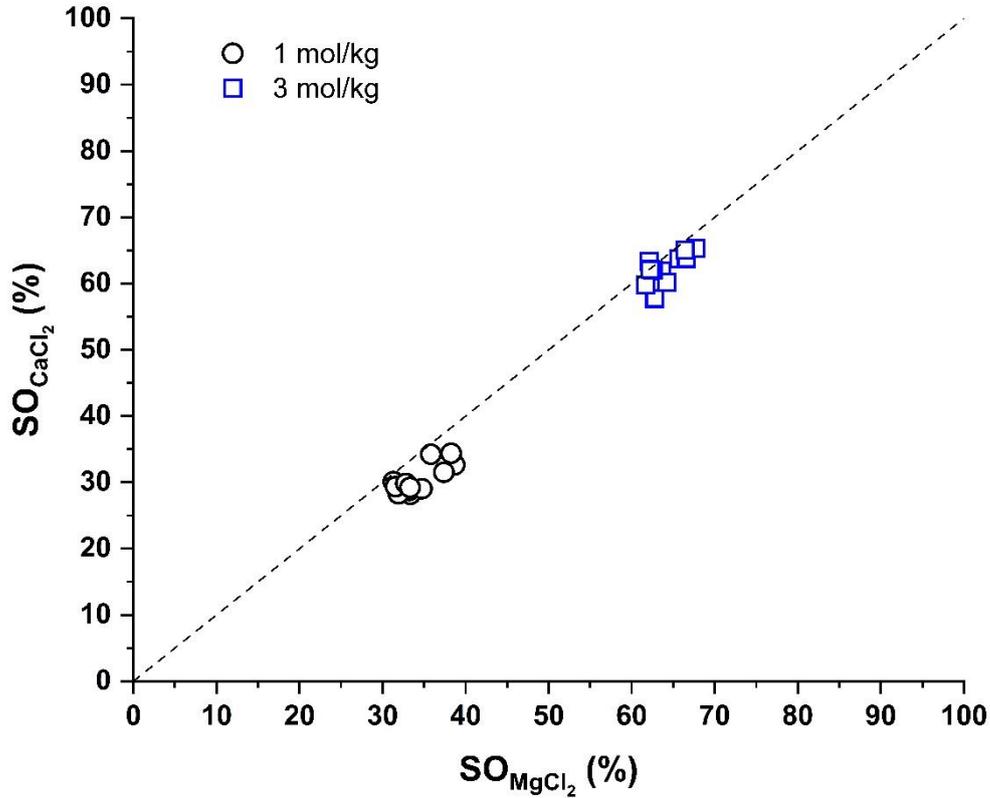


Figure 9. Comparison of salting-out effect between $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ ¹⁴ and $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ systems at 1 and 3 mol/kg.

In addition, Zhao et al.³³ observed that the CO_2 solubility in aqueous CaCl_2 solutions is slightly higher than in aqueous solutions containing MgCl_2 . Consequently, the salting-out effect is slightly lower for $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ systems. Zhao et al.³³ describes that the charge density of Mg^{2+} is slightly higher than that of Ca^{2+} because despite the same charge number, Mg^{2+} has a smaller radius than Ca^{2+} . This slight difference results in Mg^{2+} being able to solvate more molecules of water, leaving fewer molecules available to dissolve CO_2 than in an aqueous solution of CaCl_2 with the same ionic strength (ion hydration and ion-water molecule interactions^{42,43}). Figure 9 directly compares the salting-out effect values between the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ and $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ systems at 1 and 3 mol/kg. Despite the proximity of the $\text{SO}\%$ values for both systems, see that the points are close to the dotted line, the $\text{SO}\%$ values tend slightly towards MgCl_2 , going in the same direction observed by Tong et al.³⁴ and Zhao et al.³³.

CONCLUSIONS

Carbon dioxide solubility was evaluated in aqueous solutions containing MgCl_2 at pressures up to 20 MPa, at temperatures of 323.15 K, 373.15 K and at 423.15 K and at salt concentrations of 1, 3 and 5 mol/kg. The analysis by pH-metric titration was used for the first time to study the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ system. Our experimental results showed to be in agreement with the literature data.

The ANOVA method allowed us to quantify the experimental uncertainty of the study. Our experimental solubility data presented an uncertainty of 1.76 % obtained from repeatability and reproducibility experiment with ANOVA calculations. This study reports thirty-three new solubility points for CO_2 magnesium chloride solutions.

The salting-out effect was also calculated for our studied conditions. It has been shown that temperature and pressure have almost no influence on the results. On the contrary, the increase in salt concentration implies an increase in the salting-out effect - between 33-37 % at 1 mol/kg, 62-66 % at 3 mol/kg and 76 % at 5 mol/kg. A comparison of the salting-out effect with the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ system was also investigated which highlights that whatever the cation is (Ca^{2+} or Mg^{2+}), the salting-out-effect is nearly the same for these two chlorinated systems.

This work enriches the amount of experimental CO_2 solubility data, aiming to help in the development of CO_2 storage technology. We saw that, just like CaCl_2 , systems containing MgCl_2 can strongly influence the amount of CO_2 dissolved in aqueous solutions, consequently, in the gas storage capacity. And these experimental data can also be used to improve thermodynamic models that have parameters based on experimental data.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +33559407820. E-mail: marion.ducouso@univ-pau.fr

Corresponding author address:

Université de Pau et des Pays de l'Adour – LaTEP- Bâtiment d'Alembert, Rue Jules Ferry, BP 7511 – 64075 Pau, France

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The project leading to this publication has received funding from Excellence Initiative of Université de Pau et des Pays de l'Adour – I-Site E2S UPPA, a French “Investissements d’Avenir” programme. The Carnot ISIFoR and BRGM are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- (1) Eiken, O.; Ringrose, P.; Hermanrud, C.; Nazarian, B.; Torp, T. A.; Høier, L. Lessons learned from 14 years of CCS operations: Sleipner, In Salah and Snøhvit. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 5541-5548. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.541>.
- (2) TORP, T.; GALE, J. Demonstrating Storage of CO₂ in Geological Reservoirs The Sleipner and Sacs Projects. In *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*; Elsevier, 2003; p 311-316. <https://doi.org/10.1016/B978-008044276-1/50050-7>.
- (3) Farret, R.; Lahaie, F.; Franck, C. *Captage et stockage géologique du CO₂ : retour d'expérience et perspectives (french report)*; 2017.
- (4) Chabab, S.; Théveneau, P.; Corvisier, J.; Coquelet, C.; Paricaud, P.; Houriez, C.; Ahmar, E. El. Thermodynamic study of the CO₂ – H₂O – NaCl system: Measurements of CO₂ solubility and modeling of phase equilibria using Soreide and Whitson, electrolyte CPA and SIT models. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2019**, *91*, 102825. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102825>.
- (5) Zhao, H.; Fedkin, M. V.; Dilmore, R. M.; Lvov, S. N. Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride at geological conditions: Experimental results at 323.15, 373.15, and 423.15 K and 150 bar and modeling up to 573.15 K and 2000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2015**, *149*, 165-189. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.11.004>.
- (6) Shi, X.; Mao, S. An improved model for CO₂ solubility in aqueous electrolyte solution containing Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ under conditions of CO₂ capture and sequestration. *Chem. Geol.* **2017**, *463*, 12-28. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.005>.

- (7) Intergovernmental Panel on Climate Change. *CLIMATE CHANGE 2013 The physical science basis summary for policymakers, technical summary and frequently asked questions. Part of the Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Stocker, T., Qin, D., Plattner, G., Tignor, M., Allen, S., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P., Éd.; 2013.
- (8) Jacob, R.; Saylor, B. Z. CO₂ solubility in multi-component brines containing NaCl, KCl, CaCl₂ and MgCl₂ at 297 K and 1–14 MPa. *Chem. Geol.* **2016**, *424*, 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.013>.
- (9) Bachu, S.; Bennion, D. B. Interfacial Tension between CO₂, Freshwater, and Brine in the Range of Pressure from (2 to 27) MPa, Temperature from (20 to 125) °C, and Water Salinity from (0 to 334 000) mg·L⁻¹. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54* (3), 765-775. <https://doi.org/10.1021/je800529x>.
- (10) Duan, Z.; Sun, R.; Zhu, C.; Chou, I. M. An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Mar. Chem.* **2006**, *98* (2-4), 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.001>.
- (11) Duan, Z.; Sun, R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.* **2003**, *193* (3-4), 257-271. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00263-2).
- (12) Springer, R. D.; Wang, Z.; Anderko, A.; Wang, P.; Felmy, A. R. A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H₂O-rich to the CO₂-rich regions. *Chem. Geol.* **2012**, *322-323*, 151-171. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.008>.
- (13) Messabeb, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Gaucher, E. C. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous NaCl Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure of up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61* (10), 3573-3584. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00505>.
- (14) Messabeb, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Pouget, C.; Gaucher, E. C. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous CaCl₂ Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure up to 20 MPa Using the Conductometric Titration. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 4228-4234.

- <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00591>.
- (15) Poulain, M.; Messabeb, H.; Lach, A.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J.-P.; Dupin, J.-C.; Martinez, H. Experimental Measurements of Carbon Dioxide Solubility in Na–Ca–K–Cl Solutions at High Temperatures and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 2497-2503. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00023>.
- (16) Poulain, M.; Poulain, M.; Messabeb, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Dupin, J. C.; Martinez, H. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in a 1 mol/kgw CaCl₂ Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure up to 20 MPa. In *Cutting-Edge Technology for Carbon Capture, Utilization, and Storage*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2018; p 123-134. <https://doi.org/10.1002/9781119363804.ch9>.
- (17) Lara Cruz, J.; Neyrolles, E.; Contamine, F.; Cézac, P. Experimental Study of Carbon Dioxide Solubility in Sodium Chloride and Calcium Chloride Brines at 333.15 and 453.15 K for Pressures up to 40 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2020**, *acs.jced.0c00592*. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00592>.
- (18) dos Santos, P. F.; André, L.; Ducouso, M.; Contamine, F.; Cézac, P. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous Na₂SO₄ Solution at Temperatures between 303.15 and 423.15 K and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2020**, *65* (6), 3230-3239. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00230>.
- (19) Takenouchi, S.; Kennedy, G. C. The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **1964**, *262* (9), 1055-1074. <https://doi.org/10.2475/ajs.262.9.1055>.
- (20) Takenouchi, S.; Kennedy, G. C. The solubility of carbon dioxide in nacl solutions at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **1965**, *263* (5), 445-454. <https://doi.org/10.2475/ajs.263.5.445>.
- (21) Rumpf, B.; Nicolaisen, H.; Öcal, C.; Maurer, G. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation. *J. Solution Chem.* **1994**, *23* (3), 431-448. <https://doi.org/10.1007/BF00973113>.
- (22) Yan, W.; Huang, S.; Stenby, E. H. Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2011**, *5* (6), 1460-1477. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.08.004>.
- (23) Zhao, H. PHASE EQUILIBRIA IN CO₂-BRINE SYSTEM FOR CO₂STORAGE,

Pennsylvania State University, 2014.

- (24) Guo, H.; Huang, Y.; Chen, Y.; Zhou, Q. Quantitative Raman Spectroscopic Measurements of CO₂ Solubility in NaCl Solution from (273.15 to 473.15) K at p = (10.0, 20.0, 30.0, and 40.0) MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 466-474. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00651>.
- (25) Wang, J.; He, B.; Xie, L.; Bei, K.; Li, G.; Chen, Z.; Chou, I.-M.; Lin, C.; Pan, Z. Determination of CO₂ Solubility in Water and NaCl Solutions under Geological Sequestration Conditions Using a Fused Silica Capillary Cell with in Situ Raman Spectroscopy. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64* (6), 2484-2496. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00013>.
- (26) Kobe, K. A.; Williams, J. S. Confining liquids for gas analysis: Solubility of carbon dioxide in salt solutions. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1935**, *7*, 37-38. <https://doi.org/10.1021/ac50093a017>.
- (27) Gerecke, J. Ein Beitrag zur Gaslöslichkeit in Elektrolytlösungen: Untersucht am Beisp. d. Löslichkeit v. H₂, CO₂ und NH₃ in Wasser und wässrigen Salzlösungen., 1969.
- (28) Rumpf, B.; Maurer, G. An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1993**, *97* (1), 85-97. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19930970116>.
- (29) Bermejo, M. D.; Martín, A.; Florusse, L. J.; Peters, C. J.; Cocero, M. J. The influence of Na₂SO₄ on the CO₂ solubility in water at high pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *238* (2), 220-228. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.10.006>.
- (30) Yasunishi, A.; Tsuji, M.; Sada, E. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixed-Salt Solutions; 1979; p 189-203. <https://doi.org/10.1021/ba-1979-0177.ch013>.
- (31) Zhao, H.; Dillmore, R.; Allen, D. E.; Hedges, S. W.; Soong, Y.; Lvov, S. N. Measurement and Modeling of CO₂ Solubility in Natural and Synthetic Formation Brines for CO₂ Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (3), 1972-1980. <https://doi.org/10.1021/es505550a>.
- (32) Gilbert, K.; Bennett, P. C.; Wolfe, W.; Zhang, T.; Romanak, K. D. CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻: The effects of electrostricted water and ion hydration thermodynamics. *Appl. Geochemistry* **2016**, *67*, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.002>.
- (33) Zhao, H.; Dillmore, R. M.; Lvov, S. N. Experimental Studies and Modeling of CO₂

- Solubility in High Temperature Aqueous CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄ and KCl Solutions. *AIChE J.* **2015**, 61 (7), 2286-2297. <https://doi.org/10.1002/aic.14825>.
- (34) Tong, D.; Trusler, J. P. M.; Vega-Maza, D. Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of CaCl₂ or MgCl₂ and in a Synthetic Formation Brine at Temperatures up to 423 K and Pressures up to 40 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, 58 (7), 2116-2124. <https://doi.org/10.1021/je400396s>.
- (35) Li, Z.; Dong, M.; Li, S.; Dai, L. Densities and Solubilities for Binary Systems of Carbon Dioxide + Water and Carbon Dioxide + Brine at 59 °C and Pressures to 29 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49 (4), 1026-1031. <https://doi.org/10.1021/je049945c>.
- (36) Portier, S.; Rochelle, C. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar. *Chem. Geol.* **2005**, 217 (3-4), 187-199. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.007>.
- (37) Yasunishi, A.; Yoshida, F. Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data* **1979**, 24, 11-14. <https://doi.org/10.1021/je60080a007>.
- (38) He, S.; Morse, J. W. The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57, 3533-3554. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90137-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90137-L).
- (39) MAZURANIC, C.; BILINSKI, H.; MATKOVIC, B. Reaction Products in the System MgCl₂-NaOH-H₂O. *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, 65 (10), 523-526. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10346.x>.
- (40) Koschel, D.; Coxam, J.-Y.; Rodier, L.; Majer, V. Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, 247, 107-120. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.06.006>.
- (41) Mohammadian, E.; Hamidi, H.; Asadullah, M.; Azdarpour, A.; Motamedi, S.; Junin, R. Measurement of CO₂ Solubility in NaCl Brine Solutions at Different Temperatures and Pressures Using the Potentiometric Titration Method. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, 60, 2042-2049. <https://doi.org/10.1021/je501172d>.
- (42) Collins, K. D. Charge density-dependent strength of hydration and biological structure. *Biophys. J.* **1997**, 72 (1), 65-76. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(97\)78647-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78647-8).

- (43) Samoilov, O. Y. A new approach to the study of hydration of ions in aqueous solutions. *Discuss. Faraday Soc.* **1957**, *24*, 141.
<https://doi.org/10.1039/df9572400141>.

III.4. Salting-out effect et les systèmes étudiés

Cette partie se focalise sur la question du salting-out effect concernant les systèmes à sel unique de type : NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄ et MgCl₂. La Figure III-5 rassemble l'ensemble des résultats obtenus au LaTEP pour une concentration de sel de 1 mol/kg, des températures de 323 K, 373 K et 423 K ; et une plage de pression de 5, 10, 15 et 20 MPa. Un total de quarante-huit points y sont rassemblés prenant en compte les résultats de notre étude et ceux de Messabeb (2017). Elle permet de comparer directement le salting-out effect produit par CaCl₂, MgCl₂ et Na₂SO₄ à celui du NaCl. Nous pouvons observer l'ordre suivant : $SO_{\%,NaCl} < SO_{\%,CaCl_2} < SO_{\%,MgCl_2} < SO_{\%,Na_2SO_4}$. Ainsi NaCl présente la plus faible influence sur la solubilité du CO₂ et le Na₂SO₄ la plus élevée, confirmant des observations présentées en section III.2. L'effet de sel du MgCl₂ se situe entre ceux du CaCl₂ et Na₂SO₄, ce qui est également en adéquation avec les résultats présentés en section III.3.

Selon la nature des cations et anions, un cation divalent semble présenter un plus fort effet de sel qu'un cation monovalent (comparaison de NaCl et CaCl₂), ce qui confirme les résultats observés dans la littérature (voir Chapitre I). Lorsqu'on s'intéresse à l'influence de l'anion, Na₂SO₄ présentant l'effet de salting-out le plus important comparé aux 3 autres sels de type chlorure, il semble se dégager ainsi que SO₄²⁻ a un impact plus important que Cl⁻. Ceci tendrait à conclure que, de manière générale, un anion divalent a un impact plus fort sur le salting-out effect (cations et anions confondus) et rejoint l'observation faite par Tong et al. (2013). La comparaison des sels MgCl₂ et CaCl₂ a permis de constater une plus grande influence du cation Mg²⁺ sur la solubilité du CO₂ comparé à Ca²⁺ de part sa plus grande densité de charge (F. dos Santos et al., 2021; Zhao et al., 2015b). Une plus grande densité de charge pour un anion de même valence semble mener à un effet de sel plus important, rejoignant également des observations d'autres études publiées (Zhao et al., 2015b). Cependant la valence de l'ion semble avoir un impact plus important que la densité de charge.

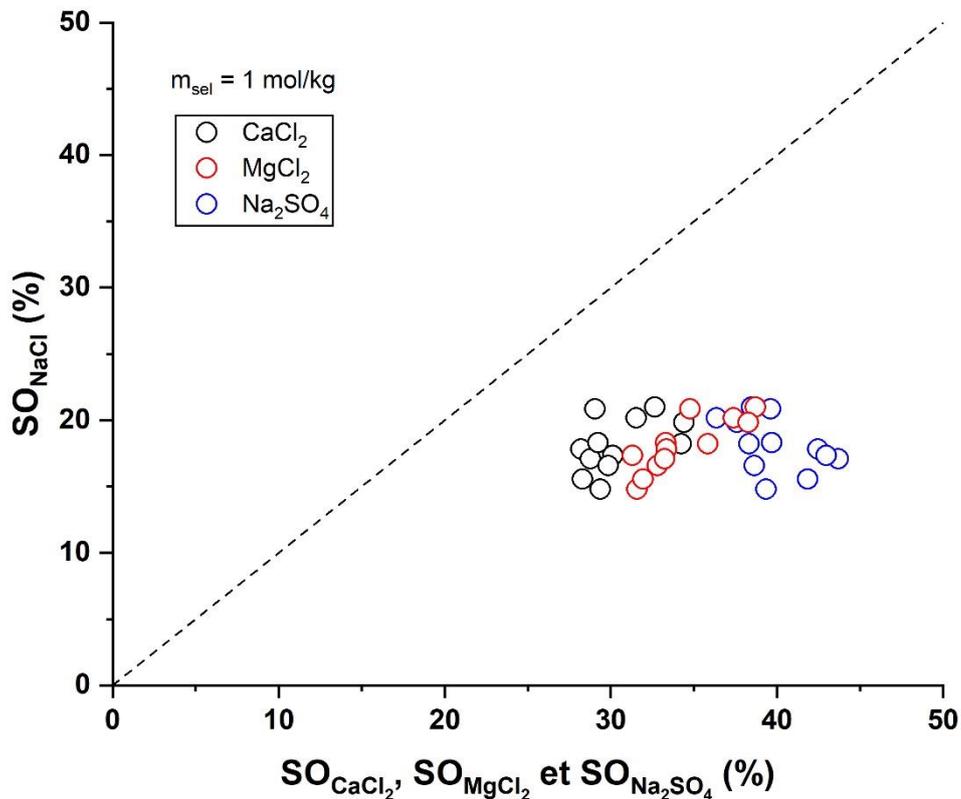


Figure III-5. Comparaison du salting-out effect entre les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ (Messabeb, 2017), $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ (Messabeb, 2017), $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ (cette étude) et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ (cette étude) à 1 mol/kg.

III.5. Conclusions

L'objet de ce chapitre portait sur la présentation des résultats expérimentaux de solubilité du CO_2 dans des systèmes aqueux contenant Na_2SO_4 et MgCl_2 . Cette étude a été menée sur un pilote et selon un protocole déjà testés et éprouvés pour différents systèmes salins aqueux (NaCl , CaCl_2 , NaCl-CaCl_2 et $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-KCl}$). Une première étape de ce travail a consisté à valider ce savoir-faire pour les nouveaux systèmes d'intérêt. L'étude de la solubilité sur les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ à 1 mol/kg à 323,15 K et 373,15 K, respectivement, ont permis de valider la titration par suivi du pH grâce à une bonne adéquation avec les valeurs de la littérature. Les écarts retrouvés entre nos points de mesure et ceux d'autres auteurs sont inférieurs à 3,5%.

Chapitre III : Résultats et discussions expérimentaux

Une fois le protocole expérimental validé, nous avons pu acquérir des données expérimentales de solubilité du CO₂ à des températures comprises entre 303,15 K-423,15 K dans une plage de pression comprise entre 1,5 MPa et 20 MPa. Presque 100 points expérimentaux ont été acquis, répartis comme suit :

- Douze points pour le système CO₂-H₂O ;
- Quarante-huit points pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ à 1 et 2 mol/kg ;
- Trente-trois points pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂ à 1, 3 et 5 mol/kg.

Une analyse du salting-out effect pour les deux systèmes étudiés a été proposée. Nous remarquons très peu d'effet lié à la pression et à température constante, mais l'augmentation de la concentration de sel augmente considérablement les valeurs du salting-out effect. La comparaison a été réalisée en trois étapes. La première a comparé directement les résultats des systèmes CO₂-H₂O-NaCl, CO₂-H₂O-CaCl₂ et CO₂-H₂O-Na₂SO₄, en obtenant l'ordre décroissant suivant : $SO_{\%,Na_2SO_4} > SO_{\%,CaCl_2} > SO_{\%,NaCl}$ – où l'anion divalent SO₄²⁻ a montré plus d'influence sur la diminution de la solubilité du CO₂ (dos Santos et al., 2020). Ensuite, la comparaison des systèmes contenant soit MgCl₂ soit CaCl₂, a montré un salting-out effect légèrement plus fort pour MgCl₂ (dû à sa densité de charge supérieure) (F. dos Santos et al., 2021). Une dernière comparaison a été proposée pour CO₂-H₂O-NaCl, CO₂-H₂O-CaCl₂, CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et CO₂-H₂O-MgCl₂. Le rassemblement des résultats nous a permis de proposer un classement complet décroissant pour le salting-out effect, $SO_{\%,Na_2SO_4} > SO_{\%,MgCl_2} > SO_{\%,CaCl_2} > SO_{\%,NaCl}$.

La littérature rapporte que la plupart des aquifères, avec un potentiel de stockage géologique du CO₂, ont des concentrations prédominantes de NaCl (principalement) et de CaCl₂ - et seulement des traces de MgCl₂ et Na₂SO₄. Cependant, les résultats présentés dans ce chapitre montrent comment la présence de ces sels secondaires peut influencer le potentiel de stockage du CO₂, puisque ces sels ont une influence plus forte sur la dissolution des gaz que le NaCl. Ceci montre ainsi l'intérêt de comprendre les effets que ces sels, même en faible quantité, peuvent avoir sur les processus de stockage.

Les résultats ont été valorisés dans deux articles publiés dans le *Journal of Chemical and Engineering Data*.

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

Ce chapitre vise l'amélioration des modèles d'équilibre liquide-vapeur du logiciel PhreeSCALE (Lach et al., 2016; Parmentier et al., 2016) pour les systèmes d'intérêt suivants : $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$. Ceci consiste à optimiser les paramètres d'interaction du modèle de Pitzer, comme présenté au Chapitre II, en s'appuyant sur un jeu de données expérimentales obtenu pour les différents systèmes à des conditions de température, pression et salinité variées. Ainsi, les travaux réalisés au cours de cette thèse permettant l'acquisition de données de solubilité dans des solutions de Na_2SO_4 et MgCl_2 (voir Chapitre III) vont être directement valorisées ainsi que des données antérieures de l'équipe (Messabeb, 2017; Lara Cruz, 2019; Poulain, 2019). La précision du modèle est directement liée aux données expérimentales utilisées (Duan et al., 2006; Duan et Sun, 2003; Li et Duan, 2007, 2011; Shi et Mao, 2017; Springer et al., 2012).

Le chapitre est divisé en quatre parties. Le premier est axé sur les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$. La deuxième et la troisième partie se concentrent sur les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$, respectivement. Enfin, grâce aux optimisations faites pour les systèmes précédents, le modèle est testé pour des données expérimentales concernant la solubilité du CO_2 dans des mélanges de sels.

IV.1. Détermination des paramètres d'interaction pour les systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ et $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$

Avant de présenter les travaux d'optimisation et modélisation pour les calculs de solubilité du CO_2 dans les saumures, il nous semble important de préciser les améliorations apportées pour la modélisation du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ par l'équipe du BRGM et qui ont été réalisées pendant ces travaux de thèse. Le calcul de la capacité calorifique a été inclus en utilisant les équations HFK (Helgeson et al., 1981; Johnson et al., 1992) comme base. Les paramètres d'interaction $\lambda_{\text{CO}_2,\text{CO}_2}$ et le log K proposés par le logiciel PHREEQC (Appelo et al., 2014) ont été gardés, mais adaptés aux

polynômes de variation de température proposés par PhreeSCALE (équation II-25). Comme indiqué précédemment, le logiciel PhreeSCALE utilise comme base le code source de PHREEQC (Lach et al., 2016). Le code PHREEQC, pour les résolutions des calculs de solubilité du CO₂ dans l'eau pure ou solutions salées, a une limitation pour les températures inférieures à 304,25 K (température critique du CO₂) - indiquée par Appelo et al. (2014). Cette limitation est liée à la résolution de l'équation de troisième ordre de Peng-Robinson pour la détermination du coefficient de fugacité. De cette façon, le code PhreeSCALE a été modifié par l'équipe du BRGM pour qu'il soit possible d'aller au-delà du point critique. La modification proposée consistait principalement à implémenter dans le code source la construction de Maxwell (CLERK-MAXWELL, 1875).

Ensuite les travaux sur les calculs de la solubilité du dioxyde de carbone dans les systèmes salés ont été mis en place. Les paramètres d'interaction de Pitzer pour le système CO₂-H₂O-NaCl ont été déterminés en utilisant les données de solubilité de Messabeb et al. (2016), complétés par des points de la littérature respectant les mêmes conditions expérimentales $T - P - m_{sel}$. Cent-quinze données ont été utilisées pour faire les optimisations. Avec les nouveaux paramètres d'interactions, le modèle proposé par PhreeSCALE a été testé sur plus de cinq-cents points disponibles dans la littérature pour les systèmes contenant NaCl. Le modèle a été capable de répondre à une vaste gamme de $T - P - m_{NaCl}$ (273.15-473.15 K, 0.1-40 MPa and 0-6 mol/kg) pour le système CO₂-H₂O-NaCl.

Après les travaux sur le système CO₂-H₂O-NaCl, nous nous sommes concentrés sur les optimisations et modélisations de la solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses de sulfate de sodium. Les données acquises au cours de cette thèse ont été utilisées pour déterminer les paramètres d'interaction du modèle de Pitzer. Le modèle établi a été testé sur plus de cent soixante-dix points, couvrant une large plage de température, de pression et de concentration de Na₂SO₄ (288-433 K, 0.1-20 MPa and 0-2 mol/kg).

Enfin, des données expérimentales de solubilité pour le système CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ ont également été acquises pour tester la capacité du modèle à décrire la solubilité du CO₂ dans des mélanges de sels aqueux. Un mélange de 3 mol NaCl/kg et 1 mol Na₂SO₄/kg a été préparé et des données de solubilité du CO₂ ont été acquises

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

pour des pressions comprises entre 1,5-20 MPa, et des températures à 303,15, 323,15, 373,15 et 423,15 K. Le modèle a également été testé et les écarts moyens absolus (AAD) calculés avec les données expérimentales acquises sans aucune autre optimisation supplémentaire.

Cette première partie du chapitre est présentée sous forme d'un article scientifique publié dans le *Chemical Geology* en juillet 2021 (dos Santos et al., 2021).

dos Santos, P.F., Andre, L., Ducouso, M., Lassin, A., Contamine, F., Lach, A., Parmentier, M., Cézac, P., 2021. An improved model for CO₂ solubility in aqueous Na⁺-Cl⁻-SO₄²⁻ systems up to 473.15 K and 40 MPa. *Chem. Geol.* 120443.



An improved model for CO₂ solubility in aqueous Na⁺-Cl⁻-SO₄²⁻ systems up to 473.15 K and 40 MPa

Pedro F. dos Santos^a, Laurent André^{b,c,*}, Marion Ducouso^a, Arnault Lassin^b, François Contamine^a, Adeline Lach^b, Marc Parmentier^d, Pierre Cézac^a

^a Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, LaTEP, Pau, France

^b BRGM, Water, Environment, Process Development and Analysis Division, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex, France

^c ISTO, UMR7327, Université d'Orléans, CNRS, BRGM, 45071 Orléans, France

^d BRGM Haut-de-France, Arterparc Bâtiment A, 2 rue des Peupliers, 59610 Lesquin, France

ARTICLE INFO

Editor: Karen Johannesson

Keywords:

CO₂ solubility
Thermodynamic modeling
Pitzer interaction parameters - activity coefficient

ABSTRACT

This article contributes to the development of a thermodynamic model for simulating CO₂ solubility in pure water and aqueous brines under different conditions of temperature, pressure and ionic strength. The modeling activity-fugacity (γ - φ) approach allows calculating CO₂ solubility, based on the Pitzer electrolyte theory for activity coefficient and Peng-Robinson's equation of state for fugacity. The present work proposes a new set of Pitzer interaction parameters through the set of CO₂ solubility data in saline systems such as CO₂-H₂O-NaCl and CO₂-H₂O-Na₂SO₄. The determined model is capable of covering a wide T - P - I range (273.15-473.15 K, 0.1-40 MPa and 0-6 mol/kg). Average absolute deviation of CO₂ solubility is about 5% compared to a large number of experimental data available (more than 700 data analyzed). New experimental solubility data for the CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ system were also acquired in this study (303.15-423.15 K, 1.5-20 MPa and 0-6 mol/kg) to test the model's capacity: it is able to describe the CO₂ solubility in aqueous salt mixtures without any further optimizations of interaction parameters.

Figure IV- 1. Article publié. *An improved model for CO₂ solubility in aqueous Na⁺-Cl⁻-SO₄²⁻ systems up to 473.15 K and 40 MPa* (dos Santos et al., 2021).

An improved model for CO₂ solubility in aqueous Na⁺–Cl[–]–SO₄^{2–} systems up to 473.15 K and 40 MPa

Pedro F. dos Santos[†], Laurent Andre^{§,‡}, Marion Ducouso^{†,}, Arnault Lassin[§], François Contamine[†], Adeline Lach[§], Marc Parmentier[¶] and Pierre Cézac[†]*

[†] Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, LaTEP, Pau, France.

[§] BRGM, Water, Environment, Process Development and Analysis Division, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex, France.

[‡] ISTO, UMR7327, Université d'Orléans, CNRS, BRGM, 45071 Orléans, France.

[¶] BRGM Haut-de-France, Arteparc Bâtiment A, 2 rue des Peupliers, 59810 Lesquin, France.

ABSTRACT

This article contributes to the development of a thermodynamic model for simulating CO₂ solubility in pure water and aqueous brines under different conditions of temperature, pressure and ionic strength. The modeling activity-fugacity ($\gamma\text{-}\phi$) approach allows calculating CO₂ solubility, based on the Pitzer electrolyte theory for activity coefficient and Peng-Robinson's equation of state for fugacity. The present work proposes a new set of Pitzer interaction parameters through the set of CO₂ solubility data in saline systems such as CO₂-H₂O-NaCl and CO₂-H₂O-Na₂SO₄. The determined model is capable of covering a wide T – P – I range (273.15-473.15 K, 0.1-40 MPa and 0-6 meq/kg). Average absolute deviation of CO₂ solubility is about 5% compared to a large number of experimental data available (more than 700 data analyzed). New experimental solubility data for the CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ system were also acquired in this study (303.15-423.15 K, 1.5-20 MPa and 0-6 mol/kg) to test the model's capacity: it is able to describe the CO₂ solubility in aqueous salt mixtures without any further optimizations of interaction parameters.

1. INTRODUCTION

Studies related to the determination of the aqueous solubility of carbon dioxide for capture and geological storage of CO₂ applications, have been investigated in the last years (Benson et Cole, 2008; Eiken et al., 2011; Farret et al., 2017; TORP et GALE,

2003). This acquisition of solubility data is of immense importance for the characterization and better understanding of the complex chemical behavior of these systems (aquifers with different salt compositions, temperature and pressure). When many published studies have focused on the characterization of the solubility of CO₂ in pure water, only few studies were interested in the CO₂ solubility in aqueous electrolyte solutions (dos Santos et al., 2020). Most of these studies were carried out on NaCl aqueous solutions and, to a much lesser extent to other salts such as CaCl₂, Na₂SO₄, KCl and MgCl₂. They have contributed to enriching significantly the variety of experimental data (dos Santos et al., 2020; Lara Cruz et al., 2020; Messabeb et al., 2017; Poulain et al., 2019; Tong et al., 2013; Zhao et al., 2015b). These data are extremely important for the improvement of high quality thermodynamic and geochemical models capable of simulating and predicting the CO₂ solubility in pure water or in aqueous brine solutions under different conditions of temperature, pressure and salt concentration (Duan et al., 2006; Duan et Sun, 2003; Li et Duan, 2007, 2011; Shi et Mao, 2017; Springer et al., 2012). The improvement of these models depends directly on the available set of experimental data.

There is a wide range of thermodynamic models for the solubility of CO₂ in pure water and in aqueous brine solutions, but few use the Pitzer semi-empirical model, which was developed to calculate the properties of the electrolyte-rich liquid phases, such as water activity and activity coefficients of aqueous species. The Pitzer model proved to be one of the best for determining the activity coefficients in solutions rich in salts, so much so that it serves as the basis for many thermodynamic models (Duan et al., 2006; Duan et Sun, 2003; Mao et al., 2013; Springer et al., 2012; Zhao et al., 2015a, 2015b, 2015c). Duan and Sun (2003) and Duan et al. (2006) proposed a model that can predict CO₂ solubility in pure water, single-salt solutions and mixed salt-solutions with a concentration of up to 4.3 mol/kg (moles of salt per kilogram of water), for temperatures between 273 and 533 K and for pressures between 0 and 200 MPa. Duan's model is able to predict with great precision the solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, MgCl₂ and CaCl₂. However, large deviations are found (deviations of up to 29 %) in systems containing SO₄²⁻. Spycher and Pruess (2010) established one similar activity expression as Duan and Sun (2003) did, with simplifications for salts other than NaCl, producing deviations similar to Duan, as pointed out by Zhao et al. (2015b). Based on The Pitzer equation, Akinfiyev and Diamond (2010) worked only

with the CO₂-H₂O-NaCl system, covering a limited temperature range between 251-373 K, with some high deviations from the literature. Li and Duan (2011) presented a model capable of predicting CO₂ solubility in CO₂-H₂O-NaCl-CaCO₃-CaSO₄ systems at temperatures from 273 to 523 K, pressures from 0.1 to 100 MPa and NaCl concentrations until saturation - using the interaction parameter CO₂-Na⁺ proposed by Duan and Sun (2003) as a basis. Springer et al. (2012) proposed a model based on the Mixed-Solvent Electrolyte (MSE) framework that has an extensive validity of temperature and pressure (up to 573 K and 400 MPa). However, it does not applied to systems containing aqueous Na₂SO₄. Mao et al., 2013 developed a model similar to Duan's for aqueous systems containing NaCl only, but increasing the temperature range by up to 723 K. Zhao et al. (2015b) and Zhao et al. (2015c) proposed a fugacity-activity model for predicting CO₂ solubility in aqueous systems containing NaCl, CaCl₂, KCl, MgCl₂ and Na₂SO₄. The model covers a range of T – P – m_{salt} from 288 to 523 K, from 0.1 to 150 MPa and up to salinities close to saturation, respectively. In summary, despite the high quality of the models described above, there are still gaps in their ability to cover the wide range of temperatures and chemical compositions of aqueous brines that are encountered in natural deep media targeted for CO₂ geological storage applications. These gaps concern mostly CO₂ solubility in single-salt aqueous systems containing either Na₂SO₄, CaCl₂, or MgCl₂ electrolytes near saturation, and in salt mixtures. This means that new developments are still needed to fill these gaps in order to make the model predictions more reliable and, thus, more useful to industrial operators.

In this study, we report the development of a model to calculate the solubility of CO₂ in pure water and in aqueous NaCl and Na₂SO₄ solutions with temperatures up to 473.15 K, pressures up to 40 MPa and salt concentrations near the saturation. Because of the high salinity of the solutions, the Pitzer formalism is applied. We determined a new set of interaction parameters to address the chemical behavior of CO₂-H₂O-salt systems. All the calculations were performed with the PhreeSCALE geochemical simulation software (Lach et al., 2016). This code is an extension of the well-known PHREEQC code widely used by the geochemist community (Appelo, 2015; Appelo et al., 2014; Parkhurst et Appelo, 2013). Like PHREEQC, PhreeSCALE is capable of calculating water properties of brines like activity coefficients of aqueous species and activity of water according to the Pitzer formalism. The originality of

PhreeSCALE is that it was developed to add calculation capabilities regarding the thermal (apparent relative molar enthalpy and heat capacity) and volumetric (density) properties of brines in a consistent theoretical framework based on Pitzer's equations (Lach et al., 2017). The software also uses the standard properties of solutes computed from the HKF theory (Helgeson et al., 1981; Tanger et Helgeson, 1988), which is widely acknowledged by the geochemists community. The input files are similar for the two codes, only some additional output keywords are declared in PhreeSCALE to write the corresponding properties in the output files (Lach et al., 2016). The thermodynamic database is regularly increasing with new chemical systems and it is available on demand (André et al., 2020).

For the estimation of specific interaction parameters, a selection of experimental data was made first. The PhreeSCALE software allows calculating CO₂ solubility using an activity-fugacity ($\gamma - \varphi$) approach. By combining the use of PhreeSCALE with that of the PEST software (Doherty, 2004), a software designed for parameter estimation, the interaction parameters of the Pitzer activity coefficient model can be determined. This method was applied in the present work to determine a new set of binary interaction parameters, capable of accurately simulating the solubility of CO₂ in pure water and in solutions of NaCl and Na₂SO₄, for concentrations close to saturation. More than 1200 experimental data were evaluated and compared in this study, the average absolute deviations (AAD) were calculated, covering a wide range of temperatures (from 273 to 473.15 K) and of pressures (from 0.1 to 40 MPa).

Experimental solubility data for the CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ system were also acquired to test the model's capacity to describe the CO₂ solubility in aqueous salt mixtures. A mixture of 3 mol NaCl /kg and 1 mol Na₂SO₄/kg was prepared and CO₂ solubility data were acquired for pressures between 1.5 and 20 MPa, and temperatures at 303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K. The experimental methodology used was previously proposed by dos Santos et al. (2020). The model was also tested and the AAD calculated with the acquired experimental data without any further optimization.

2. REVIEW OF EXPERIMENTAL DATA FOR CO₂ SOLUBILITY

2.1. IN PURE WATER

The topic of CO₂ solubility in pure water is widely treated in the literature since more than 100 references were found; representing about 1990 experimental data

(Supplementary Data). Some of them concern low CO₂ pressures (≤ 0.1 MPa), and they are not considered in this study. A selection was done to check the consistency of the data, according to temperature and pressure ranges. At last, about 650 data were selected and used to determine the thermodynamic and the Pitzer interaction parameters necessary to model both the solubility of CO₂ in pure water and the chemical properties of dissolved CO₂.

2.2. CO₂-H₂O-NaCl SYSTEM

The CO₂ solubility in aqueous systems containing NaCl has not been studied as much as in pure water; however, there is already a large number of studies that started to work with this electrolyte. The presence of salts in aqueous systems decreases the solubility of the gas. In this way, the CO₂ solubility is reduced by increasing the temperature and the salt concentration. Several studies covering extensive ranges of T – P – m_{salt} have been carried out, but many are at low salt concentrations or in pressure ranges not so high. Yet, the number of studies has increased over the years and, today a lot of experimental CO₂ solubility data are available up to salinity values close to NaCl saturation (Table 1).

Table 1

Experimental data for the CO₂-H₂O-NaCl, CO₂-H₂O-Na₂SO₄ and CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ systems.

References	T/K	P/MPa	m _{NaCl} / (mol/kg) ^a	m _{Na₂SO₄} / (mol/kg) ^a	Np
Markham and Kobe (1941)	298.15- 313.15	0.101	0.1-4.0	0	6
Harned and Davis (1943) ^b	273.15- 323.15	0.1	0.2-3	0	92
Ellis and Golding (1963)	445.25- 607.15	2.67-9.31	0.5-2	0	39
Takenouchi and Kennedy (1965)	423.15- 723.15	10-140	1-3.4	0	86
Malinin and Saveleva (1972) ^b	298.15- 358.15	4.8	0.4-5	0	26
Malinin and Kurovskaya (1975) ^b	298.15- 423.15	4.8	1-6.8	0	27

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

Drummond (1981) ^c	295.15- 563.15	3.66-19.6	0.99-4	0	126
Cramer (1982)	296.75- 511.75	0.8-6.2	0.5-1.95	0	13
Gehrig et al. (1986)	408.15- 793.15	3-28.12	1.09-4.28	0	2
Nighswander et al. (1989)	353.15- 473.15	2.1-10.03	0.17	0	34
Rumpf et al. (1994)	313.15- 433.15	0.15-9.64	4-6	0	69
Zheng et al. (1997)	278.15- 338.15	0.05-0.09	0.7-3.3	0	18
Kiepe et al. (2002)	313.15- 353.15	0.006-10	0.5-4	0	70
Bando et al. (2003)	303.15- 333.15	10-20	0.17-0.51	0	36
Koschel et al. (2006)	323.15- 373.15	5.1-20.2	1-3	0	14
Ferrentino et al. (2010b)	313.15	10-15	0.17	0	6
Yan et al. (2011)	323.15- 413.15	5-40	1-5	0	36
Liu et al. (2011)	318.15	2.1-15.83	1.9	0	8
Savary et al. (2012)	398.15	12.5-34.1	2	0	7
Rosenqvist et al. (2012)	294.15	0.3-3.9	1	0	6
Hou et al. (2013)	323.15- 423.15	2.61-18	2.5-4	0	36
Zhao (2014)	323.15- 413.15	4.8-12.5	0.5-6	0	3
Carvalho et al. (2015)	293.15- 353.15	1.02-14.29	0.25-2	0	44
Zhao et al. (2015b)	323.15- 423.15	15	1-6	0	18
Mohammadian et al. (2015)	333.15- 353.15	0.1-21.3	0.017-0.25	0	49
Guo et al. (2016)	273.15- 473.15	10-50	1-5	0	180

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

Messabeb et al. (2016)	323.15- 423.15	5-20	1-6	0	36
Jacob and Saylor (2016)	297.15	2.62-11.58	1-4	0	27
Gilbert et al. (2016)	308.15- 413.15	9.8-35.8	1.88-3.4	0	16
Truche et al. (2016)	473.15- 553.15	2.9-13.0	1.4	0	7
Deng et al. (2018)	303.15- 363.15	5-25	0.07-0.7	0	40
Wang et al. (2019)	303.15- 353.15	3-30	1-3	0	306
Chabab et al. (2019)	323.15- 373.15	1.70-22.98	1-3.01	0	21
Lara Cruz et al. (2020)	323.15- 333.15	5.07-40.4	1-1.2	0	10
Setschenow (1889)	288.35	0.101	0	0.145- 0.521	7
Kobe and Williams (1935)	298.15	0.104	0	1.76	2
Markham and Kobe (1941)	298.15- 313.15	0.101	0	0.25-1.5	8
Shchennikova et al. (1957)	298.15- 348.15	0.101	0	0.201- 1.788	23
Gerecke (1969)	288.15- 333.15	0.101	0	0.251- 1.045	28
Onda et al. (1970)	298.15	0.101	0	0.548- 1.496	3
Yasunishi and Yoshida (1979)	288.15- 308.15	0.101	0	0.211- 2.367	26
Corti et al. (1990)	323.15- 348.15	3.79-14.51	0	0.95-2.72	10
He and Morse (1993)	273.15- 363.15	0.098- 0.101	0	0.01-3	24
Rumpf and Maurer (1993)	313.12- 433.16	0.422- 9.713	0	1.01-2.01	102
Bermejo et al. (2005)	286.97- 368.81	1.98-13.11	0	0.250- 0.996	113

Zhao et al. (2015a)	323-423	15	0	0.333-2	18
Gilbert et al. (2016)	303-334	1.5-14.3	0	0.1-1	23
Liborio (2017)	323.15	4.9	0	0.73	1
dos Santos et al. (2020)	303.15- 423.15	1.5-20	0	1-2	48
Yasunishi et al. (1979) ^d	298.15	0.101	0.059-1.63	0.067- 1.371	15

^aMolalities are expressed in moles per kilogram of water. Data source: ^bNIST, ^cPortier (2005) and ^dShi and Mao (2017). Np is the number of experimental data.

Despite the various studies have enriched the theme, some of them present problems of precision or of consistency. Thus, for our optimization work, we work with pressure, temperature and NaCl concentration ranges confirmed by studies made at the Laboratory of Thermal Engineering, Energy and Process (LaTEP). Messabeb et al. (2016) conducted a study for a system containing NaCl concentrations of 1, 3 and 6 mol/kg, for various temperatures (323–423 K) and pressures (5–20 MPa). In this way, we reduced the amount of data used for the optimization work to the selection shown in Table 2.

An experimental CO₂ solubility isotherm at 6 mol/kg of NaCl and 303.15 K (as there are no previously published data in these conditions) was additionally acquired in the present work (see Table 7). These new solubility data were not used in the optimization process. They were used only for comparison with the proposed model.

2.3. CO₂-H₂O-Na₂SO₄ SYSTEM

For Na₂SO₄, the amount of data is even less than with NaCl (as shown in Table 1). Studies that investigated the solubility of CO₂ in aqueous Na₂SO₄ solution at pressures other than atmospheric pressure started in the 1990s, however, some with problems of inconsistency or precision problems, such as Corti et al. (1990) and Gilbert et al. (2016), as appointed by Shi and Mao (2017) and dos Santos et al. (2020). Only the data by dos Santos et al. were used for the parameterization process.

2.4. CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ SYSTEM

Experimental studies in mixed-salt solutions containing NaCl and Na₂SO₄ at different concentrations, different temperatures and pressures, are scarce. We can only mention the study made by Yasunishi et al. (1979), at one single temperature

(298.15 K) and fixed pressure (0.1 MPa) for different concentrations of NaCl and Na₂SO₄ (Table 1). None of these Yasunishi's data were used in our study in the optimization process, however the AAD were also calculated from the proposed model, posteriorly.

In view of the lack of mixed-salt data on NaCl and Na₂SO₄ mixed-salt solutions experimental CO₂ solubility data were measured in a mixture containing 3 mol/kg NaCl and 1 mol/kg Na₂SO₄, at temperatures of 303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K, in a pressure range between 1.5 and 20 MPa. Twenty-four new CO₂ solubility points were obtained for these mixtures of NaCl and Na₂SO₄ aqueous solutions (see Table 7). By calculating the AAD, these data were used to test the model proposed through the optimization of the single-salt systems presented above.

3. MATERIALS AND METHODS

The carbon dioxide used in all experiments was Air Liquide with a purity of 99.7% wt. Water was purified by a Barnstead Smart2Pure system and the resistivity was below 18.2 MΩ.cm. All aqueous salt solutions were prepared using this purified water and sodium sulfate (Na₂SO₄, Merck, > 99% wt) and sodium chloride (Acros Organics, 99.5% wt). The experimental system consisted of a one-liter Hastelloy C276 autoclave (Top Industrie), which can operate at temperatures between 293.15 and 473.15 K with a maximum pressure of 20 MPa. For sampling, a syringe containing a precisely known quantity of sodium hydroxide (Fisher Scientific, 46/51% wt) is connected to the autoclave for recovery the samples. An automatic titrator using a pH electrode makes the measurements of carbon dioxide solubility. The content of the syringe is dosed with 0.1 M hydrochloric acid solution (VWR, 0.1 ± 2% mol/L). Details on the CO₂ solubility measuring technique and the uncertainty analysis approach can be found in dos Santos et al. (2020). The experimental CO₂ solubility results at a pressure range between 1.5-20 MPa and temperatures from 303.15 to 423.15 K in aqueous mixed-salt solutions of Na₂SO₄ and NaCl at the ionic strength up to 6 mol/kg are listed in Table 7.

4. THERMODYNAMIC MODELING

The condition for thermodynamic equilibrium in a CO₂-aqueous solution system implies in the equality of pressure, temperature and fugacity of the constituent both in the aqueous and in the gaseous (or supercritical) phases:

$$f_i^{\text{aq}}(T, P, x_i) = f_i^{\text{V}}(T, P, y_i) \quad (1)$$

In this work, the chemical equilibrium is described with PhreeSCALE (Lach et al., 2016). In this software, the solubility of gas CO₂ is calculated using a geochemical model present by Appelo (2015) and Appelo et al. (2014) :

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{vap}} \times P \times y_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}^{\text{m}}} \times K_{\text{H}} \times \exp\left(\frac{-V_{\text{m,CO}_2}(P - P_0)}{RT}\right) \frac{m_0}{P_0} \quad (2)$$

Where P is the system pressure (atm) and y_{CO_2} is the molar fraction in the gas phase (-). Like in Appelo (2015) and Appelo et al. (2014), $V_{\text{m,CO}_2}$ can be computed using the Helgeson–Kirkham–Flowers models (Johnson et al., 1992). The Henry's constant (K_{H}) corresponds to the equilibrium constant for the CO₂(g) ↔ CO₂(aq) reaction and its values are given by Plummer and Busenberg (1982). m is the molality, R is the ideal gas constant, and T is the temperature. The subscript 0 represents the standard state, P_0 is equal to 1 atm, and m_0 to 1 mol/kg. The fugacity coefficient (φ) is computed using the Peng–Robinson equation of state, which involves the acentric factor in addition to Van der Waals' a and b factors:

$$P = \frac{RT}{V_{\text{m}} - b} - \frac{a\alpha(T)}{V_{\text{m}}^2 + 2bV_{\text{m}} - b^2} \quad (3)$$

Where V_{m} is the molar volume (cm³/mol), b is the minimal molar volume (cm³/mol), α is the correction factor that is temperature dependent (-) and a is the Van der Waals' attraction (Pa cm³/mol). α , a and b factors can be calculated from the critical temperature (T_{c}), critical pressure (P_{c}) and factor acentric (ω) of the gas:

$$a = \frac{0.457235(RT_{\text{c}})^2}{P_{\text{c}}} \quad (4)$$

$$b = \frac{0.07796RT_{\text{c}}}{P_{\text{c}}} \quad (5)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{\text{c}}}} \right) \right]^2 \quad (6)$$

From the Eq. (3), the fugacity coefficient is:

$$\ln(\varphi) = \left(\frac{PV_m}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(V_m - b)}{RT} \right) + \frac{a\alpha}{2.828bRT} \ln \left(\frac{V_m + 2.414b}{V_m - 0.414b} \right) \quad (7)$$

A virial expansion of excess Gibbs energy proposed by Pitzer (1991) is used to obtain the activity coefficient ($\gamma_{\text{CO}_2}^m$). This model has a dependence on temperature, species molality and their respective molecular interactions.

$$\begin{aligned} \ln \left(\gamma_{\text{CO}_2}^m \right) = & 2m_{\text{CO}_2} \lambda_{\text{CO}_2, \text{CO}_2} + \sum_{c=1}^{n_c} 2m_c \lambda_{\text{CO}_2, c} + \sum_{a=1}^{n_a} 2m_a \lambda_{\text{CO}_2, a} \\ & + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a \zeta_{\text{CO}_2, c, a} \end{aligned} \quad (8)$$

Where λ and ζ are binary and ternary interaction parameters, respectively. c and a stand for cations and anions, respectively. For the temperature dependence for the interaction parameters, the following expression is assumed (which is the combination of equations of Møller (1988) and Christov and Møller (2004)) as propose by Lach et al. (2016):

$$\begin{aligned} Y(T) = & A1 + A2T + A3T^2 + A4T^3 + \frac{A5}{T} + A6 \ln T + \frac{A7}{(T - 263)} + \frac{A8}{(680 - T)} \\ & + \frac{A9}{(T - 227)} \end{aligned} \quad (9)$$

Y can be any of the adjustable specific interaction. Most of the time in practice, only a limited number of the coefficients in Eq. (9) are necessary.

4.1. OPTIMIZATION OF INTERACTION PARAMETERS

The interaction parameters $\lambda_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}$, $\lambda_{\text{CO}_2, a}$, $\lambda_{\text{CO}_2, c}$ and $\zeta_{\text{CO}_2, c, a}$ of the Pitzer model in Eq. (8) were determined using experimental CO_2 solubility data. First, the interaction parameters were optimized for a simple CO_2 - H_2O system and then for systems containing salt, NaCl and Na_2SO_4 , respectively. The data set used for the optimization process are presented in Table 1 for the CO_2 - H_2O system and, for the CO_2 - H_2O - NaCl and CO_2 - H_2O - Na_2SO_4 systems, they are listed in Table 2.

Table 2

Experimental data used for the optimization of CO₂-H₂O-NaCl and CO₂-H₂O-Na₂SO₄ systems.

Type of data	T/K	P/MPa	$m_{\text{NaCl}}/$ (mol/kg) ^a	References
CO ₂ solubility	303.15	3 - 30	1 and 3	Wang et al. (2019)
	323.15	4.935 - 20	1, 3 and 6	Drummond (1981)
				Yan et al. (2011)
				Zhao et al. (2015b)
373.15	4.8 - 20	1, 3 and 6	Messabeb et al. (2016)	
			Wang et al. (2019)	
			Yan et al. (2011)	
423.15	4.89 - 20	1, 3 and 6	Zhao (2014)	
			Zhao et al. (2015b)	
			Messabeb et al. (2016)	
			Chabab et al. (2019)	
473.15	10 - 40	1 and 3	Malinin and Kurovskaya (1975)	
			Drummond (1981)	
			Zhao et al. (2015b)	
				Messabeb et al. (2016)
				Guo et al. (2016)
Type of data	T/K	P/MPa	$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/$ (mol/kg) ^a	References
CO ₂ solubility	303.15	1.5 - 20	1 and 2	dos Santos et al. (2020)
	323.15			
	373.15			
	423.15			

^aMolalities are expressed in moles per kilogram of water.

The optimizations were carried out by coupling PhreeSCALE with PEST (Doherty, 2004) according to the following principle (André et al., 2009). PEST calls PhreeSCALE to calculate target properties of the chemical systems of interest (e.g. CO₂ solubility), by using an initial set of values for the parameters to estimate (e.g., specific interaction parameters). The calculation results are then compared to the experimental properties values by calculating the objective function characterizing the

deviation from the experimental data. If the convergence criterion is not satisfied, a new series of calculations is launched with a new set of parameters. Optimization is carried out by successive iterations of this procedure until the convergence criterion is satisfied or if there is no more evolution of the results.

4.2. IMPROVEMENTS IN THE RESOLUTION OF THE EOS PENG-ROBINSON

In PHREEQC code, the properties of the gaseous phase is computed by the Peng-Robinson equation of state when all constituents own their critical pressure, critical temperature and acentric factor reported in the thermodynamic database. Thus, the cubic equation of state is solve using the Cardan approach (see e.g. Nickalls (1993)), the equation gives three roots and it is necessary to make a choice.

Cubic equations of state have three roots for molar volume, two of which can be complex numbers depending on the sign of the determinant. The values of V_m with physical significance are always real and positive numbers, and greater than those of the constant b since b represents the minimal molar volume of the compound (see Eq. 3). For an isotherm at $T > T_c$ (critical temperature), the solution of V_m , at any positive value of pressure, provides only a positive real root. For the critical isotherm ($T = T_c$), this is also true, except for the critical pressure, in which there are three roots, just like V_m at the critical point. For isotherms $T < T_c$ (i.e. when the discriminant is negative), the equation can display one or three real roots, depending on the pressure. Although these roots are real and positive, they do not represent stable physical states for the part of an isotherm located between the saturated liquid and the saturated vapor. In the original version of PHREEQC, the larger root (i.e. the one corresponding to gas) is chosen. Actually, the code calculate only this root.

Thus, the description of CO_2 behavior for temperatures below 304.15 K with the original PHREEQC code remains limited as explained by Appelo et al. (2014). Aiming the applicability of the model also at lower temperatures, the PhreeSCALE code was modified so that it was possible to go beyond the critical point: we inserted the calculation of all roots of the cubic equation of state and an equilibrium condition able to choose the relevant root to use in subsequent calculation. The modification of PHREEQC consisted mainly to implement in the source code the Maxwell construction (CLERK-MAXWELL, 1875). Thus, such a change is clear as shown in Figure 1,

comparing with experimental data and the PHREEQC code. This will also have a direct impact on the calculation of the gas fugacity, as shown in Figure 2. The comparisons with the experimental data for the molar volume (Michels et al., 1937, 1935; Michels et Michels, 1935) and with the Duan Polynomial for the fugacity coefficient (Duan et al., 2006; Duan et Sun, 2003) were made to show that the results are essentially the same.

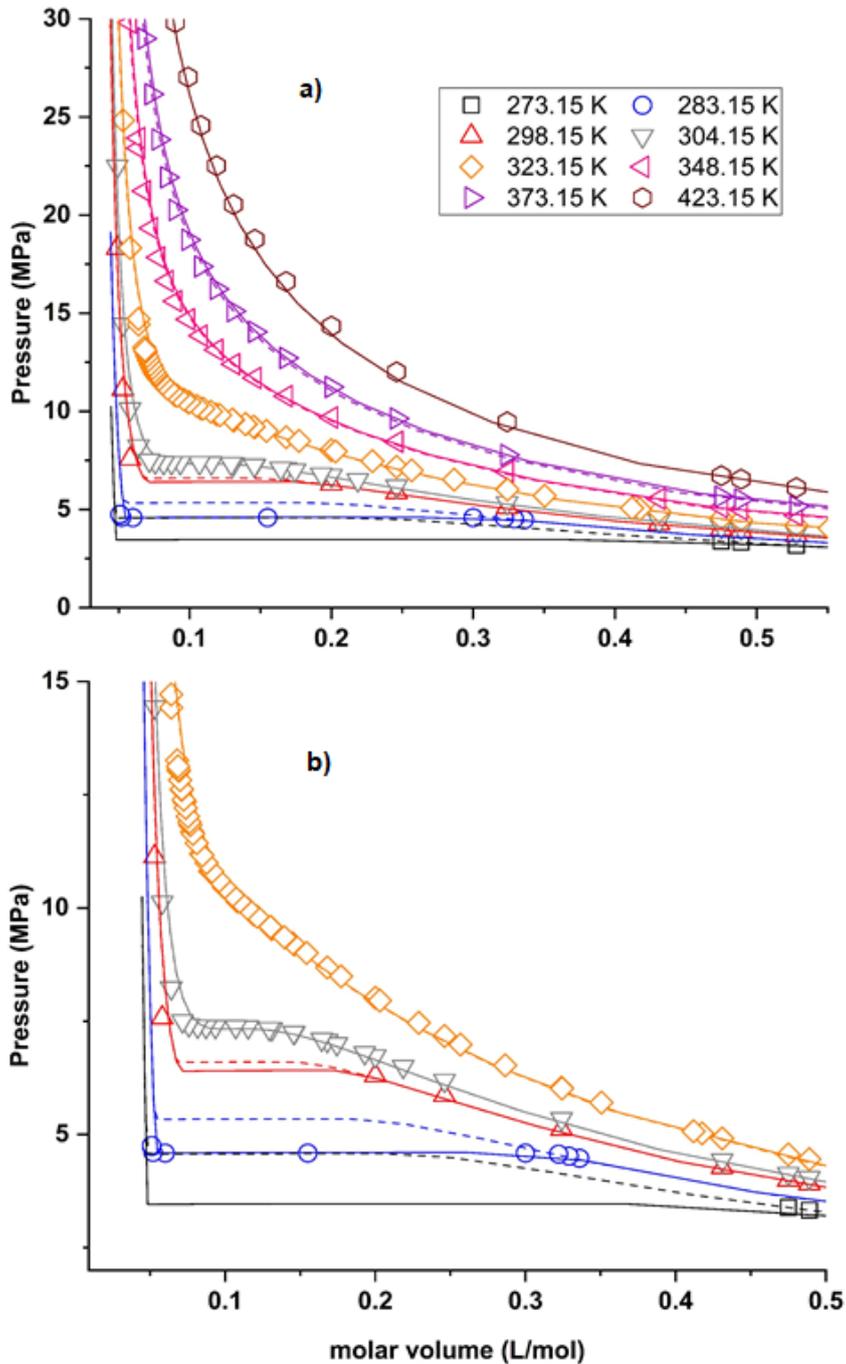


Figure 1 – a) Evolution of CO₂ gas pressure according to molar volume at 273.15, 283.15, 298.15, 304.15, 323.15, 348.15, 373.15 and 423.15 K. Symbols are measured

data from Gilgen et al. (1992); Michels et al. (1937, 1935); and Michels and Michels (1935). Solid lines are calculated with PhreeSCALE. Dashed lines are calculated with PHREEQC; **b)** Graph a) zoom.

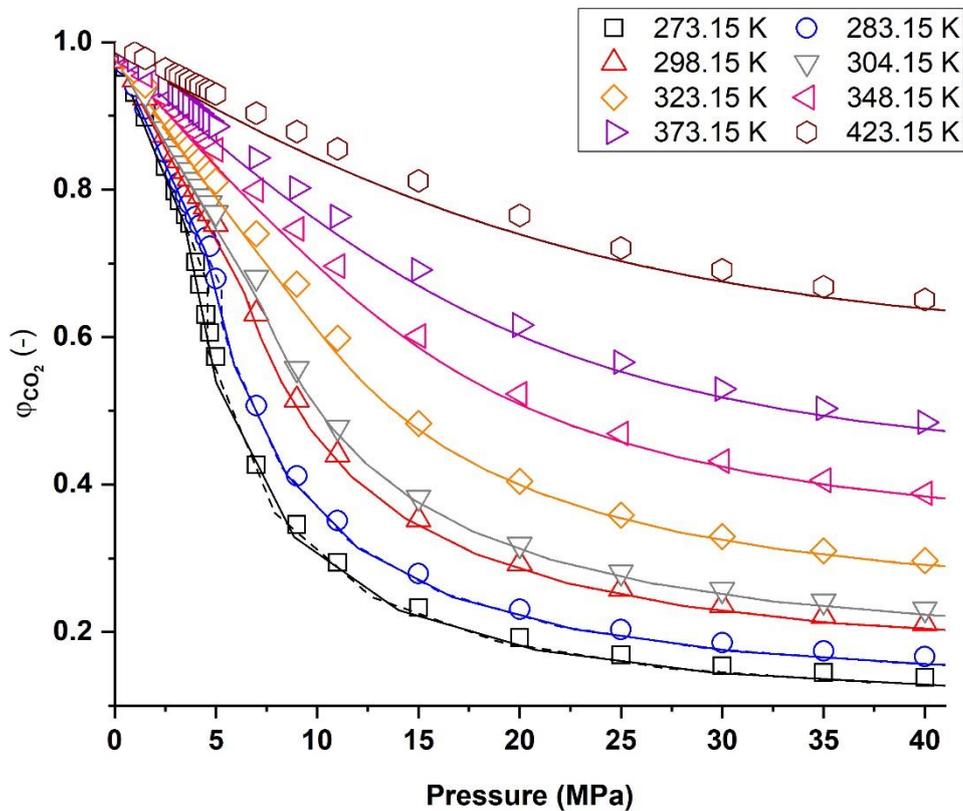


Figure 2 – Fugacity coefficients calculated with Peng-Robinson using PhreeSCALE (solid lines) and PHREEQC (dashed lines) compared to the polynomial of Duan et al. (2006) and Duan and Sun (2003).

Thus, the possible improvement window pointed out by Appelo et al., 2014 could be exploited in this work, and the correction made to the code extends our calculation capacity below the critical temperature of CO₂.

5. RESULTS AND DISCUSSIONS

The characterization of interaction parameters to implement the Pitzer database is always challenging, whatever the studied system, the main issue being the consistency of the database. The success in determining new parameters depends on the methodology applied. Here, we proceed step by step: the solubility of the gas in

pure water is considered first, then in NaCl and, finally, in aqueous Na₂SO₄ solutions. At last, the model of gas solubility is applied to more complex systems like the salt mixture NaCl-Na₂SO₄ solutions.

5.1. CO₂-H₂O SYSTEM

Before dealing with CO₂ solubility in brine systems, a focus must be done on the CO₂-H₂O system. Many numerical studies deal with this chemical system among them Shock and Helgeson (1988), Schulte et al. (2001), Plyasunov and Shock (2001), Springer et al. (2012), Appelo et al. (2014). All of these studies revisit the HKF (Helgeson-Kirkham-Flowers) parameters in order to calculate the Log K of the reaction CO₂(g) ↔ CO₂(aq), but also volumic properties of the solution (standard partial molar volume, density, heat capacity...).

To model the CO₂ solubility when the system deviates from ideality, authors determined a lambda Pitzer interaction parameter ($\lambda_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}$) to take into account specific interactions between the CO₂ aqueous species. Li and Duan (2007) defined a lambda parameter dependent in temperature and pressure whereas Appelo et al. (2014) considered a parameter that only varies with temperature.

In this study, we tested all these approaches in order to compare the results of the numerical calculations with experimental data for a variety of thermodynamic properties:

- CO₂ solubility measurements listed in Figures 10 and 11 (Supplementary Data);
- Solution density (experimental data from McBride-Wright et al., 2015);
- Standard partial molar volume of CO_{2(aq)} at infinite dilution (McBride-Wright et al., 2015);
- Heat capacity (Barbero et al., 1983; Hnědkovský et Wood, 1997).

It was found that none of the sets of model parameters available in the literature can accurately calculate all the properties of the solution and the dissolved species (Parmentier et al., 2016). The models of Shock and Helgeson (1988) and Schulte et al. (2001) represent the CO₂ solubility data up to high pressure and temperature. However, their HKF parameters don't allow modelling the standard partial molar volume of CO_{2(aq)} and the solution molar volumes published many years later by McBride-Wright et al. (2015) (Data not shown here). The approach of Plyasunov and Shock (2001) are also tested but, as indicated by the authors, their extension of the

revisited HKF model to the neutral species does not bring a relevant improvement especially for the volume properties. At last, the model proposed by Appelo et al. (2014) allows determining the solubility of CO₂ up to high temperature and pressure, but no c_1 and c_2 parameters are given, preventing heat capacities calculations of solutions. This led us to revisit some of these thermodynamic parameters.

Concerning the HKF parameters, i.e. a_i ($i = 1$ to 4) and ω_i the values proposed by Appelo et al. (2014) allow calculating the molar volume of dissolved CO₂ with accuracy (Figure 3a). It was decided to keep these parameters (Table 3) and to estimate only c_1 and c_2 parameters, needed for the calculation of the heat capacity, which were not given by the authors. These parameters are estimated using PEST software and the heat capacity data from Hnědkovský et al. (1997). c_1 and c_2 values allow reproducing the heat capacity of dissolved CO₂ up to 450 K (Figure 3d).

Table 3

Values of HKF parameters selected for the calculations of the thermodynamic properties of aqueous CO₂ with PhreeSCALE. a_i and ω are from Appelo et al. (2014) whereas c_1 and c_2 were determined in this work.

$a_1 \times 10$	$a_2 \times 10^{-2}$	a_3	$a_4 \times 10^{-4}$	c_1	$c_2 \times 10^{-4}$	$\omega \times 10^{-5}$
J.mol ⁻¹ .bar ⁻¹	J.mol ⁻¹	J.K.mol ⁻¹ .bar ⁻¹	J.K.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	J.K.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹
30.5014	3.84928	8.66088	-5.14632	18.805376	81.817767	-6.69440

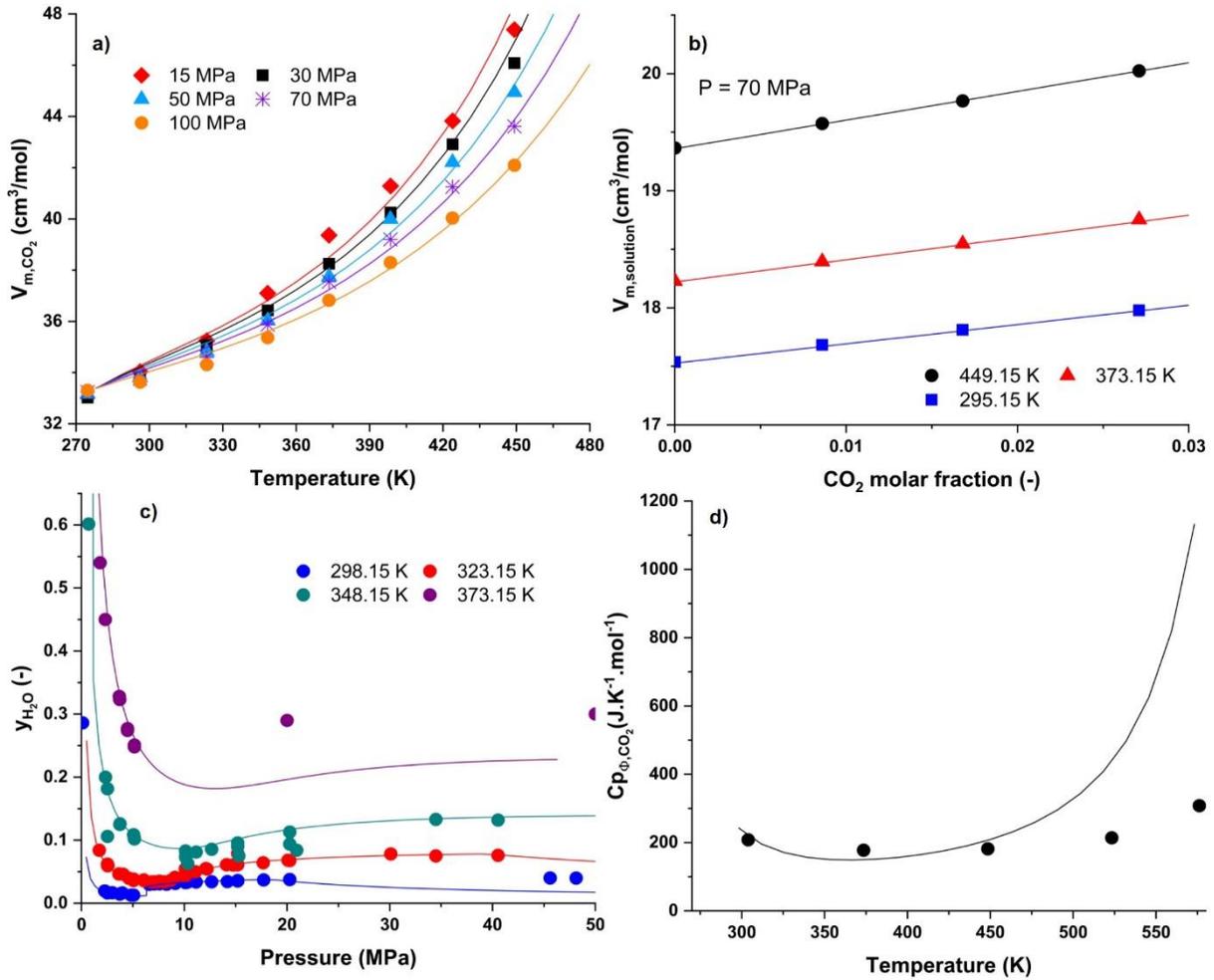


Figure 3 – (a) molar volume of dissolved CO₂ according to temperature and pressure: symbols are experimental data from McBride-Wright et al. (2015); (b) solution molar volume according to temperature and pressure and CO₂ molar fraction: symbols are experimental data from McBride-Wright et al. (2015); (c) water content in the gas phase according to pressure and temperature: symbols are experimental data from Spycher et al. (2003); (d) heat capacity of dissolved CO₂: symbols are experimental data from Hnědkovský and Wood (1997). Lines are calculated values.

Then, from these estimated HKF parameters, the ΔG° of the reaction $\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$ is estimated leading to the determination of Log K at different temperatures. According to the formalism selected in the PhreeSCALE code, the variation of Log K according to temperature is given by the Eq.10:

$$\text{Log K} = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log T + \frac{A_5}{T^2} \quad (10)$$

The estimation of the five parameters is by minimizing the least-square solution leading to the following values: $A_1=109.534$; $A_2=0.019913$; $A_3 = -6986.04$; $A_4 = -40.83$; $A_5 = 669370$.

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

These parameters are not new since they were already used in a previous version of the Pitzer.dat database released with PHREEQC code and that uses the same temperature function as Eq.10. They are valid between 273.15 K and 523.15 K.

Finally, we decided to use the temperature variation of the interaction parameter $\lambda_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}$ proposed by Appelo et al. (2014). However, since the temperature-function polynom are different in PHREEQC and PhreeSCALE (see equation 9), the factors of the polynomial function are reinterpreted (Table 4).

Table 4

Pitzer interaction parameters and coefficients for the temperature dependent polynomial of the Eq. (9) after the optimization.

	A₁	A₂	A₃	A₄	A₅	A₆	A₇	A₈	A₉	Reference
$\lambda_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}$	-1.34E-02	348	0.803	0	0	0	0	0	0	Appelo et al. (2014)
$\lambda_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}$	-5.756	0	0	0	348	0.803	0	0	0	This study
$\lambda_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	This study
$\lambda_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}$	1.694	-8.616E-03	1.824E-05	-1.361E-08	-87.091	0	0	0	0	This study
$\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$	0.916	-5.719E-03	1.351E-05	-1.144E-08	0	0	0	0	0	This study
$\zeta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}$	-0.002	0	0	0	0	0	0	0	0	This study
$\zeta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	This study

Figure 3 shows that all the properties of the solution that can be described correctly with this new parametrization, and that the solubility of CO₂ in pure water is also well reproduced (see Supplementary Data).

In the end, this consistency in the thermodynamic properties of aqueous CO₂ implies a revision of the models describing the solubility of this gas in brines.

5.2. CO₂-Na⁺-Cl⁻-H₂O SYSTEM

Many parameters can be envisaged to fit the experimental data. However, in order to avoid over parameterization, the objective is to reduce as much as possible their number in the modeling. According to previous studies (Duan et al., 2006; Duan et Sun, 2003; Shi et Mao, 2017), it is assumed that $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}$ is zero. Two parameters are then investigated: $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}$ and $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}$. A first attempt consisted to consider a

constant parameter $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}$ (independent of temperature) without the ternary parameter ($\zeta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-} = 0$), but we have identified a very strong influence of temperature. We therefore went to look for a temperature dependent parameter $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}$ (Eq. 9) which was also done by previous authors (Christov et Møller, 2004a; Møller, 1988). Because of the high carbon concentrations in solutions, the pH of the NaCl-bearing solutions is ranging between 2.5 and 3.9 (Li et al., 2018), i.e. far below the pKa of the $\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-$ couple. Consequently, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ is the main carbon species in solution and no interaction parameters are fitted for HCO_3^- species. According to this speciation, pH calculations have been done up to 373.15 K and numerical results are consistent with experimental pH measurements (see Supplementary Data). A complete list of aqueous species (and their related thermodynamic properties) considered in this model is found in the Appendix A.

However, the temperature dependence was not sufficient to correctly fit the experimental data and we found an influence of molality rather at 323.15 K and 373.15 K. We added the ternary $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}$ (independent of temperature) to reduce the effect of the salt concentration. It is also consistent with the approaches of Duan et al. (2006), Duan and Sun (2003), Mao et al. (2013) and Shi and Mao (2017), who used $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}$ and $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}$ parameters. The parameters are a function of temperature in addition to being a function of pressure too for these authors.

Figures 4-6 show that the measured CO_2 solubilities in aqueous NaCl solutions calculated are in good agreement with the model proposed in this work. Covering a wide range of NaCl temperature, pressure and concentration. The solubility of CO_2 increases with increasing pressure and decreases with increasing temperature, as well as decreasing with increasing salt concentration. The model proposed in this study is capable of covering a wide $T - P - m_{\text{salt}}$ range (273.15-473.15 K, 0.1-40 MPa and 0-6 mol/kg) for $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ system.

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

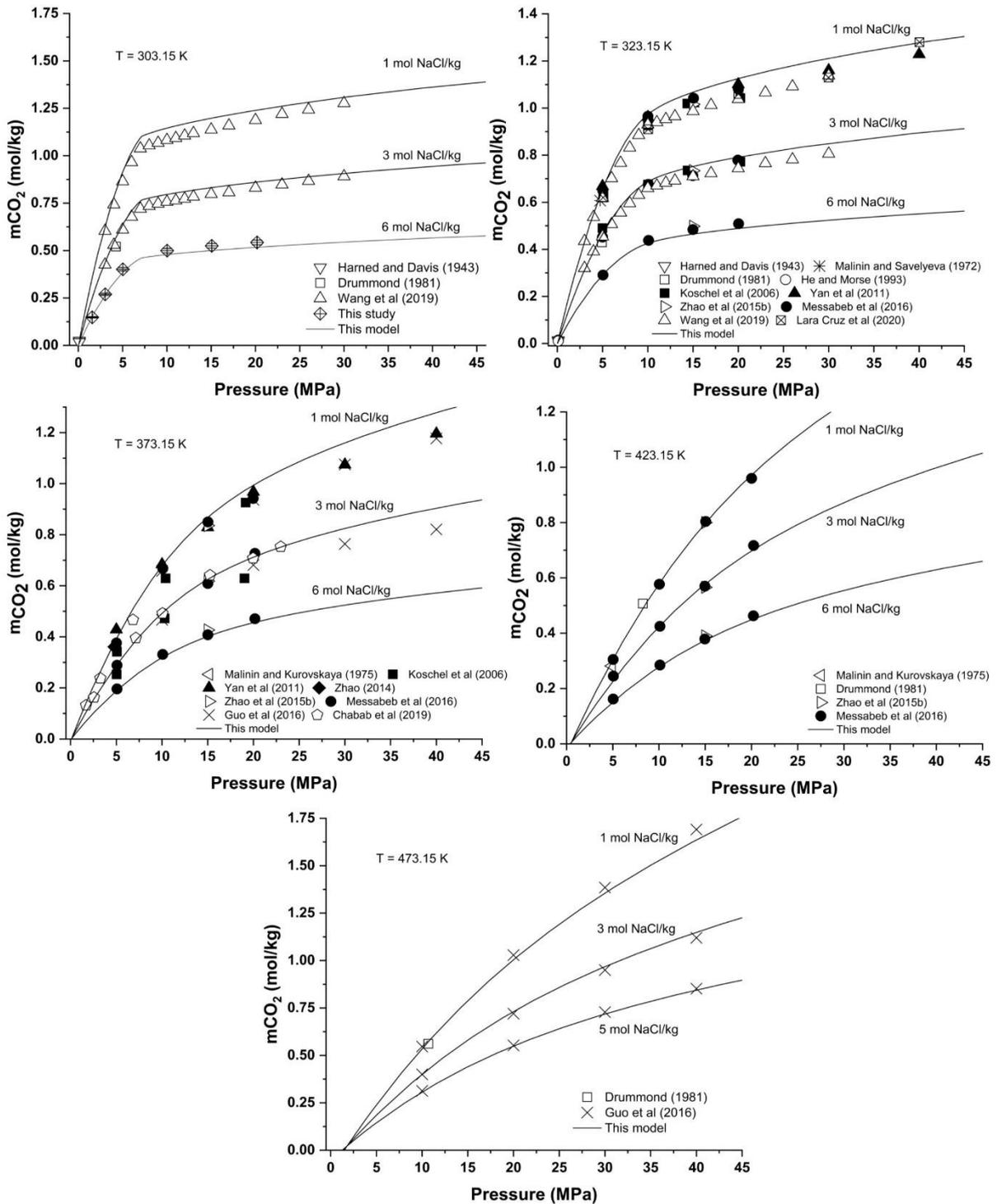


Figure 4 – CO₂ solubilities in aqueous NaCl solution calculated by PhreeSCALE vs. experimental data (Chabab et al., 2019; Drummond, 1981; Guo et al., 2016; Harned et Davis, 1943; He et Morse, 1993; Koschel et al., 2006; Lara Cruz et al., 2020; Malinin et Kurovskaya, 1975; Malinin et Saveleva., 1972; Messabeb et al., 2016; Wang et al., 2019; Yan et al., 2011; Zhao, 2014; Zhao et al., 2015c). Temperatures used in the optimization process (see Table 2).

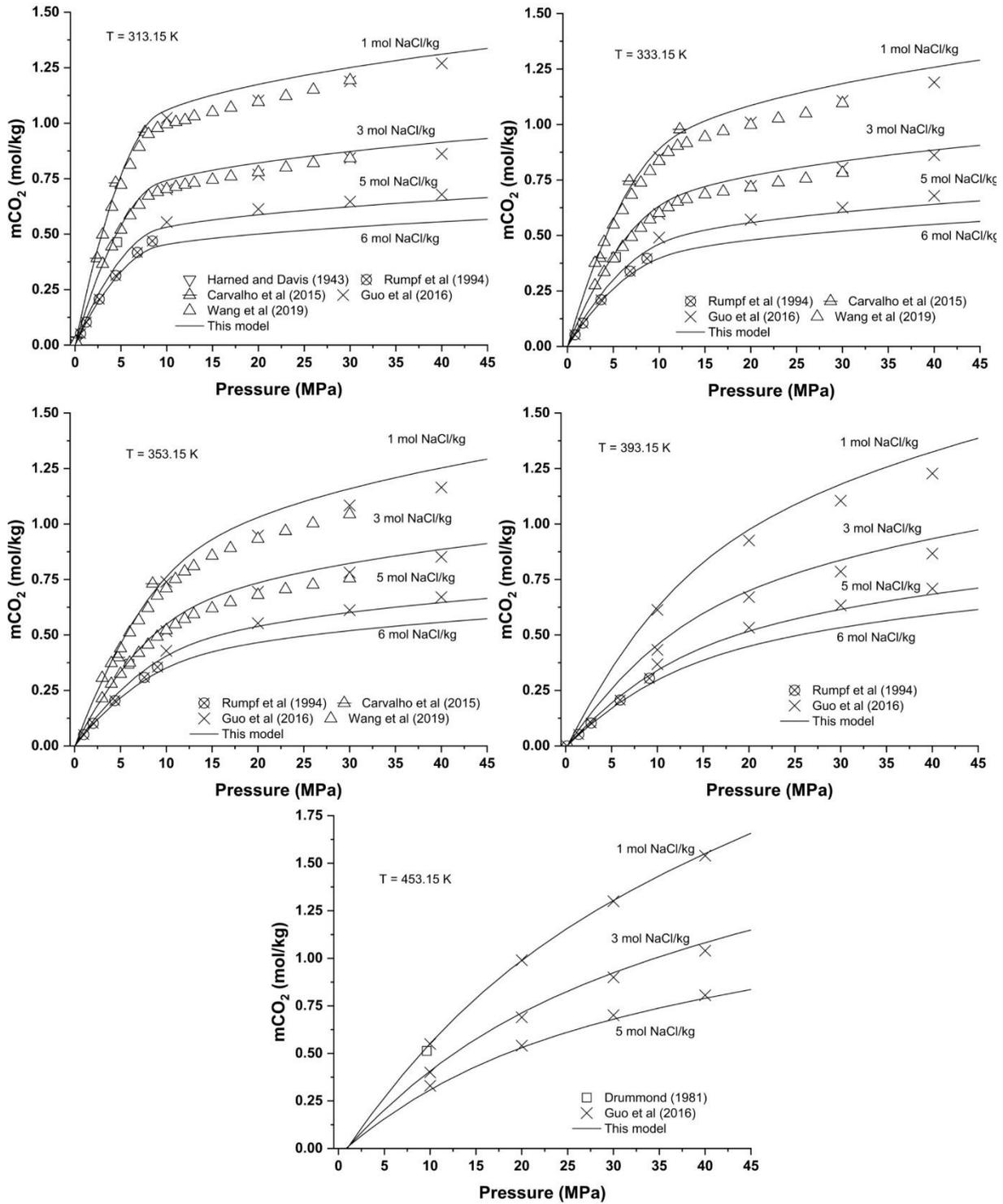


Figure 5 – CO₂ solubilities in aqueous NaCl solution calculated by PhreeSCALE vs. experimental data (Carvalho et al., 2015; Drummond, 1981; Guo et al., 2016; Harned et Davis, 1943; Rumpf et al., 1994; Wang et al., 2019).

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

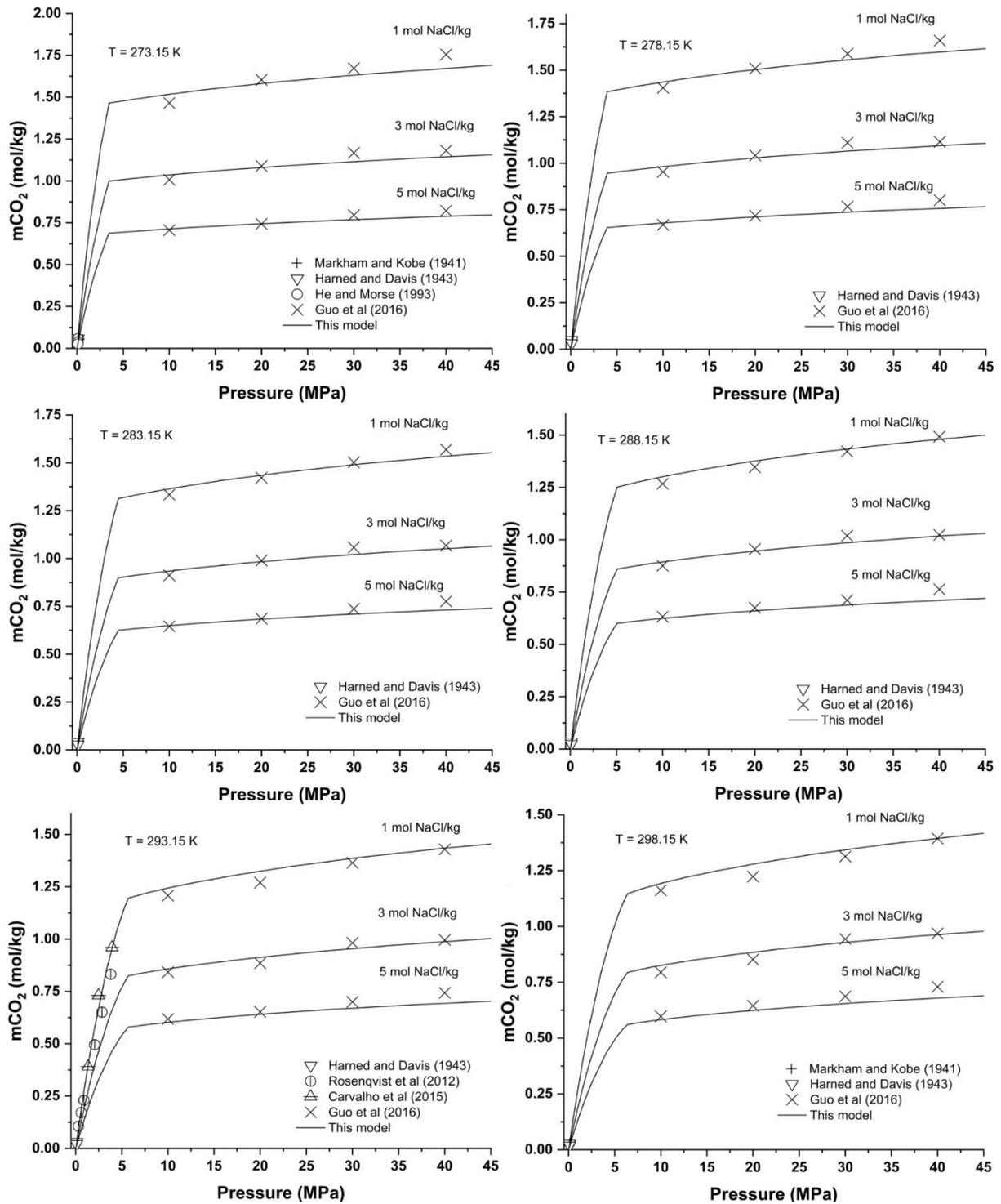


Figure 6 – CO₂ solubilities in aqueous NaCl solution calculated by PhreeSCALE vs. experimental data (Carvalho et al., 2015; Guo et al., 2016; Harned et Davis, 1943; Markham et Kobe, 1941; Rosenqvist et al., 2012; Rumpf et al., 1994; Wang et al., 2019).

5.3. CO₂-Na⁺-SO₄⁻²-H₂O SYSTEM

Finally, the investigations focused on the Na₂SO₄ system. Since the binary $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}$ is already defined, the $\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$ interaction parameter is to be considered. In a first step, no ternary parameter is selected. The experimental data used for the parameterization are only issued from dos Santos et al. (2020) (see Table 2). These data covered the temperature range 303.15-423.15 K and the pressure range 1.5-20 MPa whereas the Na₂SO₄ concentration is 1 and 2 mol.kg⁻¹.

For the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system, like for the previous system, the first step consisted in selecting the adequate species in solution. The pH values calculated using different thermodynamic databases are ranging between 3 and 4, i.e. far above the pKa of the HSO₄⁻/SO₄⁻² couple and far below the pKa of the CO_{2(aq)}/HCO₃⁻ couple. These calculations are also consistent with data published by Anabaraonye (2017). Consequently, Na⁺, SO₄⁻² and CO_{2(aq)} are the main species in solution.

For the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system, the influence of the salt concentration is much less strong than for the NaCl, so it was possible to work without ternary parameter ($\zeta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}} = 0$), as was it adopted by Shi and Mao (2017) . Only a temperature dependence for $\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$ is needed to fit the experimental data. Shi and Mao (2017) comments in their work that the binary parameter $\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$ cannot be seen as a simple constant when they are comparing their model to that of Duan et al. (2006), which treats $\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$ as a constant. Shi and Mao (2017) presents the binary parameter as a function of temperature and pressure, despite the influence of pressure being negligible. Thus, describing $\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$ as an equation is coherent to cover a wide range of temperature, pressure and concentration. The results of the interaction parameters are shown in Table 4. Figures 7 and 8 show that the CO₂ solubilities in aqueous Na₂SO₄ solution from this model are in agreement with the experimental data. The model is capable of covering a wide T – P – m_{salt} range, 288-433 K, 0.1-20 MPa and 0-2 mol/kg.

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

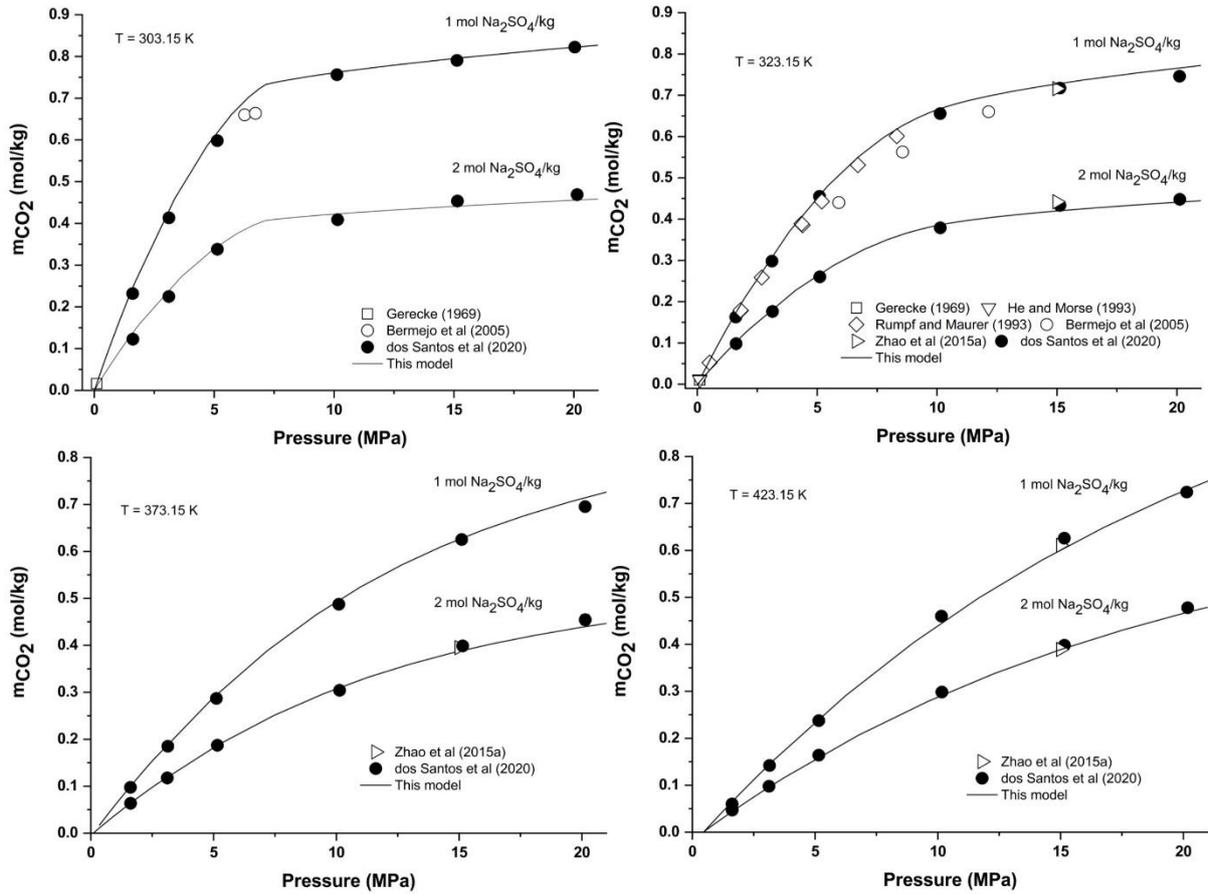


Figure 7 – CO₂ solubilities in aqueous Na₂SO₄ solution calculated by PhreeSCALE vs. experimental data (Bermejo et al., 2005; Corti et al., 1990; dos Santos et al., 2020; Gerecke, 1969; He et Morse, 1993; Rumpf et Maurer, 1993; Zhao et al., 2015b). Temperatures used in the optimization process (see Table 2).

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

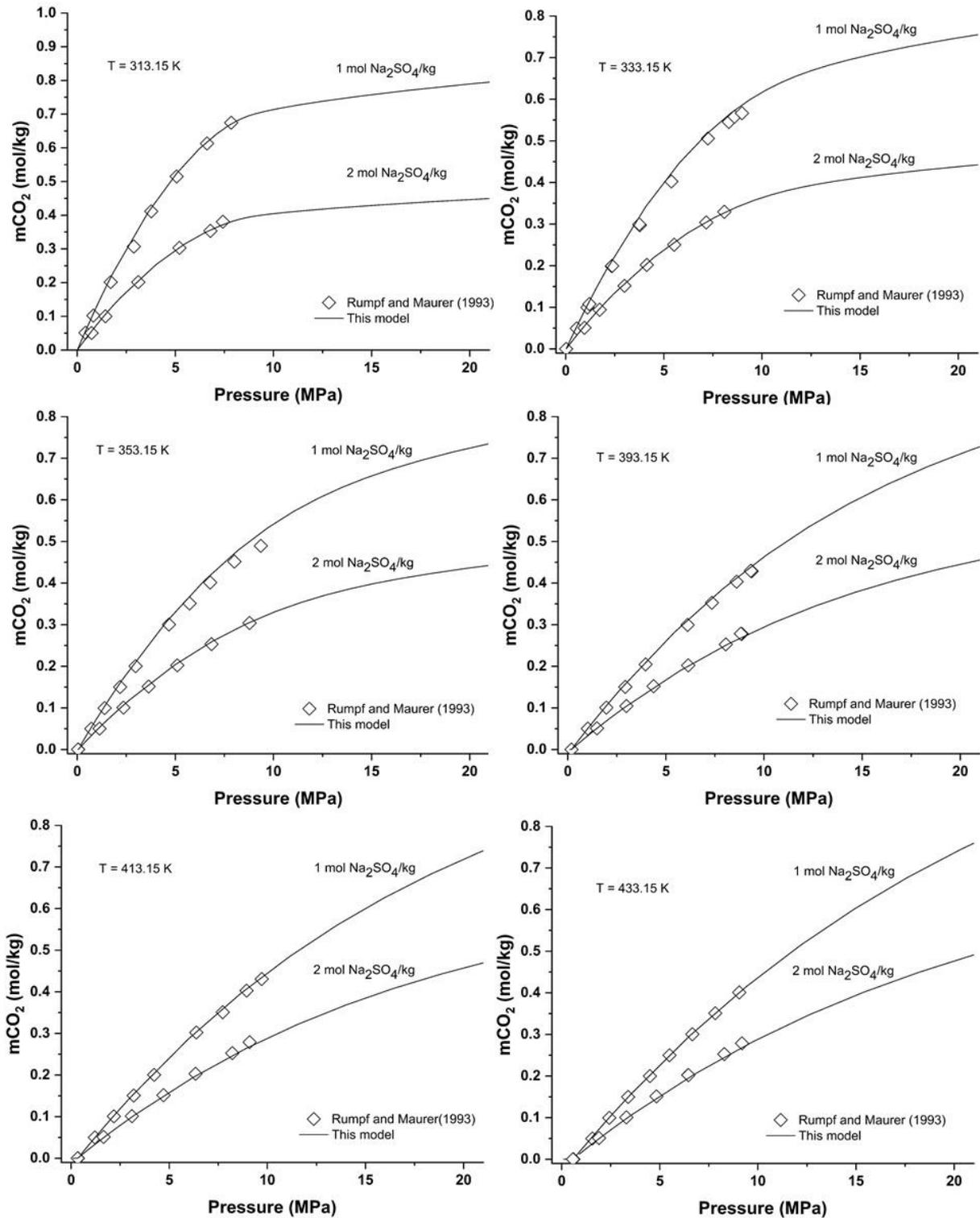


Figure 8 – CO₂ solubilities in aqueous Na₂SO₄ solution calculated by PhreeSCALE vs. experimental data (Rumpf et Maurer, 1993).

5.4. CO₂-H₂O-MIXED SALT SYSTEMS

The results of CO₂ solubility for the CO₂-H₂O-NaCl and CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ system were obtained at an ionic strength of 6 mol/kg and at 4 different temperatures, 303.15 K, 323.15 K, 373.15 K and 423.15 K, at a pressure range between 1.5 MPa and 20 MPa. All experimental data are reported in Table 7, thus the deviations of the model in relation to the experimental data and the AAD values. The Figure 9 compare all experimental solubilities of CO₂ in NaCl-Na₂SO₄ solutions in this study with the model respectively at 303.15 K, 373.15 K and 423.15 K.

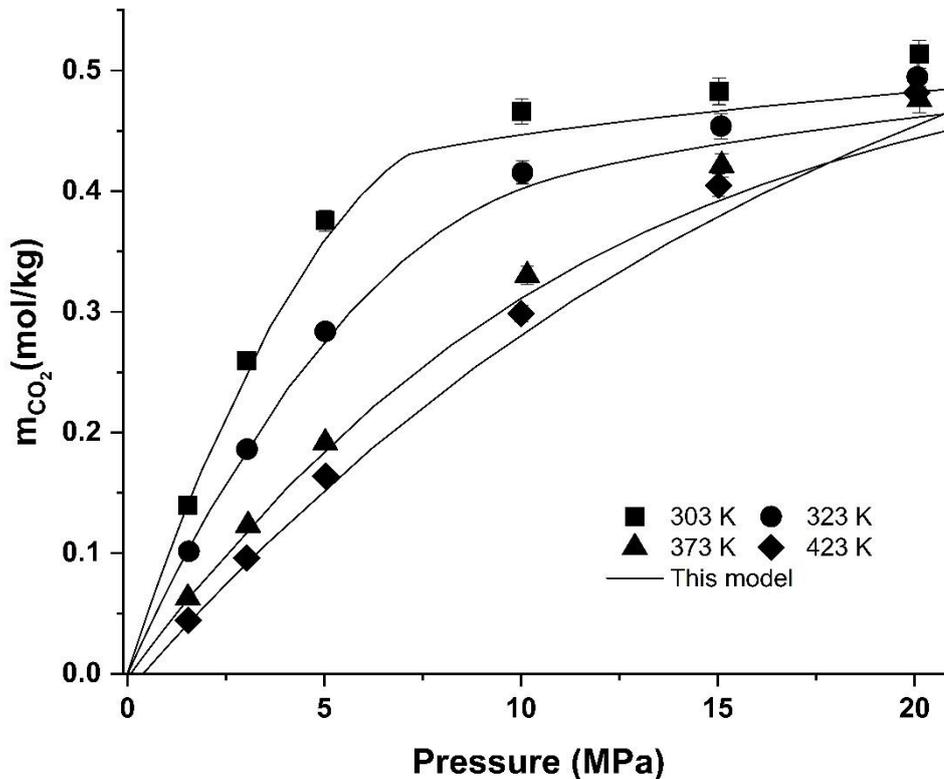


Figure 9 – CO₂ solubilities in aqueous NaCl-Na₂SO₄ solution calculated by PhreeSCALE vs. experimental data at 303.15, 323.15, 373.15 et 423.15 K.

The model proposed through the optimization of single-salt systems, NaCl and then Na₂SO₄, is capable of reproducing the mixed-salt solutions a wide T – P – m_{salt} range, 298.15-423.15 K, 0.1-20 MPa and 0-3 mol/kg.

5.5. AAD'S CALCULATIONS

Tables 5 and 6 show the average absolute deviations (AAD) between the proposed model ($m_{\text{CO}_2,i}^{\text{cal}}$) and the experimental ($m_{\text{CO}_2,i}^{\text{exp}}$) CO_2 solubility data in aqueous systems containing NaCl and Na_2SO_4 . As well as Figs. 3-9 show the comparison between the experimental data and our model.

$$\text{AAD}_{\%} = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left(\left| \frac{m_{\text{CO}_2,i}^{\text{cal}} - m_{\text{CO}_2,i}^{\text{exp}}}{m_{\text{CO}_2,i}^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (11)$$

Where N_p is the number of points.

The model was also tested for different temperatures and concentrations on data published in the literature that were not used in the optimization process. Almost 560 data were analyzed for NaCl, with the overall AAD of approximately 5%. As for Na_2SO_4 , almost 180 data have been analyzed and the overall AAD is approximately 4%. The AAD calculations were also done by salt concentration to show the model's capacity to reproduce solubility data at high salt concentrations. If we look at the AAD values for concentrations close to the saturation of the salts (6 mol/kg for NaCl and 2 mol/kg for Na_2SO_4), we see that the values are below 4%, more precisely 3.6% for NaCl and 3 % for Na_2SO_4 , respectively.

In general, observing the calculated isotherms and experimental data, the model is capable of satisfactorily reproducing pressures up to 20 MPa. Given the temperatures between 273.15-313.15 K and 453.15 and 473.15 K, we see that the model is capable of satisfactorily describing solubility points up to 40 MPa. Notably the data by Guo et al. (2016) that have an AAD below 4% for all molalities. Important fact, if we look at Table 3, we see that Guo's data were used only to optimize the parameters at 473.15 K, showing the extensibility for temperature of our model (temperatures below 303.15 K).

Despite the little data available at concentrations of NaCl close to saturation, we see when analyzing the Figures 4-6 and Table 5, that the model is capable of reproducing such available points. The points of Rumpf et al. (1994), which were also not used in the optimization process, its 69 points were reproduced by the model that obtained an AAD below 3.3%. Showing the extensibility for concentration of salt of our

model as well. Also confirming this good extension of the model, with the experimental data acquired in this work at 6 mol/kg of NaCl at 303.15 K, the AAD value was 3.24%.

Analyzing the isotherms between 313-393 K for the CO₂-H₂O-NaCl system, it is possible to notice more notable deviations between the simulations generated by the model and experimental points of Guo et al. (2016) and Wang et al. (2019), which can reach up to 7 % and 7.7% respectively. The deviations are more marked in the isotherms at 1 mol/kg in this temperature range, having a good behavior up to 15 MPa, then the deviations become more marked. Note that when we increase the salt concentration, such deviations decrease. An attempt to satisfy these points was made, significant improvements were obtained in the AAD values at 1 mol/kg and 3 mol/kg, but the results were considerably degraded at 5 and 6 mol/kg globally. Reaching AAD values of up to 11% and 14% for isotherms at 5 and 6 mol/kg, respectively. Thus, as we aim to propose a model that can reproduce CO₂ solubility data in saline systems that can reach saturation, we decided to keep the proposed configuration.

Table 5

Calculated deviations of CO₂ solubility in aqueous NaCl solutions.

References	T/K	P/MPa	m_{NaCl} (mol/kg) ^a	Np	AAD _%	AAD _% 1 mol/kg ^a	AAD _% 3 mol/kg ^a	AAD _% 5 mol/kg ^a	AAD _% 6 mol/kg ^a
Markham and Kobe (1941)	298.15-313.15	0.10	1-3	6	4.00	3.11	4.89		
Harned and Davis (1943)	273.15-323.15	0.10	1-3	33	5.54	3.57	7.52		
Malinin and Saveleva (1972)	323.15	4.8	1	1	4.17	4.17			
Malinin and Kurovskaya (1975)	373.15-423.15	4.8	1	2	3.80	3.80			
Drummond (1981)	303.15-473.15	3.66-19.6	0.99-3	8	6.27	4.36	7.41		
He and Morse (1993)	273.15-323.15	0.10	1	5	3.74	4.14	2.32	5.75	

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

Rumpf et al. (1994)	313.15-433.15	0.15-9.64	6	69	3.27				3.27
Koschel et al. (2006)	323.15-373.15	5.1-20.2	1-3	14	7.49	8.45	6.54		
Yan et al. (2011)	323.15-373.15	5-40	1	12	3.91	3.91			
Rosenqvist et al. (2012)	293.15	0.3-3.80	0.96	6	12.80	12.80			
Zhao (2014)	373.15	4.8-12.5	1	1	4.58	4.58			
Carvalho et al. (2015)	293.15-353.15	1.02-14.29	1	11	5.48	5.48			
Zhao et al. (2015b)	323.15-423.15	15	1-6	9	3.54	3.19	2.20		5.23
Guo et al. (2016)	273.15-473.15	10-50	1-5	152	3.48	3.49	3.73	3.21	
Messabeb et al. (2016)	323.15-423.15	5-20	1-6	36	2.41	2.43	2.16		2.63
Wang et al. (2019)	303.15-353.15	3-30	1-3	170	5.81	6.52	5.11		
Chabab et al. (2019)	373.15	1.70-22.98	1-3.01	9	6.23	11.63	0.83		
Lara Cruz et al. (2020)	323.15	5.07-40.4	1	5	4.55				
This study	303.15	1.55-20.18	6	6					3.24
Overall				555	4.96	5.30	4.27	4.48	3.59

^aMolalities are expressed in moles per kilogram of water.

Duan and Sun (2003) proposed a model which is widely used in several studies with regard to the CO₂-H₂O-NaCl system, where the CO₂ solubility can be calculated with an accuracy of 5 % (Li et Duan, 2011). In view of this set of data, Table 5 shows (see also Appendix) the good coherence of the proposed model (AAD of 5%), not only with the experimental data but with the Duan's models as well (Duan et al., 2006; Duan et Sun, 2003; Li et Duan, 2011).

Distinctly that NaCl, the system containing sodium sulfate presents much less data available in the literature (Table 1). Only dos Santos et al. (2020) dataset was

used for $\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$ optimization and analyzing the results of AAD and Figures 7 and 8, we see how the proposed model is able to satisfactorily predict the experimental data (AAD approximately 3 %).

With the exception of Bermejo et al. (2005), all simulation results have AAD lower than 5 %. For Gerecke (1969) points, values below 2 % were obtained and for Zhao et al. (2015a), values below 2.3 %. Despite not being considered for optimization, the model was able to accurately simulate the 102 solubility data generated by Rumpf and Maurer (1993) at different temperatures, concentrations and pressure (AAD < 4 %) as highlighted in Figures 8.

Table 6

Calculated deviations of CO₂ solubility in aqueous Na₂SO₄ solutions.

References	T/K	P/MPa	$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ (mol/kg) ^a	Np	AAD _%	AAD _% 1 mol/kg	AAD _% 2 mol/kg
Markham and Kobe (1941)	298.15- 313.15	0.10	1	2	4.65	4.65	
Gerecke (1969)	288.15- 333.15	0.10	1	11	1.81	1.81	
Rumpf and Maurer (1993)	313.12- 433.16	0.42-9.71	1.011- 2.01	102	3.78	4.13	3.38
Bermejo et al. (2005)	303.15- 323.15	1.98- 13.11	1	5	8.36	8.36	
Zhao et al. (2015a)	323.15- 423.15	15	1-2	6	1.92	1.60	2.24
dos Santos et al. (2020)	303.15- 423.15	1.5-20	1-2	48	3.01	2.67	3.35
Overall				174	3.92	3.87	2.99

^aMolalities are expressed in moles per kilogram of water.

Sun et al. (2021) showed that the AAD calculated for the Duan's model (Duan et al., 2006; Duan et Sun, 2003) for the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system is 27.33 % (over 215 evaluated data) probably because of the absence of the interaction parameters $\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$. Li and Duan (2011) included this parameter in their model. They considered the experimental data from Bermejo et al. (2005) and Rumpf and Maurer (1993) for the

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system and used the $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}$ parameter of Duan and Sun (2003) to determine the $\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$ parameter. This way, they could reproduce the CO₂ solubility data in the H₂O-NaCl-CaSO₄ system. The model proposed in the present work is also capable of reproducing the experimental data from the literature for the CO₂-H₂O-Na₂SO₄ system with a slight advantage in the CO₂ solubility results, notably at 2 mol/kg solutions (see Appendix).

Table 7 shows how the new experimental data - remembering that they were not used in the model creation process - are consistent with the model's predictions. In general, the AAD values are less than 4%, only 423 K for the mixture that is less than 4.5%. Observing the values in Table 7 and Figure 9, we can highlight that for the NaCl+Na₂SO₄ isotherm that the biggest differences are between the highest pressure values and that when we increase the temperature, the AAD values increase, however, globally, the model continues to respond well to experimental data. It is also important to note that the model is able to represent Yasunishi et al. (1979) experimental data very well. The average absolute deviations were calculated and it is about 1.65 %. Even if these data are not used at any point in the optimization process, the model is able to represent them perfectly and it is usable from very low to very high ionic strength.

Table 7

Experimental data of CO₂ solubility in mixed-salt Sodium Chloride and Sulfate Solutions at 303.15, 323.15, 373.15, and 423.15 K.

$m_{\text{NaCl}}/$ (mol/kg) ^b	$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/$ (mol/kg) ^b	T/K ^a	P/MPa ^a	$m_{\text{CO}_2}/$ (mol/kg) ^b	$u(m_{\text{CO}_2})/$ (mol/kg) _c	AD% ^c	AAD%
6	0	303.15	1.55	0.148	0.003	1.05	3.24
			3.02	0.270	0.006	1.29	
			5.02	0.401	0.009	3.71	
			10.02	0.500	0.011	4.07	
			15.06	0.525	0.012	4.69	
			20.18	0.543	0.012	4.64	
			3	1	303.15	1.53	
3.04	0.259	0.006	3.39				
5.03	0.375	0.009	3.65				
10.02	0.466	0.011	4.04				

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

			15.03	0.483	0.011	3.24		
			20.12	0.514	0.012	6.02		
3	1	323.15	1.56	0.102	0.002	2.56	3.12	
			3.04	0.186	0.004	1.22		
			5.03	0.284	0.006	2.10		
			10.04	0.416	0.009	2.94		
			15.08	0.454	0.010	3.39		
			20.07	0.495	0.011	6.50		
3	1	373.15	1.54	0.063	0.001	1.44	3.89	
			3.07	0.123	0.003	2.62		
			5.03	0.191	0.004	2.35		
			10.16	0.330	0.008	4.72		
			15.10	0.421	0.010	6.32		
			20.12	0.476	0.011	5.89		
3	1	423.15	1.54	0.044	0.001	2.19	4.43	
			3.03	0.096	0.002	3.80		
			5.04	0.164	0.004	4.30		
			10.01	0.299	0.007	5.39		
			15.02	0.405	0.009	5.63		
			20.05	0.482	0.011	5.31		

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.06$ K, $u(P) = 0.03$ MPa. ^bRelative uncertainties u_r are $u_r(m_{\text{CO}_2}) = 0.0228$ and $u_r(m_{\text{salt}}) = 0.001$. Molalities are expressed in moles per kilogram of water. ^c $u(m_{\text{CO}_2}) = 0.0228 \cdot m_{\text{CO}_2}$ mol/kg. ^cThe absolute deviation $AD\% = 100 \times \left| \frac{m_{\text{CO}_2,i}^{\text{cal}} - m_{\text{CO}_2,i}^{\text{exp}}}{m_{\text{CO}_2,i}^{\text{exp}}} \right|$.

In addition to single-salts aqueous systems containing NaCl or Na₂SO₄, the model proposed by Li and Duan (2011) can reproduce the experimental CO₂ solubility data in the CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ system. The superiority of the model developed in the present work for this system is here again demonstrated by the comparison of the global AAD: < 5% for the present model versus < 10% for the Li and Duan's one (see also Appendix).

6. CONCLUSIONS

An improved $\gamma - \varphi$ equilibrium model was presented to calculate the CO₂ solubility in aqueous solutions containing NaCl and Na₂SO₄ covering a wide $P - T - m_{\text{salt}}$ range of 273.15–473.15 K, 0.1–40 MPa and 0–6 mol/kg with great precision to

the experimental data available in the literature. The chemical equilibrium was described by PhreeSCALE software (Lach et al., 2016), which is based on the equations of Appelo et al. (2014). Using the available experimental data, it was possible to propose a new set of specific interaction parameters for Pitzer's formulation. The optimizations of the Pitzer interaction parameters occurred at first in the CO₂-H₂O system, then CO₂-H₂O-NaCl and finally, CO₂-H₂O-Na₂SO₄. The average absolute deviations (AAD) were also calculated to compare the results of the simulations and the experimental data, more than 700 points were compared and the AAD values globally were less than 5 %.

In addition, new CO₂ solubility data in aqueous NaCl and NaCl-Na₂SO₄ solutions were measured at temperatures from 303 to 423 K, the ionic strengths from 6 mol/kg and a pressure range between 1.5-20 MPa. The comparison with the model was made and it is worth highlighting its capacity to reproduce the experimental data of the system containing salt mix, CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄. In this way, the model created from the optimization of the Pitzer parameters in single-salts systems, is capable of reproducing mixed-salt systems for NaCl and Na₂SO₄ equally well. Thus, the proposed model has great value to assist studies and projects in the area of CO₂ injection in deep saline geological formations in CCS, contributing to the mitigation of global warming.

ACKNOWLEDGEMENTS

The project leading to this publication has received funding from Excellence Initiative of Université de Pau et des Pays de l'Adour – I-Site E2S UPPA, a French “Investissements d'Avenir” programme. The Carnot ISIFoR and Carnot BRGM (French Geological Survey) are also gratefully acknowledged for sustaining this work. The authors warmly thank the two anonymous reviewers for their constructive remarks.

REFERENCES

- Akinfiyev, N.N., Diamond, L.W., 2010. Thermodynamic model of aqueous CO₂-H₂O-NaCl solutions from -22 to 100°C and from 0.1 to 100MPa. *Fluid Phase Equilib.* 295, 104-124. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.04.007>
- Anabaraonye, B.U., 2017. Experimental and modelling studies of reservoir mineral dissolution following carbon dioxide injection. Imperial College London.

- Anderson, G.K., 2002. Solubility of Carbon Dioxide in Water under Incipient Clathrate Formation Conditions. *J. Chem. Eng. Data* 47, 219-222. <https://doi.org/10.1021/je015518c>
- André, L., Lassin, A., Azaroual, M., 2009. A methodology to estimate Pitzer interaction parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* 73, A41.
- André, L., Lassin, A., Lach, A., 2020. PHREESCALE.DAT: A thermodynamic database for the PhreeSCALE software. Version 1.0. <https://doi.org/10.18144/xy83-6848>
- Appelo, C.A.J., 2015. Principles, caveats and improvements in databases for calculating hydrogeochemical reactions in saline waters from 0 to 200°C and 1 to 1000atm. *Appl. Geochemistry* 55, 62-71. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.007>
- Appelo, C.A.J., Parkhurst, D.L., Post, V.E.A., 2014. Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 49-67. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.003>
- Austin, W.H., Lacombe, E., Rand, P.W., Chatterjee, M., 1963. Solubility of carbon dioxide in serum from 15 to 38 C. *J. Appl. Physiol.* 18, 301-304. <https://doi.org/10.1152/jappl.1963.18.2.301>
- Bamberger, A., Sieder, G., Maurer, G., 2000. High-pressure (vapor+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercrit. Fluids* 17, 97-110. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00054-6)
- Bando, S., Takemura, F., Nishio, M., Hihara, E., Akai, M., 2003. Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. *J. Chem. Eng. Data* 48, 576-579. <https://doi.org/10.1021/je0255832>
- Barbero, J.A., Hepler, L.G., McCurdy, K.G., Tremaine, P.R., 1983. Thermodynamics of aqueous carbon dioxide and sulfur dioxide: heat capacities, volumes, and the temperature dependence of ionization. *Can. J. Chem.* 61, 2509-2519. <https://doi.org/10.1139/v83-433>
- Bartels, H., Wrbitzky, R., 1960. Bestimmung des CO₂-Absorptionskoeffizienten

- zwischen 15 und 38°C in Wasser und Plasma. *Pflügers Arch. - Eur. J. Physiol.* 271, 162-168. <https://doi.org/10.1007/BF00363002>
- Benson, S.M., Cole, D.R., 2008. CO₂ sequestration in deep sedimentary formations. *Elements* 4, 325-331. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.325>
- Bermejo, M.D., Martín, A., Florusse, L.J., Peters, C.J., Cocero, M.J., 2005. The influence of Na₂SO₄ on the CO₂ solubility in water at high pressure. *Fluid Phase Equilib.* 238, 220-228. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.10.006>
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Appl. Geochemistry* 27, 2107-2116. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002>
- Bohr, C., 1899. Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionscoefficienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werthe der genannten Constanten sowie der Absorptionscoefficienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und in Chlornatriumlösu. *Ann. der Phys. und Chemie* 304, 500-525. <https://doi.org/10.1002/andp.18993040707>
- Bohr, C., Bock, J., 1891. Bestimmung der Absorption einiger Gase in Wasser bei den Temperaturen zwischen 0 und 100°. *Ann. Phys.* 280, 318-343. <https://doi.org/10.1002/andp.18912801010>
- Briones, J.A., Mullins, J.C., Thies, M.C., Kim, B.-U., 1987. Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 36, 235-246. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)85026-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)85026-4)
- Buch, K., 1926. *Nord. Kemistmötet.*
- Bunsen, R., 1855. Ueber das Gesetz der Gasabsorption. *Ann. der Chemie und Pharm.* 93, 1-50. <https://doi.org/10.1002/jlac.18550930102>
- Burmakina, G.V., Efanov, L.N., Shnet, M.A., 1982. *Zh. Fiz. Khim.*
- Carvalho, P.J., Pereira, L.M.C., Gonçalves, N.P.F., Queimada, A.J., Coutinho, J.A.P., 2015. Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of NaCl: Measurements and modeling with electrolyte equations of state. *Fluid Phase Equilib.* 388, 100-106. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.043>

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

- Chabab, S., Théveneau, P., Corvisier, J., Coquelet, C., Paricaud, P., Houriez, C., Ahmar, E. El, 2019. Thermodynamic study of the CO₂ – H₂O – NaCl system: Measurements of CO₂ solubility and modeling of phase equilibria using Soreide and Whitson, electrolyte CPA and SIT models. *Int. J. Greenh. Gas Control* 91, 102825. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102825>
- Chapoy, A., Mohammadi, A.H., Chareton, A., Tohidi, B., Richon, D., 2004. Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide–Water System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1794-1802. <https://doi.org/10.1021/ie034232t>
- Christov, C., Moller, N., 2004b. A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3717-3739. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.03.006>
- Christov, C., Møller, N., 2004a. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature 1 Associate editor: D. J. Wesolowski. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1309-1331. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.017>
- CLERK-MAXWELL, J., 1875. On the Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies *. *Nature* 11, 357-359. <https://doi.org/10.1038/011357a0>
- Corti, H.R., Krenzer, M.E., De Pablo, J.J., Prausnitz, J.M., 1990. Effect of a dissolved gas on the solubility of an electrolyte in aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 1043-1050. <https://doi.org/10.1021/ie00102a014>
- Cramer, S.D., 1982. The Solubility of Methane, Carbon Dioxide, and Oxygen in Brines from 0 °C to 300 °C—Bureau of Mines Report of Investigations, PB-83-111443. Avondale, Maryland (USA).
- Curry, J., Hazelton, C.L., 1938. The Solubility of Carbon Dioxide in Deuterium Oxide at 25° C. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2771-2773. <https://doi.org/10.1021/ja01278a064>
- D'souza, R., Patrick, J.R., Teja, A.S., 1988. High pressure phase equilibria in the carbon dioxide - n -Hexadecane and carbon dioxide - water systems. *Can. J. Chem. Eng.* 66, 319-323. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450660221>

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

- Dalmolin, I., Skovroinski, E., Biasi, A., Corazza, M.L., Dariva, C., Oliveira, J.V., 2006. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. *Fluid Phase Equilib.* 245, 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.04.017>
- de Khanikof, M.M.N., Louguinine, V., 1867. *Ann. Chim. Phys.*
- Deng, K., Lin, Y., Ning, H., Liu, W., Singh, A., Zhang, G., 2018. Influences of temperature and pressure on CO₂ solubility in saline solutions in simulated oil and gas well environments. *Appl. Geochemistry* 99, 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.013>
- Dhima, A., de Hemptinne, J.-C., Jose, J., 1999. Solubility of Hydrocarbons and CO₂ Mixtures in Water under High Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3144-3161. <https://doi.org/10.1021/ie980768g>
- Doherty, J., 2004. *PEST: Model-Independent Parameter Estimation*, 5th ed.
- Dohrn, R., Bünz, A.P., Devlieghere, F., Thelen, D., 1993. Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO₂ and ethanol with a novel apparatus. *Fluid Phase Equilib.* 83, 149-158. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)87017-U](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87017-U)
- dos Santos, P.F., André, L., Ducouso, M., Contamine, F., Cézac, P., 2020. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous Na₂SO₄ Solution at Temperatures between 303.15 and 423.15 K and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 65, 3230-3239. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00230>
- Drummond, S.E., 1981. *Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on mineral precipitation*. Pennsylvania State University.
- Duan, Z., Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.* 193, 257-271. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00263-2)
- Duan, Z., Sun, R., Zhu, C., Chou, I.M., 2006. An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Mar. Chem.* 98, 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.001>
- Eiken, O., Ringrose, P., Hermanrud, C., Nazarian, B., Torp, T.A., Høier, L., 2011. Lessons learned from 14 years of CCS operations: Sleipner, In Salah and Snøhvit.

- Energy Procedia 4, 5541-5548. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.541>
- Ellis, A.J., 1959. The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. *Am. J. Sci.* 257, 354-365. <https://doi.org/10.2475/ajs.257.5.354>
- Ellis, A.J., Golding, R.M., 1963. The solubility of carbon dioxide above 100 degrees C in water and in sodium chloride solutions. *Am. J. Sci.* 261, 47-60. <https://doi.org/10.2475/ajs.261.1.47>
- Eremina, A.O., Efanov, L.N., Sorokina, N.A., 1989. *Zh. Fiz. Khim.*
- Farret, R., Lahaie, F., Franck, C., 2017. Captage et stockage géologique du CO₂ : retour d'expérience et perspectives (french report), DRS-17-164859-08281A.
- Ferrentino, G., Barletta, D., Balaban, M.O., Ferrari, G., Poletto, M., 2010a. Measurement and prediction of CO₂ solubility in sodium phosphate monobasic solutions for food treatment with high pressure carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 52, 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.10.005>
- Ferrentino, G., Barletta, D., Donsì, F., Ferrari, G., Poletto, M., 2010b. Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of CO₂ Solubility at High Pressure in Model Apple Juices. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2992-3000. <https://doi.org/10.1021/ie9009974>
- Findlay, A., Creighton, H.J.M., 1910. LVII.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part I. Solubility of carbon dioxide and nitrous oxide. *J. Chem. Soc. Trans.* 97.
- Findlay, A., Howell, O.R., 1915. XXXII.—The solubility of carbon dioxide in water in the presence of starch. Howell, O.R. 107.
- Findlay, A., Shen, B.J., 1912. CLVI.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part II. Solubility of carbon dioxide and of hydrogen. *J. Chem. Soc. Trans.* 101.
- Findlay, A., Williams, T.J., 1913. LXXI.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part III. Solubility of carbon dioxide at pressures lower than atmospheric. *J. Chem. Soc. Trans.* 103.
- Geffcken, G., 1904. Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussung. *Zeitschrift für*

Phys. Chemie 49U. <https://doi.org/10.1515/zpch-1904-4925>

Gehrig, M., Lentz, H., Franck, E.U., 1986. The System Water-Carbon Dioxide-Sodium Chloride to 773 K and 300 MPa. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 90, 525-533. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19860900606>

Gerecke, J., 1969. Ein Beitrag zur Gaslöslichkeit in Elektrolytlösungen: Untersucht am Beisp. d. Löslichkeit v. H₂, CO₂ und NH₃ in Wasser und wässrigen Salzlösungen.

Gilbert, K., Bennett, P.C., Wolfe, W., Zhang, T., Romanak, K.D., 2016. CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻: The effects of electrostricted water and ion hydration thermodynamics. *Appl. Geochemistry* 67, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.002>

Gilgen, R., Kleinrahm, R., Wagner, W., 1992. Supplementary measurements of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide in the homogeneous region at temperatures from 220 K to 360 K and pressures up to 13 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 24, 1243-1250. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80264-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80264-2)

Gillespie, P.C., Wilson, G.M., 1982. GPA Research Report RR-48.

Guo, H., Huang, Y., Chen, Y., Zhou, Q., 2016. Quantitative Raman Spectroscopic Measurements of CO₂ Solubility in NaCl Solution from (273.15 to 473.15) K at p = (10.0, 20.0, 30.0, and 40.0) MPa. *J. Chem. Eng. Data* 61, 466-474. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00651>

Han, J.M., Shin, H.Y., Min, B.-M., Han, K.-H., Cho, A., 2009. Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide+water system. *J. Ind. Eng. Chem.* 15, 212-216. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.09.012>

Hantzsch, A., Vagt, A., 1901. Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 38U. <https://doi.org/10.1515/zpch-1901-3841>

Harned, H.S., Davis, R., 1943. The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50°. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2030-2037. <https://doi.org/10.1021/ja01250a059>

He, S., Morse, J.W., 1993. The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57,

3533-3554. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90137-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90137-L)

Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., Flowers, G.C., 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 d. *Am. J. Sci.* 281, 1249-1516. <https://doi.org/10.2475/ajs.281.10.1249>

Hnědkovský, L., Wood, R.H., 1997. Apparent molar heat capacities of aqueous solutions of CH₄, CO₂, H₂S, and NH₃ at temperatures from 304 K to 704 K at a pressure of 28 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 29, 731-747. <https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0192>

Hou, S.-X., Maitland, G.C., Trusler, J.P.M., 2013. Phase equilibria of (CO₂+H₂O+NaCl) and (CO₂+H₂O+KCl): Measurements and modeling. *J. Supercrit. Fluids* 78, 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.03.022>

Hsu, C.C., Barton, J.R., 1971. Solubility of cyclopropane in alkyl carboxylic acids. *J. Chem. Eng. Data* 16, 93-95. <https://doi.org/10.1021/je60048a020>

Jacob, R., Saylor, B.Z., 2016. CO₂ solubility in multi-component brines containing NaCl, KCl, CaCl₂ and MgCl₂ at 297 K and 1–14 MPa. *Chem. Geol.* 424, 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.013>

Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.* 18, 899-947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q)

Kiepe, J., Horstmann, S., Fischer, K., Gmehling, J., 2002. Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO₂ + H₂O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4393-4398. <https://doi.org/10.1021/ie020154i>

King, M.B., Mubarak, A., Kim, J.D., Bott, T.R., 1992. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides. *J. Supercrit. Fluids* 5, 296-302. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(92\)90021-B](https://doi.org/10.1016/0896-8446(92)90021-B)

Kobe, K.A., Williams, J.S., 1935. Confining liquids for gas analysis: Solubility of carbon

- dioxide in salt solutions. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 7, 37-38.
<https://doi.org/10.1021/ac50093a017>
- Koch, H.A., Stutzman, L.F., Blum, H.A., Hutchings, L.E., 1949. *Chem. Eng. Prog.*
- Koschel, D., Coxam, J.-Y., Rodier, L., Majer, V., 2006. Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration. *Fluid Phase Equilib.* 247, 107-120. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.06.006>
- Kritschewsky, I.R., Shaworonkoff, N.M., Aepelbaum, V.A., 1935. *Z. Phys. Chem.*
- Kunerth, W., 1922. Solubility of CO₂ and N₂O in certain Solvents. *Phys. Rev.* 19, 512-524. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.19.512>
- Lach, A., André, L., Lassin, A., Azaroual, M., Serin, J.-P., Cézac, P., 2015. A New Pitzer Parameterization for the Binary NaOH–H₂O and Ternary NaOH–NaCl–H₂O and NaOH–LiOH–H₂O Systems up to NaOH Solid Salt Saturation, from 273.15 to 523.15 K and at Saturated Vapor Pressure. *J. Solution Chem.* 44, 1424-1451. <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0357-6>
- Lach, A., Ballerat-Busserolles, K., André, L., Simond, M., Lassin, A., Cézac, P., Neyt, J.-C., Serin, J.-P., 2017. Experimental Data and Modeling of Solution Density and Heat Capacity in the Na–K–Ca–Mg–Cl–H₂O System up to 353.15 K and 5 mol·kg⁻¹ Ionic Strength. *J. Chem. Eng. Data* 62, 3561-3576. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00553>
- Lach, A., Boulahya, F., André, L., Lassin, A., Azaroual, M., Serin, J.-P., Cézac, P., 2016. Thermal and volumetric properties of complex aqueous electrolyte solutions using the Pitzer formalism – The PhreeSCALE code. *Comput. Geosci.* 92, 58-69. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2016.03.016>
- Langlais, C., 2013. Impacts géochimiques de la présence d'oxygène sur les saumures en conditions de stockage géologique de CO₂: caractérisation de solubilités. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Lara Cruz, J., Neyrolles, E., Contamine, F., Cézac, P., 2020. Experimental Study of Carbon Dioxide Solubility in Sodium Chloride and Calcium Chloride Brines at 333.15 and 453.15 K for Pressures up to 40 MPa. *J. Chem. Eng. Data* [acs.jced.0c00592](https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00592). <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00592>

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

- Li, D., Duan, Z., 2007. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O–CO₂–NaCl system from 0 to 250 C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl. *Chem. Geol.*
- Li, J., Duan, Z., 2011. A thermodynamic model for the prediction of phase equilibria and speciation in the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃–CaSO₄ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to halite saturation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4351-4376. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.019>
- Li, X., Peng, C., Crawshaw, J.P., Maitland, G.C., Trusler, J.P.M., 2018. The pH of CO₂-saturated aqueous NaCl and NaHCO₃ solutions at temperatures between 308 K and 373 K at pressures up to 15 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 458, 253-263. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.023>
- Li, Y.-H., Tsui, T.-F., 1971. The solubility of CO₂ in water and sea water. *J. Geophys. Res.* 76, 4203-4207. <https://doi.org/10.1029/JC076i018p04203>
- Li, Z., Dong, M., Li, S., Dai, L., 2004. Densities and Solubilities for Binary Systems of Carbon Dioxide + Water and Carbon Dioxide + Brine at 59 °C and Pressures to 29 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 49, 1026-1031. <https://doi.org/10.1021/je049945c>
- Liborio, B., 2017. Dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d' électrolyte dans le contexte du stockage géologique : Approche thermodynamique (french Ph.D. Thesis). Université Clermont Auvergne.
- Liu, Y., Hou, M., Yang, G., Han, B., 2011. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures. *J. Supercrit. Fluids* 56, 125-129. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.12.003>
- Lucile, F., Cézac, P., Contamine, F., Serin, J.-P., Houssin, D., Arpentinier, P., 2012. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Solution Containing Sodium Hydroxide at Temperatures from (293.15 to 393.15) K and Pressure up to 5 MPa: Experimental Measurements. *J. Chem. Eng. Data* 57, 784-789. <https://doi.org/10.1021/je200991x>
- Malinin, S.D., 1959. System water-carbon dioxide at high temperatures and pressures. *Geokhimiya*.
- Malinin, S.D., Kurovskaya, N.A., 1975. Investigation of CO₂ solubility in solution of

chlorides at elevated temperature and pressures of CO₂. *Geochemistry Int.*

Malinin, S.D., Saveleva., N.I., 1972. Experimental investigations of CO₂ solubility in NaCl and CaCl₂ solutions at temperatures of 25, 50 and 75 degrees and elevated CO₂ pressure. *Geochemistry Int.*

Mao, S., Zhang, D., Li, Y., Liu, N., 2013. An improved model for calculating CO₂ solubility in aqueous NaCl solutions and the application to CO₂-H₂O-NaCl fluid inclusions. *Chem. Geol.* 347, 43-58.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.010>

Markham, A.E., Kobe, K.A., 1941. The Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Aqueous Salt Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 449-454.
<https://doi.org/10.1021/ja01847a027>

Matouš, J., Šobr, J., Novák, J.P., Pick, J., 1969. Solubility of carbon dioxide in water at pressures up to 40 atm. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 34, 3982-3985.
<https://doi.org/10.1135/cccc19693982>

McBride-Wright, M., Maitland, G.C., Trusler, J.P.M., 2015. Viscosity and Density of Aqueous Solutions of Carbon Dioxide at Temperatures from (274 to 449) K and at Pressures up to 100 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 60, 171-180.
<https://doi.org/10.1021/je5009125>

Messabeb, H., Contamine, F., Cézac, P., Serin, J.P., Gaucher, E.C., 2016. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous NaCl Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure of up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 61, 3573-3584. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00505>

Messabeb, H., Contamine, F., Cézac, P., Serin, J.P., Pouget, C., Gaucher, E.C., 2017. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous CaCl₂ Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure up to 20 MPa Using the Conductometric Titration. *J. Chem. Eng. Data* 62, 4228-4234.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00591>

Michels, A., Blaisse, B., Michels, C., 1937. The isotherms of CO₂ in the neighbourhood of the critical point and round the coexistence line. *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.* 160, 358-375. <https://doi.org/10.1098/rspa.1937.0114>

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

- Michels, A., Michels, C., 1935. Isotherms of CO₂ between 0° and 150° and pressures from 16 to 250 atm (Amagat densities 18-206). Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci. 153, 201-214. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0231>
- Michels, A., Michels, C., Wouters, H., 1935. Isotherms of CO₂ between 70 and 3000 atmospheres (Amagat densities between 200 and 600). Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci. 153, 214-224. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0232>
- Mohammadian, E., Hamidi, H., Asadullah, M., Azdarpour, A., Motamedi, S., Junin, R., 2015. Measurement of CO₂ Solubility in NaCl Brine Solutions at Different Temperatures and Pressures Using the Potentiometric Titration Method. J. Chem. Eng. Data 60, 2042-2049. <https://doi.org/10.1021/je501172d>
- Møller, N., 1988. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system, to high temperature and concentration. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 821-837. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90354-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90354-7)
- Morgan, J., Pyne, H., 1930. Löslichkeitsbeziehungen in gasförmigflüssigen Systemen. II. Die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Wasser. J. physic. Chem.
- Morgan, O.M., Maass, O., 1931. AN INVESTIGATION OF THE EQUILIBRIA EXISTING IN GAS-WATER SYSTEMS FORMING ELECTROLYTES. Can. J. Res. 5, 162-199. <https://doi.org/10.1139/cjr31-062>
- Morrison, T.J., Billett, F., 1952. 730. The salting-out of non-electrolytes. Part II. The effect of variation in non-electrolyte. J. Chem. Soc. 3819. <https://doi.org/10.1039/jr9520003819>
- Müller, G., Bender, E., Maurer, G., 1988. Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 und 473 Kelvin. Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie 92, 148-160. <https://doi.org/10.1002/bbpc.198800036>
- Murray, C.N., Riley, J.P., 1971. The solubility of gases in distilled water and sea water—IV. Carbon dioxide. Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr. 18, 533-541. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(71\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0011-7471(71)90077-5)

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

- Nakayama, T., Sagara, H., Arai, K., Saito, S., 1987. High pressure liquid-liquid equilibria for the system of water, ethanol and 1,1-difluoroethane at 323.2 K. *Fluid Phase Equilib.* 38, 109-127. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)90007-0)
- Nickalls, R.W.D., 1993. A New Approach to Solving the Cubic: Cardan's Solution Revealed. *Math. Gaz.* 77, 354. <https://doi.org/10.2307/3619777>
- Nighswander, J.A., Kalogerakis, N., Mehrotra, A.K., 1989. Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt. % sodium chloride solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200.degree.C. *J. Chem. Eng. Data* 34, 355-360. <https://doi.org/10.1021/je00057a027>
- Novák, J.P., Fried, V., Pick, J., 1961. *Collect. Czech. Chem. Commun.*
- Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Kito, S., Ito, K., 1970. SALTING-OUT PARAMETERS OF GAS SOLUBILITY IN AQUEOUS SALT SOLUTIONS. *J. Chem. Eng. Japan* 3, 18-24. <https://doi.org/10.1252/jcej.3.18>
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS.
- Parmentier, M., Lach, A., André, L., Lassin, A., 2016. Modeling the thermodynamic properties of CO₂ aqueous solution using a combination of HKF and Pitzer equations, in: 43rd IAH Congress, Sep 2016, Montpellier, France. hal-02457858.
- Pitzer, K.S., 1991. Activity coefficients in electrolyte solutions. CRC press.
- Plummer, L.N., Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1011-1040. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90056-4)
- Plyasunov, A. V., Shock, E.L., 2001. Correlation strategy for determining the parameters of the revised Helgeson-Kirkham-Flowers model for aqueous nonelectrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3879-3900. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00678-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00678-0)
- Portier, S., 2005. Solubilité de CO₂ dans les saumures des bassins sédimentaires. Université Louis Pasteur-Strasbourg I.

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

- Postigo, M.A., Katz, M., 1987. Solubility and thermodynamics of carbon dioxide in aqueous ethanol solutions. *J. Solution Chem.* 16, 1015-1024. <https://doi.org/10.1007/BF00652585>
- Poulain, M., Messabeb, H., Lach, A., Contamine, F., Cézac, P., Serin, J.-P., Dupin, J.-C., Martinez, H., 2019. Experimental Measurements of Carbon Dioxide Solubility in Na–Ca–K–Cl Solutions at High Temperatures and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 64, 2497-2503. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00023>
- Power, G.G., Stegall, H., 1970. Solubility of gases in human red blood cell ghosts. *J. Appl. Physiol.* 29, 145-149. <https://doi.org/10.1152/jappl.1970.29.2.145>
- Prutton, C.F., Savage, R.L., 1945. The Solubility of Carbon Dioxide in Calcium Chloride-Water Solutions at 75, 100, 120° and High Pressures 1. *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1550-1554. <https://doi.org/10.1021/ja01225a047>
- Prytz, K., Holst, H., 1895. Die Absorptionscoefficienten der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in Wasser bei dessen Gefrierpunkt. *Ann. Phys.* 290, 130-138. <https://doi.org/10.1002/j.0003-3804.1895.tb00009.x>
- Qin, J., Rosenbauer, R.J., Duan, Z., 2008. Experimental Measurements of Vapor–Liquid Equilibria of the H₂O + CO₂ + CH₄ Ternary System. *J. Chem. Eng. Data* 53, 1246-1249. <https://doi.org/10.1021/je700473e>
- Rosenqvist, J., Kilpatrick, A.D., Yardley, B.W.D., 2012. Solubility of carbon dioxide in aqueous fluids and mineral suspensions at 294K and subcritical pressures. *Appl. Geochemistry* 27, 1610-1614. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.03.008>
- Rosenthal, W., 1954. Phd Thesis Univ. Strasbourg, Fr.
- Rumpf, B., Nicolaisen, H., Öcal, C., Maurer, G., 1994. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation. *J. Solution Chem.* 23, 431-448. <https://doi.org/10.1007/BF00973113>
- Rumpf, Maurer, G., 1993. An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 97, 85-97. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19930970116>
- Sabirzyanov, A.N., Shagiakhmetov, R.A., Gabitov, F.R., Tarzimanov, A.A., Gumerov,

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

- F.M., 2003. Water Solubility of Carbon Dioxide under Supercritical and Subcritical Conditions. *Theor. Found. Chem. Eng.* Vol.
- Sako, T., Sugeta, T., Nakazawa, N., Okubo, T., Sato, M., Taguchi, T., Hiaki, T., 1991. Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. JAPAN* 24, 449-455. <https://doi.org/10.1252/jcej.24.449>
- Sander, W., 1912. The solubility of carbon dioxide in water. *Z. Phys. Chem., Stochiom. Verwandtsch.*
- Savary, V., Berger, G., Dubois, M., Lacharpagne, J.-C., Pages, A., Thibeau, S., Lescanne, M., 2012. The solubility of CO₂+H₂S mixtures in water and 2M NaCl at 120°C and pressures up to 35MPa. *Int. J. Greenh. Gas Control* 10, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.021>
- Schulte, M.D., Shock, E.L., Wood, R.H., 2001. The temperature dependence of the standard-state thermodynamic properties of aqueous nonelectrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3919-3930. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00717-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00717-7)
- Servio, P., Englezos, P., 2001. Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate. *Fluid Phase Equilib.* 190, 127-134. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00598-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00598-2)
- Setchenow, J., 1892. *Ann. Chim. Phys.*
- Setschenow, J., 1889. Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 4.1, 9.
- Shagiakhmetov, R.A., Tarzimanov, A.A., 1981. Measurements of CO₂ solubility in water up to 60 MPa. *Depos. Doc. SPSTL 200 khp-D81-1982.*
- Shchennikova, M.K., Devyatykh, G.G., Korshunov, I.A., 1957. *J. Appl. Chem.* 1149-1152.
- Shedlovsky, T., MacInnes, D.A., 1935. The First Ionization Constant of Carbonic Acid, 0 to 38°, from Conductance Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1705-1710. <https://doi.org/10.1021/ja01312a064>

- Shi, X., Mao, S., 2017. An improved model for CO₂ solubility in aqueous electrolyte solution containing Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ under conditions of CO₂ capture and sequestration. *Chem. Geol.* 463, 12-28. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.005>
- Shock, E.L., Helgeson, H.C., 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2009-2036. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90181-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90181-0)
- Siqueira Campos, C.E.P., Villardi, H.G.D., Pessoa, F.L.P., Uller, A.M.C., 2009. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Hexadecane: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling. *J. Chem. Eng. Data* 54, 2881-2886. <https://doi.org/10.1021/je800966f>
- Springer, R.D., Wang, Z., Anderko, A., Wang, P., Felmy, A.R., 2012. A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H₂O-rich to the CO₂-rich regions. *Chem. Geol.* 322-323, 151-171. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.008>
- Spycher, N., Pruess, K., 2010. A Phase-Partitioning Model for CO₂–Brine Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures: Application to CO₂-Enhanced Geothermal Systems. *Transp. Porous Media* 82, 173-196. <https://doi.org/10.1007/s11242-009-9425-y>
- Spycher, N., Pruess, K., Ennis-King, J., 2003. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3015-3031. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00273-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00273-4)
- Stewart, P.B., Munjal, P.K., 1970. Solubility of carbon dioxide in pure water, synthetic sea water, and synthetic sea water concentrates at -5.deg. to 25.deg. and 10- to 45-atm. pressure. *J. Chem. Eng. Data* 15, 67-71. <https://doi.org/10.1021/je60044a001>
- Sun, X., Wang, Z., Li, H., He, H., Sun, B., 2021. A simple model for the prediction of

- mutual solubility in CO₂-brine system at geological conditions. *Desalination* 504, 114972. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114972>
- Takenouchi, S., Kennedy, G.C., 1965. The solubility of carbon dioxide in nacl solutions at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 263, 445-454. <https://doi.org/10.2475/ajs.263.5.445>
- Takenouchi, S., Kennedy, G.C., 1964. The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 262, 1055-1074. <https://doi.org/10.2475/ajs.262.9.1055>
- Tanger, J.C., Helgeson, H.C., 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am. J. Sci.* 288, 19-98. <https://doi.org/10.2475/ajs.288.1.19>
- Teng, H., Yamasaki, A., Chun, M.-K., Lee, H., 1997. Solubility of liquid CO₂ in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa and densities of the corresponding aqueous solutions. *J. Chem. Thermodyn.* 29, 1301-1310. <https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0249>
- Tokunaga, J., 1975. Solubilities of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions. *J. Chem. Eng. Data* 20, 41-46. <https://doi.org/10.1021/je60064a025>
- Tong, D., Trusler, J.P.M., Vega-Maza, D., 2013. Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of CaCl₂ or MgCl₂ and in a Synthetic Formation Brine at Temperatures up to 423 K and Pressures up to 40 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 58, 2116-2124. <https://doi.org/10.1021/je400396s>
- TORP, T., GALE, J., 2003. Demonstrating Storage of CO₂ in Geological Reservoirs The Sleipner and Sacs Projects, in: *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*. Elsevier, p. 311-316. <https://doi.org/10.1016/B978-008044276-1/50050-7>
- Traub, P., Stephan, K., 1990. High-pressure phase equilibria of the system CO₂—water—acetone measured with a new apparatus. *Chem. Eng. Sci.* 45, 751-758. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)87016-L](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)87016-L)

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

- Truche, L., Bazarkina, E.F., Berger, G., Caumon, M.-C., Bessaque, G., Dubessy, J., 2016. Direct measurement of CO₂ solubility and pH in NaCl hydrothermal solutions by combining in-situ potentiometry and Raman spectroscopy up to 280 °C and 150 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 177, 238-253. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.033>
- Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., Richon, D., 2004. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K. *Fluid Phase Equilib.* 226, 333-344. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.10.013>
- Van Slyke, D.D., 1939. DETERMINATION OF SOLUBILITIES OF GASES IN LIQUIDS WITH USE OF THE VAN SLYKE-NEILL MANOMETRIC APPARATUS FOR BOTH SATURATION AND ANALYSIS. *J. Biol. Chem.* 130, 545-554. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)73525-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)73525-4)
- Vilcu, R., Gainar, I., 1967. Löslichkeit der gase unter druck in flüssigkeiten. i. das system kohlendioxid-wasser. *Rev. Roum. Chim.*
- Wang, J., He, B., Xie, L., Bei, K., Li, G., Chen, Z., Chou, I.-M., Lin, C., Pan, Z., 2019. Determination of CO₂ Solubility in Water and NaCl Solutions under Geological Sequestration Conditions Using a Fused Silica Capillary Cell with in Situ Raman Spectroscopy. *J. Chem. Eng. Data* 64, 2484-2496. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00013>
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2, 203-215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)
- Wiebe, R., Gaddy, V.L., 1940. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. *Critical Phenomena* *. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 815-817. <https://doi.org/10.1021/ja01861a033>
- Wiebe, R., Gaddy, V.L., 1939. The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 100°, at Pressures to 700 Atmospheres. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 315-318. <https://doi.org/10.1021/ja01871a025>
- Yan, W., Huang, S., Stenby, E.H., 2011. Measurement and modeling of CO₂ solubility

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

- in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density. *Int. J. Greenh. Gas Control* 5, 1460-1477. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.08.004>
- Yang, S.O., Yang, I.M., Kim, Y.S., Lee, C.S., 2000. Measurement and prediction of phase equilibria for water+CO₂ in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilib.* 175, 75-89. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00467-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00467-2)
- Yasunishi, A., Tsuji, M., Sada, E., 1979. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixed-Salt Solutions. p. 189-203. <https://doi.org/10.1021/ba-1979-0177.ch013>
- Yasunishi, A., Yoshida, F., 1979. Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data* 24, 11-14. <https://doi.org/10.1021/je60080a007>
- Yeh, S.-Y., Peterson, R.E., 1964. Solubility of Carbon Dioxide, Krypton, and Xenon in Aqueous Solution. *J. Pharm. Sci.* 53, 822-824. <https://doi.org/10.1002/jps.2600530728>
- Yuan, C.-B., Yang, J.-Z., 1993. Solubilities and Activity Coefficients of CO₂ in NaCl+15 Mass% Glucose-Water Mixture from 278.15 to 318.15K. *Chem. J. Chinese Univ.*
- Zawisza, A., Malesinska, B., 1981. Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5 MPa and at temperatures up to 473 K. *J. Chem. Eng. Data* 26, 388-391. <https://doi.org/10.1021/je00026a012>
- Zel'venskii, Y., 1937. The solubility of carbon dioxide in water under pressure. *Zh. Khim. Promsti.*
- Zhao, H., 2014. PHASE EQUILIBRIA IN CO₂-BRINE SYSTEM FOR CO₂STORAGE. Pennsylvania State University.
- Zhao, H., Dilmore, R., Allen, D.E., Hedges, S.W., Soong, Y., Lvov, S.N., 2015a. Measurement and Modeling of CO₂ Solubility in Natural and Synthetic Formation Brines for CO₂ Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 49, 1972-1980. <https://doi.org/10.1021/es505550a>
- Zhao, H., Dilmore, R.M., Lvov, S.N., 2015b. Experimental studies and modeling of CO₂ solubility in high temperature aqueous CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, and KCl solutions. *AIChE J.* 61, 2286-2297. <https://doi.org/10.1002/aic.14825>
- Zhao, H., Fedkin, M. V., Dilmore, R.M., Lvov, S.N., 2015c. Carbon dioxide solubility in

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

aqueous solutions of sodium chloride at geological conditions: Experimental results at 323.15, 373.15, and 423.15 K and 150 bar and modeling up to 573.15 K and 2000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 149, 165-189. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.11.004>

Zheng, D.-Q., Guo, T.-M., Knapp, H., 1997. Experimental and modeling studies on the solubility of CO₂, CHC₁F₂, CHF₃, C₂H₂F₄ and C₂H₄F₂ in water and aqueous NaCl solutions under low pressures. *Fluid Phase Equilib.* 129, 197-209. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03177-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03177-9)

IV.2. Détermination des paramètres d'interaction et des écarts absolus moyens pour le système CO₂-H₂O-CaCl₂

Poursuivant les travaux de détermination des paramètres d'interaction binaires et ternaires du modèle de Pitzer pour les systèmes CO₂-H₂O-sel, nous nous sommes concentrés sur les systèmes contenant du chlorure de calcium aqueux. Cinq études dans la littérature ont été trouvées pour le système CO₂-H₂O-CaCl₂ (Appelo, 2015; Bastami et al., 2014; Shi et Mao, 2017; Springer et al., 2012; Zhao et al., 2015b), ces études utilisent le modèle de Pitzer comme base pour déterminer le coefficient d'activité dans leurs modèles.

Bastami et al. (2014), Zhao et al. (2015b) et Shi et Mao (2017) présentent dans leurs modèles les paramètres $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}}$ et $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$ ($\lambda_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}$ valant zéro, valeur également retenue dans le cadre de cette étude – cf § IV.1). Dans le cas de Bastami et al. (2014), le modèle est basé sur le modèle de Duan et al. (2006), proposant les paramètres d'interaction en fonction de la température et de la pression. C'est aussi le cas du modèle de Shi et Mao (2017). Le modèle de Zhao et al. (2015b), en revanche, présente ses paramètres de manière combinée et en fonction de la température et de la pression. Seul le paramètre $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$ est traité comme une constante à n'importe quelle condition T – P – m_{sel} pour un système CO₂-H₂O-sel. Cependant, Zhao et al. (2015b) ont mieux corrélé leurs données expérimentales de solubilité du CO₂ en ajustant le terme $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$ à différentes températures et concentrations de sel, à une seule pression de 15 MPa.

Le modèle proposé par Appelo (2015) tient compte des paramètres $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}$ et $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}}$ (traités comme des constantes). Les paramètres proposés par Appelo (2015) sont ceux trouvés dans la base de données *pitzer.dat* de PHREEQC. Dans cette base de données, il n'y a pas de paramètre d'interaction ternaire $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$ donc, l'apparition du paramètre $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}$ peut être expliquée pour compenser l'interaction CO₂-Cl⁻ qui est prise en compte dans le ternaire (même cas pour le système CO₂-H₂O-NaCl dans PHREEQC).

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

Pour notre processus d'optimisation, seules les données expérimentales de solubilité de l'étude de Messabeb (2017) ont été utilisées – pressions entre 5-20 MPa ; températures de 323, 373 et 423 K ; concentrations de CaCl₂ de 1, 3 et 6 mol/kg. Le Tableau IV-1 répertorie les paramètres et les coefficients du modèle de Pitzer déterminés grâce aux données expérimentales du système CO₂-H₂O-CaCl₂. Ce tableau liste également les paramètres d'interaction entre Ca²⁺ et Cl⁻ (Lassin et al., 2018).

Tableau IV-1. Paramètres et coefficients d'interaction de Pitzer pour le polynôme dépendant de la température de l'équation II-25 après l'optimisation pour le système CO₂-H₂O-CaCl₂.

Paramètres/ Coefficients	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	Référence
$\lambda_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}}$	0,628571	-0,002388	3,2E-06	0	0	0	0	0	0	Cette étude
$\lambda_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Cette étude
$\zeta_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$	-0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	Cette étude
$\beta_{0 \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$	0,33809	0	0	0	0	0	0	0	0	Lassin et al. (2018)
$\beta_{1 \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$	1,26081	0	0	0	0	0	0	0	0	Lassin et al. (2018)
$\beta_{2 \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Lassin et al. (2018)
$C^{\Phi}_{\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$	-0,00398	0	0	0	0	0	0	0	0	Lassin et al. (2018)
$\lambda_{\text{CaCl}_2, \text{Ca}^{2+}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Lassin et al. (2018)
$\lambda_{\text{CaCl}_2, \text{Cl}^-}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Lassin et al. (2018)
$\zeta_{\text{CaCl}_2, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Lassin et al. (2018)

Le Tableau IV-1 montre que le modèle proposé dans cette thèse suit la logique des études de Bastami et al. (2014), Zhao et al. (2015) et Shi et Mao (2017) -

paramètre $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}$ -nul (en respectant le résultat du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$), paramètre $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$ représenté par une constante et le paramètre $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}}$ est défini en fonction de la température. Une fois les nouveaux paramètres d'interaction de Pitzer établis pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$, des simulations et des comparaisons graphiques ont été effectuées. Les Figures IV-1 à VI-3 montrent que les solubilités du CO_2 dans les solutions aqueuses de CaCl_2 calculées par le modèle sont en accord avec les données expérimentales présentes dans les isothermes représentées à 323, 373 et 423 K. Bien que les paramètres d'interaction de Pitzer aient été obtenus à des pressions comprises entre 5 et 20 MPa, les figures montrent que le modèle est également capable de bien reproduire les données de solubilité pour des pressions inférieures et supérieures à 5 et 20 MPa.

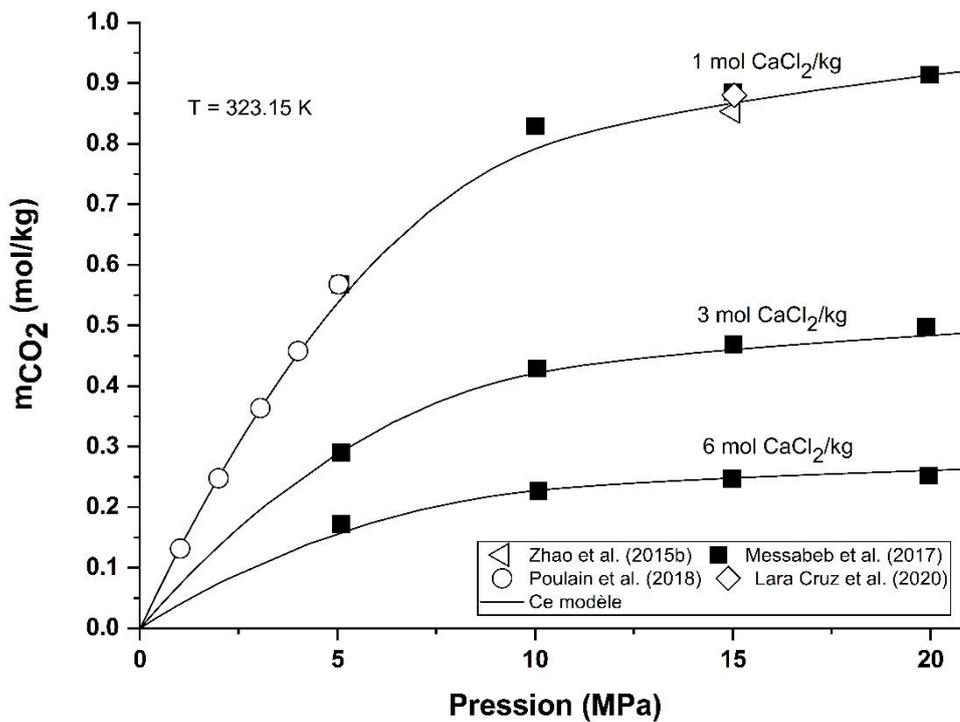


Figure IV-2. Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de CaCl_2 calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 323,15 K (Lara Cruz et al., 2020; Messabeb et al., 2017; Poulain et al., 2018; Zhao et al., 2015b).

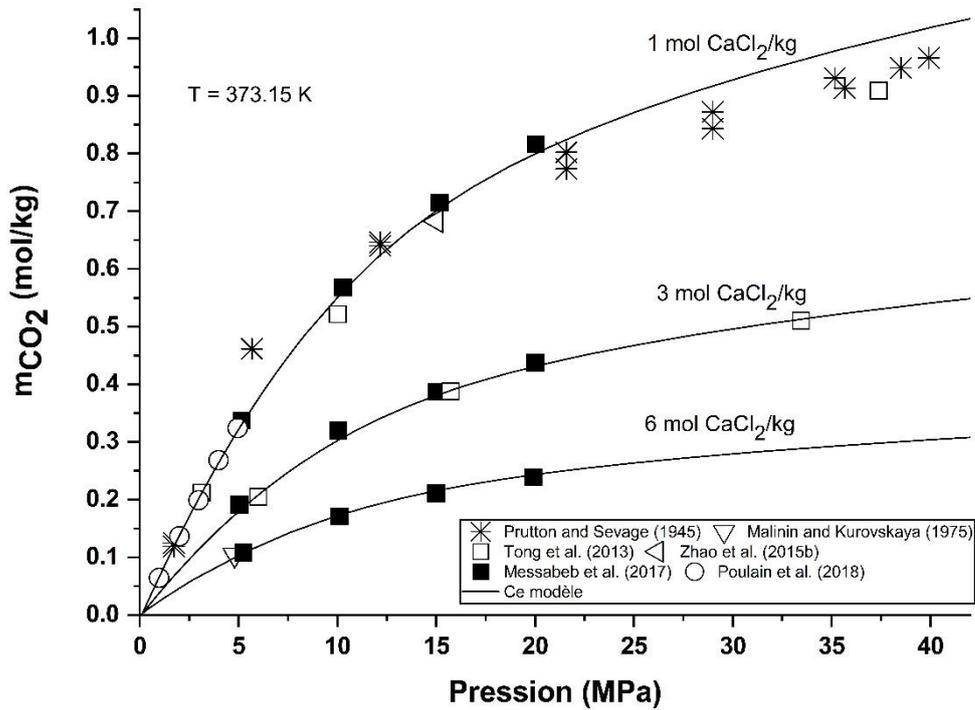


Figure IV-3. Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de CaCl₂ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 373,15 K (Lara Cruz et al., 2020; Malinin et Kurovskaya, 1975; Messabeb et al., 2017; Poulain et al., 2018; Prutton et Savage, 1945; Tong et al., 2013; Zhao et al., 2015b).

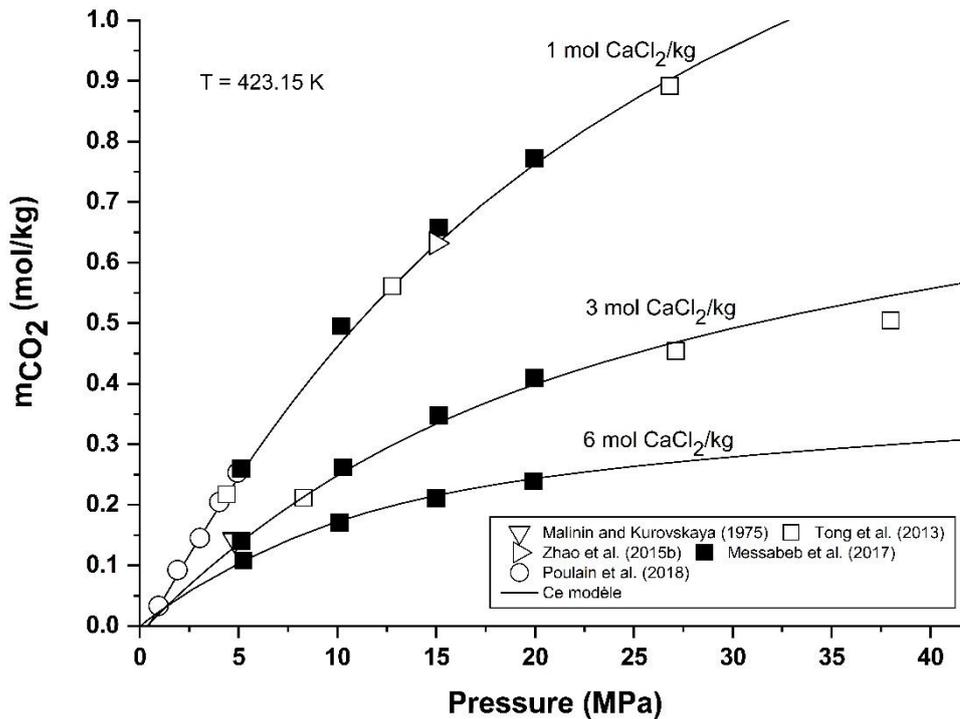


Figure IV-4. Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 423,15 K (Lara Cruz et al., 2020; Malinin et Kurovskaya, 1975; Messabeb et al., 2017; Poulain et al., 2018; Zhao et al., 2015b).

Suivant la même logique utilisée pour les systèmes CO_2 - H_2O - $NaCl$ et CO_2 - H_2O - Na_2SO_4 , le modèle pour $CaCl_2$ a également été testé pour différentes températures et concentrations. Près de 330 données expérimentales, issues de la littérature, ont été comparées, avec un écart absolu moyen globale proche de 6 %. Ainsi, le modèle proposé est capable de couvrir une large gamme de $T - P - m_{CaCl_2}$ (293,15-424 K, 0,1-40 MPa et 0-6,3 mol/kg) pour le système CO_2 - H_2O - $CaCl_2$.

Le Tableau IV-2 rapporte treize études portant sur l'étude de la solubilité du CO_2 dans les solutions aqueuses de chlorure de calcium, en plus du nombre de points expérimentaux (N_p) dans chaque étude et des valeurs de l'AAD calculées :

Tableau IV-2. Écarts absolus moyens (AAD) calculés pour la solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses de CaCl₂.

Références	Température (K)	Pression (MPa)	m _{CaCl₂} (mol/kg)	Np	AAD (%)
Prutton et Savage (1945)	348-394	1,5-67,3	1-3,9	115	8,71
Malinin et Saveleva (1972)	293-323	4,795	0,441-4,495	10	6,51
Malinin et Kurovskaya (1975)	373-423	4,795	1,1-6,3	10	4,50
Yasunishi et Yoshida (1979)	298-308	0,1	0,22-5,3	16	3,11
Liu et al. (2011)	318,15	2,09-15,86	1	8	6,41
Tong et al. (2013)	309-424	1,53-37,9	1-5,0	36	7,22
Bastami et al. (2014)	328,15-375,15	6,89-20,69	1,9-4,8	22	13,40
Zhao et al. (2015b)	323-423	15	0,333-2	18	2,13
Gilbert et al. (2016)	302-338	0,28-11,7	0,1-1	25	7,36
Messabeb et al. (2017)	323,15-423,15	5,0-20	0,1-6,0	36	2,63
Liborio (2017)	323,15-373,15	5-15,3	0,74-1,94	8	11,08
Poulain et al. (2018)	323-423	1,2-5,0	1	15	2,12
Lara Cruz et al. (2020)	323-333	6-40,0	0,2-1	6	2,31
Global	293-424	0,1-40	0-6,3	325	5,96

Comme indiqué précédemment dans le Chapitre I et bien décrit dans le manuscrit de Lara Cruz (2019), certaines études publiées antérieurement semblent avoir des problèmes de cohérence entre les points expérimentaux (répétabilité). Les études de Prutton et Savage (1945) et Gilbert et al. (2016) ont des incertitudes expérimentales de 3 et 1%, respectivement selon leurs propres études, mais nous

avons vu que les données de Prutton et Savage (1945) montrent des écarts allant jusqu'à 20% par rapport à la tendance globale des auteurs ayant publiés des isothermes pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, par exemple. La Figure IV-2, à 1 mol/kg de CaCl_2 , met en évidence que certaines données de Prutton et Savage (1945), pour une même valeur de pression, ont des solubilités distinctes et le point à 5,6 MPa diffère complètement de la tendance globale (même entre les points de l'auteur) des autres points expérimentaux de l'isotherme. Dans le cas de Gilbert et al. (2016), la Figure I-7 présentée au Chapitre I met en évidence le problème de cohérence entre les données pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$.

L'étude présentée par Bastami et al. (2014) ne signale pas l'incertitude expérimentale des données obtenues, rendant ainsi difficile la comparaison du modèle proposé et de ses points. Les données de solubilité présentées par Liborio (2017) ont des erreurs expérimentales supérieures à 15%, dûment signalées par Lara Cruz (2019). Les données reproduites par Tong et al. (2013) pour les systèmes à 5 mol CaCl_2/kg montrent des erreurs expérimentales allant jusqu'à 10 %. Sans tenir compte des données expérimentales présentées par Bastami et al. (2014), Gilbert et al. (2016) et Liborio (2017), la nouvelle valeur globale de l'AAD du modèle pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ serait réduite à 4,56 %.

IV.3. Détermination des paramètres d'interaction et des écarts absolus moyens pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$

L'étude expérimentale pour l'acquisition de données de solubilité du CO_2 dans des systèmes contenant du chlorure de magnésium est rare pour des gammes variées de pression, de température et de concentration en sel, comme indiqué au Chapitre I. Cette rareté s'étend également aux travaux de modélisation thermodynamique pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$. Trois études, basées sur le modèle de coefficient d'activité de Pitzer qui proposent des paramètres d'interaction binaires et ternaires, sont rapportées dans la littérature (Shi et Mao, 2017; Sun et al., 2021; Zhao et al., 2015b).

Zhao et al. (2015b) a déterminé des paramètres d'interaction en utilisant un total de quarante-sept points expérimentaux répartis entre son travail et les données de Yasunishi et Yoshida (1979) – T : 288,15-423,15 K ; P : 0,1 et 15 MPa ; m_{MgCl_2} : 0,333-

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

3,96 mol/kg. Shi et Mao (2017) ont utilisé soixante-dix-huit points (Tong et al., 2013; Yasunishi et Yoshida, 1979; Zhao et al., 2015b) pour déterminer les paramètres (T : 288,15-423,15 K ; P : 0,1-35 MPa ; m_{MgCl_2} : 0,333-5 mol/kg) de leur modèle lorsque Sun et al. (2021) en a utilisé soixante-quatorze (Mousavi Belfeh Teymouri, 2017; Tong et al., 2013) - T : 323,15-423,15 K ; P : 1,25-54,5 MPa ; m_{MgCl_2} : 0,754-5 mol/kg. Un point commun aux trois modèles est qu'ils proposent le paramètre $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Mg}^{2+}}$ en fonction de la température (Shi et Mao (2017) prend également en compte la pression), $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}$ est nul et $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-}$ est une constante.

Pour notre modèle, nous avons choisi d'opérer comme les précédents auteurs en fixant $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-}$ à -0,01, $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}$ à 0 et $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Mg}^{2+}}$ est dépendant de la température. Pour déterminer les paramètres de notre modèle, les données expérimentales utilisées se limitent aux mesures expérimentales acquises par le présent travail (répertoriées au Chapitre III), totalisant trente-trois points expérimentaux entre 1,5-20 MPa ; 323-423 K ; et 1-5 mol/kg de MgCl_2 . Le Tableau IV-3 montre les résultats des paramètres d'interaction de Pitzer pour le modèle proposé pour la présente thèse pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$. Ce tableau comprend également les paramètres d'interaction binaires entre Mg^{2+} et Cl^- (Lach et al., 2017).

Tableau IV-3. Paramètres et coefficients d'interaction de Pitzer pour le polynôme dépendant de la température de l'équation II-25 après l'optimisation pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂.

Paramètres/ Coefficients	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	Références
$C_{Mg^{2+},Cl^{-}}^{\phi}$	93,700	0,0551	-3,08E-05	0	-1956,86	-17,76	-7,7E-05	131,648	0,6939	Lach et al. (2017)
$\beta_{1Mg^{2+},Cl^{-}}$	5477,53	3,3509	-0,00190	0	-110337,48	-1045,69	-0,01985	8600,165	0	Lach et al. (2017)
$\beta_{0Mg^{2+},Cl^{-}}$	-471,53	-0,2803	1,5E-04	0	9852,367	89,552	0,00395	-671,209	-3,705	Lach et al. (2017)
$\zeta_{CO_2,Mg^{2+},Cl^{-}}$	-0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	Cette étude
$\lambda_{CO_2,Cl^{-}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Cette étude
$\lambda_{CO_2,Mg^{2+}}$	0,52592	-0,00187	2,6E-06	0	0	0	0	0	0	Cette étude

Les Figures IV-5 à 7 montrent que les simulations réalisées avec des paramètres d'interaction de Pitzer déterminés à partir des données expérimentales acquises dans ce projet de thèse, sont capables de bien représenter d'autres données expérimentales telles que celles de Tong et al. (2013) et Zhao et al. (2015b). Il est à noter que Tong et al. (2013) présentent des points de solubilité à des pressions supérieures à 20 MPa (présentes à 373 et 423 K) et que le modèle reste adapté.

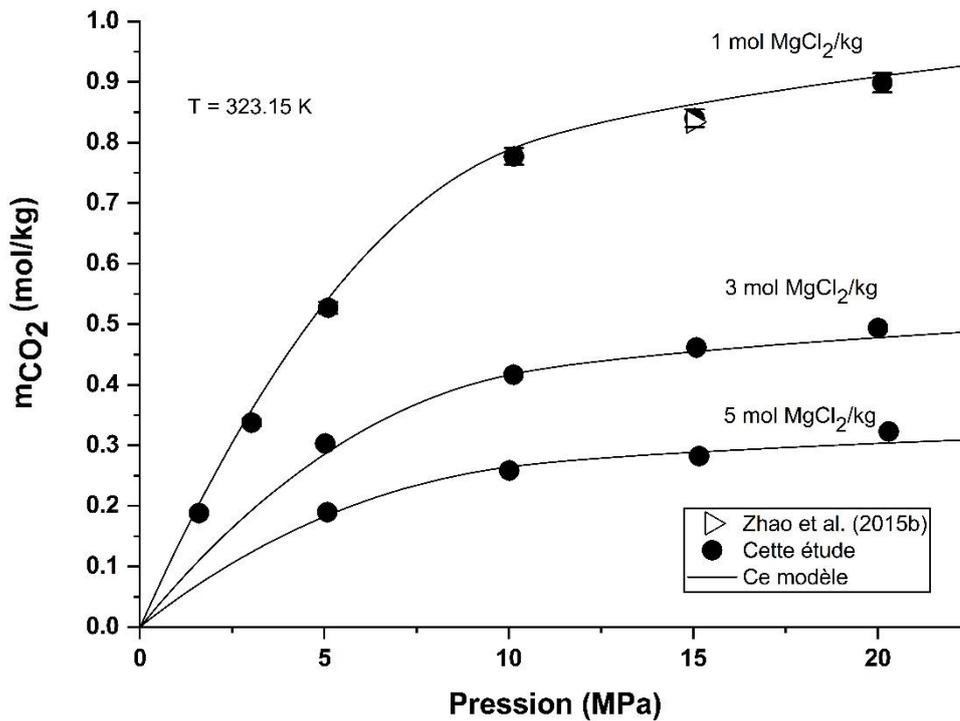


Figure IV-5. Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de $MgCl_2$ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 323,15 K (Zhao et al., 2015b).

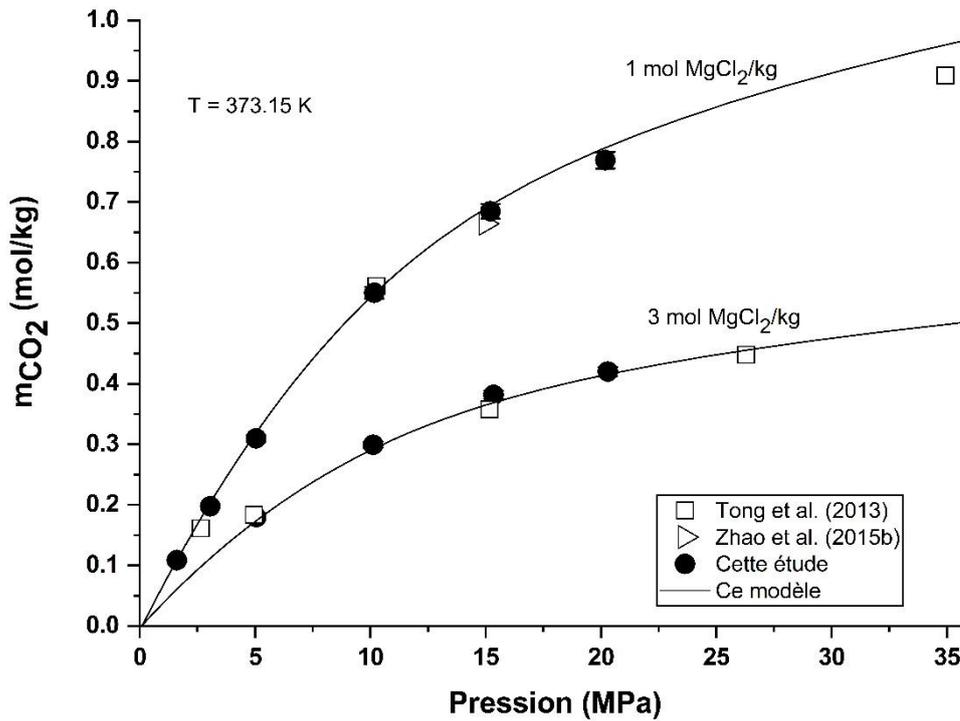


Figure IV-6. Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MgCl₂ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 373,15 K (Tong et al., 2013; Zhao et al., 2015b).

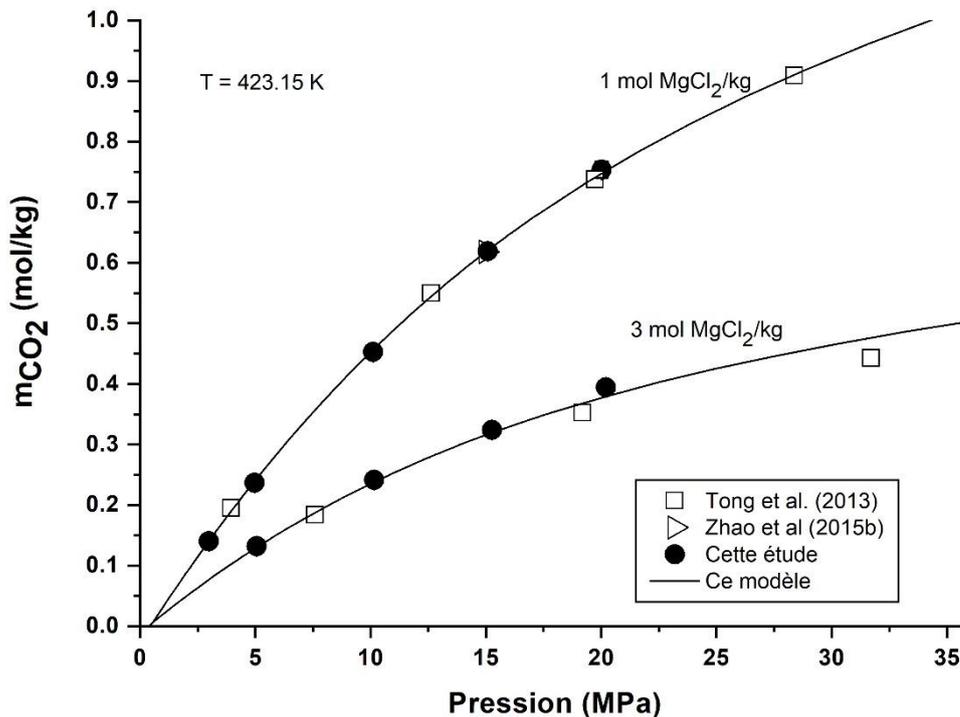


Figure IV-7. Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MgCl₂ calculée par PhreeSCALE vs données expérimentales à 423,15 K (Tong et al., 2013; Zhao et al., 2015b).

Le Tableau IV-4 présente les résultats des écarts absolus moyens (AAD) entre le présent modèle et les différentes données de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses de MgCl₂. Les calculs ont été effectués sur cent quarante-deux données expérimentales publiées dans la littérature. Le modèle, dans l'ensemble, a présenté un AAD de 3,13 % par rapport aux données expérimentales comparées. Pour tous les auteurs étudiés, à l'exception de Tong et al. (2013), le modèle présentait des écarts absolus moyens inférieurs à 3%. Comme indiqué dans les résultats du système CO₂-H₂O-CaCl₂, les données Tong et al. (2013) (principalement à haute concentration en sel) montrent des erreurs pouvant varier entre 1 et 10% ; l'AAD présenté de 6,76% se situe dans les erreurs expérimentales présentées par l'auteur. Ainsi, le modèle est capable de couvrir une large plage de T – P – m_{MgCl₂}, 288-424 K, 0,1-54,5 MPa et 0-5 mol/kg.

Tableau IV-4. Écarts absolus moyens (AAD) calculés pour la solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses de MgCl₂.

Références	Température (K)	Pression (MPa)	m _{MgCl₂} (mol/kg)	Np	AAD (%)
Yasunishi et Yoshida (1979)	288,15-308,15	0,1	0,328-3,012	21	2,15
Tong et al. (2013)	309,52-424,63	1,25-31,2	1-5,0	39	6,76
Zhao et al. (2015b)	323-423	15	0,333-2	18	1,88
Mousavi Belfeh Teymouri (2017)	323,15-423,15	8,23-54,48	0,754-4,29	35	2,62
Cette étude	323,15-423,15	1,5-20	1-5,0	33	2,21
Global	288,15-424,63	0,1-54,48	0-5,0	142	3,13

Les données de Jacob et Saylor (2016) (qui apparaissent dans le Tableau I-2 du Chapitre I) n'ont pas été rapportées dans le Tableau IV-4 en raison des problèmes identifiés de cohérence de ses points expérimentaux. Les mesures expérimentales de la solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses de MgCl₂ de Jacob et Saylor (2016) sont incohérentes les unes avec les autres, comme confirmé par Shi et Mao (2017). Les auteurs ne présentent que la barre d'erreur dans le graphique, mais sans les caractériser. La barre indiquée, selon les calculs de notre étude, est supérieure à 20 %.

Le modèle a été comparé aux trente-cinq points expérimentaux de Mousavi Belfeh Teymouri (2017) qui a obtenu des données de solubilité pour des pressions supérieures à 20 MPa (jusqu'à 54 MPa). La majorité des points sont ainsi en dehors de la plage de pression de l'optimisation du modèle et pourtant l'AAD obtenu est inférieur à 2,7%. Ceci montre l'extensibilité de notre modèle pour des pressions supérieures à 20 MPa. Les Figures IV-7 à 9 ainsi que le Tableau IV-4, permettent d'identifier le bon comportement du modèle.

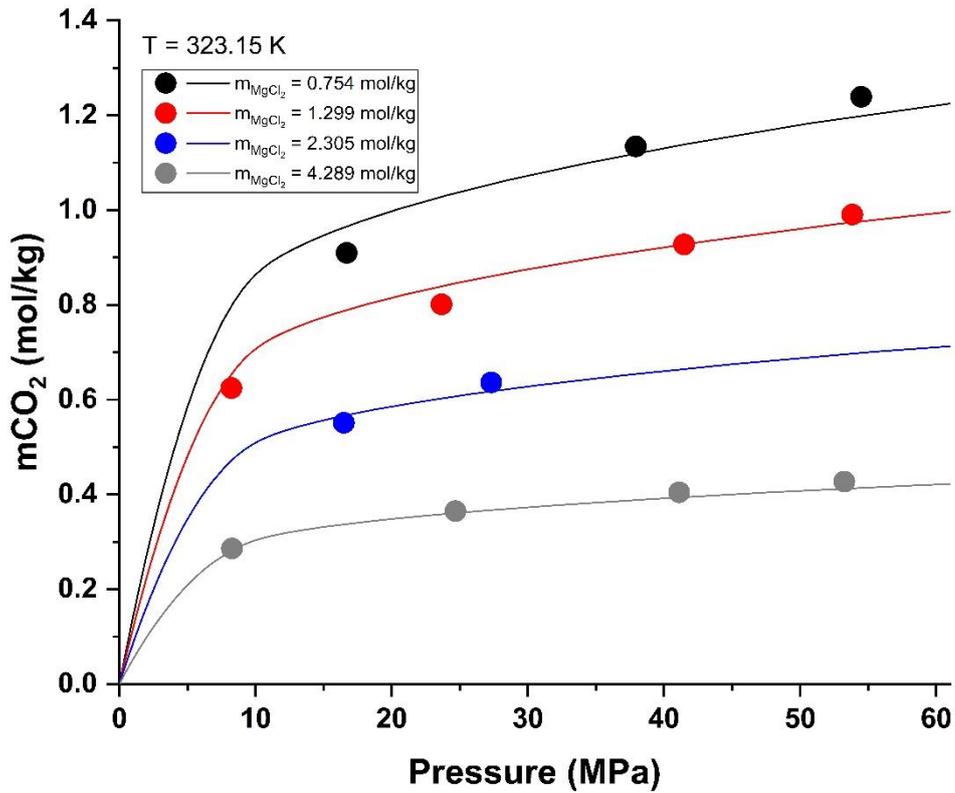


Figure IV-8. Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de MgCl_2 calculée par PhreeSCALE (ligne solide) vs données expérimentales (symboles) de Mousavi Belfeh Teymouri (2017) à 323,15 K.

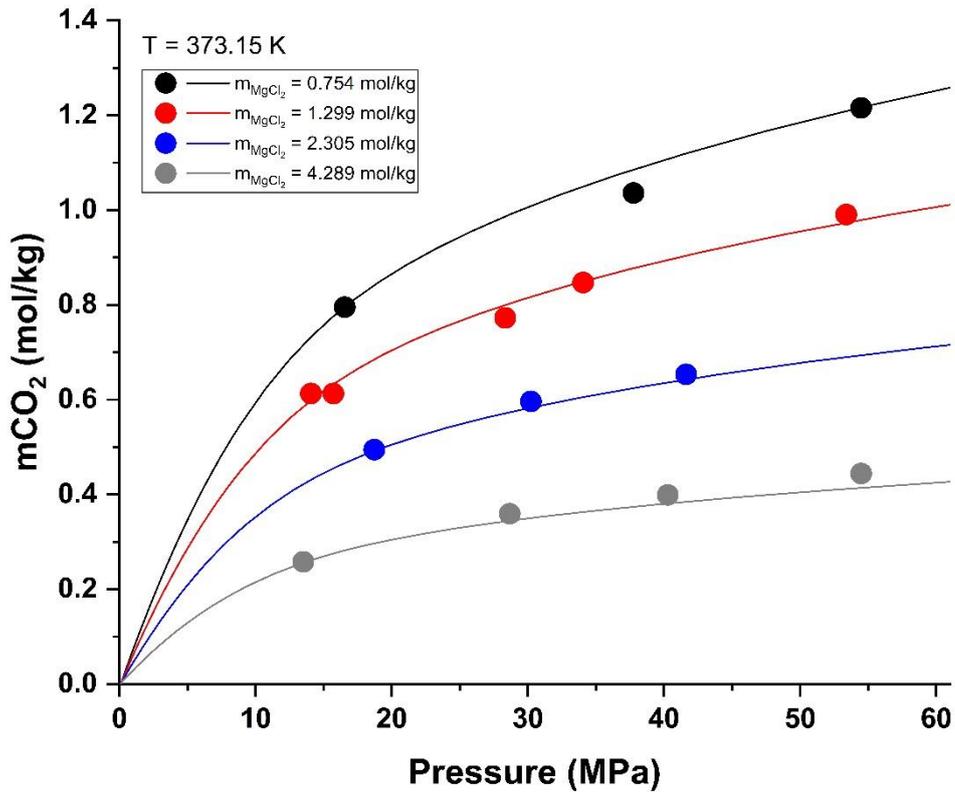


Figure IV-9. Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de MgCl_2 calculée par PhreeSCALE (ligne solide) vs données expérimentales (symboles) de Mousavi Belfeh Teymouri (2017) à 373,15 K.

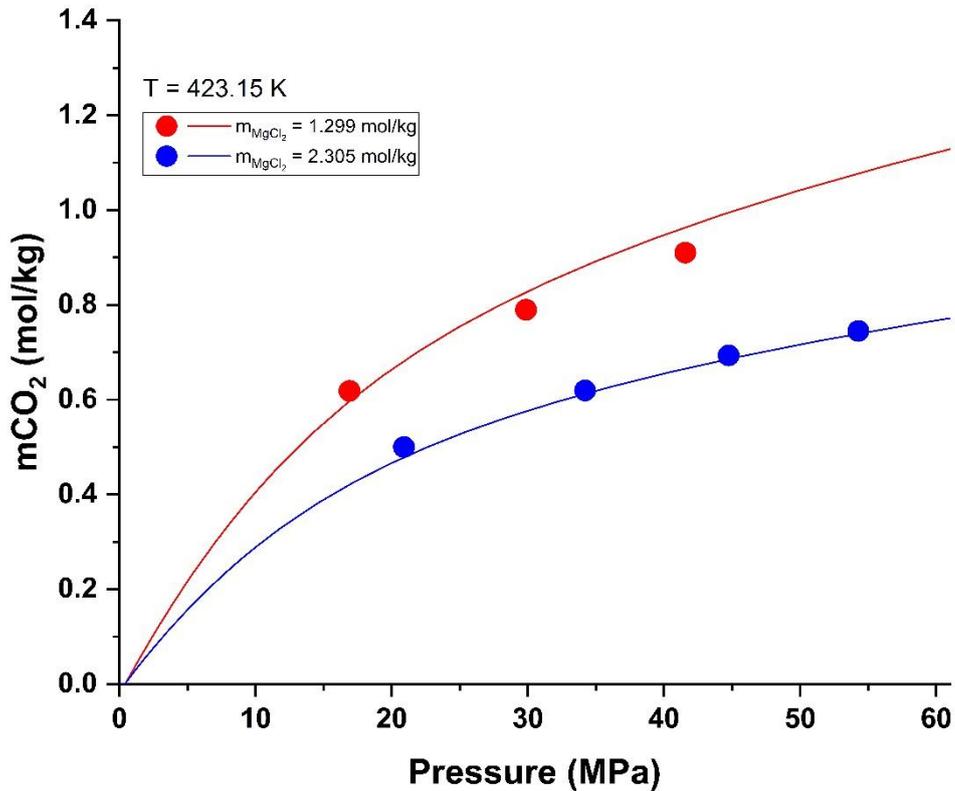


Figure IV-10. Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de MgCl_2 calculée par PhreeSCALE (ligne solide) vs données expérimentales (symboles) de Mousavi Belfeh Teymouri (2017) à 423,15 K.

IV.4. Test du modèle proposé pour les systèmes CO_2 - H_2O -mélange sel

A la suite de nos travaux d'optimisation de la modélisation de la solubilité du CO_2 dans l'eau pure et des systèmes à sel unique (CO_2 - H_2O - NaCl , CO_2 - H_2O - Na_2SO_4 , CO_2 - H_2O - CaCl_2 et CO_2 - H_2O - MgCl_2), nous avons recherché des systèmes chimiques complexes contenant des mélanges de sels pour tester le modèle proposé.

Dans le cas du système CO_2 - H_2O - NaCl - Na_2SO_4 , des données ont été acquises au cours de cette thèse et la comparaison avec le modèle a mené à des valeurs d'AAD inférieures à 4% (décrite dans l'article « *An improved model for CO_2 solubility in aqueous Na^+ - Cl^- - SO_4^{2-} systems up to 473.15 K and 40 MPa* ») (cf § IV.1).

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

La synthèse bibliographique, et notamment le Tableau I-3 du Chapitre I, montre qu'il existe dans la littérature de nombreuses études qui étudient la solubilité du CO₂ dans des saumures complexes. Malheureusement, à l'exception du système CO₂-H₂O-NaCl-CaCl₂ présenté ci-après, il n'existe pas d'étude de solubilité du CO₂ dans des systèmes contenant uniquement les sels étudiés au cours de ce travail de thèse. En effet, la plupart des systèmes publiés dans la littérature contiennent KCl (voir Tableau I-3). Or ce travail n'a pas permis de déterminer les paramètres d'interaction pour le système CO₂-H₂O-KCl.

En définitive, le modèle a seulement été testé sur le système CO₂-H₂O-NaCl-CaCl₂. En effet, le modèle proposé au cours de cette thèse a été appliqué pour tenter de reproduire les données expérimentales de solubilité obtenues par Liu et al. (2011), Zhao et al. (2015b), Poulain et al. (2019) et Lara Cruz et al. (2020), totalisant soixante-six points de solubilité du dioxyde de carbone dans des systèmes contenant NaCl et CaCl₂. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5. Écarts absolus moyens (AAD) entre le modèle et les points de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses de NaCl+CaCl₂.

Références	Température (K)	Pression (MPa)	m _{NaCl} (mol/kg)	m _{CaCl₂} (mol/kg)	Np	AAD (%)
Liu et al. (2011)	318,15	2,46-16,02	0,951	0,505	8	9,74
Zhao et al. (2015b)	323-423	15	1,06-2,9856	0,217-0,666	24	2,99
Poulain et al. (2019)	323-423	1,2-5,0	1,2	0,2	24	2,39
Lara Cruz et al. (2020)	333-453	6-40,0	1,2	0,2	10	2,14
Global	318,15-453	1,2-40,0	0,951-2,9856	0,2-0,666	66	4,32

Le Tableau IV-5 souligne que le modèle proposé est capable de reproduire de manière satisfaisante les soixante-six données de solubilité du CO₂ pour les mélanges contenant NaCl+CaCl₂, la valeur d'AAD étant inférieure à 4,32 %. Il est à noter que seules les données de Liu et al. (2011) ont montré une valeur AAD supérieure à 3% :

elles sont d'environ 10%. Les données se référant au système contenant du CaCl_2 présentaient également un AAD supérieur à 5% (voir Tableau IV-2). Les données présentées par Liu et al. (2011) ont des incertitudes expérimentales de 1,5% (selon leur travail), de sorte que cette différence entre le modèle et les données expérimentales ne peut pas être expliquée en termes de barres d'erreur expérimentales. En revanche, le modèle reproduit de manière satisfaisante les données présentées par Zhao et al. (2015b), Poulain et al. (2019) et Lara Cruz et al. (2020). Les Figures IV-10 et 11 montrent la comparaison entre le modèle et les données de Poulain et al. (2019) et Lara Cruz et al. (2020), respectivement.

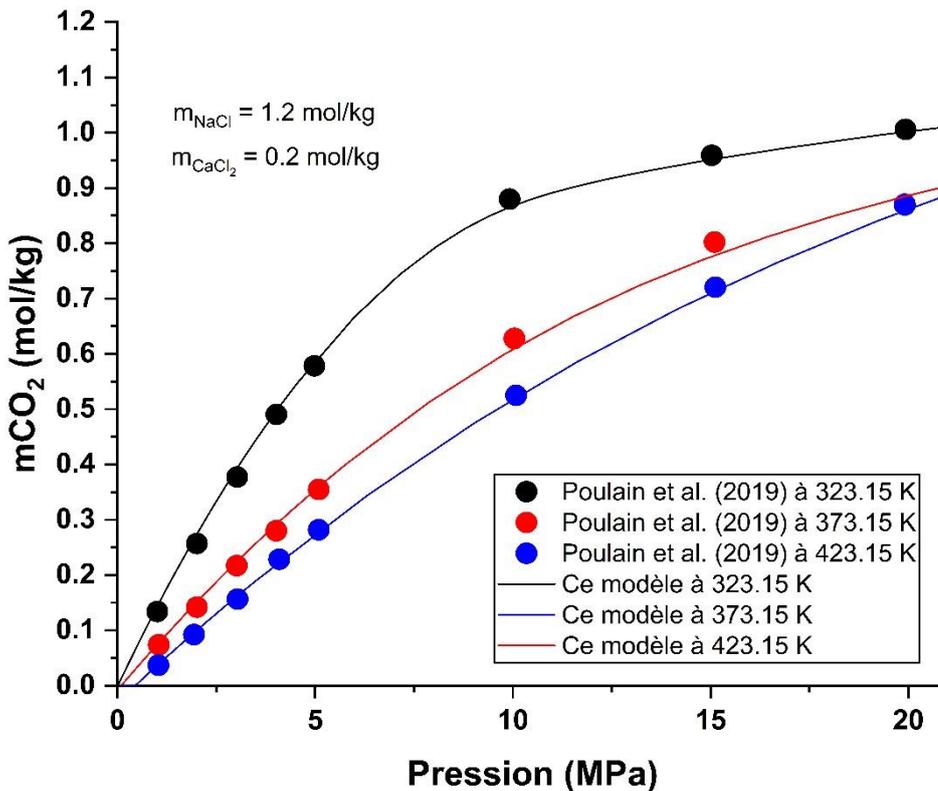


Figure IV-11. Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ calculées par PhreeSCALE vs données expérimentales à 323, 373 et 423 K (Poulain et al., 2019).

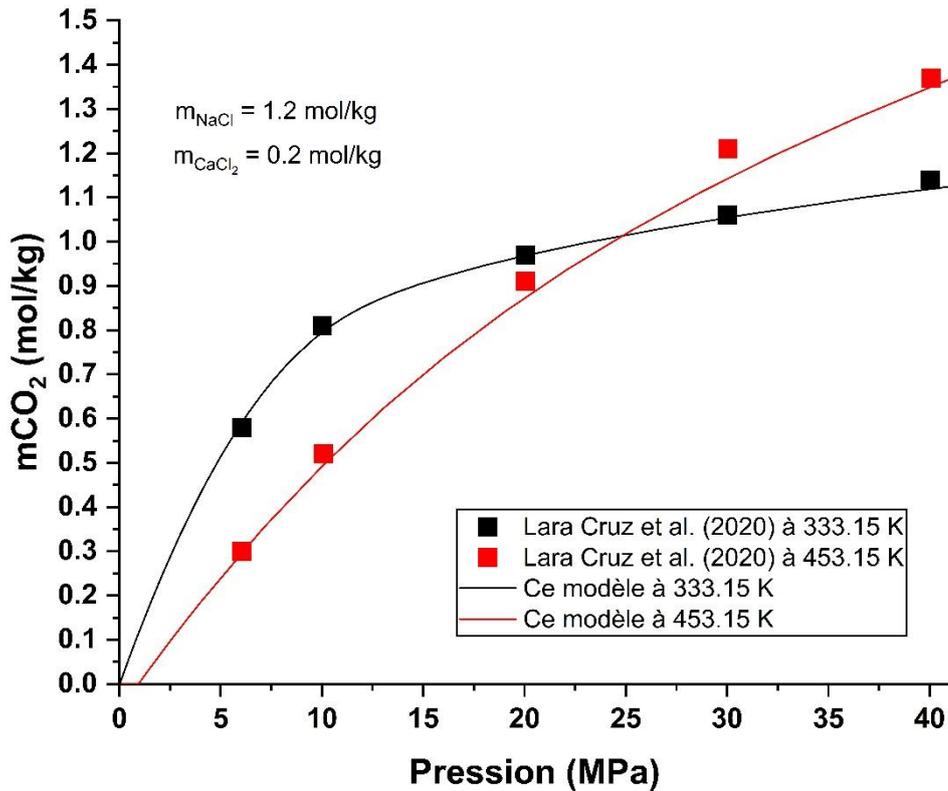


Figure IV-12. Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de NaCl+CaCl₂ calculées par PhreeSCALE vs données expérimentales à 333,15 et 453,15 K (Lara Cruz et al., 2020).

IV.5. Conclusions

Ce chapitre était entièrement dédié à l'optimisation de paramètres du modèle de coefficient d'activité proposé par Pitzer pour modéliser la solubilité du CO₂ dans les systèmes aqueux salins. Ce travail a été divisé en quatre grandes parties.

La première partie peut être subdivisée en quatre phases. La première phase a porté sur l'adaptation du programme PhreeSCALE et des bases de données thermodynamiques pour les calculs impliquant le CO₂ (calculs de capacité calorifique, adéquations des paramètres aux équations du code...) réalisée par l'équipe du BRGM : les ajustements effectués ont été validés avec la reproduction des données expérimentales du système CO₂-H₂O. La deuxième phase s'est concentrée sur la détermination des paramètres d'interaction de Pitzer pour le système CO₂-H₂O-NaCl. Grâce à cent-quinze données, les paramètres $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}$ et $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}$ ont été

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

déterminés. Plus de cinq-cents données ont été analysées et les écarts moyens absolus ont été calculés (AAD global < 5 %) résultant en un modèle capable de reproduire la solubilité du CO₂ dans une solution de NaCl pour une vaste gamme T – P – m_{NaCl} (273,15-473,15 K ; 0,1-40 MPa and 0-6 mol/kg). La troisième phase s'est concentrée sur le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄, valorisant les données expérimentales de la thèse pour déterminer le paramètre d'interaction $\lambda_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}$. Le modèle établi était capable de répondre à une vaste gamme de température, de pression et de concentration de Na₂SO₄ (288-433 K ; 0,1-20 MPa and 0-2 mol/kg), ayant un AAD global inférieur à 4%. Enfin, des données expérimentales pour le système CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ ont été acquises expérimentalement (total de trente points de solubilité du CO₂) pour tester le modèle qui a pu reproduire les données obtenues avec un AAD global inférieur à 4%. Il est à noter que cette dernière modélisation sur le mélange de sels a été réalisée sans ajout de paramètre d'interaction supplémentaire. Les résultats de cette première partie de ce chapitre ont été présentés sous la forme d'un article scientifique publié dans le journal *Chemical Geology*.

La deuxième partie du chapitre a été entièrement consacrée à la détermination des paramètres d'interaction de Pitzer pour le système CO₂-H₂O-CaCl₂ où seules les données de Messabeb et al. (2017) ont été utilisées pour obtenir les paramètres $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}}$ et $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-}$. Le modèle a été confronté à plus de trois-cents données expérimentales de solubilité issues de la littérature. Le modèle a été capable de prédire la solubilité du CO₂ sur une large gamme de T – P – m_{CaCl₂} (293,15-424 K, 0,1-40 MPa et 0-6,3 mol/kg) dans le système CO₂-H₂O-CaCl₂.

La troisième partie a porté sur la détermination des paramètres $\lambda_{\text{CO}_2, \text{Mg}^{2+}}$ et $\zeta_{\text{CO}_2, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-}$ pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂ à travers les données expérimentales générées par notre étude. Malgré le peu de données présentes dans la littérature pour le système, le modèle a répondu de manière satisfaisante, obtenant un AAD global inférieur à 3,5% et pouvant couvrir une vaste plage de T – P – m_{MgCl₂} (288-424 K, 0,1-54.5 MPa et 0-5 mol/kg).

Enfin, la quatrième partie du chapitre a traité le comportement du modèle proposé aux reproductions des données de la littérature pour les systèmes CO₂-H₂O-NaCl-CaCl₂. Sans aucune optimisation supplémentaire, le modèle a pu reproduire correctement soixante-six données de solubilité avec un AAD global inférieur à 4,5%.

Chapitre IV : Résultats et discussions sur la modélisation géochimique

Pour les données Zhao et al. (2015b), Poulain et al. (2019) et Lara Cruz et al. (2020), les valeurs AAD sont inférieures à 3%.

De manière générale, le modèle proposé par notre étude a montré une excellente extensibilité en termes de concentration en sel et de pressions surtout. Les données de solubilité du CO₂, qui étaient en dehors de notre zone $T - P - m_{\text{sel}}$ lorsque les paramètres λ et ζ ont été déterminés, étaient bien représentées, par exemple pour Tong et al. (2013), Rumpf et al. (1994) et Mousavi Belfeh Teymouri (2017), montrant ainsi l'extensibilité du modèle.

Conclusion générale et perspectives

Ce projet de thèse a bénéficié d'une aide du gouvernement français au titre du Programme d'Investissement d'Avenir – I-Site E2S UPPA, de l'Institut Carnot ISIFoR et de l'Institut Carnot BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières). Ce partenariat entre le LaTEP et le BRGM a permis la caractérisation de l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur de systèmes contenant du CO₂ sous pression ($P = 1,5 - 20$ MPa), à haute température ($T = 303-423$ K) et haute salinité ($m_{\text{sel}} = 0-6$ mol/kg) dans le contexte du stockage géologique du CO₂ en aquifères profonds. Différents travaux de thèse ont déjà été menés au LaTEP sur les systèmes suivants : CO₂-H₂O, CO₂-H₂O-NaCl et CO₂-H₂O-CaCl₂. Cette thèse fait notamment suite aux travaux de Messabeb (2017) réalisés dans le cadre de cette même collaboration.

Les mesures de solubilité du CO₂ à différentes conditions de salinité, température et pression sont essentielles pour déterminer les capacités de stockage d'un réservoir. En effet, il a été présenté dans l'introduction la grande variabilité de composition des aquifères et l'impact de cette composition sur la solubilité du CO₂, traduit généralement par l'effet de sel (ou « salting-out effect ») spécifique à un composé ionique. Les effets de sel engendrés par NaCl et CaCl₂ ont été étudiés de manière prioritaire de par leur concentration généralement supérieure dans les réservoirs. Cependant, des éléments minoritaires tels que Na₂SO₄ et MgCl₂ peuvent également avoir une influence, ce qui nécessite une caractérisation dédiée de chacun des systèmes. Les mesures de solubilité permettent également d'enrichir les bases de données thermodynamiques des modèles géochimiques qui décrivent les équilibres gaz-liquide dans les conditions de stockage. En réalité, ces modèles sont très souvent basés sur des paramètres d'interaction qui sont déterminés grâce à un jeu de données expérimentales.

Ainsi, les objectifs de ce travail de thèse étaient :

- D'acquérir de données expérimentales de la solubilité du dioxyde de carbone dans les saumures à différentes conditions de pression, température et salinité pour les systèmes CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et CO₂-H₂O-MgCl₂ ;

Conclusion générale et perspectives

- D'optimiser des paramètres du modèle de Pitzer pour les différents systèmes étudiés expérimentalement au LaTEP afin de prédire le comportement du CO₂ par le logiciel PhreeSCALE.

Le Chapitre I présente l'étude bibliographique et aborde en premier les différentes techniques d'analyse pour mesurer le CO₂ dissous dans la phase liquide aqueuse. Dans un second temps, les articles concernant les systèmes CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et CO₂-H₂O-MgCl₂ aux conditions d'intérêt ont été recensés. Nous avons trouvé 15 articles pour le 1^{er} système (cf Tableau I-1) et 7 pour le 2^{ème} (cf Tableau I-2). Cependant, cette partie a mis en lumière la nécessité de compléter ce jeu de mesure pour une solide connaissance du domaine d'intérêt T-P-salinité. Dans un troisième temps, les principes thermodynamiques caractérisant l'équilibre entre phases liquide et vapeur ont été exposés. L'approche $\gamma - \varphi$ a été présentée plus en détail car elle est utilisée par le logiciel PhreeSCALE.

Le Chapitre II présente tout d'abord la méthodologie et le pilote expérimental pour les mesures de solubilité du CO₂. L'acquisition des points de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses salées a été réalisée dans une cellule d'équilibre d'un litre en Hastelloy instrumenté (Langlais, 2013; Messabeb, 2017; Poulain, 2019). Le protocole expérimental et la méthode d'analyse par dosage pH-métrique, proposés par Messabeb (2017) ont été vérifiés et repris. Pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂, le protocole expérimental a montré la formation de précipités Mg(OH)₂ en petites quantités, ainsi les critères de validation des résultats ont été adaptés. Concernant nos travaux de modélisation, le logiciel PhreeSCALE utilise l'approche dissymétrique activité-fugacité $\gamma - \varphi$, la phase aqueuse étant décrite par le coefficient d'activité de Pitzer. Les paramètres d'interaction spécifiques de Pitzer sont l'objet de nos travaux d'optimisation. Grâce au logiciel d'optimisation PEST, le nouveau jeu de paramètres est déterminé.

Le Chapitre III est dédié aux résultats expérimentaux. La titration par suivi de pH a été validée pour l'étude des deux systèmes et la méthode ANOVA a permis de définir une incertitude de 2,28 % et 1,76 % pour les systèmes CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et CO₂-H₂O-MgCl₂, respectivement. La fiabilité de nos résultats est évaluée par quatre critères proposés dans cette étude. Les mesures expérimentales de solubilité du CO₂ pour les systèmes d'intérêt dans l'intervalle de pression 1,5 - 20 MPa et à des

Conclusion générale et perspectives

températures de 303,15 K, 323,15 K, 373,15 K et 423,15 K ont été présentées sous formes d'isothermes. Un total de cent-vingt-trois points de solubilité du CO₂ ont été obtenues dans cette thèse, dont quatre-vingt-quinze sont des points originaux, repartis de la façon suivante :

- Douze points pour le système CO₂-H₂O ;
- Quarante-huit points pour le système CO₂-H₂O-Na₂SO₄ (trente-neuf originaux);
- Trente-trois points pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂ (vingt-six originaux);
- Vingt-quatre points originaux pour le système CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ ;
- Six points originaux pour le système CO₂-H₂O-NaCl.

Les effets de « salting-out effect » calculés à partir de nos mesures montrent des effets très faibles liés à la pression à de températures, mais l'augmentation de la salinité du système augmente fortement les valeurs du salting-out effect. Nous avons conclu que l'effet de salting-out peut être classé, selon le type de sel, dans l'ordre décroissant suivant : $SO_{\%,Na_2SO_4} > SO_{\%,MgCl_2} > SO_{\%,CaCl_2} > SO_{\%,NaCl}$. Même si les concentrations en sulfate et magnésium sont faibles dans les aquifères, leur présence dans des saumures de type NaCl devrait avoir un impact sur la solubilité du CO₂.

Les mesures de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses de sulfate de sodium et les discussions sur le salting-out effect entre le Na₂SO₄, NaCl et CaCl₂ ont été valorisés dans une publication scientifique dans le *Journal of Chemical & Engineering Data* (dos Santos et al., 2020). Nos résultats obtenus pour le système CO₂-H₂O-MgCl₂ ont été également valorisés sous forme d'un article scientifique soumis au même journal.

Le Chapitre IV présente les travaux de modélisation. Le logiciel PhreeSCALE, basé sur l'approche $\gamma - \varphi$, a été utilisé pour calculer les équilibres de phases des systèmes CO₂-H₂O-sel. Le jeu de données expérimentales obtenues pour l'ensemble des systèmes étudiés au LaTEP a également été valorisé par le travail d'optimisation des paramètres d'interaction du modèle de Pitzer, utilisé dans PhreeSCALE. Deux cent trente-deux données expérimentales relatives aux systèmes CO₂-H₂O-NaCl, CO₂-H₂O-Na₂SO₄, CO₂-H₂O-CaCl₂ et CO₂-H₂O-MgCl₂ ont été utilisées pour déterminer les paramètres d'interaction de Pitzer λ_{CO_2,Na^+} , $\lambda_{CO_2,SO_4^{2-}}$, $\lambda_{CO_2,Ca^{2+}}$, $\lambda_{CO_2,Mg^{2+}}$, ζ_{CO_2,Na^+,Cl^-} , $\zeta_{CO_2,Ca^{2+},Cl^-}$ et $\zeta_{CO_2,Mg^{2+},Cl^-}$. Près de mille trois cents données ont

Conclusion générale et perspectives

été comparées aux simulations PhreeSCALE et les écarts moyens absolus (AAD) ont été déterminés. Le modèle proposé a présenté des AAD inférieurs à 5 % pour les systèmes étudiés (NaCl : 4,96 %; Na₂SO₄ : 3,92 %; CaCl₂ : 4,56 %; MgCl₂ : 3,13 %). Sans aucune optimisation supplémentaire, le modèle a bien reproduit soixante-six points de solubilité du dioxyde de carbone dans des systèmes contenant NaCl et CaCl₂, avec un ADD calculé inférieur à 4,5 %.

Nos résultats d'optimisation et modélisation concernant les systèmes CO₂-H₂O-NaCl et CO₂-H₂O-Na₂SO₄ et nos mesures expérimentales de solubilité pour les systèmes CO₂-H₂O-NaCl et CO₂-H₂O-NaCl-Na₂SO₄ ont été valorisés sous forme d'une publication scientifique dans le journal *Chemical Geology* (dos Santos et al., 2021). Les résultats concernant les systèmes CO₂-H₂O-CaCl₂ et CO₂-H₂O-MgCl₂ feront l'objet d'une prochaine publication.

Différentes perspectives peuvent maintenant être envisagées à partir des résultats et observation faites au cours de ce projet. L'équilibre liquide-vapeur du CO₂ pur avec des saumures composées de différents sels et des mélanges semblent maintenant bien documenté. Au-delà du travail présenté dans ce manuscrit, plusieurs études expérimentales sur des mélanges de sels variés sont présentes dans la littérature (cf Tableau I-3). Il semble maintenant nécessaire de s'intéresser à l'équilibre d'une saumure avec une phase gazeuse réelle, c'est-à-dire composée de différents gaz. En effet, lors du stockage du CO₂, des impuretés sont présentes. Ainsi, le prochain pas serait de mener des études similaires de caractérisation de l'équilibre L-V entre une saumure et une phase gazeuse plus complexe. Du point de vue expérimental, le développement d'un protocole de mesure de solubilité des mélanges de gaz semble nécessaire. En effet, lors de la mise en œuvre du stockage géologique du CO₂, des impuretés du type N₂, N_xO_y, H₂ et CH₄ peuvent être présentes et peuvent impacter la solubilité du CO₂ dans l'aquifère, ce qui impactera la capacité de stockage. Lara Cruz (2019) souligne dans son manuscrit le manque de données de solubilité de gaz autres que le CO₂ comme l'azote et le méthane dans l'eau pure. Concernant les données de solubilité des deux gaz dans des solutions contenant des sels tels que NaCl ou CaCl₂, elles sont encore plus rares. Ces études de solubilité dans des systèmes à sels uniques seraient intéressantes non seulement dans le domaine du stockage du CO₂, mais aussi dans le domaine de la géothermie, où l'azote et le méthane sont aussi des gaz dissous dans des aquifères profonds destinés à la

Conclusion générale et perspectives

récupération de chaleur comme forme d'énergie (Lara Cruz, 2019; Poulain, 2019). La quantification de ces composants gazeux dissous dans la phase liquide par titration ne serait pas adaptée à l'étude des mélanges gazeux, car les gaz tels que N_2 et CH_4 ne réagissent pas avec la soude par exemple. La mise en place d'une technique d'analyse comme la chromatographie gazeuse ou mesure du point de bulle semblent être plus adaptées pour ces types de systèmes.

Une autre perspective concerne l'étude de la stabilité du réservoir géologique (phase liquide, roche) pour des systèmes CO_2 -impuretés gazeuses- H_2O -sels-roche. Pour l'instant, l'ensemble de nos études s'est focalisé sur les équilibres liquide-vapeur. Une prochaine étape serait d'intégrer la phase solide pour analyser les équilibres thermodynamiques gaz-liquide-solide. De cette manière, il serait possible d'appréhender la réactivité chimique dans le stockage et de mieux prédire l'impact de cette réactivité sur les propriétés de la roche telles que la porosité, voire la perméabilité. De plus, l'ajout de mesures de densité de la phase aqueuse ainsi que des mesures de pH in situ (dans la cellule du réacteur) seraient des données complémentaires intéressantes pour compléter les études d'équilibre chimique. La détermination de la densité de mélange serait extrêmement intéressante pour la caractérisation des fluides. Elle est une donnée utile pour déterminer la solubilité des gaz par la méthode de synthèse ou par un modèle d'estimation du CO_2 dissout plus simple tel que celui de Schumpe (Rischbieter et al., 1996; Schumpe, 1993) et Zhao (Zhao et al., 2015a). D'autre part, les mesures de pH in situ seront extrêmement importantes pour étudier le caractère réactif du CO_2 (gaz acide) en phase liquide, qui peut réagir de différentes manières avec les composants présents en fonction de la plage de pH dans laquelle les expériences ont lieu. Par ailleurs, les outils de modélisation géochimique tels que PhreeSCALE seront également d'une grande utilité puisqu'ils contiennent déjà les modules pour calculer ces paramètres chimiques (densité, ...). Ainsi des comparaisons expériences/ modélisations pourront être mises en œuvre, comme cela a été fait dans ce travail de thèse.

D'un point de vue modélisation, un travail concernant l'optimisation des paramètres d'interaction de Pitzer pour le système CO_2 - H_2O -KCl nous permettrait d'augmenter la plage d'applicabilité du modèle présent dans le logiciel PhreeSCALE. En effet, il existe un nombre important d'études rapportant des mesures expérimentales de la solubilité du CO_2 dans les systèmes de mélange de sels qui

Conclusion générale et perspectives

contiennent du KCl. Une perspective à plus long terme pourrait viser la détermination de la solubilité de nouveaux gaz d'intérêt (N_2 , CH_4 par exemple) ou de mélanges gazeux dans la phase aqueuse du logiciel PhreeSCALE.

Références bibliographiques

- ADEME, 2021. [AVIS DE L'ADEME / MISE A JOUR] POUR ATTEINDRE LA NEUTRALITÉ CARBONE EN 2050, L'ENGAGEMENT DE TOUS EST INDISPENSABLE. Ademe Press.
- Ahmadi, P., Chapoy, A., 2018. CO₂ solubility in formation water under sequestration conditions. *Fluid Phase Equilib.* 463, 80- 90. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.02.002>
- Akinfiyev, N.N., Diamond, L.W., 2010. Thermodynamic model of aqueous CO₂-H₂O-NaCl solutions from -22 to 100°C and from 0.1 to 100MPa. *Fluid Phase Equilib.* 295, 104- 124. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.04.007>
- Al Ghafri, S.Z.S., Forte, E., Maitland, G.C., Rodriguez-Henríquez, J.J., Trusler, J.P.M., 2014. Experimental and Modeling Study of the Phase Behavior of (Methane + CO₂ + Water) Mixtures. *J. Phys. Chem. B* 118, 14461- 14478. <https://doi.org/10.1021/jp509678g>
- Anabaraonye, B.U., 2017. Experimental and modelling studies of reservoir mineral dissolution following carbon dioxide injection. Imperial College London.
- Anderson, G.K., 2002. Solubility of Carbon Dioxide in Water under Incipient Clathrate Formation Conditions. *J. Chem. Eng. Data* 47, 219- 222. <https://doi.org/10.1021/je015518c>
- André, L., Lassin, A., Azaroual, M., 2009. A methodology to estimate Pitzer interaction parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* 73, A41.
- André, L., Lassin, A., Lach, A., 2020. PHREESCALE.DAT: A thermodynamic database for the PhreeSCALE software. Version 1.0. <https://doi.org/10.18144/xy83-6848>
- Appelo, C.A.J., 2015. Principles, caveats and improvements in databases for calculating hydrogeochemical reactions in saline waters from 0 to 200°C and 1 to 1000atm. *Appl. Geochemistry* 55, 62- 71. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.007>
- Appelo, C.A.J., Parkhurst, D.L., Post, V.E.A., 2014. Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures

Références bibliographiques

- and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 49- 67. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.003>
- Austin, W.H., Lacombe, E., Rand, P.W., Chatterjee, M., 1963. Solubility of carbon dioxide in serum from 15 to 38 C. *J. Appl. Physiol.* 18, 301- 304. <https://doi.org/10.1152/jappl.1963.18.2.301>
- Bachu, S., Bennion, D.B., 2009. Interfacial Tension between CO₂ , Freshwater, and Brine in the Range of Pressure from (2 to 27) MPa, Temperature from (20 to 125) °C, and Water Salinity from (0 to 334 000) mg·L⁻¹. *J. Chem. Eng. Data* 54, 765- 775. <https://doi.org/10.1021/je800529x>
- Bamberger, A., Sieder, G., Maurer, G., 2000. High-pressure (vapor+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercrit. Fluids* 17, 97- 110. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00054-6)
- Bando, S., Takemura, F., Nishio, M., Hihara, E., Akai, M., 2003. Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. *J. Chem. Eng. Data* 48, 576- 579. <https://doi.org/10.1021/je0255832>
- Bartels, H., Wrbitzky, R., 1960. Bestimmung des CO₂-Absorptionskoeffizienten zwischen 15 und 38°C in Wasser und Plasma. *Pflügers Arch. - Eur. J. Physiol.* 271, 162- 168. <https://doi.org/10.1007/BF00363002>
- Bastami, A., Allahgholi, M., Pourafshary, P., 2014. Experimental and modelling study of the solubility of CO₂ in various CaCl₂ solutions at different temperatures and pressures. *Pet. Sci.* 11, 569- 577. <https://doi.org/10.1007/s12182-014-0373-1>
- Baude, M., Colin, A., Duvernoy, J., Foussard, A., 2021. Chiffres clés du climat France, Europe et Monde.
- Benson, S.M., Cole, D.R., 2008. CO₂ sequestration in deep sedimentary formations. *Elements* 4, 325- 331. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.325>
- Bermejo, M.D., Martín, A., Florusse, L.J., Peters, C.J., Cocero, M.J., 2005. The influence of Na₂SO₄ on the CO₂ solubility in water at high pressure. *Fluid Phase Equilib.* 238, 220- 228. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.10.006>
- Blunden, J., Arndt, D.S., 2017. A Look at 2016: Takeaway Points from the State of the

Références bibliographiques

- Climate Supplement. Bull. Am. Meteorol. Soc. 98, 1563- 1572.
<https://doi.org/10.1175/BAMS-D-17-0148.1>
- Bohr, C., 1899. Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionscoefficienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werthe der genannten Constanten sowie der Absorptionscoefficienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und in Chlornatriumlösu. Ann. der Phys. und Chemie 304, 500- 525. <https://doi.org/10.1002/andp.18993040707>
- Bohr, C., Bock, J., 1891. Bestimmung der Absorption einiger Gase in Wasser bei den Temperaturen zwischen 0 und 100°. Ann. Phys. 280, 318- 343.
<https://doi.org/10.1002/andp.18912801010>
- Briones, J.A., Mullins, J.C., Thies, M.C., Kim, B.-U., 1987. Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilib. 36, 235- 246. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)85026-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)85026-4)
- Buch, K., 1926. Nord. Kemistmötet.
- Bunsen, R., 1855. Ueber das Gesetz der Gasabsorption. Ann. der Chemie und Pharm. 93, 1- 50. <https://doi.org/10.1002/jlac.18550930102>
- Burmakina, G.V., Efanov, L.N., Shnet, M.A., 1982. Zh. Fiz. Khim.
- Carvalho, P.J., Pereira, L.M.C., Gonçalves, N.P.F., Queimada, A.J., Coutinho, J.A.P., 2015. Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of NaCl: Measurements and modeling with electrolyte equations of state. Fluid Phase Equilib. 388, 100- 106.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.043>
- Caumon, M.-C., Sterpenich, J., Randi, A., Pironon, J., 2016. Measuring mutual solubility in the H₂O–CO₂ system up to 200 bar and 100 °C by in situ Raman spectroscopy. Int. J. Greenh. Gas Control 47, 63- 70.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.034>
- Chapoy, A., Mohammadi, A.H., Chareton, A., Tohidi, B., Richon, D., 2004. Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide–Water System. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 1794- 1802. <https://doi.org/10.1021/ie034232t>
- Christov, C., Møller, N., 2004. Chemical equilibrium model of solution behavior and

Références bibliographiques

- solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature 1 Associate editor: D. J. Wesolowski. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1309- 1331. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.017>
- CLERK-MAXWELL, J., 1875. On the Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies *. *Nature* 11, 357- 359. <https://doi.org/10.1038/011357a0>
- Corti, H.R., Krenzer, M.E., De Pablo, J.J., Prausnitz, J.M., 1990. Effect of a dissolved gas on the solubility of an electrolyte in aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 1043- 1050. <https://doi.org/10.1021/ie00102a014>
- Cramer, S.D., 1982. The Solubility of Methane, Carbon Dioxide, and Oxygen in Brines from 0 °C to 300 °C—Bureau of Mines Report of Investigations, PB-83-111443. Avondale, Maryland (USA).
- Curry, J., Hazelton, C.L., 1938. The Solubility of Carbon Dioxide in Deuterium Oxide at 25° C. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2771- 2773. <https://doi.org/10.1021/ja01278a064>
- D'souza, R., Patrick, J.R., Teja, A.S., 1988. High pressure phase equilibria in the carbon dioxide - n -Hexadecane and carbon dioxide - water systems. *Can. J. Chem. Eng.* 66, 319- 323. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450660221>
- Dalmolin, I., Skovroinski, E., Biasi, A., Corazza, M.L., Dariva, C., Oliveira, J.V., 2006. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. *Fluid Phase Equilib.* 245, 193- 200. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.04.017>
- de Khanikof, M.M.N., Louguinine, V., 1867. *Ann. Chim. Phys.*
- Deng, K., Lin, Y., Ning, H., Liu, W., Singh, A., Zhang, G., 2018. Influences of temperature and pressure on CO₂ solubility in saline solutions in simulated oil and gas well environments. *Appl. Geochemistry* 99, 22- 30. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.013>
- Dhima, A., de Hemptinne, J.-C., Jose, J., 1999. Solubility of Hydrocarbons and CO₂ Mixtures in Water under High Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3144- 3161. <https://doi.org/10.1021/ie980768g>
- Dilmore, R.M., Allen, D.E., Jones, J.R.M., Hedges, S.W., Soong, Y., 2008. Sequestration of Dissolved CO₂ in the Oriskany Formation. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2760- 2766. <https://doi.org/10.1021/es702229f>

Références bibliographiques

- Doherty, J., 2004. PEST: Model-Independent Parameter Estimation, 5th ed.
- Dohrn, R., Bünz, A.P., Devlieghere, F., Thelen, D., 1993. Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO₂ and ethanol with a novel apparatus. *Fluid Phase Equilib.* 83, 149- 158. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)87017-U](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87017-U)
- dos Santos, P.F., André, L., Ducouso, M., Contamine, F., Cézac, P., 2020. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous Na₂SO₄ Solution at Temperatures between 303.15 and 423.15 K and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 65, 3230- 3239. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00230>
- dos Santos, P.F., Andre, L., Ducouso, M., Lassin, A., Contamine, F., Lach, A., Parmentier, M., Cézac, P., 2021. An improved model for CO₂ solubility in aqueous Na⁺-Cl⁻-SO₄²⁻ systems up to 473.15 K and 40 MPa. *Chem. Geol.* 120443. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120443>
- Drummond, S.E., 1981. Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on mineral precipitation. Pennsylvania State University.
- Duan, Z., Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.* 193, 257- 271. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00263-2)
- Duan, Z., Sun, R., Zhu, C., Chou, I.M., 2006. An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Mar. Chem.* 98, 131- 139. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.001>
- Eiken, O., Ringrose, P., Hermanrud, C., Nazarian, B., Torp, T.A., Høier, L., 2011. Lessons learned from 14 years of CCS operations: Sleipner, In Salah and Snøhvit. *Energy Procedia* 4, 5541- 5548. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.541>
- El-Maghraby, R.M., Pentland, C.H., Iglauer, S., Blunt, M.J., 2012. A fast method to equilibrate carbon dioxide with brine at high pressure and elevated temperature including solubility measurements. *J. Supercrit. Fluids* 62, 55- 59. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.002>
- Ellis, A.J., 1959. The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. *Am. J. Sci.* 257, 354- 365. <https://doi.org/10.2475/ajs.257.5.354>

Références bibliographiques

- Ellis, A.J., Golding, R.M., 1963. The solubility of carbon dioxide above 100 degrees C in water and in sodium chloride solutions. *Am. J. Sci.* 261, 47- 60. <https://doi.org/10.2475/ajs.261.1.47>
- Eremina, A.O., Efanov, L.N., Sorokina, N.A., 1989. *Zh. Fiz. Khim.*
- F. dos Santos, P., André, L., Ducouso, M., Contamine, F., Cézac, P., 2021. Experimental Measurements of CO₂ Solubility in Aqueous MgCl₂ Solution at Temperature between 323.15 and 423.15 K and Pressure up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* *acs.jced.1c00347*. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00347>
- Farret, R., Lahaie, F., Franck, C., 2017. Captage et stockage géologique du CO₂ : retour d'expérience et perspectives (french report), DRS-17-164859-08281A.
- Feinberg, M., Laurentie, M., 2010. Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude. *Numer. Spec. du Cah. des Tech. l'Inra.*
- Ferrentino, G., Barletta, D., Balaban, M.O., Ferrari, G., Poletto, M., 2010a. Measurement and prediction of CO₂ solubility in sodium phosphate monobasic solutions for food treatment with high pressure carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 52, 142- 150. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.10.005>
- Ferrentino, G., Barletta, D., Donsi, F., Ferrari, G., Poletto, M., 2010b. Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of CO₂ Solubility at High Pressure in Model Apple Juices. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2992- 3000. <https://doi.org/10.1021/ie9009974>
- Findlay, A., Creighton, H.J.M., 1910. LVII.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part I. Solubility of carbon dioxide and nitrous oxide. *J. Chem. Soc. Trans.* 97.
- Findlay, A., Howell, O.R., 1915. XXXII.—The solubility of carbon dioxide in water in the presence of starch. Howell, O.R. 107.
- Findlay, A., Shen, B.J., 1912. CLVI.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part II. Solubility of carbon dioxide and of hydrogen. *J. Chem. Soc. Trans.* 101.
- Findlay, A., Williams, T.J., 1913. LXXI.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part III. Solubility of carbon dioxide at pressures

Références bibliographiques

- lower than atmospheric. *J. Chem. Soc. Trans.* 103.
- Geffcken, G., 1904. Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussung. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 49U. <https://doi.org/10.1515/zpch-1904-4925>
- Gerecke, J., 1969. Ein Beitrag zur Gaslöslichkeit in Elektrolytlösungen: Untersucht am Beisp. d. Löslichkeit v. H₂, CO₂ und NH₃ in Wasser und wässrigen Salzlösungen.
- GIEC, 2015. *Changements climatiques 2014: Rapport de synthèse résumé à l'attention des décideurs*. Genève, Suisse.
- Gilbert, K., Bennett, P.C., Wolfe, W., Zhang, T., Romanak, K.D., 2016. CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻: The effects of electrostricted water and ion hydration thermodynamics. *Appl. Geochemistry* 67, 59- 67. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.002>
- Gillespie, P.C., Wilson, G.M., 1982. GPA Research Report RR-48.
- Gmehling, J., Kleiber, M., Kolbe, B., Rarey, J., 2019. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527809479>
- GML, 2021. *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. NOAA Glob. Monit. Lab.
- Guo, H., Chen, Y., Hu, Q., Lu, W., Ou, W., Geng, L., 2014. Quantitative Raman spectroscopic investigation of geo-fluids high-pressure phase equilibria: Part I. Accurate calibration and determination of CO₂ solubility in water from 273.15 to 573.15K and from 10 to 120MPa. *Fluid Phase Equilib.* 382, 70- 79. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.08.032>
- Guo, H., Huang, Y., Chen, Y., Zhou, Q., 2016. Quantitative Raman Spectroscopic Measurements of CO₂ Solubility in NaCl Solution from (273.15 to 473.15) K at p = (10.0, 20.0, 30.0, and 40.0) MPa. *J. Chem. Eng. Data* 61, 466- 474. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00651>
- Han, J.M., Shin, H.Y., Min, B.-M., Han, K.-H., Cho, A., 2009. Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide+water system. *J. Ind. Eng. Chem.* 15, 212- 216. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.09.012>
- Hantzsch, A., Vagt, A., 1901. Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 38U.

Références bibliographiques

<https://doi.org/10.1515/zpch-1901-3841>

Harned, H.S., Davis, R., 1943. The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50°. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2030- 2037. <https://doi.org/10.1021/ja01250a059>

Harvie, C.E., Weare, J.H., 1980. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25° C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 981- 997. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90287-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90287-2)

Hayashi, Y., 2014. Direct Measurement of Solubility of Methane and Carbon Dioxide in High Pressure Water Using Gas Chromatography. *J. Japan Pet. Inst.* 57, 125- 132. <https://doi.org/10.1627/jpi.57.125>

He, S., Morse, J.W., 1993. The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3533- 3554. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90137-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90137-L)

Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., Flowers, G.C., 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 d. *Am. J. Sci.* 281, 1249- 1516. <https://doi.org/10.2475/ajs.281.10.1249>

Hou, S.-X., Maitland, G.C., Trusler, J.P.M., 2013. Phase equilibria of (CO₂+H₂O+NaCl) and (CO₂+H₂O+KCl): Measurements and modeling. *J. Supercrit. Fluids* 78, 78- 88. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.03.022>

Hsu, C.C., Barton, J.R., 1971. Solubility of cyclopropane in alkyl carboxylic acids. *J. Chem. Eng. Data* 16, 93- 95. <https://doi.org/10.1021/je60048a020>

IEA, 2021. Data and statistics [WWW Document]. Int. Energy Agency. URL <https://www.iea.org/subscribe-to-data-services/world-energy-balances-and-statistics>

IEA, 2020. Special report on carbon capture utilisation and storage (CCUS in clean energy transitions).

Illera, A.E., Sanz, M.T., Beltrán, S., Melgosa, R., 2019. High pressure CO₂ solubility in

Références bibliographiques

- food model solutions and fruit juices. *J. Supercrit. Fluids* 143, 120- 125.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.009>
- IPCC, 2013. CLIMATE CHANGE 2013 The physical science basis summary for policymakers, technical summary and frequently asked questions. Part of the Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Jacob, R., Saylor, B.Z., 2016. CO₂ solubility in multi-component brines containing NaCl, KCl, CaCl₂ and MgCl₂ at 297 K and 1–14 MPa. *Chem. Geol.* 424, 86- 95.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.013>
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.* 18, 899- 947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q)
- Kastanidis, P., Michalis, V.K., Romanos, G.E., Stubos, A.K., Economou, I.G., Tsimpanogiannis, I.N., 2018. Solubility of Methane and Carbon Dioxide in the Aqueous Phase of the Ternary (Methane + Carbon Dioxide + Water) Mixture: Experimental Measurements and Molecular Dynamics Simulations. *J. Chem. Eng. Data* 63, 1027- 1035. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00777>
- Kharaka, Y.K., Cole, D.R., 2011. Geochemistry of geologic sequestration of carbon dioxide. *Front. Geochemistry Contrib. Geochemistry to Study Earth* 133- 174.
- Kiepe, J., Horstmann, S., Fischer, K., Gmehling, J., 2002. Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO₂ + H₂O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4393- 4398. <https://doi.org/10.1021/ie020154i>
- King, M.B., Mubarak, A., Kim, J.D., Bott, T.R., 1992. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides. *J. Supercrit. Fluids* 5, 296- 302.
[https://doi.org/10.1016/0896-8446\(92\)90021-B](https://doi.org/10.1016/0896-8446(92)90021-B)
- Kobe, K.A., Williams, J.S., 1935. Confining liquids for gas analysis: Solubility of carbon dioxide in salt solutions. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 7, 37- 38.
<https://doi.org/10.1021/ac50093a017>

Références bibliographiques

- Koch, H.A., Stutzman, L.F., Blum, H.A., Hutchings, L.E., 1949. Chem. Eng. Prog.
- Koschel, D., Coxam, J.-Y., Rodier, L., Majer, V., 2006. Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl_(aq) at conditions of interest for geological sequestration. Fluid Phase Equilib. 247, 107- 120. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.06.006>
- Kritschewsky, I.R., Shaworonkoff, N.M., Aepelbaum, V.A., 1935. Z. Phys. Chem.
- Kunerth, W., 1922. Solubility of CO₂ and N₂O in certain Solvents. Phys. Rev. 19, 512- 524. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.19.512>
- Lach, A., Ballerat-Busserolles, K., André, L., Simond, M., Lassin, A., Cézac, P., Neyt, J.-C., Serin, J.-P., 2017. Experimental Data and Modeling of Solution Density and Heat Capacity in the Na–K–Ca–Mg–Cl–H₂O System up to 353.15 K and 5 mol·kg⁻¹ Ionic Strength. J. Chem. Eng. Data 62, 3561- 3576. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00553>
- Lach, A., Boulahya, F., André, L., Lassin, A., Azaroual, M., Serin, J.-P., Cézac, P., 2016. Thermal and volumetric properties of complex aqueous electrolyte solutions using the Pitzer formalism – The PhreeSCALE code. Comput. Geosci. 92, 58- 69. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2016.03.016>
- Langlais, C., 2013. Impacts géochimiques de la présence d'oxygène sur les saumures en conditions de stockage géologique de CO₂ : caractérisation de solubilités. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Lara Cruz, J., 2019. CARACTÉRISATION THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDE ET VAPEUR DANS LES SAUMURES À HAUTES PRESSIONS ET TEMPÉRATURES. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Lara Cruz, J., Neyrolles, E., Contamine, F., Cézac, P., 2020. Experimental Study of Carbon Dioxide Solubility in Sodium Chloride and Calcium Chloride Brines at 333.15 and 453.15 K for Pressures up to 40 MPa. J. Chem. Eng. Data [acs.jced.0c00592](https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00592). <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00592>
- Lassin, A., André, L., Lach, A., Thadée, A.-L., Cézac, P., Serin, J.-P., 2018. Solution properties and salt-solution equilibria in the H-Li-Na-K-Ca-Mg-Cl-H₂O system at 25 °C: A new thermodynamic model based on Pitzer's equations. Calphad 61, 126- 139. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.03.005>

Références bibliographiques

- Li, D., Duan, Z., 2007. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O–CO₂–NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl. *Chem. Geol.*
- Li, J., Duan, Z., 2011. A thermodynamic model for the prediction of phase equilibria and speciation in the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃–CaSO₄ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to halite saturation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4351- 4376. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.019>
- Li, Y.-H., Tsui, T.-F., 1971. The solubility of CO₂ in water and sea water. *J. Geophys. Res.* 76, 4203- 4207. <https://doi.org/10.1029/JC076i018p04203>
- Li, Z., Dong, M., Li, S., Dai, L., 2004. Densities and Solubilities for Binary Systems of Carbon Dioxide + Water and Carbon Dioxide + Brine at 59 °C and Pressures to 29 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 49, 1026- 1031. <https://doi.org/10.1021/je049945c>
- Liborio, B., 2017. Dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d' électrolyte dans le contexte du stockage géologique : Approche thermodynamique (french Ph.D. Thesis). Université Clermont Auvergne.
- Liu, Y., Hou, M., Yang, G., Han, B., 2011. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures. *J. Supercrit. Fluids* 56, 125- 129. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.12.003>
- Lucile, F., Cézac, P., Contamine, F., Serin, J.-P., Houssin, D., Arpentinier, P., 2012. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Solution Containing Sodium Hydroxide at Temperatures from (293.15 to 393.15) K and Pressure up to 5 MPa: Experimental Measurements. *J. Chem. Eng. Data* 57, 784- 789. <https://doi.org/10.1021/je200991x>
- Malinin, S.D., 1959. System water-carbon dioxide at high temperatures and pressures. *Geokhimiya*.
- Malinin, S.D., Kurovskaya, N.A., 1975. Investigation of CO₂ solubility in solution of chlorides at elevated temperature and pressures of CO₂. *Geochemistry Int.*
- Malinin, S.D., Saveleva., N.I., 1972. Experimental investigations of CO₂ solubility in NaCl and CaCl₂ solutions at temperatures of 25, 50 and 75 degrees and elevated CO₂ pressure. *Geochemistry Int.*

Références bibliographiques

- Mao, S., Zhang, D., Li, Y., Liu, N., 2013. An improved model for calculating CO₂ solubility in aqueous NaCl solutions and the application to CO₂-H₂O-NaCl fluid inclusions. *Chem. Geol.* 347, 43- 58. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.010>
- Markham, A.E., Kobe, K.A., 1941. The Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Aqueous Salt Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 449- 454. <https://doi.org/10.1021/ja01847a027>
- Matouš, J., Šobr, J., Novák, J.P., Pick, J., 1969. Solubility of carbon dioxide in water at pressures up to 40 atm. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 34, 3982- 3985. <https://doi.org/10.1135/cccc19693982>
- MAZURANIC, C., BILINSKI, H., MATKOVIC, B., 1982. Reaction Products in the System MgCl₂-NaOH-H₂O. *J. Am. Ceram. Soc.* 65, 523- 526. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10346.x>
- Messabeb, H., 2017. Caractérisation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur des systèmes CO₂ – eaux salées dans des conditions de hautes températures et hautes pressions. Université de Pau et Pays de l'Adour.
- Messabeb, H., Contamine, F., Cézac, P., Serin, J.P., Gaucher, E.C., 2016. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous NaCl Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure of up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 61, 3573-3584. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00505>
- Messabeb, H., Contamine, F., Cézac, P., Serin, J.P., Pouget, C., Gaucher, E.C., 2017. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous CaCl₂ Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure up to 20 MPa Using the Conductometric Titration. *J. Chem. Eng. Data* 62, 4228-4234. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00591>
- Mohammadian, E., Hamidi, H., Asadullah, M., Azdarpour, A., Motamedi, S., Junin, R., 2015. Measurement of CO₂ Solubility in NaCl Brine Solutions at Different Temperatures and Pressures Using the Potentiometric Titration Method. *J. Chem. Eng. Data* 60, 2042-2049. <https://doi.org/10.1021/je501172d>
- Møller, N., 1988. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system, to high temperature and

Références bibliographiques

- concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 821-837.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90354-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90354-7)
- Monpetiller SupAgro, 2014. Tables Statistiques [WWW Document]. URL
<https://www.supagro.fr/cnam-lr/statnet/tables.htm>
- Morgan, J., Pyne, H., 1930. Löslichkeitsbeziehungen in gasförmigflüssigen Systemen. II. Die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Wasser. *J. physic. Chem.*
- Morgan, O.M., Maass, O., 1931. AN INVESTIGATION OF THE EQUILIBRIA EXISTING IN GAS-WATER SYSTEMS FORMING ELECTROLYTES. *Can. J. Res.* 5, 162-199. <https://doi.org/10.1139/cjr31-062>
- Morrison, T.J., Billett, F., 1952. 730. The salting-out of non-electrolytes. Part II. The effect of variation in non-electrolyte. *J. Chem. Soc.* 3819.
<https://doi.org/10.1039/jr9520003819>
- Mousavi Belfeh Teymouri, S.R., 2017. Phase equilibria measurements and modelling of CO₂--rich fluids/brine systems. Heriot-Watt University.
- Müller, G., Bender, E., Maurer, G., 1988. Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 und 473 Kelvin. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 92, 148-160. <https://doi.org/10.1002/bbpc.198800036>
- Murray, C.N., Riley, J.P., 1971. The solubility of gases in distilled water and sea water—IV. Carbon dioxide. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 18, 533-541.
[https://doi.org/10.1016/0011-7471\(71\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0011-7471(71)90077-5)
- Nakayama, T., Sagara, H., Arai, K., Saito, S., 1987. High pressure liquid-liquid equilibria for the system of water, ethanol and 1,1-difluoroethane at 323.2 K. *Fluid Phase Equilib.* 38, 109-127. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)90007-0)
- NASA, 2021. Global Climate Change: Vital Signs of the Planet : Carbon Dioxide [WWW Document]. URL <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
- Nighswander, J.A., Kalogerakis, N., Mehrotra, A.K., 1989. Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt. % sodium chloride solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200.degree.C. *J. Chem. Eng. Data* 34, 355-360.

Références bibliographiques

<https://doi.org/10.1021/je00057a027>

Novák, J.P., Fried, V., Pick, J., 1961. Collect. Czech. Chem. Commun.

Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Kito, S., Ito, K., 1970. SALTING-OUT PARAMETERS OF GAS SOLUBILITY IN AQUEOUS SALT SOLUTIONS. J. Chem. Eng. Japan 3, 18-24. <https://doi.org/10.1252/jcej.3.18>

Pabalan, R.T., Pitzer, K.S., 1987. Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 2429-2443. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90295-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90295-X)

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS.

Parmentier, M., Lach, A., André, L., Lassin, A., 2016. Modeling the thermodynamic properties of CO₂ aqueous solution using a combination of HKF and Pitzer equations, in: 43rd IAH Congress, Sep 2016, Montpellier, France. hal-02457858.

Peng, D.-Y., Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 59-64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>

Pitzer, K.S., 1991. Activity coefficients in electrolyte solutions. CRC press.

Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem. 77, 268-277. <https://doi.org/10.1021/j100621a026>

Plummer, L.N., Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1011-1040. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90056-4)

Portier, S., 2005. Solubilité de CO₂ dans les saumures des bassins sédimentaires. Université Louis Pasteur-Strasbourg I.

Portier, S., Rochelle, C., 2005. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar. Chem. Geol. 217, 187-199. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.007>

Références bibliographiques

- Postigo, M.A., Katz, M., 1987. Solubility and thermodynamics of carbon dioxide in aqueous ethanol solutions. *J. Solution Chem.* 16, 1015-1024. <https://doi.org/10.1007/BF00652585>
- Poulain, M., 2019. Etude expérimentale du comportement thermochimique des fluides géothermaux et des corrosions induites. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Poulain, M., Messabeb, H., Lach, A., Contamine, F., Cézac, P., Serin, J.-P., Dupin, J.-C., Martinez, H., 2019. Experimental Measurements of Carbon Dioxide Solubility in Na–Ca–K–Cl Solutions at High Temperatures and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 64, 2497-2503. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00023>
- Poulain, M., Poulain, M., Messabeb, H., Contamine, F., Cézac, P., Serin, J.P., Dupin, J.C., Martinez, H., 2018. Experimental Measurement of CO₂ Solubility in a 1 mol/kgw CaCl₂ Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure up to 20 MPa, in: *Cutting-Edge Technology for Carbon Capture, Utilization, and Storage*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, p. 123-134. <https://doi.org/10.1002/9781119363804.ch9>
- Power, G.G., Stegall, H., 1970. Solubility of gases in human red blood cell ghosts. *J. Appl. Physiol.* 29, 145-149. <https://doi.org/10.1152/jappl.1970.29.2.145>
- Prutton, C.F., Savage, R.L., 1945. The Solubility of Carbon Dioxide in Calcium Chloride-Water Solutions at 75, 100, 120° and High Pressures 1. *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1550-1554. <https://doi.org/10.1021/ja01225a047>
- Prytz, K., Holst, H., 1895. Die Absorptionscoefficienten der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in Wasser bei dessen Gefrierpunkt. *Ann. Phys.* 290, 130-138. <https://doi.org/10.1002/j.0003-3804.1895.tb00009.x>
- Qin, J., Rosenbauer, R.J., Duan, Z., 2008. Experimental Measurements of Vapor–Liquid Equilibria of the H₂O + CO₂ + CH₄ Ternary System. *J. Chem. Eng. Data* 53, 1246-1249. <https://doi.org/10.1021/je700473e>
- Rischbieter, E., Schumpe, A., Wunder, V., 1996. Gas Solubilities in Aqueous Solutions of Organic Substances. *J. Chem. Eng. Data* 41, 809-812. <https://doi.org/10.1021/je960039c>
- Rosenqvist, J., Kilpatrick, A.D., Yardley, B.W.D., 2012. Solubility of carbon dioxide in

Références bibliographiques

- aqueous fluids and mineral suspensions at 294K and subcritical pressures. *Appl. Geochemistry* 27, 1610-1614. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.03.008>
- Rosenthal, W., 1954. Phd Thesis Univ. Strasbourg, Fr.
- Rumpf, B., Nicolaisen, H., Öcal, C., Maurer, G., 1994. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation. *J. Solution Chem.* 23, 431-448. <https://doi.org/10.1007/BF00973113>
- Rumpf, Maurer, G., 1993. An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 97, 85-97. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19930970116>
- Sabirzyanov, A.N., Shagiakhmetov, R.A., Gabitov, F.R., Tarzimanov, A.A., Gumerov, F.M., 2003. Water Solubility of Carbon Dioxide under Supercritical and Subcritical Conditions. *Theor. Found. Chem. Eng.* Vol.
- Sako, T., Sugeta, T., Nakazawa, N., Okubo, T., Sato, M., Taguchi, T., Hiaki, T., 1991. Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. JAPAN* 24, 449-455. <https://doi.org/10.1252/jcej.24.449>
- Sander, W., 1912. The solubility of carbon dioxide in water. *Z. Phys. Chem., Stochiom. Verwandtsch.*
- Savary, V., Berger, G., Dubois, M., Lacharpagne, J.-C., Pages, A., Thibeau, S., Lescanne, M., 2012. The solubility of CO₂+H₂S mixtures in water and 2M NaCl at 120°C and pressures up to 35MPa. *Int. J. Greenh. Gas Control* 10, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.021>
- Schumpe, A., 1993. The estimation of gas solubilities in salt solutions. *Chem. Eng. Sci.* 48, 153-158. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80291-W](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80291-W)
- Servio, P., Englezos, P., 2001. Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate. *Fluid Phase Equilib.* 190, 127-134. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00598-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00598-2)
- Setchenow, J., 1892. *Ann. Chim. Phys.*

Références bibliographiques

- Setschenow, J., 1889. Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 4.1, 9.
- Shagiakhmetov, R.A., Tarzimanov, A.A., 1981. Measurements of CO₂ solubility in water up to 60 MPa. *Depos. Doc. SPSTL 200 khp-D81-1982*.
- Shchennikova, M.K., Devyatykh, G.G., Korshunov, I.A., 1957. *J. Appl. Chem.* 1149-1152.
- Shedlovsky, T., MacInnes, D.A., 1935. The First Ionization Constant of Carbonic Acid, 0 to 38°, from Conductance Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1705-1710. <https://doi.org/10.1021/ja01312a064>
- Shi, X., Mao, S., 2017. An improved model for CO₂ solubility in aqueous electrolyte solution containing Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ under conditions of CO₂ capture and sequestration. *Chem. Geol.* 463, 12-28. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.005>
- Shi, Z., Wen, B., Hesse, M.A., Tsotsis, T.T., Jessen, K., 2018. Measurement and modeling of CO₂ mass transfer in brine at reservoir conditions. *Adv. Water Resour.* 113, 100-111. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.11.002>
- Siqueira Campos, C.E.P., Villardi, H.G.D., Pessoa, F.L.P., Uller, A.M.C., 2009. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Hexadecane: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling. *J. Chem. Eng. Data* 54, 2881-2886. <https://doi.org/10.1021/je800966f>
- Springer, R.D., Wang, Z., Anderko, A., Wang, P., Felmy, A.R., 2012. A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H₂O-rich to the CO₂-rich regions. *Chem. Geol.* 322-323, 151-171. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.008>
- Spycher, N., Pruess, K., 2010. A Phase-Partitioning Model for CO₂–Brine Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures: Application to CO₂-Enhanced Geothermal Systems. *Transp. Porous Media* 82, 173-196. <https://doi.org/10.1007/s11242-009-9425-y>
- Spycher, N., Pruess, K., 2005. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of

Références bibliographiques

- CO₂. II. Partitioning in chloride brines at 12–100°C and up to 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3309-3320. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.015>
- Spycher, N., Pruess, K., Ennis-King, J., 2003. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3015-3031. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00273-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00273-4)
- Stewart, P.B., Munjal, P.K., 1970. Solubility of carbon dioxide in pure water, synthetic sea water, and synthetic sea water concentrates at -5.deg. to 25.deg. and 10- to 45-atm. pressure. *J. Chem. Eng. Data* 15, 67-71. <https://doi.org/10.1021/je60044a001>
- Sun, X., Wang, Z., Li, H., He, H., Sun, B., 2021. A simple model for the prediction of mutual solubility in CO₂-brine system at geological conditions. *Desalination* 504, 114972. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114972>
- Takenouchi, S., Kennedy, G.C., 1965. The solubility of carbon dioxide in nacl solutions at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 263, 445-454. <https://doi.org/10.2475/ajs.263.5.445>
- Takenouchi, S., Kennedy, G.C., 1964. The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 262, 1055-1074. <https://doi.org/10.2475/ajs.262.9.1055>
- Tang, Y., Bian, X., Du, Z., Wang, C., 2015. Measurement and prediction model of carbon dioxide solubility in aqueous solutions containing bicarbonate anion. *Fluid Phase Equilib.* 386, 56-64. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.11.025>
- Tanger, J.C., Helgeson, H.C., 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am. J. Sci.* 288, 19-98. <https://doi.org/10.2475/ajs.288.1.19>
- Teng, H., Yamasaki, A., Chun, M.-K., Lee, H., 1997. Solubility of liquid CO₂ in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa and densities of the corresponding aqueous solutions. *J. Chem. Thermodyn.* 29, 1301-1310. <https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0249>

Références bibliographiques

- Tokunaga, J., 1975. Solubilities of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions. *J. Chem. Eng. Data* 20, 41-46.
<https://doi.org/10.1021/je60064a025>
- Tong, D., Trusler, J.P.M., Vega-Maza, D., 2013. Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of CaCl₂ or MgCl₂ and in a Synthetic Formation Brine at Temperatures up to 423 K and Pressures up to 40 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 58, 2116-2124.
<https://doi.org/10.1021/je400396s>
- Traub, P., Stephan, K., 1990. High-pressure phase equilibria of the system CO₂—water—acetone measured with a new apparatus. *Chem. Eng. Sci.* 45, 751-758.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)87016-L](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)87016-L)
- Truche, L., Bazarkina, E.F., Berger, G., Caumon, M.-C., Bessaque, G., Dubessy, J., 2016. Direct measurement of CO₂ solubility and pH in NaCl hydrothermal solutions by combining in-situ potentiometry and Raman spectroscopy up to 280 °C and 150 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 177, 238-253.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.033>
- Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., Richon, D., 2004. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K. *Fluid Phase Equilib.* 226, 333-344.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.10.013>
- Van der Waals, J.D., 1873. *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistoftoestand (on the continuity of the gas and liquid state)*. Universiteit Leiden.
- Van Ness, H.C., 1995. Thermodynamics in the treatment of vapor/liquid equilibrium (VLE) data. *Pure Appl. Chem.* 67, 859-872.
<https://doi.org/10.1351/pac199567060859>
- Van Slyke, D.D., 1939. DETERMINATION OF SOLUBILITIES OF GASES IN LIQUIDS WITH USE OF THE VAN SLYKE-NEILL MANOMETRIC APPARATUS FOR BOTH SATURATION AND ANALYSIS. *J. Biol. Chem.* 130, 545-554.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)73525-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)73525-4)
- Vilcu, R., Gainar, I., 1967. Löslichkeit der Gase unter Druck in Flüssigkeiten. I. Das System Kohlendioxid-Wasser. *Rev. Roum. Chim.*

Références bibliographiques

- Wang, J., He, B., Xie, L., Bei, K., Li, G., Chen, Z., Chou, I.-M., Lin, C., Pan, Z., 2019. Determination of CO₂ Solubility in Water and NaCl Solutions under Geological Sequestration Conditions Using a Fused Silica Capillary Cell with in Situ Raman Spectroscopy. *J. Chem. Eng. Data* 64, 2484-2496. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00013>
- Wang, L., Shen, Z., Hu, L., Yu, Q., 2014. Modeling and measurement of CO₂ solubility in salty aqueous solutions and application in the Erdos Basin. *Fluid Phase Equilib.* 377, 45-55. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.06.016>
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2, 203-215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)
- Wiebe, R., Gaddy, V.L., 1940. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. *Critical Phenomena* *. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 815-817. <https://doi.org/10.1021/ja01861a033>
- Wiebe, R., Gaddy, V.L., 1939. The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 100°, at Pressures to 700 Atmospheres. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 315-318. <https://doi.org/10.1021/ja01871a025>
- Yan, W., Huang, S., Stenby, E.H., 2011. Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density. *Int. J. Greenh. Gas Control* 5, 1460-1477. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.08.004>
- Yang, F., Bai, B., Tang, D., Shari, D.-N., David, W., 2010. Characteristics of CO₂ sequestration in saline aquifers. *Pet. Sci.* 7, 83-92. <https://doi.org/10.1007/s12182-010-0010-3>
- Yang, S.O., Yang, I.M., Kim, Y.S., Lee, C.S., 2000. Measurement and prediction of phase equilibria for water+CO₂ in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilib.* 175, 75-89. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00467-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00467-2)
- Yasunishi, A., Yoshida, F., 1979. Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data* 24, 11-14. <https://doi.org/10.1021/je60080a007>
- Yeh, S.-Y., Peterson, R.E., 1964. Solubility of Carbon Dioxide, Krypton, and Xenon in Aqueous Solution. *J. Pharm. Sci.* 53, 822-824.

Références bibliographiques

<https://doi.org/10.1002/jps.2600530728>

- Yuan, C.-B., Yang, J.-Z., 1993. Solubilities and Activity Coefficients of CO₂ in NaCl+15 Mass% Glucose-Water Mixture from 278.15 to 318.15K. *Chem. J. Chinese Univ.*
- Zaidin, M.F., Kantaatmadja, B.P., Chapoy, A., Ahmadi, P., Burgass, R., 2019. Experimental Study to Estimate CO₂ Solubility in a High Pressure High Temperature HPHT Reservoir Carbonate Aquifer, in: Day 3 Wed, March 20, 2019. SPE. <https://doi.org/10.2118/195003-MS>
- Zawisza, A., Malesinska, B., 1981. Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5 MPa and at temperatures up to 473 K. *J. Chem. Eng. Data* 26, 388-391. <https://doi.org/10.1021/je00026a012>
- Zel'venskii, Y., 1937. The solubility of carbon dioxide in water under pressure. *Zh. Khim. Promsti.*
- Zemaitis, J.F., Clark, D.M., Rafal, M., Scrivner, N.C., 2010. Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: Theory & application. John Wiley & Sons, Inc.
- Zhao, H., Dilmore, R., Allen, D.E., Hedges, S.W., Soong, Y., Lvov, S.N., 2015a. Measurement and Modeling of CO₂ Solubility in Natural and Synthetic Formation Brines for CO₂ Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 49, 1972-1980. <https://doi.org/10.1021/es505550a>
- Zhao, H., Dilmore, R.M., Lvov, S.N., 2015b. Experimental studies and modeling of CO₂ solubility in high temperature aqueous CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, and KCl solutions. *AIChE J.* 61, 2286-2297. <https://doi.org/10.1002/aic.14825>
- Zhao, H., Fedkin, M. V., Dilmore, R.M., Lvov, S.N., 2015c. Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride at geological conditions: Experimental results at 323.15, 373.15, and 423.15 K and 150 bar and modeling up to 573.15 K and 2000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 149, 165-189. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.11.004>
- Zheng, D.-Q., Guo, T.-M., Knapp, H., 1997. Experimental and modeling studies on the solubility of CO₂, CHCl₂F₂, CHF₃, C₂H₂F₄ and C₂H₄F₂ in water and aqueous NaCl solutions under low pressures. *Fluid Phase Equilib.* 129, 197-209. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03177-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03177-9)

Annexes

Annexe 1. Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO₂-H₂O.

Tableau A1-1. Références bibliographiques de mesures de solubilité du système CO₂-H₂O.

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Np
Bunsen (1855) ^b	277,55 – 295,55	0,101	6
de Khanikof et Louguinine (1867) ^b	288,15	0,093–0,415	10
Bohr et Bock (1891) ^b	310,44-373,15	0,086–0,094	2
Setchenow (1892) ^b	288,35	0,075–0,117	12
Prytz et Holst (1895) ^b	273,15	0,101	2
Bohr (1899) ^b	273,25-334,55	0,101	15
Hantzsch et Vagt (1901) ^b	273,15-363,15	0,101	8
Geffcken (1904) ^b	288,15-298,15	0,101	2
Findlay et Creighton (1910) ^b	298,15	0,099–0,18	10
Findlay et Shen (1912) ^b	298,15	0,10–0,18	12
Sander (1912) ^b	293,15-373,15	2,45–16,67	55
Findlay et Williams (1913) ^b	298,15	0,035–0,102	10
Findlay et Howell (1915) ^b	298,15	0,036–0,132	18
Kunerth (1922) ^b	293,15-307,15	0,101	8
Buch (1926) ^b	292,95-293,95	0,101	14
Morgan et Pyne (1930) ^b	298,15	0,101	2
Morgan et Maass (1931)	273,15-298,15	0,008–0,114	19
Kobe et Williams (1935) ^b	298,15	0,101	1
Kritschewsky et al. (1935) ^b	293,15-303,15	0,490–1,942	9
Shedlovsky et MacInnes (1935) ^b	298,15	0,101	1
Zel'venskii (1937) ^b	273-373	1,084-9,446	60
Curry et Hazelton (1938) ^b	298,15	0,098–0,101	4
Wiebe et Gaddy (1939) ^b	323,15-373,15	2,53–70,92	29
Van Slyke (1939) ^b	295,95-298,65	0,101	6
Wiebe et Gaddy (1940) ^b	285,15-313,15	2,53–50,66	42

Annexes

Markham et Kobe (1941) ^b	273,15-313,15	0,101	3
Harned et Davis (1943) ^b	273,15-323,15	0,101	18
Prutton et Savage (1945) ^b	374,15-393,15	2,33–70,32	26
Koch et al. (1949) ^b	291,45-295,05	0,012 – 0,018	6
Morrison et Billett (1952) ^b	286,45-347,85	0,101	19
Rosenthal (1954) ^b	293,15	0,101	1
Shchennikova et al. (1957) ^b	293,15-348,15	0,101	18
Ellis (1959) ^b	387,15-592,15	0,50–16,40	36
Malinin (1959) ^b	473,15-603,5	9,8–58,8	116
Bartels et Wrbitzky (1960) ^b	288,15-311,15	0,101	6
Novák et al. (1961) ^b	284,65-350,15	0,013–0,095	54
Austin et al. (1963) ^b	393,20-311,20	0,101	5
Ellis et Golding (1963) ^b	450,15-607,15	1,57–7,55	15
Takenouchi et Kennedy (1964)	383,15-623,15	10-150	116
Yeh et Peterson (1964) ^b	298,15-318,15	0,101	4
Takenouchi et Kennedy (1965)	423,15-623,15	10-140	37
Vilcu et Gainar (1967) ^b	293,16-308,16	2,53–7,59	20
Gerecke (1969)	288,15-333,15	0,101	10
Matouš et al. (1969)	303,15-353,15	0,99–3,90	13
Onda et al. (1970)	298,15	0,101	1
Power et Stegall (1970) ^b	310,15	0,101	1
Stewart et Munjal (1970) ^b	273,15-298,15	1,01–4,56	12
Hsu et Barton (1971) ^b	273,35-313,15	0,101	3
Li et Tsui (1971) ^b	273,85-303,15	0,101	5
Murray et Riley (1971) ^b	274,19-308,15	0,101	8
Malinin et Saveleva (1972) ^b	298,15-358,15	4,795	11
Weiss (1974) ^b	293,75	0,101	5
Malinin et Kurovskaya (1975) ^b	298,15-423,15	4,795	9
Tokunaga (1975) ^b	283,15-313,15	0,101	4
Yasunishi et Yoshida, (1979)	288,15-308,15	0,101	3
Drummond (1981) ^b	309,45-591,65	4,083–21,174	53
Zawisza et Malesinska (1981) ^b	323,15-273,15	0,154 – 5,389	33
Burmakina et al. (1982) ^b	298,15	0,101	1

Annexes

Cramer (1982) ^b	306,15-486,15	0,8-5,8	7
Gillespie et Wilson (1982) ^b	288,71-533,15	0,69–20,28	40
Shagiakhmetov et Tarzimanov, (1981) ^b	323,15-423,15	10-80	14
Briones et al. (1987) ^b	323,15	6,82–17,68	9
Nakayama et al. (1987) ^b	298,20	3,63-10,99	6
Postigo et Katz (1987) ^b	288,15-308,15	0,101	5
D'souza et al. (1988) ^b	323,15-348,15	10,1–15,2	4
Müller et al. (1988) ^b	373,15-473,15	0,32–8,11	49
Eremina et al. (1989) ^b	298,15-313,15	0,101	2
Nighswander et al. (1989) ^b	352,85-471,25	2,11–10,21	33
Traub et Stephan (1990) ^b	313,15	4-10	2
Sako et al. (1991) ^b	348,20-421,4	10,18–20,94	8
King et al. (1992) ^b	288,15-313,15	1,15–21,79	68
Dohrn et al. (1993) ^b	323,15	10,1–30,1	3
Yuan et Yang (1993)	278,15-318,15	0,101	5
Rumpf et al. (1994)	323,17	1,059–5,798	7
Teng et al. (1997)	278,15-293,15	6,44–29,49	24
Zheng et al. (1997)	278,15-338,15	0,049–0,084	10
Dhima et al. (1999)	344,15	10-100	7
Bamberger et al. (2000)	323,15-353,15	4,05–14,11	29
Yang et al. (2000)	277,84-280,98	4,99–14,2	32
Servio et Englezos (2001)	273,95-283,15	2,0–3,7	21
Anderson (2002)	274,15-288,15	0,067–2,183	54
Kiepe et al. (2002)	313,2-393,17	0,051–9,258	43
Bando et al. (2003)	303,15-333,15	10-20	12
Sabirzyanov et al. (2003)	298,15-423,15	10-80	17
Chapoy et al. (2004)	274,14-351,31	0,19–5,17	27
Li et al. (2004)	332,15	3,34–19,89	6
Valtz et al. (2004)	278,22-318,23	0,465–7,963	77
Bermejo et al. (2005)	296,73-369,65	1,55–8,34	26
Dalmolin et al. (2006)	288-323	0,092–0,466	49
Koschel et al. (2006)	323,1-373,1	2,06–20,20	8

Annexes

Qin et al. (2008)	323,6-375,8	20,3–49,9	7
Siqueira Campos et al. (2009)	298,2–323,2	0,059–0,535	50
Han et al. (2009)	313,2–343,2	4,33–18,34	28
Ferrentino et al. (2010a)	308,15–323,15	7,58–13,10	18
Ferrentino et al. (2010b)	313	7,5-15	12
Yan et al. (2011)	323,2-413,2	5-40	18
Liu et al. (2011)	308,15-328,15	2,08–15,99	31
Lucile et al. (2012)	298,15–393,15	0,54–5,14	30
Rosenqvist et al. (2012)	294	0,3–3,9	7
Savary et al. (2012)	393,15	11,3–33,7	3
Hou et al. (2013)	298,15–448,15	1,089–17,551	42
Langlais (2013)	298,15–423,15	0,72–20,07	29
Tong et al. (2013)	374,15	7,21-27,26	5
Hayashi (2014)	333,35	2,21-14,58	4
Guo et al. (2014)	273,15-573,15	10-120	78
Bastami et al. (2014)	328,15-375,15	6,89-20,68	10
Al Ghafri et al. (2014)	323,15	2,066-18,683	8
Carvalho et al. (2015)	283,24-363,42	0,31-12,08	66
Zhao et al. (2015b)	323,15-423,15	10-15	4
Mohammadian et al. (2015)	333,15-353,15	0,1-213	22
Jacob et Saylor (2016)	297,15	5,52-12,41	30
Caumon et al. (2016)	338,15	0,3-19,48	22
Gilbert et al. (2016)	308,15-413,15	21-34	8
Messabeb et al. (2016)	323,15	5,01-20	4
Truche et al. (2016)	473,15-553,15	1,7-14,8	14
Liborio (2017)	323,15	2,3-16,2	4
Messabeb et al. (2017)	373,15-423,15	5-20	8
Deng et al. (2018)	303,15-363,15	5-25	20
Ahmadi et Chapoy (2018)	300,95-423,48	1,292-42,077	29
Shi et al. (2018)	323,15	0,73-6,07	8
Kastanidis et al. (2018)	322,94	10,015	1
Illera et al. (2019)	318,15	8-20	4
Wang et al. (2019)	303,15-353,15	3-30	198

Annexes

Lara Cruz et al. (2020)		333,15		6,07-40,08		6
-------------------------	--	--------	--	------------	--	---

La source de données : ^bNIST. Np est le nombre de points expérimentaux

Annexe 2. Estimation du facteur d'excès dans le système CO₂-H₂O-MgCl₂ pour les expériences ANOVA.

L'estimation de la quantité de moles de Mg(OH)₂ présentes dans chaque échantillon ($\eta_{\text{Mg(OH)}_2}$) de CO₂ dans les solutions de MgCl₂ a été réalisée grâce aux programmes PHREEQC (Appelo, 2015 - *pitzer.dat*) et PhreeSCALE (André et al., 2020; Lach et al., 2016). En utilisant comme information d'entrée le nombre de moles de NaOH (η_{NaOH}), le pH, la masse d'eau ($W_{\text{H}_2\text{O}}$) et la solubilité du CO₂ dans l'échantillon, il a été possible d'estimer la quantité de solide formé dans chaque échantillon et de vérifier notre facteur d'excès sans (équation II-8) et avec la présence de Mg(OH)₂ solide (équation II-10). Tous les résultats des expériences de détermination de l'incertitude ANOVA sont rassemblés dans les Tableaux A2-1 à 3.

Tableau A2-1. Résultats du facteur d'excès $\text{excess}_{\text{Mg}}$ (selon l'équation II-10) calculés pour chaque analyse d'échantillon de CO₂ dans des solutions aqueuses de MgCl₂ prélevé dans l'Expérience 1 de la détermination de l'incertitude ANOVA.

Exp. 1	pH	$W_{\text{H}_2\text{O}}$ (g)	m_{CO_2} (mol/kg)	η_{NaOH} (moles)	η_{CO_2} (moles)	$\eta_{\text{Mg(OH)}_2}$ PHREEQC (moles)	$\eta_{\text{Mg(OH)}_2}$ PhreeSCALE (moles)	excess	$\text{excess}_{\text{Mg}}$ PHREEQC	$\text{excess}_{\text{Mg}}$ PhreeSCALE
Analyse 1	11,638	0,757	0,564	3,01E-03	4,27E-04	8,10E-05	8,17E-05	3,52	2,96	2,96
Analyse 2	11,425	1,069	0,544	2,61E-03	5,81E-04	8,75E-05	1,08E-04	2,25	1,95	1,89
Analyse 3	11,300	0,994	0,538	2,98E-03	5,35E-04	7,08E-05	9,80E-05	2,78	2,46	2,35
Analyse 4	11,221	0,933	0,541	2,69E-03	5,05E-04	6,18E-05	9,80E-05	2,66	2,37	2,23
Analyse 5	11,323	0,754	0,559	2,74E-03	4,21E-04	5,62E-05	7,72E-05	3,25	2,87	2,75

Annexes

Tableau A2-2. Résultats du facteur d'excès $excess_{Mg}$ (selon l'équation II-10) calculés pour chaque analyse d'échantillon de CO_2 dans des solutions aqueuses de $MgCl_2$ prélevé dans l'Expérience 2 de la détermination de l'incertitude ANOVA.

Exp. 2	pH	W_{H_2O} (g)	m_{CO_2} (mol/kg)	η_{NaOH} (moles)	η_{CO_2} (moles)	$\eta_{Mg(OH)_2}$ PHREEQC (moles)	$\eta_{Mg(OH)_2}$ PhreeSCALE (moles)	excess	$excess_{Mg}$ PHREEQC	$excess_{Mg}$ PhreeSCALE
Analyse 1	11,278	0,817	0,545	2,58E-03	4,45E-04	5,74E-05	8,14E-05	2,90	2,57	2,45
Analyse 2	11,391	0,826	0,555	2,71E-03	4,58E-04	6,58E-05	8,46E-05	2,96	2,59	2,50
Analyse 3	11,604	0,671	0,557	2,59E-03	3,74E-04	6,86E-05	7,13E-05	3,46	2,92	2,91
Analyse 4	11,202	0,972	0,559	2,63E-03	5,43E-04	6,46E-05	9,83E-05	2,42	2,16	2,05
Analyse 5	11,526	0,756	0,548	2,72E-03	4,15E-04	6,98E-05	7,80E-05	3,28	2,81	2,76

Tableau A2-3. Résultats du facteur d'excès $excess_{Mg}$ (selon l'équation II-10) calculés pour chaque analyse d'échantillon de CO_2 dans des solutions aqueuses de $MgCl_2$ prélevé dans l'Expérience 2 de la détermination de l'incertitude ANOVA.

Exp. 3	pH	W_{H_2O} (g)	m_{CO_2} (mol/kg)	η_{NaOH} (moles)	η_{CO_2} (moles)	$\eta_{Mg(OH)_2}$ PHREEQC (moles)	$\eta_{Mg(OH)_2}$ PhreeSCALE (moles)	excess	$excess_{Mg}$ PHREEQC	$excess_{Mg}$ PhreeSCALE
Analyse 1	11,238	0,796	0,546	2,77E-03	4,34E-04	5,39E-05	7,90E-05	3,19	2,83	2,69
Analyse 2	11,357	0,895	0,542	2,87E-03	4,85E-04	6,80E-05	8,95E-05	2,96	2,60	2,50
Analyse 3	11,513	0,784	0,557	2,83E-03	4,37E-04	7,18E-05	8,20E-05	3,24	2,78	2,73
Analyse 4	11,322	0,949	0,557	2,76E-03	5,29E-04	7,05E-05	9,69E-05	2,61	2,30	2,20
Analyse 5	11,344	0,896	0,542	2,79E-03	4,86E-04	6,71E-05	8,94E-05	2,87	2,52	2,42

Annexe 3. Supplementary data et annexes de l'article *An improved model for CO₂ solubility in aqueous Na⁺-Cl-SO₄²⁻ systems up to 473.15 K and 40 MPa.*

SUPPLEMENTARY DATA

The literature references used by the present work for experimental measurements of phase equilibrium in the CO₂-H₂O system are found in Table 8. Details of the experimental information, including authors, number of measurements, temperature and pressure ranges are shown in Table 8. Measurements of the solubility of CO₂ in the aqueous phase are gathered from 102 available literature studies. Figures 10 and 11 show the reproduction of experimental data for CO₂-H₂O by the present model.

Figures 12, 13 and 14 refer to the model calculations regarding pH in CO₂-H₂O-NaCl systems, compared to experimental data (Li et al., 2018).

Table 8

Experimental data for CO₂-H₂O.

References	T (K)	P (MPa)	Np
Bunsen (1855) ^b	277.55 - 295.55	0.101	6
de Khanikof and Louguinine (1867) ^b	288.15	0.093 - 0.415	10
Bohr and Bock (1891) ^b	310.44-373.15	0.086 - 0.094	2
Setchenow (1892) ^b	288.35	0.075 - 0.117	12
Prytz and Holst (1895) ^b	273.15	0.101	2
Bohr (1899) ^b	273.25-334.55	0.101	15
Hantzsch and Vagt (1901) ^b	273.15-363.15	0.101	8
Geffcken (1904) ^b	288-15-298.15	0.101	2
Findlay and Creighton (1910) ^b	298.15	0.099 - 0.18	10
Findlay and Shen (1912) ^b	298.15	0.10 - 0.18	12
Sander (1912) ^b	293.15-373.15	2.45 - 16.67	55
Findlay and Williams (1913) ^b	298.15	0.035 - 0.102	10
Findlay and Howell (1915) ^b	298.15	0.036 - 0.132	18
Kunerth (1922) ^b	293.15-307.15	0.101	8
Buch (1926) ^b	292.95-293.95	0.101	14
Morgan and Pyne (1930) ^b	298.15	0.101	2

Annexes

Morgan and Maass (1931)	273.15-298.15	0.008 - 0.114	19
Kobe and Williams (1935) ^b	298.15	0.101	1
Kritschewsky et al. (1935) ^b	293.15-303.15	0.490 - 1.942	9
Shedlovsky and MacInnes (1935) ^b	298.15	0.101	1
Zel'venskii (1937) ^b	273-373	1.084-9.446	60
Curry and Hazelton (1938) ^b	298.15	0.098 - 0.101	4
Wiebe and Gaddy (1939) ^b	323.15-373.15	2.53 - 70.92	29
Van Slyke (1939) ^b	295.95-298.65	0.101	6
Wiebe and Gaddy (1940) ^b	285.15-313.15	2.53 - 50.66	42
Markham and Kobe (1941) ^b	273.15-313.15	0.101	3
Harned and Davis (1943) ^b	273.15-323.15	0.101	18
Prutton and Savage (1945) ^b	374.15-393.15	2.33 - 70.32	26
Koch et al. (1949) ^b	291.45-295.05	0.012 - 0.018	6
Morrison and Billett (1952) ^b	286.45-347.85	0.101	19
Rosenthal (1954) ^b	293.15	0.101	1
Shchennikova et al. (1957) ^b	293.15-348.15	0.101	18
Ellis (1959) ^b	387.15-592.15	0.50 - 16.40	36
Malinin (1959) ^b	473.15-603.15	9.8 - 58.8	116
Bartels and Wrbitzky (1960) ^b	288.15-311.15	0.101	6
Novák et al. (1961) ^b	284.65-350.15	0.013 - 0.095	54
Austin et al. (1963) ^b	393.20-311.20	0.101	5
Ellis and Golding (1963) ^b	450.15-607.15	1.57 - 7.55	15
Takenouchi and Kennedy (1964)	383.15-623.15	10 - 150	116
Yeh and Peterson (1964) ^b	298.15-318.15	0.101	4
Takenouchi and Kennedy (1965)	423.15-623.15	10 - 140	37
Vilcu and Gainar (1967) ^b	293.16-308.16	2.53 - 7.59	20
Gerecke (1969)	288.15-333.15	0.101	10
Matouš et al. (1969)	303.15-353.15	0.99 - 3.90	13
Onda et al. (1970)	298.15	0.101	1
Power and Stegall (1970) ^b	310.15	0.101	1
Stewart and Munjal (1970) ^b	273.15-298.15	1.01 - 4.56	12
Hsu and Barton (1971) ^b	273.35-313.15	0.101	3
Li and Tsui (1971) ^b	273.85-303.15	0.101	5
Murray and Riley (1971) ^b	274.19-308.15	0.101	8
Malinin and Saveleva. (1972) ^b	298.15-358.15	4.795	11
Weiss (1974) ^b	293.75	0.101	5

Annexes

Malinin and Kurovskaya (1975) ^b	298.15-423.15	4.795	9
Tokunaga (1975) ^b	283.15-313.15	0.101	4
Yasunishi and Yoshida (1979)	288.15-308.15	0.101	3
Drummond (1981) ^c	309.45-591.65	4.083 - 21.174	53
Zawisza and Malesinska (1981) ^b	323.15-273.15	0.154 - 5.389	33
Burmakina et al. (1982) ^b	298.15	0.101	1
Cramer (1982) ^b	306.15-486.15	0.8 - 5.8	7
Gillespie and Wilson (1982) ^b	288.71-533.15	0.69 - 20.28	40
Shagiakhmetov and Tarzimanov (1981) ^b	323.15-423.15	10 - 80	14
Briones et al. (1987) ^b	323.15	6.82 - 17.68	9
Nakayama et al. (1987) ^b	298.20	3.63 - 10.99	6
Postigo and Katz (1987) ^b	288.15-308.15	0.101	5
D'souza et al. (1988) ^b	323.15-348.15	10.1 - 15.2	4
Müller et al. (1988) ^b	373.15-473.15	0.32 - 8.11	49
Eremina et al. (1989) ^b	298.15-313.15	0.101	2
Nighswander et al. (1989) ^b	352.85-471.25	2.11 - 10.21	33
Traub and Stephan (1990) ^b	313.15	4 - 10	2
Sako et al. (1991) ^b	348.20-421.4	10.18 - 20.94	8
King et al. (1992) ^c	288.15-313.15	1.15 - 21.79	68
Dohrn et al., 1993) ^b	323.15	10.1 - 30.1	3
Yuan and Yang (1993)	278.15-318.15	0.101	5
Rumpf et al. (1994)	323.17	1.059 - 5.798	7
Teng et al. (1997)	278.15-293.15	6.44 - 29.49	24
Zheng et al. (1997)	278.15-338.15	0.049 - 0.084	10
Dhima et al. (1999)	344.15	10 - 100	7
Bamberger et al., (2000)	323.15-353.15	4.05 - 14.11	29
Yang et al. (2000)	277.84-280.98	4.99 - 14.2	32
Servio and Englezos (2001)	273.95-283.15	2.0 - 3.7	21
Anderson (2002)	274.15-288.15	0.067 - 2.183	54
Kiepe et al. (2002)	313.2-393.17	0.051 - 9.258	43
Bando et al. (2003)	303.15-333.15	10 - 20	12
Sabirzyanov et al. (2003)	298.15-423.15	10 - 80	17
Chapoy et al. (2004)	274.14-351.31	0.19 - 5.17	27
Li et al. (2004)	332.15	3.34 - 19.89	6
Valtz et al. (2004)	278.22-318.23	0.465 - 7.963	77

Annexes

Bermejo et al. (2005)	296.73-369.65	1.55 - 8.34	26
Dalmolin et al. (2006)	288-323	0.092 - 0.466	49
Koschel et al. (2006)	323.1-373.1	2.06 - 20.20	8
Qin et al. (2008)	323.6-375.8	20.3 - 49.9	7
Siqueira Campos et al. (2009)	298.2 - 323.2	0.059 - 0.535	50
Han et al. (2009)	313.2 - 343.2	4.33 - 18.34	28
Ferrentino et al. (2010a)	308-15 323.15	- 7.58 - 13.10	18
Ferrentino et al. (2010b)	313.00	7.5 - 15.0	12
Liu et al. (2011)	308-15-328.15	2.08 - 15.99	31
Lucile et al. (2012)	298.15 - 393.15	0.54 - 5.14	30
Rosenqvist et al. (2012)	294.00	0.3 - 3.9	7
Savary et al. (2012)	393.15	11.3 - 33.7	3
Hou et al. (2013)	298.15 - 448.15	1.089 - 17.551	42
Langlais (2013)	298.15 - 423.15	0.72 - 20.07	29

Data source: ^bNIST, ^cPortier (2005). Np is the number of experimental data.

Annexes

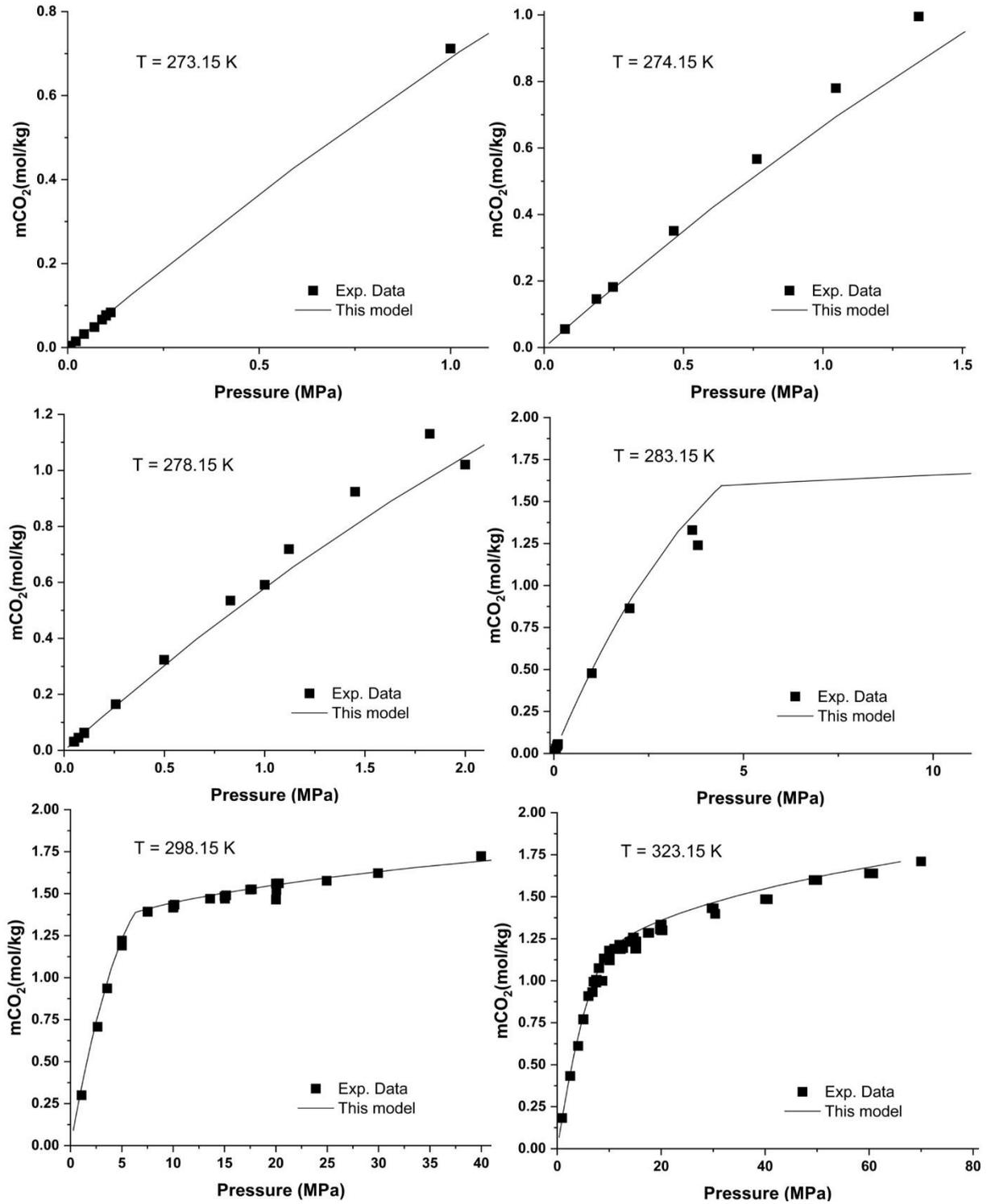


Figure 10 – CO₂ solubility in pure water from 273.15 to 323.15 K: symbols are experimental data (Table 1) whereas lines are calculated data with PhreeSCALE and the interaction parameters of the Pitzer model given in the text (Table 4).

Annexes

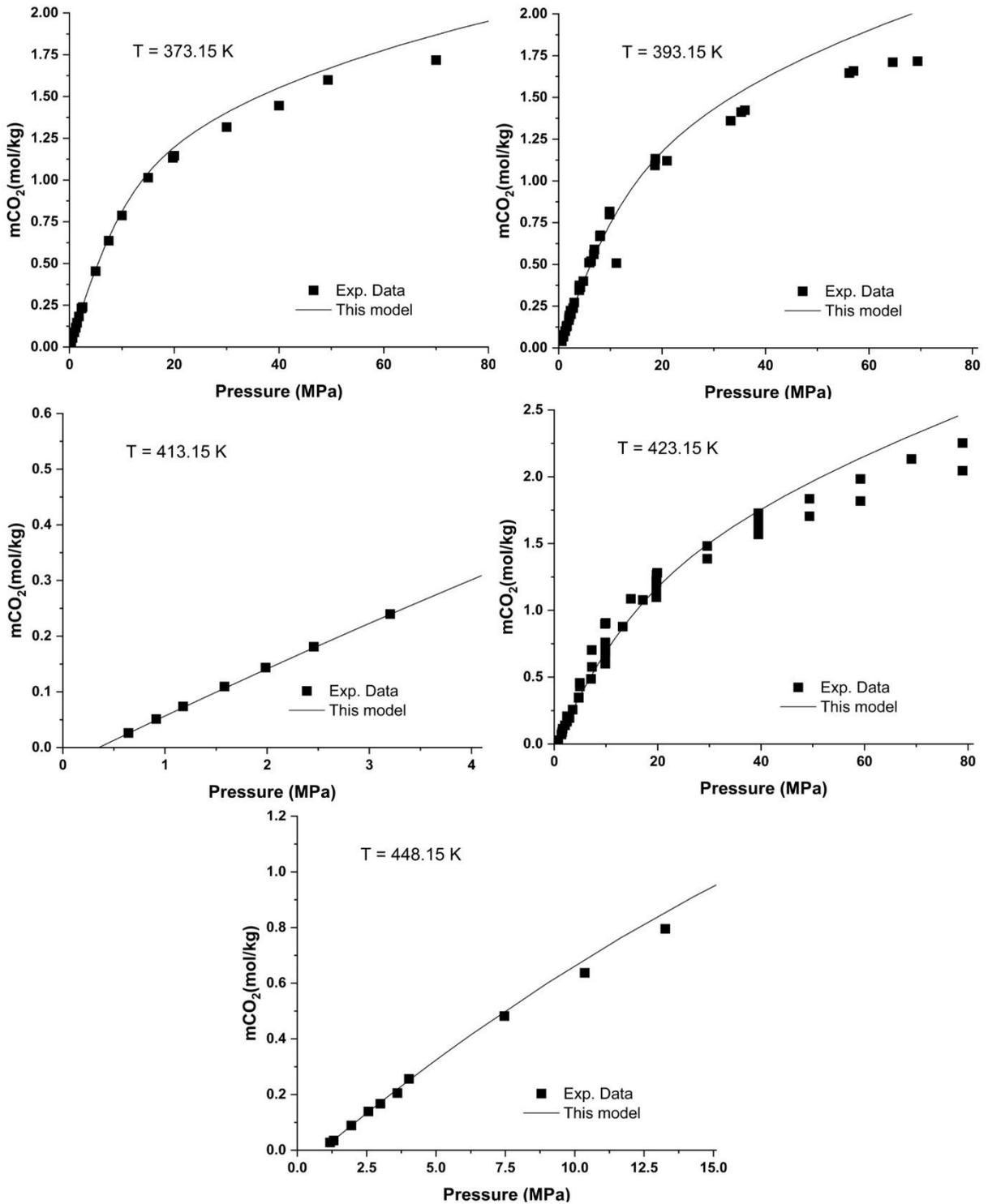


Figure 11 – CO₂ solubility in pure water from 373.15 to 448.15 K: symbols are experimental data (Table 1) whereas lines are calculated data with PhreeSCALE and the interaction parameters of the Pitzer model given in the text (Table 4).

Annexes

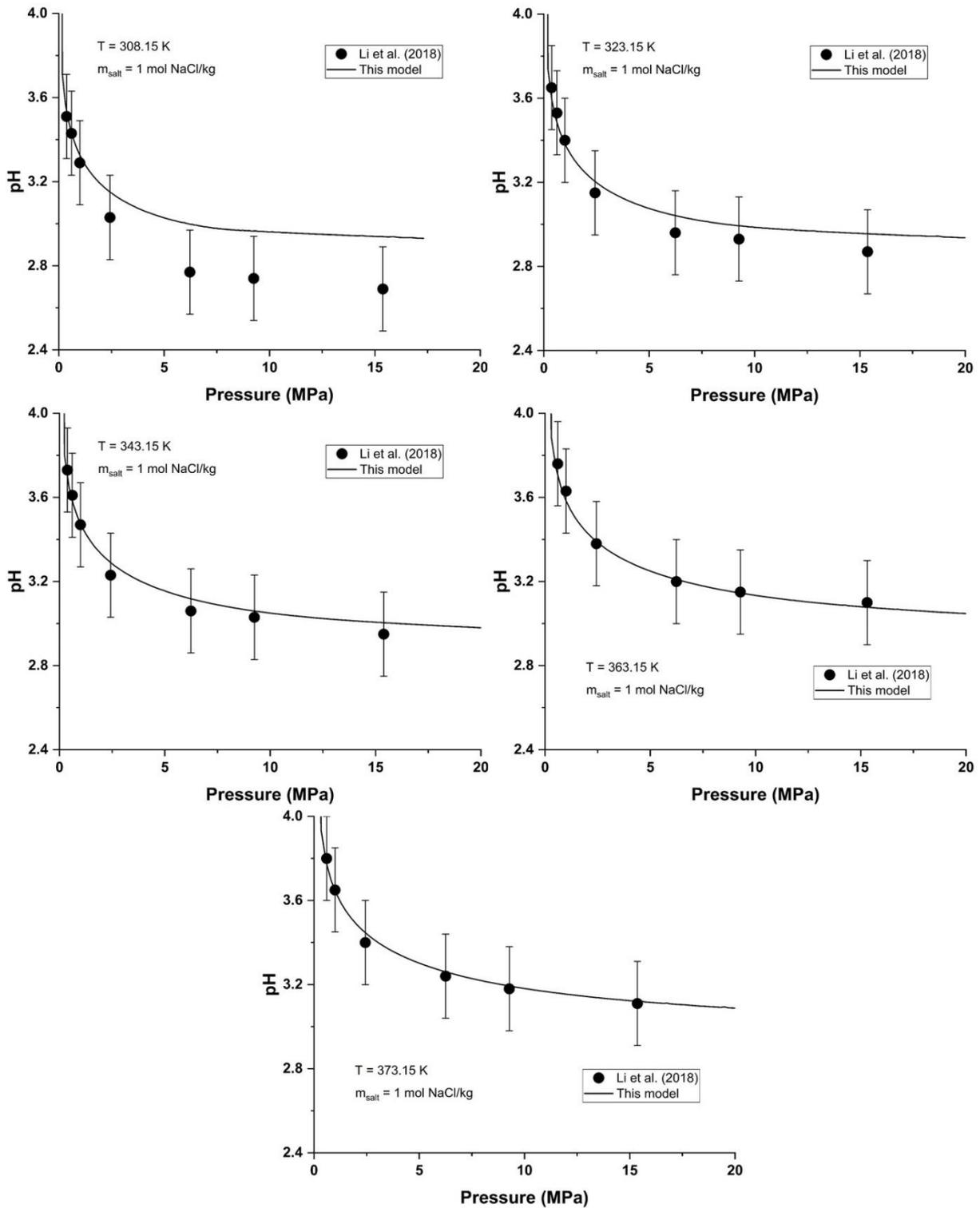


Figure 12 – Experimental pH measurements of CO₂-H₂O-NaCl (1 mol/kg) system as a function of pressure at 308, 323, 343, 363 and 373 K by Li et al. (2018). Solid lines show the pH calculated by PhreeSCALE. The calculations are performed according to the MacInnes assumption to be consistent with the results published by Li et al. (2018). Error bar shows the standard uncertainty of the experimental data ($U(\text{pH}) = 0.2$).

Annexes

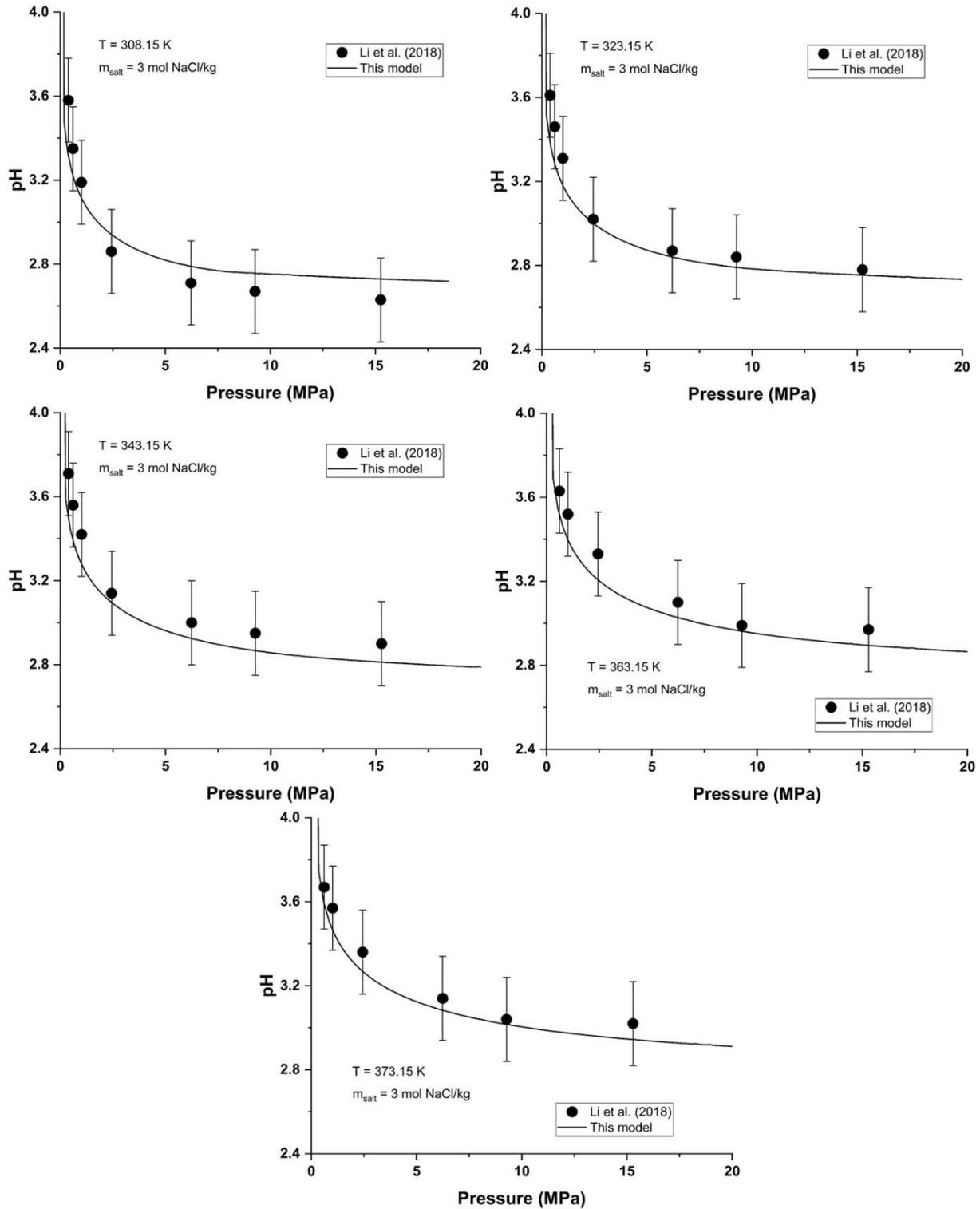


Figure 13 – Experimental pH measurements of CO₂-H₂O-NaCl (3 mol/kg) system as a function of pressure at 308, 323, 343, 363 and 373 K by Li et al. (2018). Solid lines show the pH calculated by PhreeSCALE. The calculations are performed according to the MacInnes assumption to be consistent with the results published by Li et al. (2018). Error bar shows the standard uncertainty of the experimental data ($U(\text{pH}) = 0.2$).

Annexes

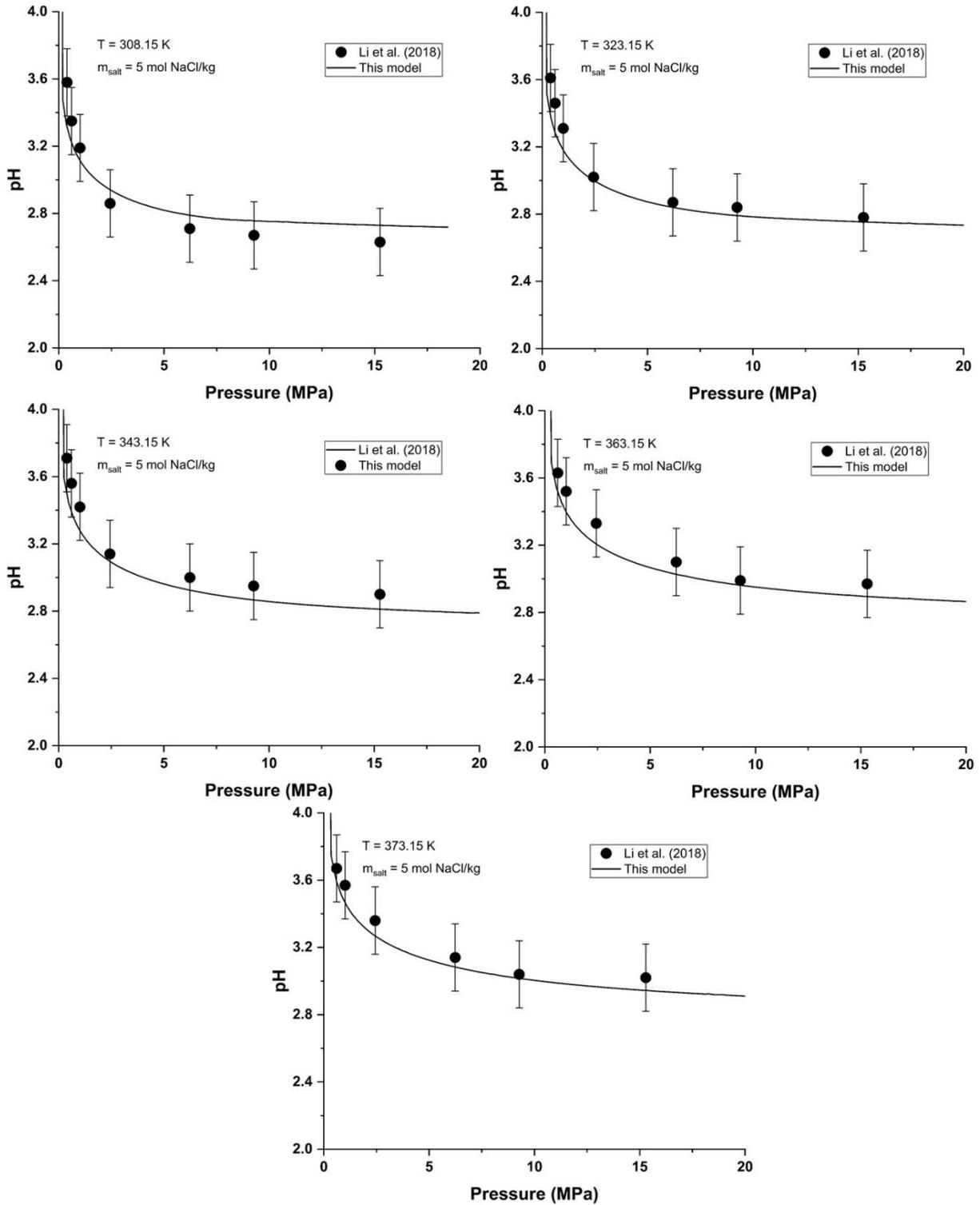


Figure 14 – Experimental pH measurements of CO₂-H₂O-NaCl (5 mol/kg) system as a function of pressure at 308, 323, 343, 363 and 373 K by Li et al. (2018). Solid lines show the pH calculated by PhreeSCALE. The calculations are performed according to the MacInnes assumption to be consistent with the results published by Li et al. (2018). Error bar shows the standard uncertainty of the experimental data ($U(\text{pH}) = 0.2$).

REFERENCES

- Anderson, G.K., 2002. Solubility of Carbon Dioxide in Water under Incipient Clathrate Formation Conditions. *J. Chem. Eng. Data* 47, 219-222. <https://doi.org/10.1021/je015518c>
- Austin, W.H., Lacombe, E., Rand, P.W., Chatterjee, M., 1963. Solubility of carbon dioxide in serum from 15 to 38 C. *J. Appl. Physiol.* 18, 301-304. <https://doi.org/10.1152/jappl.1963.18.2.301>
- Bamberger, A., Sieder, G., Maurer, G., 2000. High-pressure (vapor+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercrit. Fluids* 17, 97-110. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00054-6)
- Bando, S., Takemura, F., Nishio, M., Hihara, E., Akai, M., 2003. Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. *J. Chem. Eng. Data* 48, 576-579. <https://doi.org/10.1021/je0255832>
- Bartels, H., Wrbitzky, R., 1960. Bestimmung des CO₂-Absorptionskoeffizienten zwischen 15 und 38°C in Wasser und Plasma. *Pflügers Arch. - Eur. J. Physiol.* 271, 162-168. <https://doi.org/10.1007/BF00363002>
- Bermejo, M.D., Martín, A., Florusse, L.J., Peters, C.J., Cocero, M.J., 2005. The influence of Na₂SO₄ on the CO₂ solubility in water at high pressure. *Fluid Phase Equilib.* 238, 220-228. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.10.006>
- Bohr, C., 1899. Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionskoeffizienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werthe der genannten Constanten sowie der Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und in Chlornatriumlösu. *Ann. der Phys. und Chemie* 304, 500-525. <https://doi.org/10.1002/andp.18993040707>
- Bohr, C., Bock, J., 1891. Bestimmung der Absorption einiger Gase in Wasser bei den Temperaturen zwischen 0 und 100°. *Ann. Phys.* 280, 318-343. <https://doi.org/10.1002/andp.18912801010>
- Briones, J.A., Mullins, J.C., Thies, M.C., Kim, B.-U., 1987. Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.*

- 36, 235-246. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)85026-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)85026-4)
- Buch, K., 1926. Nord. Kemistmötet.
- Bunsen, R., 1855. Ueber das Gesetz der Gasabsorption. Ann. der Chemie und Pharm. 93, 1-50. <https://doi.org/10.1002/jlac.18550930102>
- Burmakina, G.V., Efanov, L.N., Shnet, M.A., 1982. Zh. Fiz. Khim.
- Chapoy, A., Mohammadi, A.H., Chareton, A., Tohidi, B., Richon, D., 2004. Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide–Water System. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 1794-1802. <https://doi.org/10.1021/ie034232t>
- Cramer, S.D., 1982. The Solubility of Methane, Carbon Dioxide, and Oxygen in Brines from 0 °C to 300 °C—Bureau of Mines Report of Investigations, PB-83-111443. Avondale, Maryland (USA).
- Curry, J., Hazelton, C.L., 1938. The Solubility of Carbon Dioxide in Deuterium Oxide at 25° C. J. Am. Chem. Soc. 60, 2771-2773. <https://doi.org/10.1021/ja01278a064>
- D'souza, R., Patrick, J.R., Teja, A.S., 1988. High pressure phase equilibria in the carbon dioxide - n -Hexadecane and carbon dioxide - water systems. Can. J. Chem. Eng. 66, 319-323. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450660221>
- Dalmolin, I., Skovroinski, E., Biasi, A., Corazza, M.L., Dariva, C., Oliveira, J.V., 2006. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. Fluid Phase Equilib. 245, 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.04.017>
- de Khanikof, M.M.N., Louguinine, V., 1867. Ann. Chim. Phys.
- Dhima, A., de Hemptinne, J.-C., Jose, J., 1999. Solubility of Hydrocarbons and CO₂ Mixtures in Water under High Pressure. Ind. Eng. Chem. Res. 38, 3144-3161. <https://doi.org/10.1021/ie980768g>
- Dohrn, R., Bünz, A.P., Devlieghere, F., Thelen, D., 1993. Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO₂ and ethanol with a novel apparatus. Fluid Phase Equilib. 83, 149-158. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)87017-U](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87017-U)
- Drummond, S.E., 1981. Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on

mineral precipitation. Pennsylvania State University.

Ellis, A.J., 1959. The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. *Am. J. Sci.* 257, 354-365. <https://doi.org/10.2475/ajs.257.5.354>

Ellis, A.J., Golding, R.M., 1963. The solubility of carbon dioxide above 100 degrees C in water and in sodium chloride solutions. *Am. J. Sci.* 261, 47-60. <https://doi.org/10.2475/ajs.261.1.47>

Eremina, A.O., Efanov, L.N., Sorokina, N.A., 1989. *Zh. Fiz. Khim.*

Ferrentino, G., Barletta, D., Balaban, M.O., Ferrari, G., Poletto, M., 2010a. Measurement and prediction of CO₂ solubility in sodium phosphate monobasic solutions for food treatment with high pressure carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 52, 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.10.005>

Ferrentino, G., Barletta, D., Donsì, F., Ferrari, G., Poletto, M., 2010b. Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of CO₂ Solubility at High Pressure in Model Apple Juices. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2992-3000. <https://doi.org/10.1021/ie9009974>

Findlay, A., Creighton, H.J.M., 1910. LVII.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part I. Solubility of carbon dioxide and nitrous oxide. *J. Chem. Soc. Trans.* 97.

Findlay, A., Howell, O.R., 1915. XXXII.—The solubility of carbon dioxide in water in the presence of starch. Howell, O.R. 107.

Findlay, A., Shen, B.J., 1912. CLVI.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part II. Solubility of carbon dioxide and of hydrogen. *J. Chem. Soc. Trans.* 101.

Findlay, A., Williams, T.J., 1913. LXXI.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part III. Solubility of carbon dioxide at pressures lower than atmospheric. *J. Chem. Soc. Trans.* 103.

Geffcken, G., 1904. Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussung. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 49U. <https://doi.org/10.1515/zpch-1904-4925>

Gerecke, J., 1969. Ein Beitrag zur Gaslöslichkeit in Elektrolytlösungen: Untersucht am

Annexes

Beisp. d. Löslichkeit v. H₂, CO₂ und NH₃ in Wasser und wässrigen Salzlösungen.

Gillespie, P.C., Wilson, G.M., 1982. GPA Research Report RR-48.

Han, J.M., Shin, H.Y., Min, B.-M., Han, K.-H., Cho, A., 2009. Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide+water system. *J. Ind. Eng. Chem.* 15, 212-216. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.09.012>

Hantzsch, A., Vagt, A., 1901. Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 38U. <https://doi.org/10.1515/zpch-1901-3841>

Harned, H.S., Davis, R., 1943. The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50°. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2030-2037. <https://doi.org/10.1021/ja01250a059>

Hou, S.-X., Maitland, G.C., Trusler, J.P.M., 2013. Phase equilibria of (CO₂+H₂O+NaCl) and (CO₂+H₂O+KCl): Measurements and modeling. *J. Supercrit. Fluids* 78, 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.03.022>

Hsu, C.C., Barton, J.R., 1971. Solubility of cyclopropane in alkyl carboxylic acids. *J. Chem. Eng. Data* 16, 93-95. <https://doi.org/10.1021/je60048a020>

Kiepe, J., Horstmann, S., Fischer, K., Gmehling, J., 2002. Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO₂ + H₂O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4393-4398. <https://doi.org/10.1021/ie020154i>

King, M.B., Mubarak, A., Kim, J.D., Bott, T.R., 1992. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides. *J. Supercrit. Fluids* 5, 296-302. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(92\)90021-B](https://doi.org/10.1016/0896-8446(92)90021-B)

Kobe, K.A., Williams, J.S., 1935. Confining liquids for gas analysis: Solubility of carbon dioxide in salt solutions. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 7, 37-38. <https://doi.org/10.1021/ac50093a017>

Koch, H.A., Stutzman, L.F., Blum, H.A., Hutchings, L.E., 1949. *Chem. Eng. Prog.*

Koschel, D., Coxam, J.-Y., Rodier, L., Majer, V., 2006. Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration.

- Fluid Phase Equilib. 247, 107-120. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.06.006>
- Kritschewsky, I.R., Shaworonkoff, N.M., Aepelbaum, V.A., 1935. Z. Phys. Chem.
- Kunerth, W., 1922. Solubility of CO₂ and N₂O in certain Solvents. Phys. Rev. 19, 512-524. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.19.512>
- Langlais, C., 2013. Impacts géochimiques de la présence d'oxygène sur les saumures en conditions de stockage géologique de CO₂: caractérisation de solubilités. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Li, X., Peng, C., Crawshaw, J.P., Maitland, G.C., Trusler, J.P.M., 2018. The pH of CO₂-saturated aqueous NaCl and NaHCO₃ solutions at temperatures between 308 K and 373 K at pressures up to 15 MPa. Fluid Phase Equilib. 458, 253-263. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.023>
- Li, Y.-H., Tsui, T.-F., 1971. The solubility of CO₂ in water and sea water. J. Geophys. Res. 76, 4203-4207. <https://doi.org/10.1029/JC076i018p04203>
- Li, Z., Dong, M., Li, S., Dai, L., 2004. Densities and Solubilities for Binary Systems of Carbon Dioxide + Water and Carbon Dioxide + Brine at 59 °C and Pressures to 29 MPa. J. Chem. Eng. Data 49, 1026-1031. <https://doi.org/10.1021/je049945c>
- Liu, Y., Hou, M., Yang, G., Han, B., 2011. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures. J. Supercrit. Fluids 56, 125-129. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.12.003>
- Lucile, F., Cézac, P., Contamine, F., Serin, J.-P., Houssin, D., Arpentinier, P., 2012. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Solution Containing Sodium Hydroxide at Temperatures from (293.15 to 393.15) K and Pressure up to 5 MPa: Experimental Measurements. J. Chem. Eng. Data 57, 784-789. <https://doi.org/10.1021/je200991x>
- Malinin, S.D., 1959. System water-carbon dioxide at high temperatures and pressures. Geokhimiya.
- Malinin, S.D., Kurovskaya, N.A., 1975. Investigation of CO₂ solubility in solution of chlorides at elevated temperature and pressures of CO₂. Geochemistry Int.
- Malinin, S.D., Saveleva., N.I., 1972. Experimental investigations of CO₂ solubility in

- NaCl and CaCl₂ solutions at temperatures of 25, 50 and 75 degrees and elevated CO₂ pressure. *Geochemistry Int.*
- Markham, A.E., Kobe, K.A., 1941. The Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Aqueous Salt Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 449-454. <https://doi.org/10.1021/ja01847a027>
- Matouš, J., Šobr, J., Novák, J.P., Pick, J., 1969. Solubility of carbon dioxide in water at pressures up to 40 atm. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 34, 3982-3985. <https://doi.org/10.1135/cccc19693982>
- Morgan, J., Pyne, H., 1930. Löslichkeitsbeziehungen in gasförmigflüssigen Systemen. II. Die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Wasser. *J. physic. Chem.*
- Morgan, O.M., Maass, O., 1931. AN INVESTIGATION OF THE EQUILIBRIA EXISTING IN GAS-WATER SYSTEMS FORMING ELECTROLYTES. *Can. J. Res.* 5, 162-199. <https://doi.org/10.1139/cjr31-062>
- Morrison, T.J., Billett, F., 1952. 730. The salting-out of non-electrolytes. Part II. The effect of variation in non-electrolyte. *J. Chem. Soc.* 3819. <https://doi.org/10.1039/jr9520003819>
- Müller, G., Bender, E., Maurer, G., 1988. Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 und 473 Kelvin. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 92, 148-160. <https://doi.org/10.1002/bbpc.198800036>
- Murray, C.N., Riley, J.P., 1971. The solubility of gases in distilled water and sea water—IV. Carbon dioxide. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 18, 533-541. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(71\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0011-7471(71)90077-5)
- Nakayama, T., Sagara, H., Arai, K., Saito, S., 1987. High pressure liquid-liquid equilibria for the system of water, ethanol and 1,1-difluoroethane at 323.2 K. *Fluid Phase Equilib.* 38, 109-127. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)90007-0)
- Nighswander, J.A., Kalogerakis, N., Mehrotra, A.K., 1989. Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt. % sodium chloride solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200.degree.C. *J. Chem. Eng. Data* 34, 355-360.

Annexes

<https://doi.org/10.1021/je00057a027>

Novák, J.P., Fried, V., Pick, J., 1961. Collect. Czech. Chem. Commun.

Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Kito, S., Ito, K., 1970. SALTING-OUT PARAMETERS OF GAS SOLUBILITY IN AQUEOUS SALT SOLUTIONS. J. Chem. Eng. Japan 3, 18-24. <https://doi.org/10.1252/jcej.3.18>

Portier, S., 2005. Solubilité de CO₂ dans les saumures des bassins sédimentaires. Université Louis Pasteur-Strasbourg I.

Postigo, M.A., Katz, M., 1987. Solubility and thermodynamics of carbon dioxide in aqueous ethanol solutions. J. Solution Chem. 16, 1015-1024. <https://doi.org/10.1007/BF00652585>

Power, G.G., Stegall, H., 1970. Solubility of gases in human red blood cell ghosts. J. Appl. Physiol. 29, 145-149. <https://doi.org/10.1152/jappl.1970.29.2.145>

Prutton, C.F., Savage, R.L., 1945. The Solubility of Carbon Dioxide in Calcium Chloride-Water Solutions at 75, 100, 120° and High Pressures 1. J. Am. Chem. Soc. 67, 1550-1554. <https://doi.org/10.1021/ja01225a047>

Prytz, K., Holst, H., 1895. Die Absorptionscoefficienten der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in Wasser bei dessen Gefrierpunkt. Ann. Phys. 290, 130-138. <https://doi.org/10.1002/j.0003-3804.1895.tb00009.x>

Qin, J., Rosenbauer, R.J., Duan, Z., 2008. Experimental Measurements of Vapor–Liquid Equilibria of the H₂O + CO₂ + CH₄ Ternary System. J. Chem. Eng. Data 53, 1246-1249. <https://doi.org/10.1021/je700473e>

Rosenqvist, J., Kilpatrick, A.D., Yardley, B.W.D., 2012. Solubility of carbon dioxide in aqueous fluids and mineral suspensions at 294K and subcritical pressures. Appl. Geochemistry 27, 1610-1614. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.03.008>

Rosenthal, W., 1954. Phd Thesis Univ. Strasbourg, Fr.

Rumpf, B., Nicolaisen, H., Öcal, C., Maurer, G., 1994. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation. J. Solution Chem. 23, 431-448. <https://doi.org/10.1007/BF00973113>

Sabirzyanov, A.N., Shagiakhmetov, R.A., Gabitov, F.R., Tarzimanov, A.A., Gumerov,

Annexes

- F.M., 2003. Water Solubility of Carbon Dioxide under Supercritical and Subcritical Conditions. *Theor. Found. Chem. Eng.* Vol.
- Sako, T., Sugeta, T., Nakazawa, N., Okubo, T., Sato, M., Taguchi, T., Hiaki, T., 1991. Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. JAPAN* 24, 449-455. <https://doi.org/10.1252/jcej.24.449>
- Sander, W., 1912. The solubility of carbon dioxide in water. *Z. Phys. Chem., Stochiom. Verwandtsch.*
- Savary, V., Berger, G., Dubois, M., Lacharpagne, J.-C., Pages, A., Thibeau, S., Lescanne, M., 2012. The solubility of CO₂+H₂S mixtures in water and 2M NaCl at 120°C and pressures up to 35MPa. *Int. J. Greenh. Gas Control* 10, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.021>
- Servio, P., Englezos, P., 2001. Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate. *Fluid Phase Equilib.* 190, 127-134. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00598-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00598-2)
- Setchenow, J., 1892. *Ann. Chim. Phys.*
- Shagiakhmetov, R.A., Tarzimanov, A.A., 1981. Measurements of CO₂ solubility in water up to 60 MPa. *Depos. Doc. SPSTL 200 khp-D81-1982.*
- Shchennikova, M.K., Devyatykh, G.G., Korshunov, I.A., 1957. *J. Appl. Chem.* 1149-1152.
- Shedlovsky, T., MacInnes, D.A., 1935. The First Ionization Constant of Carbonic Acid, 0 to 38°, from Conductance Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1705-1710. <https://doi.org/10.1021/ja01312a064>
- Siqueira Campos, C.E.P., Villardi, H.G.D., Pessoa, F.L.P., Uller, A.M.C., 2009. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Hexadecane: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling. *J. Chem. Eng. Data* 54, 2881-2886. <https://doi.org/10.1021/je800966f>
- Stewart, P.B., Munjal, P.K., 1970. Solubility of carbon dioxide in pure water, synthetic sea water, and synthetic sea water concentrates at -5.deg. to 25.deg. and 10- to 45-atm. pressure. *J. Chem. Eng. Data* 15, 67-71.

Annexes

<https://doi.org/10.1021/je60044a001>

Takenouchi, S., Kennedy, G.C., 1965. The solubility of carbon dioxide in nacl solutions at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 263, 445-454. <https://doi.org/10.2475/ajs.263.5.445>

Takenouchi, S., Kennedy, G.C., 1964. The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 262, 1055-1074. <https://doi.org/10.2475/ajs.262.9.1055>

Teng, H., Yamasaki, A., Chun, M.-K., Lee, H., 1997. Solubility of liquid CO₂ in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa and densities of the corresponding aqueous solutions. *J. Chem. Thermodyn.* 29, 1301-1310. <https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0249>

Tokunaga, J., 1975. Solubilities of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions. *J. Chem. Eng. Data* 20, 41-46. <https://doi.org/10.1021/je60064a025>

Traub, P., Stephan, K., 1990. High-pressure phase equilibria of the system CO₂—water—acetone measured with a new apparatus. *Chem. Eng. Sci.* 45, 751-758. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)87016-L](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)87016-L)

Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., Richon, D., 2004. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K. *Fluid Phase Equilib.* 226, 333-344. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.10.013>

Van Slyke, D.D., 1939. DETERMINATION OF SOLUBILITIES OF GASES IN LIQUIDS WITH USE OF THE VAN SLYKE-NEILL MANOMETRIC APPARATUS FOR BOTH SATURATION AND ANALYSIS. *J. Biol. Chem.* 130, 545-554. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)73525-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)73525-4)

Vilcu, R., Gainar, I., 1967. Löslichkeit der gase unter druck in flüssigkeiten. i. das system kohlendioxid-wasser. *Rev. Roum. Chim.*

Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2, 203-215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)

Wiebe, R., Gaddy, V.L., 1940. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various

Annexes

- Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. *Critical Phenomena* *. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 815-817. <https://doi.org/10.1021/ja01861a033>
- Wiebe, R., Gaddy, V.L., 1939. The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 100°, at Pressures to 700 Atmospheres. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 315-318. <https://doi.org/10.1021/ja01871a025>
- Yang, S.O., Yang, I.M., Kim, Y.S., Lee, C.S., 2000. Measurement and prediction of phase equilibria for water+CO₂ in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilib.* 175, 75-89. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00467-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00467-2)
- Yasunishi, A., Yoshida, F., 1979. Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data* 24, 11-14. <https://doi.org/10.1021/je60080a007>
- Yeh, S.-Y., Peterson, R.E., 1964. Solubility of Carbon Dioxide, Krypton, and Xenon in Aqueous Solution. *J. Pharm. Sci.* 53, 822-824. <https://doi.org/10.1002/jps.2600530728>
- Yuan, C.-B., Yang, J.-Z., 1993. Solubilities and Activity Coefficients of CO₂ in NaCl+15 Mass% Glucose-Water Mixture from 278.15 to 318.15K. *Chem. J. Chinese Univ.*
- Zawisza, A., Malesinska, B., 1981. Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5 MPa and at temperatures up to 473 K. *J. Chem. Eng. Data* 26, 388-391. <https://doi.org/10.1021/je00026a012>
- Zel'venskii, Y., 1937. The solubility of carbon dioxide in water under pressure. *Zh. Khim. Promsti.*
- Zheng, D.-Q., Guo, T.-M., Knapp, H., 1997. Experimental and modeling studies on the solubility of CO₂, CHCl₃, CHF₃, C₂H₂F₄ and C₂H₄F₂ in water and aqueous NaCl solutions under low pressures. *Fluid Phase Equilib.* 129, 197-209. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03177-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03177-9)

APPENDIX A: THERMODYNAMIC INFORMATION USED IN THE PAPER

This appendix lists the chemical species used for the calculations presented in the paper.

-analytical describes the six coefficients for the analytical expression of the temperature dependent log K. $\log_k = a_1 + a_2 \cdot T + a_3/T + a_4 \cdot \log_{10}(T) + a_5/T^2 + a_6 \cdot T^2$, with temperature T in Kelvin.

-HKF gathers 8 parameters: the 7 HKF parameters ($a_1, a_2, a_3, a_4, C_1, C_2, \omega_{Tr,Pr}$) used to calculate the standard partial molar heat capacity and the volume of any aqueous species i at infinite dilution (Helgeson et al., 1981) and one additional parameter, ν_i , corresponding to the number of ions formed by the complete dissociation of one molecule of solute (Lach et al., 2016).

-T_c is the critical temperature of gas used for the calculation of Peng-Robinson equations (in K).

-P_c is the critical pressure of gas used for the calculation of Peng-Robinson equations (in atm).

-omega is the acentric factor used for the calculation of Peng-Robinson equations.

Pitzer interaction parameters describe the nine coefficients for the analytical expression of the temperature dependent Y(T) (equation 9 in the main text of the paper).

*******SOLUTION_SPECIES*******

H+ = H+

log_k 0.000
-HKF 0 0 0 0 0 0 1

H2O = OH- + H+

#Thermoddem, (Blanc et al., 2012)

-analytic -7.0196498e+02 -1.1274099e-01 3.6168709e+04 2.5360400e+02 -2.4233014e+06
-HKF 0.524 0.31e2 7.71 -11.64e4 17.36 -43.29e4 7.22e5 1

Na+ = Na+

#Thermoddem, (Blanc et al., 2012)

log_k 0.000
-HKF 0.769 -956 13.62 -11.41e4 76.07 -12.47e4 1.38e5 1

Cl- = Cl-

#Thermoddem, (Blanc et al., 2012)

log_k 0.000

Annexes

-HKF 1.687 20.09e2 23.28 -11.91e4 -18.41 -23.91e4 6.09e5 1

Na+ + OH- = NaOH #Thermoddem (Blanc et al., 2012) and Lach et al.
(2015)

-analytic 2.34885584E+04 3.42671750E+00 -1.31435240E+06 -8.47837850E+03 7.75835538E+07
-HKF 0.614 -17.57e2 30.96 -10.90e4 92.05 12.55e4 -3.01e5 2

HCO3- = HCO3- #Thermoddem, (Blanc et al., 2012)

log_k 0.000
-HKF 3.164 4.81e2 5.17 -11.83e4 54.14 -19.91e4 5.33e5 2

HCO3- = CO3-2 + H+ #Thermoddem, (Blanc et al., 2012)

-analytic -7.7058363e+02 -1.2433524e-01 4.2038783e+04 2.7739481e+02 -2.6727365e+06
-HKF 1.193 -16.67e2 26.84 -10.94e4 -13.89 -71.93e4 14.19e5 1

CO3-2 + 2 H+ = CO2 + H2O #Appelo et al. (2014) and This work

-analytic 464.1965 0.09344813 -26986.16 -165.75951 2248628.9
-HKF 3.05014 384.928 8.66088 -51463.2 18.805376 818177.67 -669440

SO4-2 = SO4-2 #Thermoddem, (Blanc et al., 2012)

log_k 0.000
-HKF 3.473 -8.30e2 -25.99 -11.28e4 6.86 -75.30e4 13.16e5 1

*****PHASES*****

Halite

NaCl = 1Cl- + 1Na+ #Thermoddem, (Blanc et al., 2012)
-analytic -7.5224954e+02 -1.1904958e-01 4.1385703e+04 2.7417933e+02 -2.4809109e+06

Mirabilite

Na2SO4:10H2O = SO4-2 + 2 Na+ + 10 H2O # Lach et al. (2016)
-analytic -4.86996660E+03 -1.50030705E+00 1.19561391E+05 1.98633627E+03

Thenardite

Na2SO4 = 2Na+ + SO4-2 # Lach et al. (2016)
-analytic -3.50862995E+03 -5.18430862E-01 1.99075358E+05 1.26574808E+03 -1.21641701E+07

NaOH

NaOH = Na+ + OH- # Lach et al. (2015)
-analytic -17395.74 -2.361777 1020186.8 6221.183 -62919000

NaOH:H2O

NaOH:H2O = Na+ + OH- + H2O # Lach et al. (2015)
-analytic 8.389405E+00 -1.223459E-02

Annexes

NaOH:2H2O

NaOH:2H2O = Na+ + OH- + 2 H2O

Lach et al. (2015)

-analytic -6.791770E+03 9.017376E+00 2.114698E+06 -2.881362E+02 -2.020161E+08

NaOH:3.11H2O

NaOH:3.11H2O = Na+ + OH- + 3.11 H2O

Lach et al. (2015)

-analytic 3.976450E+02 -7.112832E-01 -5.482963E+04

NaOH:3.5H2O

NaOH:3.5H2O = Na+ + OH- + 3.5 H2O

Lach et al. (2015)

-analytic -3.799931E+03 4.471346E+00 1.078162E+06 0 -1.019490E+08

NaOH:4H2O

NaOH:4H2O = Na+ + OH- + 4 H2O

Lach et al. (2015)

-analytic 7.038429E+01 -1.158451E-01 -1.005760E+04

CO2(g)

CO2 = CO2

#Appelo et al. (2014)

-analytic 109.534 1.9913e-2 -6986.04 -40.83 669370

-T_c 304.2

-P_c 72.80

-Omega 0.225

H2O(g)

H2O = H2O

#Thermoddem (Blanc et al., 2012) and Appelo et al. (2014)

-analytic -2.3213898E+1 -4.7007593E-4 3.0569287E+3 5.9253123E+0 -4.8803037E+3

-T_c 647.3

-P_c 217.60

-Omega 0.344

*****PITZER INTERACTION PARAMETERS*****

-B0

H+ Cl- 5.20980985E-02 6.26911217E-04 -2.17745839E-06 0 0 1.00115257E-01 4.87979143E+01

Christov et Møller (2004)

H+ SO4-2 -1.48303709E+00 1.77928136E-02 -6.29550580E-05 7.03841000E-08

Christov et Møller (2004)

Na+ Cl- 1.43783204E+01 5.60767406E-03 -2.61718135E-06 -4.22185236E+02 -2.51226677E+00 0

4.43854508E+00 -1.70502337E+00

Lach et al. (2017)

Na+ SO4-2 107.35561 0.04794672 -0.00002034 0 -2736.492 -19.41903 -0.1243008

Lach et al. (2016)

Annexes

Na+ OH- 5.54259630E+01 2.51836600E-02 -1.06200000E-05 0 -1.33064100E+03 -1.00792900E+01
3.73915000E-03 # Lach et al. (2015)

-B1

H+ Cl- 2.19549623E+00 -7.77644382E-03 1.84693733E-05 0 0 0 -4.06503624E-01 -4.61357568E+02
Christov et Møller (2004)

H+ SO4-2 0 # Christov et Møller (2004)

Na+ Cl- -4.83060685E-01 1.40677479E-03 0 0 1.19311989E+02 0 0 0 -4.23433299E+00
Lach et al. (2017)

Na+ SO4-2 1.01743540E+03 4.50315110E-01 -1.94940000E-04 0 -2.61375530E+04 -
1.83904640E+02 1.18375000E-04 8.51963305E+02 0 # Lach et al. (2016)

Na+ OH- 0 -2.40211500E-02 1.27195000E-05 0 -1.31101880E+03 1.86335653E+00 -1.12184110E-01
Lach et al. (2015)

-C0

H+ Cl- 0 # Christov et Møller (2004)

H+ SO4-2 -2.54119885E+00 2.14343886E-02 -5.70137550E-05 4.80658000E-08
Christov et Møller (2004)

Na+ Cl- -1.00588714E-01 -1.80529413E-05 3.41172108E-08 0 8.61185543E+00 1.24880954E-
02 0 6.83040995E-02 2.93922611E-01 # Lach et al. (2017)

Na+ SO4-2 -1.35746780E-01 1.30021000E-04 0 0 3.00944336E+01 0 3.86475370E-
02 # Lach et al. (2016)

Na+ OH- -4.24950950E+00 -1.96278000E-03 8.45522000E-07 0 1.06050240E+02 7.73351829E-01 -
8.88050000E-04 # Lach et al. (2015)

-THETA

H+ Na+ 4.81363462E-02 0 0 -4.05430635E+00 # Christov et Møller (2004)

Cl- SO4-2 7.00000000E-02 # Møller (1988)

OH- Cl- 1.10485703E-01 0 0 0 -4.93613455E+01 # Christov et Møller (2004)

OH- SO4-2 0 # Lach et al. (2017)

-LAMDA

Na+ H+ Cl- -1.45623335E-02 0 0 0 3.59308925E+00 # Christov et Møller (2004)

Na+ H+ SO4-2 4.76203879E-03 0 0 0 2.47901813E+00 # Christov et Møller (2004)

Na+ OH- Cl- 208.2495564 0.109186283 -5.10064E-05 0 -4572.706051 -38.77759442 0.090538347
Lach et al. (2015)

Na+ OH- SO4-2 -0.01385 # Lach et al. (2017)

Na+ Cl- SO4-2 -9E-03 # Møller (1988)

APPENDIX B: COMPARISON OF MODEL RESULTS

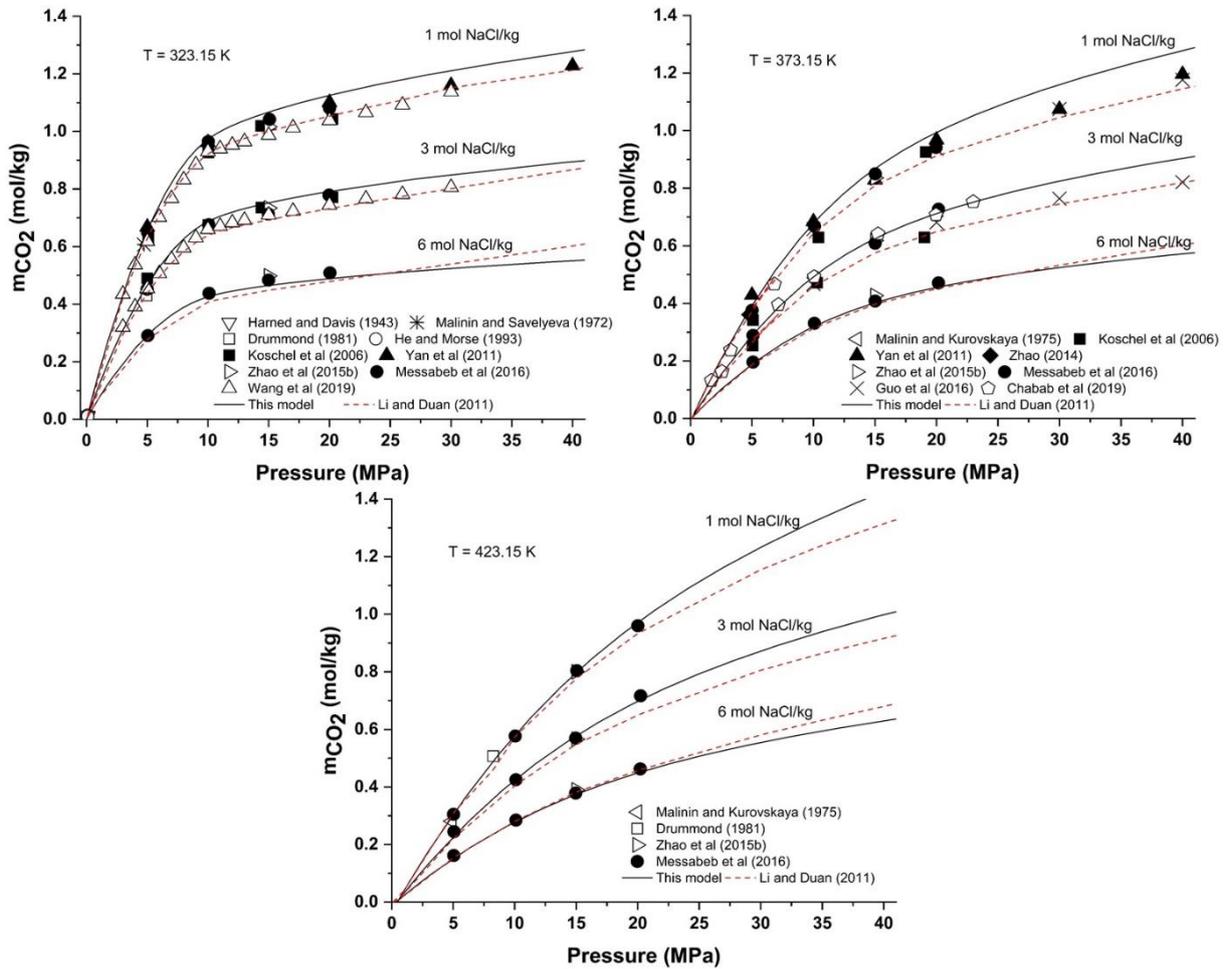


Figure B1 – CO₂ solubilities in aqueous NaCl solution calculated by PhreeSCALE vs. experimental data vs. Li and Duan, 2011 model at 323.15, 373.15 and 423.15 K.

Annexes

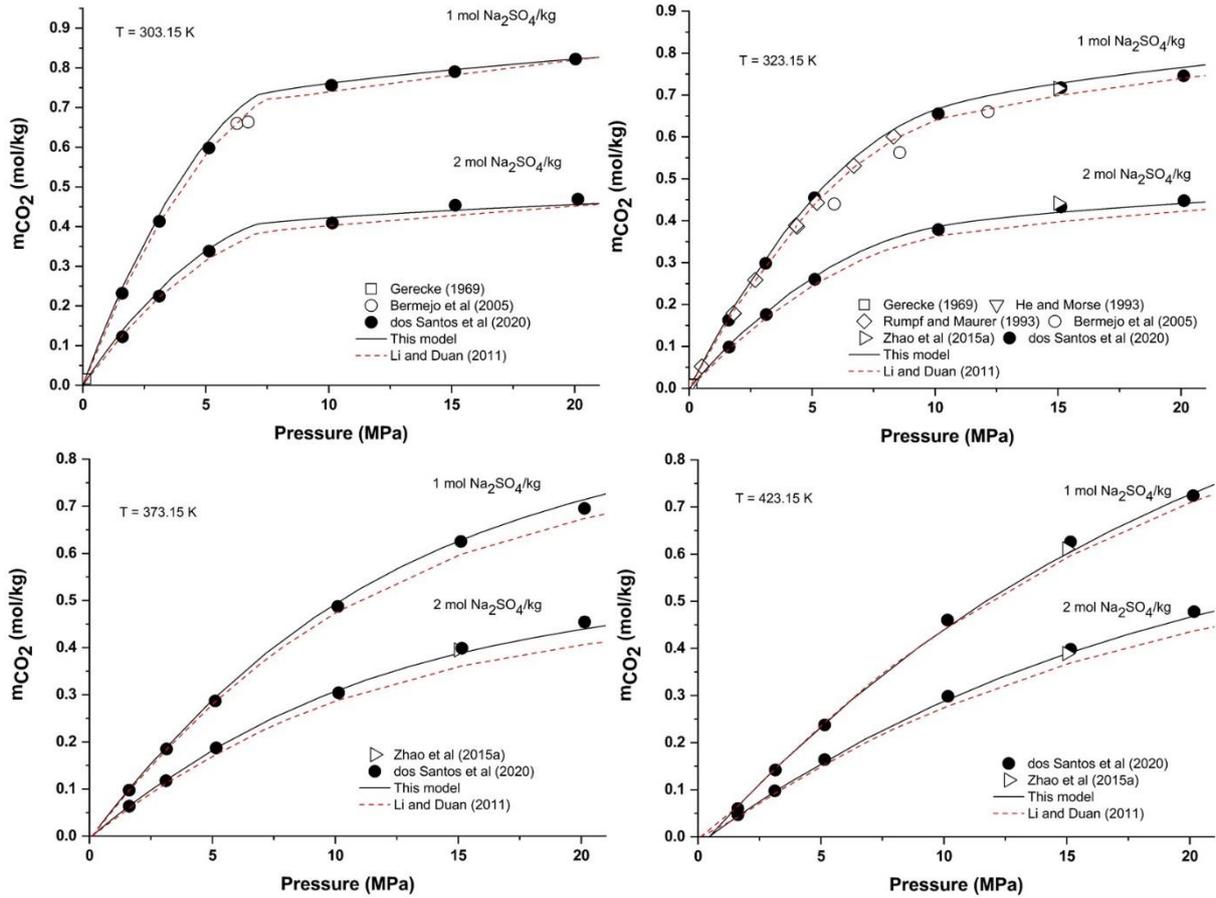


Figure B2 – CO₂ solubilities in aqueous Na₂SO₄ solution calculated by PhreeSCALE vs. experimental data vs. Li and Duan, 2011 model at 303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K.

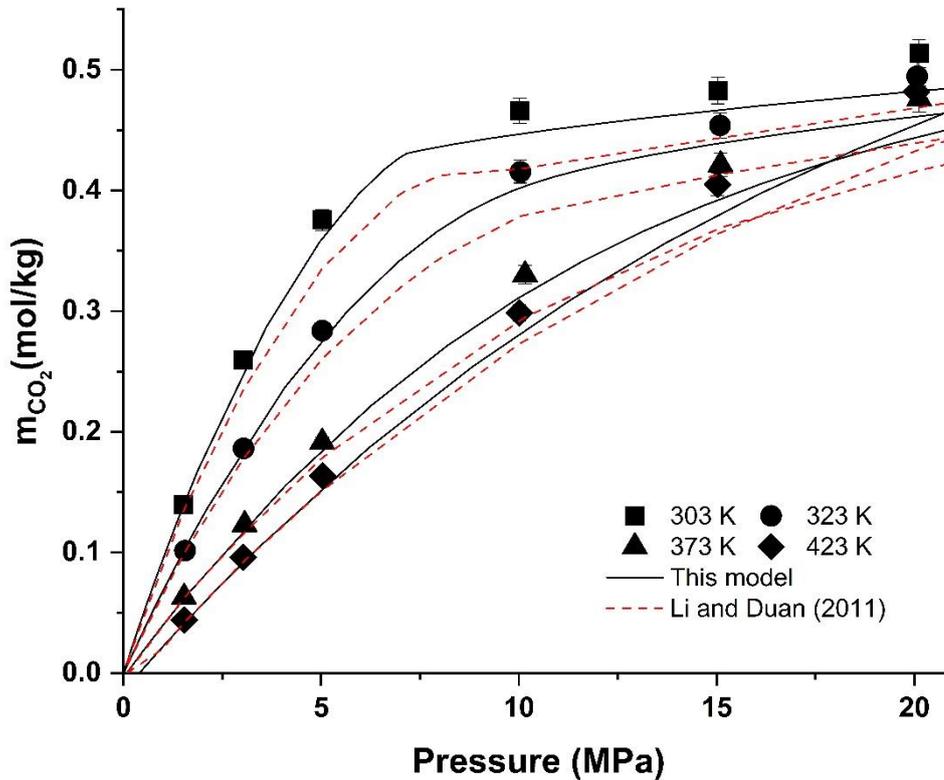


Figure B3 – CO₂ solubilities in aqueous NaCl-Na₂SO₄ solution calculated by PhreeSCALE vs. experimental data vs Li and Duan, 2011 model at 303.15, 323.15, 373.15 et 423.15 K.

REFERENCES

- Appelo, C.A.J., Parkhurst, D.L., Post, V.E.A., 2014. Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 49-67. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.003>
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermodem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Appl. Geochemistry* 27, 2107-2116. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002>
- Christov, C., Møller, N., 2004. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and

- temperature 1 Associate editor: D. J. Wesolowski. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1309-1331. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.017>
- Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., Flowers, G.C., 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 d. *Am. J. Sci.* 281, 1249-1516. <https://doi.org/10.2475/ajs.281.10.1249>
- Lach, A., André, L., Lassin, A., 2017. Darapskite solubility in basic solutions at 25 °C: A Pitzer model for the Na NO₃SO₄OH H₂O system. *Appl. Geochemistry* 78, 311-320. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.008>
- Lach, A., André, L., Lassin, A., Azaroual, M., Serin, J.-P., Cézac, P., 2015. A New Pitzer Parameterization for the Binary NaOH–H₂O and Ternary NaOH–NaCl–H₂O and NaOH–LiOH–H₂O Systems up to NaOH Solid Salt Saturation, from 273.15 to 523.15 K and at Saturated Vapor Pressure. *J. Solution Chem.* 44, 1424-1451. <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0357-6>
- Lach, A., Boulahya, F., André, L., Lassin, A., Azaroual, M., Serin, J.-P., Cézac, P., 2016. Thermal and volumetric properties of complex aqueous electrolyte solutions using the Pitzer formalism – The PhreeSCALE code. *Comput. Geosci.* 92, 58-69. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2016.03.016>
- Li, J., Duan, Z., 2011. A thermodynamic model for the prediction of phase equilibria and speciation in the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃–CaSO₄ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to halite saturation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4351-4376. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.019>
- Møller, N., 1988. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system, to high temperature and concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 821-837. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90354-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90354-7)