

THÈSE

**COUPLAGE ENTRE ADSORPTION ET
DÉFORMATION EN MILIEUX MICROPOREUX :
EXPÉRIMENTATIONS ET MODÉLISATIONS.**

présentée devant

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

pour l'obtention du grade de

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

par

LAURENT PERRIER

École doctorale :

Sciences Exactes & leurs applications (ED211)

Spécialité :

PHYSIQUE

Doctorat soutenu le 10/12/2015 devant la Commission d'examen

Jury MM.

DAVID GRÉGOIRE	Maître de conférences - Directeur	LFC-R - Univ. Pau et des Pays de l'Adour
CHRISTIAN HELLMICH	Professeur - Examineur	IMWS-TU Wien - Vienna University of Technology
ROLAND PELLENQ	Directeur de recherche CNRS - Examineur	MIT-CNRS - Cambridge
JEAN-MICHEL PEREIRA	Chercheur - Rapporteur	Lab. Navier, École des Ponts - Univ. Paris-Est
GILLES PIJAUDIER-CABOT	Professeur - Co-directeur	LFC-R - Univ. Pau et des Pays de l'Adour
FRÉDÉRIC PLANTIER	Maître de conférences - Co-encadrant	LFC-R - Univ. Pau et des Pays de l'Adour
JIAN-FU SHAO	Professeur - Rapporteur	LML - Polytech. de Lille
MATTHIEU VANDAMME	Chercheur - Examineur	Lab. Navier, École des Ponts - Univ. Paris-Est

Université de Pau et des Pays de l'Adour
LFC-R – UPPA – CNRS UMR5150
Campus Montauray, 64600 Anglet, France

Résumé

Cette thèse vise à caractériser l'influence d'une phase adsorbée sur les déformations instantanées en milieu microporeux qui se distinguent par la présence de pores de diamètres inférieurs à 2 nanomètres. Les charbons, activés ou naturels, les roches à faibles perméabilités, les argiles, les matériaux cimentaires et de nombreux biomatériaux comme les os rentrent dans cette catégorie. Ces dernières années, une attention particulière a été portée sur ces matériaux car la surface spécifique (surface développée du milieu poreux) augmente fortement avec la diminution de la taille des pores. Du fait de la présence de cette grande surface spécifique (de l'ordre de 100 à $1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), les matériaux microporeux peuvent piéger, sous forme adsorbée, une grande quantité de molécules de fluide avec des applications dédiées à la récupération d'hydrocarbure, au stockage géologique, à la séparation, la catalyse ou au transport de médicament.

Pour ces matériaux microporeux, une déviation de la poromécanique classique, introduite par Biot il y a 75 ans, est attendue. Dans les plus petits pores, de taille nanométrique, ces molécules de fluide se trouvent fortement confinées et leurs interactions sont modifiées. Cet effet inclut les interactions fluide-fluide et fluide-solide et peut avoir des conséquences importantes à l'échelle macroscopique, comme un gonflement instantané du milieu poreux. Dans différents contextes, ces déformations peuvent être critiques. Par exemple, le gonflement in situ induit par adsorption dans les charbons naturels a été identifiés comme étant la source principale de la chute d'injectivité de CO_2 lors de la production assistée de méthane dans des veines de charbon. Plus généralement, les matériaux poreux naturels et de synthèse sont généralement composés d'une double porosité : la microporosité où le fluide est piégé sous forme adsorbée et une méso ou macroporosité nécessaire pour assurer le transport de fluide vers et à partir des nanopores. Si l'adsorption dans les nanopores induit des déformations à l'échelle macroscopique, le gonflement de la matrice peut refermer la porosité de transport, réduire la perméabilité globale du système poreux ou annihiler sa fonctionnalité. A l'inverse, la désorption de gaz peut induire un retrait de la matrice et de la microfissuration qui peut aider à la récupération d'huile ou de gaz dans le contexte de l'exploitation de ressources non conventionnelles.

La première partie du document présente les définitions utiles et un état de l'art actuel concernant les matériaux poreux, leur caractérisation, les théories classiques de poromécanique et d'homogénéisation mécanique en milieu poreux, le phénomène d'adsorption et la mesure expérimentale de quantité adsorbées, la mise en évidence expérimentale du couplage adsorption/déformation et les modèles correspondant de la littérature.

La deuxième partie de ce travail de thèse présente un nouveau modèle poromécanique étendu permettant de prédire les gonflements induits par adsorption de gaz en tenant compte de la variation incrémentale de la porosité au cours du gonflement. Ce modèle est tout d'abord développé dans le cas de milieux poreux purement microporeux, homogènes et isotropes, saturés par un fluide en conditions isothermes et réversibles. Il est confronté à des résultats expérimentaux de la littérature mettant en jeu un substrat de charbon naturel saturé de méthane et de dioxyde de carbone et un bon accord est obtenu même s'il est difficile de trouver dans la littérature des mesures complètes et simultanées d'adsorption et de déformation induites permettant une validation fine de modèles. Le modèle est ensuite étendu au cas d'un milieu poreux présentant une double porosité, c'est à dire une microporosité piégeant le fluide sous forme adsorbée et une macroporosité de transport. En supposant une séparation des échelles de porosité, les propriétés mécaniques et poromécaniques et les gonflements induits sont estimés de façon incrémentale à partir des quantités de gaz adsorbées en tenant compte de la variation des

porosités. Ce modèle présente l'originalité de n'avoir aucun paramètre à identifier au cours du trajet de chargement. Les seuls paramètres du modèle sont les caractéristiques poromécaniques initiales du matériau qui sont des quantités mesurables expérimentalement.

La troisième partie présente le développement d'une nouvelle technique expérimentale de mesures simultanées de quantités adsorbées et de déformations induites par adsorption. Le nouveau banc d'essai développé met en jeu une technique manométrique de mesure d'isotherme d'adsorption couplée à une mesure de déformations en plein champ par corrélation d'images numériques, pour une large gamme de pression (0 – 15 MPa) et de température (30 – 100°C). Une étude complète des incertitudes de mesure est tout d'abord réalisée. La technique manométrique est ensuite validée en comparant avec des mesures de quantités adsorbées de méthane et de dioxyde de carbone à 30°C sur un charbon actif de référence obtenues par une technique différente (gravimétrique). Enfin, sont présentées des mesures complémentaires accessibles grâce au montage, comme le volume initial de pore, la densité du squelette, le module de compressibilité du squelette ainsi que le coefficient de dilatation thermique du milieu.

Dans une quatrième partie, le nouveau banc d'essai développé est utilisé pour tester le nouveau modèle poromécanique sur d'un échantillon commercial de charbon actif saturé par du méthane (30°C, 0 – 12 MPa) et du dioxyde de carbone (45°C, 0 – 5 MPa). Le matériau présente la particularité de posséder à la fois une microporosité et une macroporosité importantes, de 30% et 40% respectivement. Après une caractérisation complète du matériau, les mesures et estimations de déformations induites par adsorption sont confrontées et un très bon accord est obtenu, validant le modèle développé. Une fois le modèle validé, il est utilisé pour estimer la diminution de porosité de transport induite par gonflement de la matrice microporeuse.

La dernière partie du document est dédiée à l'étude d'un charbon naturel issu d'un réservoir naturel dédié à la récupération assistée de méthane par injection de dioxyde de carbone. Ce matériau présente la particularité de posséder trois échelles de porosité distincte : une microporosité où le gaz est piégé (0.5%), une macroporosité de transport (4%) et un réseau de failles naturelles assurant également le transport (11%). L'obtention de cartes de déformation en plein champ permet de visualiser directement l'influence du réseau de failles naturelles et d'isoler des zones homogènes entre ces failles où le modèle développé peut s'appliquer. Là encore, une comparaison modèle-expérience présente un bon accord.

À la Mémoire de mon Père, de mon Grand-père, de mon Oncle.

Remerciements

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de cet excellent jury pour l'intérêt qu'ils ont porté sur mon travail et les discussions constructives lors de la soutenance. Je remercie **Roland Pellenq** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. J'exprime mes profonds remerciements à **Jean-Michel Pereira** et à **Jian-Fu Shao** pour avoir accepté de rapporter mon travail, leurs remarques m'ont rempli de fierté. Je remercie **Christian Hellmich** d'avoir répondu présent pour juger ma thèse, ainsi que **Matthieu Vandamme** pour l'apport de ses remarques et les échanges que nous avons eu sur ses données sur le charbon naturel. C'était un honneur et une grande fierté de présenter mon travail devant un tel jury.

Mes remerciements vont vers mes directeurs et encadrant de thèse. Je remercie du fond du cœur **Gilles Pijaudier-Cabot** de m'avoir accueilli au sein du *Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFR-R)*, et pour m'avoir dirigé et guidé dans les moments clefs de ma thèse. Ses recadrages ont été existentiels dans la construction et le développement de mon travail. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **David Grégoire** de m'avoir fait confiance afin de travailler dans son projet. Merci d'avoir été présent au quotidien, tout en me laissant une certaine autonomie qui m'a permis de découvrir le monde de la recherche. C'est un honneur et un privilège d'avoir été initié au métier de chercheur à ses côtés. J'espère avoir pu acquérir quelques unes de ses qualités scientifiques. Je tiens à manifester ma reconnaissance à **Frédéric Plantier** pour m'avoir encadré pendant ma thèse. Il m'a transmis son goût pour les sciences expérimentales mais aussi théoriques. Un grand merci pour ses aides précieuses quotidiennes et pour sa disponibilité à chaque moment. J'ai pu m'apercevoir toutes les qualités que doit posséder un chercheur à ses côtés. Le fait d'avoir été dirigé et épaulé par vous est une grande fierté pour moi. Sans vos compétences et votre confiance, il est certain que ce travail ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui. Ces quelques lignes ne peuvent pas traduire toute la reconnaissance et le respect que j'ai envers vous.

La vie d'une thèse est avant tout une aventure humaine dans laquelle se tissent des liens d'amitiés au sein du laboratoire. C'est la raison pour laquelle je tiens à remercier une nouvelle fois **David** et **Frédéric**, "**Féfé**". Leurs qualités en tant que directeur ou encadrant sont indéniables, mais il n'en serait rien sans leurs grandes qualités humaines. Un grand merci à toi **David** pour tes conseils, pour les moments passés ensemble, des parties de pelote en passant par la descente à vélo de la 7^{ème} avenue en évitant quelques taxis new-yorkais, ainsi que, entre autre, les dégustations des burgers norvégiens ! Un grand merci à toi **Féfé**, notamment pour tes mots toujours justes, pour ton œil bienveillant, tant auprès des manipulations expérimentales que jusqu'au bord du terrain de rugby. Merci à vous de m'avoir écouté, rassuré et soutenu pendant ces trois années, j'ai pu me construire à vos côtés. Merci à toi **Kiki** pour ton regard extérieur, tes précieux conseils lors de nos discussions scientifiques sur mon travail et ton soutien permanent. Les pauses du matin, du midi et du soir seraient beaucoup moins animées sans ta bonne humeur communicante ! Une pensée pour toi **Caca**, pour ta joie de vivre et pour tes judicieux conseils en tant que doctorante exemplaire. Ainsi qu'à **Cécé**, qui réussit à jouer en même temps au po-

ker/belote, ou au poker/pétanque ! Je ne peux garder que de bons souvenirs avec vous tous. Je vous remercie du fond du cœur car j'ai pu connaître l'immense joie de venir tous les matins au *boulot* avec le sourire, cela grâce à vous.

Je voudrais saluer les membres du laboratoire *LFR-C* avec lesquels j'ai pu collaborer pendant ces trois années : **Valier** pour les mesures d'ultra-son, **Pascale** et **Fabrice** pour les premières images *3D* du charbon naturel issues de la tomographie RX. Je voudrais remercier **Marie** pour son efficacité et sa disponibilité. Sans oublier **Henri, Fabrizio, Béber, Vincent, Fadi, Lionel, Thomas, Gyorgy** et tout le LFC-R, ainsi que les membres du SIAME, **João, Olivier, Benoit, Hatem, Walter...** Je tiens à saluer les membres de l'UFR Sciences et Techniques de la Côte Basque avec lesquels j'ai pu travailler lors de mon monitorat : chef **Beñat, Fédé, Kiki, Pierre...**

La thèse prend une part importante dans la vie d'un doctorant, mais elle n'aurait pas été la même sans les personnes que je côtoie dans ma vie personnelle. Un énorme merci pour tous ces moments passés avec vous mes Amis : **Brice, Jérémy** qui ont pu être présents lors de ma soutenance ; **Poupouy, Fafa** qui ont été les auteurs du punch qui nous a fait danser le *mutxiko* jusqu'à tard dans la nuit précédant la soutenance ; **Mundu, Lolotx, Loick, Arnaud, Thomas, Gallo**, notre canuck **Darg** et tous ceux que j'oublie... Votre amitié est inestimable et plus que nécessaire autant dans les bons moments que dans les plus difficiles. Un grand merci aussi à la famille de la *battitte*.

Je serais éternellement reconnaissant envers **ma mère** qui a su me porter et montrer la voie pour en arriver jusqu'ici. C'est la raison pour laquelle, je te dédie ce manuscrit. Il est certain que je n'aurais pas pu finir sans le soutien de toute ma famille : **ma sœur, ma filleule, mes grands-parents, mes oncles/tantes, mes cousines et mon cousin**. Je tiens aussi à saluer ma belle-famille pour leur soutien et leur présence dans les moments les plus importants, un grand merci à vous.

Je tiens à dédier ce mémoire à **mon père**, à mon **grand-père** et à **mon oncle**. Je ne serais pas devenu le même homme sans les valeurs que vous m'avez inculqué. Il n'y a pas un seul jour sans que je pense à vous...

Enfin, je dédie ce mémoire à toi, **Marie**. Ton soutien, ta patience, tes encouragements quotidiens sans relâches, même jusqu'à l'écriture de ces mots, me rendent admiratif. Je ne sais pas comment j'aurais fait sans ta présence à mes côtés, sans les moments de bonheur passés avec toi. Ces mots ne transmettent pas assez tout l'émerveillement que j'ai envers toi.

Table des matières

Résumé	iii
	v
Remerciements	vi
Table des matières	viii
Table des figures	xiv
Liste des tableaux	xvi
Introduction générale.	1
1 L'état de l'art du sujet.	5
1.1 Définitions.	6
1.2 Le phénomène d'adsorption.	9
1.2.1 Définitions.	9
1.2.2 Les techniques de mesures de quantités adsorbées.	10
1.2.2.1 La technique manométrique.	10
1.2.2.2 La technique gravimétrique.	14
1.2.2.3 Notion de quantités en excès.	14
1.2.2.4 Équations d'état.	15
1.2.2.5 L'isotherme d'adsorption.	16
1.2.3 Caractérisations des volumes poreux.	18
1.2.3.1 Le porosimètre au mercure.	20
1.2.3.2 Le porosimètre à gaz.	21
1.3 La poromécanique.	24
1.3.1 La poromécanique classique.	24
1.3.2 Modèles d'homogénéisations.	27
1.3.2.1 Approximation Mori-Tanaka.	28
1.3.2.2 Homogénéisation par approche itérative.	29
1.3.3 Caractérisations des propriétés mécaniques du poreux.	30
1.4 Mise en évidence expérimentale du couplage adsorption / déformation.	33
1.4.1 Les techniques expérimentales existantes.	33
1.4.2 Principe de la technique de corrélation d'images (DIC).	35
1.5 Modélisations du couplage adsorption/déformation.	37
1.6 Conclusions, discussions, perspectives.	41

1.7	Bibliographie du chapitre	42
2	Modèles poromécaniques : prédictions du gonflement induit par adsorption.	49
2.1	Nouveau modèle poromécanique avec de la variation de la porosité.	50
2.1.1	Extension à la variation de la porosité.	50
2.1.2	Effets du gonflement sur l'adsorption.	51
2.1.3	Bilan des équations du modèle.	53
2.1.4	Validation du modèle avec des mesures expérimentales.	55
2.1.4.1	Identifications des paramètres du modèle.	55
2.1.4.2	Résultats.	56
2.1.5	Premières conclusions et discussions.	60
2.2	Modèle poromécanique étendu à la double porosité.	61
2.2.1	Présentation du problème.	61
2.2.2	Conditions d'équilibre thermodynamique.	61
2.2.3	Comportement poroélastique linéaire appliqué à la double porosité.	62
2.2.4	Détermination des propriétés poromécaniques.	64
2.2.5	Pressions effectives et coefficients de confinement dans les pores.	67
2.2.6	Bilan des équations d'un poreux immergé dans un fluide.	69
2.2.7	Principe du modèle poromécanique étendu à la double porosité	70
2.3	Conclusions, remarques et perspectives.	72
2.4	Bibliographie du chapitre	73
3	Une nouvelle technique expérimentale.	75
3.1	Nouvelle technique expérimentale.	76
3.1.1	Description de l'essai.	77
3.1.2	Limites d'utilisation de l'appareillage.	78
3.2	Mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des déformations.	82
3.2.1	Mesures des isothermes d'adsorptions.	82
3.2.2	Mesures des courbes de déformations.	83
3.3	Mesures complémentaires grâce au montage.	89
3.3.1	Volume de la matrice poreuse.	89
3.3.2	Caractérisation du module d'incompressibilité du squelette.	90
3.3.3	Estimation du coefficient de dilatation thermique.	90
3.4	Conclusions et discussions.	91
3.5	Bibliographie du chapitre	92
4	Validation du modèle poromécanique sur un charbon actif.	95
4.1	Matériau utilisé.	97
4.1.1	Caractérisations des volumes poreux.	98
4.1.1.1	Volume de la porosité d'adsorption.	98
4.1.1.2	Volume de la porosité de transport.	99
4.1.1.3	Distributions des tailles de pores.	99
4.1.2	Caractérisations des propriétés de la matrice.	100
4.1.2.1	Estimation du coefficient de dilatation thermique.	100

4.1.2.2	Volume de la matrice.	101
4.1.2.3	Caractérisation du module d'incompressibilité du squelette.	102
4.1.3	Caractérisations des propriétés mécaniques homogénéisées.	103
4.2	Mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des déformations.	105
4.2.1	Mesures des isothermes d'adsorption.	105
4.2.2	Mesures des courbes des déformations.	106
4.2.3	Discussions des mesures expérimentales.	108
4.3	Confrontations modélisations et expérimentations.	109
4.3.1	Propriétés mécaniques initiales.	109
4.3.2	Estimation de la déformation pour le charbon actif immergé.	111
4.3.3	Évolutions des variables dans les pores d'adsorption.	113
4.3.4	Variations des propriétés du matériau.	115
4.3.4.1	Variations des porosités.	115
4.3.4.2	Variations des propriétés mécaniques et poromécaniques.	116
4.3.5	L'apport de l'extension du modèle poromécanique à la double porosité.	117
4.4	Application du modèle dans un milieu contraint.	118
4.4.1	Évolutions des variables dans les pores d'adsorption.	119
4.4.2	Variations des propriétés du matériau.	120
4.4.2.1	Variations des porosités.	120
4.4.2.2	Variations des propriétés mécaniques.	122
4.4.3	Discussions.	122
4.5	Conclusions et discussions.	123
4.6	Bibliographie du chapitre	124
5	Application sur un matériau naturel : le charbon de mine.	127
5.1	Présentation du matériau utilisé.	128
5.2	Caractérisations du charbon naturel.	129
5.2.1	Caractérisation des volumes poreux.	129
5.2.1.1	Volume de la porosité d'adsorption.	130
5.2.1.2	Volume de la porosité de transport.	131
5.2.1.3	Distributions des tailles de pores.	132
5.2.2	Caractérisation des propriétés de la matrice.	133
5.2.2.1	Estimation du coefficient de dilatation thermique.	133
5.2.2.2	Volume de la matrice.	133
5.2.2.3	Caractérisation du module d'incompressibilité du squelette.	134
5.2.3	Caractérisation des propriétés homogénéisées.	135
5.3	Mesures simultanées de l'adsorption et de la déformation.	137
5.3.1	Mesure des isothermes d'adsorption.	137
5.3.2	Mesure des déformations.	138
5.3.3	Bilan des données expérimentales.	140
5.4	Applications du modèle dans les milieux homogènes.	140
5.4.1	Propriétés mécaniques initiales.	140
5.4.2	Milieu homogène immergé dans un fluide.	143
5.4.2.1	Estimation des déformations.	143

5.4.2.2	Variations des paramètres dans les pores d'adsorption.	143
5.4.2.3	Variation des porosités.	146
5.4.2.4	Variations des propriétés mécaniques et poromécaniques. . .	147
5.5	Limites du modèle et avantages du montage expérimentale.	148
5.6	Conclusions et discussions.	150
5.7	Bibliographie du chapitre	152
Conclusion Générale.		155
Perspectives.		159
A Études de la purification des charbons.		161
A.1	Effet de la température de purification sur la perte de masse d'un échantillon. .	161
A.2	Effets de la purification sur la déformation.	163
A.2.1	Purification du charbon actif.	163
A.2.2	Purification du charbon naturel.	164
A.3	Conclusion.	165
B Études des cinétiques d'adsorption et des déformations des charbons.		169
B.1	Cinétiques du charbon actif.	169
B.1.1	Cinétiques d'adsorption.	170
B.1.2	Cinétiques de désorption.	171
B.2	Cinétiques du charbon naturel.	172
B.2.1	Cinétiques d'adsorption.	172
B.2.2	Cinétiques de désorption.	173
B.3	Conclusion.	174
C Prérequis des systèmes de coordonnées.		175
C.1	Définitions des matrices de passage.	175
C.2	Calculs des déformations.	176
C.3	Conclusion.	177
D Données des valeurs expérimentales.		179
D.1	Charbon Actif.	179
D.1.1	Caractérisations des propriétés mécaniques par ultra-son.	179
D.1.2	Champs des normes des déplacements et cartes des déformations. . . .	180
D.1.2.1	Adsorption de CH_4	180
D.1.2.2	Adsorption de CO_2	184
D.1.3	Données expérimentales adsorption/déformations.	187
D.2	Charbon Naturel.	187
D.2.1	Caractérisations des propriétés mécaniques par ultra-son.	187
D.2.2	Champs des normes des déplacements et cartes des déformations. . . .	188
D.2.2.1	Adsorption de CH_4	188
D.2.2.2	Adsorption de CO_2	191
D.2.3	Données expérimentales adsorption/déformations sur le charbon naturel.	192

Table des figures

1.1	Modélisation du milieu poreux.	7
1.2	Classement des pores selon l'IUPAC (Sing (1985))	7
1.3	Schéma de la technique manométrique.	10
1.4	Schéma représentant le profil de densité des molécules dans un pore.	14
1.5	Comparaisons des valeurs des densités entre le <i>NIST</i> et <i>AGA8</i>	15
1.6	Différents types d'isothermes d'adsorption classés par l'IUPAC.	16
1.7	Présentation pénétromètre à mercure.	20
1.8	Exemple courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure.	21
1.9	Exemple d'isotherme d'adsorption mesurée par porosimètre à gaz.	22
1.10	Schéma des domaines d'applications des techniques expérimentales.	24
1.11	Représentation du volume élémentaire représentatif (V.E.R.).	27
1.12	Schémas de montages de caractérisation par la méthode d'ultra-son.	30
1.13	Exemples des signaux par la méthode de caractérisation ultrasonore.	31
1.14	Isothermes d'adsorption et courbes de déformation (Ottiger et al. (2008)).	35
1.15	Image de référence et image déformée.	36
1.16	Pattern initial et pattern déformé (Grégoire (2008)).	36
1.17	Pression effective du pore en fonction de sa taille.	38
2.1	Quantité totale de molécules calculée par le formalisme classique de Gibbs.	52
2.2	Algorithme de mise en oeuvre du modèle simple porosité.	54
2.3	Isothermes d'adsorption et courbes des déformations calculées par le modèle.	57
2.4	Évolution des coefficients de confinement avec le gonflement.	58
2.5	Variations des propriétés poromécaniques lors du gonflement.	59
2.6	Modélisation d'un échantillon immergé dans un fluide.	61
2.7	Algorithme de mise en oeuvre du modèle double porosité.	71
3.1	Nouveau montage expérimental.	77
3.2	Calibrations du volume dosant.	78
3.3	Cinétiques d'adsorption du CO_2 sur du charbon actif.	82
3.4	Isothermes d'adsorption mesurées par la gravimétrie et la manométrie.	83
3.5	Exemples des cartes corrélées pour l'adsorption du CO_2 à $P_b = 5.08 MPa$	84
3.6	Exemple d'une carte des déformations induites par l'adsorption de CO_2	87
4.1	Caractérisations des volumes poreux du charbon actif	98
4.2	Distribution des tailles de pores du charbon actif.	99
4.3	Mesure du coefficient de dilatation thermique, α_T	100
4.4	Mesure du module d'incompressibilité du squelette, K_s	102
4.5	Caractérisations du charbon actif par ultra-son.	103
4.6	Résultats ondes S pour la fréquence $f = 50kHz$	104

4.7	Isothermes d'adsorption sur le charbon actif.	105
4.8	Courbes des déformations du charbon actif.	106
4.9	Courbe de chargement lors de l'adsorption du CH_4	107
4.10	Courbes des déformations avec le changement d'état de référence.	108
4.11	Isothermes d'adsorption mesurées et courbes de déformations prévues.	112
4.12	Variations des paramètres dans les micropores du charbon actif.	114
4.13	Évolutions des porosités du charbon actif.	116
4.14	Évolutions des propriétés mécaniques du charbon actif.	117
4.15	Comparaison entre les modèles simple et double porosité.	118
4.16	Variations des paramètres dans les pores d'adsorption du charbon actif.	119
4.17	Évolutions des porosités du charbon actif.	120
4.18	Évolutions des propriétés mécaniques- charbon actif.	122
5.1	Image du bloc de charbon naturel.	129
5.2	Image de l'état de surface du charbon naturel.	130
5.3	Caractérisations des volumes poreux du charbon naturel	131
5.4	Distribution des tailles de pores du charbon naturel.	132
5.5	Mesure du coefficient de compressibilité du squelette du charbon naturel, K_s	135
5.6	Caractérisation du charbon naturel par ultra-son.	135
5.7	Résultats ondes S pour la fréquence $f = 50kHz$	136
5.8	Isothermes d'adsorption du CH_4 et CO_2 à $T = 45^\circ C$, charbon naturel.	137
5.9	Corrélation de la surface déformée induite par adsorption du CO_2	138
5.10	Courbes des déformations dues à l'adsorption de gaz - charbon naturel.	139
5.11	Isothermes d'adsorption mesurées et courbes de déformations prévues.	144
5.12	Variations des paramètres dans les pores d'adsorption du charbon naturel.	145
5.13	Évolutions des porosités du charbon naturel.	146
5.14	Évolutions des propriétés mécaniques du charbon naturel.	147
5.15	Comparaison de l'état de surface avant et après adsorption du CO_2	148
5.16	Champs des vecteurs de déplacements lors de l'adsorption du CO_2	149
5.17	Carte de l'exactitude des calculs de la corrélation.	150
A.1	Courbe représentative de la perte de masse en fonction de la température.	162
A.2	Étapes de la purification du charbon actif.	164
A.3	Étape 2 et 4 de la purification du charbon actif.	165
A.4	Étapes de la purification du charbon naturel.	166
A.5	Étape 2 et 4 de la purification du charbon naturel.	167
B.1	Cinétiques d'adsorption et des déformations du charbon actif.	170
B.2	Cinétiques d'adsorption et des déformations du charbon naturel.	172
C.1	Schéma représentatif des axes des repères (\vec{e}_x, \vec{e}_y) et $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$	175
D.1	Caractérisations du charbon actif par ultra-son, ondes P.	179
D.2	Caractérisations du charbon naturel par ultra-son, ondes P.	187

Liste des tableaux

1.1	Principales techniques des caractérisations des milieux poreux.	19
1.2	Propriétés poromécaniques apparentes du charbon naturel Sulcis (Pini (2009)).	34
2.1	Bilan des paramètres du modèle préliminaire.	55
2.2	Estimation des propriétés de la matrice poreuse.	55
2.3	Tableau récapitulatif des variables dans les deux types de porosité.	69
3.1	Étude des limites du nouveau montage.	80
4.1	Résultats des vitesses de propagations des ondes P - charbon actif.	104
4.2	Propriétés mécaniques apparentes et du squelette - charbon actif.	109
4.3	Propriétés mécaniques et poromécaniques initiales - charbon actif.	110
5.1	Résultats des vitesses de propagations des ondes P - charbon naturel.	136
5.2	Propriétés mécaniques apparentes et du squelette - charbon naturel.	141
5.3	Propriétés mécaniques et poromécaniques initiales - charbon naturel.	142
A.1	Étude de la perte de masse lors de la purification.	161
B.1	Paramètres ajustés des lois cinétiques sur les charbons.	171
D.3	Données expérimentales lors de l'adsorption de CH_4 (charbon actif).	193
D.4	Données expérimentales lors de l'adsorption de CO_2 (charbon actif).	194
D.7	Données expérimentales lors de l'adsorption de CH_4 (charbon naturel).	195
D.8	Données expérimentales lors de l'adsorption de CO_2 (charbon naturel).	196

Introduction générale.

Les phénomènes d'adsorption font l'objet de nombreuses applications telles que la séparation et la purification des gaz ou encore la chromatographie. Dans le *Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFC – R)*, dans lequel se sont déroulés les travaux présentés dans ce manuscrit, la problématique principalement étudiée dans le domaine de l'adsorption relève du génie pétrolier. Le LFC-R est une unité mixte de recherche associant le CNRS, l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et a comme partenaire industriel Total. Cet industriel française a un intérêt croissant pour les ressources d'hydrocarbures dites non conventionnelles, comme les réservoirs naturels de gaz à faible perméabilité (*Tight Gas Reservoirs*), les gaz de charbon (*Coal Bed Methane*) ou encore les gaz de schiste (*Shale Gas*). Ces gaz sont piégés, sous forme adsorbés, dans des milieux poreux très peu perméables. Ceci présente le principal problème de l'exploitation des réservoirs naturels. La faible perméabilité est un enjeu scientifique majeur dans ce domaine d'application. Le but est de rendre rentable les exploitations des réservoirs ou d'être capable d'utiliser ces réservoirs naturels afin de stocker des gaz à effet de serre, notamment le CO_2 . La perméabilité d'un milieu poreux est aussi un enjeu scientifique majeur dans d'autres domaines d'applications industrielles dont le principal souhait est soit de lutter contre cette faible perméabilité ou soit de maintenir cette propriété. La sûreté nucléaire (maîtrise du confinement d'une enceinte en accident) ou encore la médecine et la biomécanique (amélioration de la formation et de la restructuration osseuse) sont des domaines d'applications où la perméabilité du milieu considéré est la principale source d'interrogations. Depuis quelques années, le lien entre l'adsorption des gaz en milieu poreux et la perméabilité de ce dernier est donc une thématique développée activement au sein du groupe "Géomécanique et milieux poreux" du LFC-R.

Les milieux poreux peu perméables sont caractérisés par la présence de pores de très petit diamètre, de l'ordre du nanomètre. Ils sont dits « microporeux » suivant la classification de l'"International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC). Les types de matériaux s'intégrant dans cette classification sont par exemple les matériaux cimentaires (pâte de ciment notamment), les roches à faible perméabilité, les charbons naturels, les charbons actifs ou les os. Le caractère microporeux entraîne des surfaces spécifiques (surfaces caractérisant le réseau poreux) très importantes (de 100 jusqu'à 1000 $m^2.g^{-1}$ d'échantillon) pour des matériaux possédant une faible porosité (< 10%).

La grande surface spécifique des milieux microporeux a des répercussions sur les propriétés des matériaux. En effet, ces types de matériaux possèdent un pouvoir très adsorbant : lorsqu'un échantillon microporeux est immergé dans un fluide, celui-ci peut piéger une grande quantité de molécules de fluide, sous forme adsorbée. Les molécules de fluide présentes dans les pores de taille nanométrique se trouvent fortement confinées. De ce fait, les interactions fluide/fluide et fluide/solide sont modifiées, provoquant des changements sur le squelette solide. Cela a pour conséquence des effets significatifs à l'échelle macroscopique de la matrice. Des travaux ont déjà été effectués afin de mettre en évidence ces effets macroscopiques sur des charbons. Ottiger

et al. (2008) ont mené des campagnes expérimentales sur des charbons naturels observant un gonflement de l'échantillon lorsque ce dernier est plongé dans un fluide sous pression. Ces observations sont contraires à la poromécanique classique établie par Biot (1941) qui prédit une contraction du milieu poreux.

Le gonflement induit par adsorption peut avoir des conséquences plus ou moins critiques suivant les différents contextes. Dans le cadre de l'extraction assistée de méthane par injection de dioxyde de carbone dans des veines de charbon, le gonflement induit par adsorption du CO_2 a été identifié comme étant la principale cause de la chute de production.

Les milieux poreux naturels possèdent la particularité d'être composés d'une double porosité : la microporosité est la porosité dans laquelle les molécules du fluide sont adsorbées et une porosité de taille supérieure permet le transport du fluide vers les micropores. L'adsorption de gaz dans les micropores peut entraîner un gonflement de la matrice microporeuse, refermant la macroporosité, et réduisant ainsi la perméabilité globale du matériau. À l'inverse, la désorption de gaz peut induire un retrait de la matrice, produisant de la microfissuration, ce qui peut aider à la récupération d'huile ou de gaz dans le contexte de l'exploitation de ressources non conventionnelles. Le couplage adsorption/déformation présente alors un réel intérêt industriel.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet *CEPAGE*, financé par la région *Aquitaine*. Le but de ce projet est d'obtenir une meilleure compréhension du couplage entre l'endommagement et la perméabilité dans les géo-matériaux, dans le contexte du stockage du CO_2 et du génie pétrolier. Le projet *CEPAGE* fait l'objet de deux thèses, dont une qui a déjà été soutenue par Khaddour (2014). Le travail de cette thèse consistait à la compréhension du couplage entre la microfissuration, l'endommagement et l'évolution de la perméabilité et de la porosité d'un milieu méso ou macroporeux (tailles de pores supérieures à $2nm$).

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'appréhender le couplage entre l'adsorption de gaz et le gonflement induit dans un milieu microporeux, d'un point de vue expérimental et d'un point de vue modélisation. Un nouveau modèle poromécanique est proposé afin de prédire les déformations à partir d'isothermes d'adsorption mesurées sur un banc d'essai développé dans ce travail. Ce mémoire est exposé en cinq chapitres.

La première partie du document présente les définitions utiles et un état de l'art actuel concernant les matériaux poreux, leur caractérisation, les théories classiques de poromécanique et d'homogénéisation mécanique en milieu poreux, le phénomène d'adsorption et la mesure expérimentale de quantité adsorbées, la mise en évidence expérimentale du couplage adsorption/déformation et les modèles correspondant de la littérature. Ce chapitre a pour but de poser le cadre d'étude général. Les définitions ainsi que les différentes théories serviront de point d'appuis pour les développements effectués dans les chapitres suivants.

La deuxième partie de ce travail de thèse présente un nouveau modèle poromécanique étendu permettant de prédire les gonflements induits par adsorption de gaz en tenant compte de la variation incrémentale de la porosité au cours du gonflement. Ce modèle est tout d'abord développé dans le cas de milieux poreux purement microporeux, homogènes et isotropes, saturés par un fluide en conditions isothermes et réversibles. Il est confronté à des mesures expérimentales tirées de la littérature (Ottiger et al., 2008) mettant en jeu un substrat de charbon naturel saturé de méthane et de dioxyde de carbone. Un bon accord est obtenu même s'il est difficile de trouver dans la littérature des mesures complètes et simultanées d'adsorption et des déformations induites permettant une validation fine du modèle. Le modèle est ensuite étendu au cas

d'un milieu poreux présentant une double porosité, c'est à dire une microporosité piégeant le fluide sous forme adsorbée et une macroporosité de transport. En supposant une séparation des échelles de porosité, les propriétés mécaniques et poromécaniques et les gonflements induits sont estimés de façon incrémentale à partir des quantités de gaz adsorbées en tenant compte de la variation des porosités. Ce modèle présente l'originalité de n'avoir aucun paramètre à identifier au cours du trajet de chargement. Les seuls paramètres du modèle sont les caractéristiques poromécaniques initiales du matériau qui sont des quantités mesurables expérimentalement.

La troisième partie présente le développement d'une nouvelle technique expérimentale de mesures simultanées de quantités adsorbées et de déformations induites par adsorption. Le nouveau banc d'essai développé met en jeu une technique manométrique de mesure d'isotherme d'adsorption couplée à une mesure de déformations en plein champ par corrélation d'images numériques, pour une large gamme de pression (0 – 15 MPa) et de température (30 – 100°C). Une étude complète des incertitudes de mesure est tout d'abord réalisée. La technique manométrique est ensuite validée en comparant avec des mesures de quantités adsorbées de méthane et de dioxyde de carbone à 30°C sur un charbon actif de référence obtenues par une technique différente (gravimétrique). Enfin, sont présentées des mesures complémentaires accessibles grâce au montage qui caractérisent l'échantillon comme le volume initial de pore, la densité du squelette, le module de compressibilité du squelette ainsi que le coefficient de dilatation thermique du milieu.

Dans une quatrième partie, le nouveau banc d'essai développé est utilisé pour tester le nouveau modèle poromécanique sur un échantillon commercial de charbon actif saturé par du méthane (30°C, 0 – 12 MPa) et du dioxyde de carbone (45°C, 0 – 5 MPa). Le matériau présente la particularité de posséder à la fois une microporosité et une macroporosité importantes, de 30% et 40% respectivement. Après la caractérisation complète du matériau, les mesures et les estimations des déformations induites par adsorption sont confrontées, et un très bon accord est obtenu, validant le modèle développé. Une fois le modèle validé, il est utilisé pour estimer la diminution de porosité de transport induite par gonflement de la matrice microporeuse.

La dernière partie du document est dédiée à l'étude d'un charbon naturel issu d'un réservoir naturel dédié à la récupération assistée de méthane par injection de dioxyde de carbone. Ce matériau présente la particularité de posséder trois échelles de porosité bien distincte : une microporosité où le gaz est piégé (0.5%), une macroporosité de transport (4%) et un réseau de failles naturelles assurant également le transport (11%). L'obtention de cartes de déformation en plein champ permet de visualiser directement l'influence du réseau de failles naturelles et d'isoler des zones homogènes entre ces failles où le modèle développé peut s'appliquer. Là encore, une comparaison modèle-expérience présente un bon accord.

Chapitre 1

L'état de l'art du sujet.

Ce premier chapitre présente l'état de l'art concernant le couplage entre l'adsorption et les déformations induites dans les milieux microporeux. Les principales définitions, ainsi que des résultats expérimentaux tirés de la littérature sont présentés afin de fixer le cadre d'étude du travail de thèse de ce mémoire.

Sommaire

1.1 Définitions.	6
1.2 Le phénomène d'adsorption.	9
1.2.1 Définitions.	9
1.2.2 Les techniques de mesures de quantités adsorbées.	10
1.2.3 Caractérisations des volumes poreux.	18
1.3 La poromécanique.	24
1.3.1 La poromécanique classique.	24
1.3.2 Modèles d'homogénéisations.	27
1.3.3 Caractérisations des propriétés mécaniques du poreux.	30
1.4 Mise en évidence expérimentale du couplage adsorption / déformation.	33
1.4.1 Les techniques expérimentales existantes.	33
1.4.2 Principe de la technique de corrélation d'images (DIC).	35
1.5 Modélisations du couplage adsorption/déformation.	37
1.6 Conclusions, discussions, perspectives.	41
1.7 Bibliographie du chapitre	42

Ce premier chapitre a pour but de fixer le cadre d'étude général des chapitres de ce mémoire. Un état de l'art concernant le couplage entre l'adsorption de gaz et les déformations induites dans les milieux microporeux est réalisé d'un point de vue expérimental et d'un point de vue modélisation. Cette étude bibliographique ne prétend pas à être exhaustive mais vise seulement à présenter et à introduire le sujet. Elle servira de point d'appui pour les différents développements effectués dans ce travail.

Dans une première partie, les milieux poreux sont présentés et définis. Ils sont notamment caractérisés par leurs porosités pour lesquelles une classification est proposée selon la taille des pores.

La seconde partie est consacrée à la définition du phénomène d'adsorption (la physisorption). Les différents types d'isothermes d'adsorption classés par l'"International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) sont présentés ainsi que la théorie de Langmuir. Il existe deux techniques principales pour déterminer les quantités de matières adsorbées dans un matériau poreux : la technique dite *manométrique* et celle dite *gravimétrique*. Les détails de ces méthodes expérimentales sont développés.

La compréhension du comportement des matériaux poreux est essentielle afin d'établir le couplage entre l'adsorption de gaz et les déformations induites d'un solide poreux. La poromécanique présente un formalisme théorique adapté à la description de la réponse mécanique d'un milieu poreux saturé par un fluide. C'est la raison pour laquelle, la troisième partie est consacrée au développement de la poromécanique classique. Les paramètres poromécaniques sont donc introduits et définis dans cette section. Des méthodes d'homogénéisations ont été élaborées afin d'estimer les différentes valeurs des propriétés poromécaniques. Deux approches sont rappelées et seront utilisées dans ce travail. Les valeurs des paramètres peuvent être aussi déterminées par des méthodes de caractérisations expérimentales qui sont détaillées dans cette partie.

Dans la quatrième partie, une brève étude sur les techniques expérimentales déjà existantes mettant en évidence le couplage entre l'adsorption et les déformations induites est réalisée. Elle permet d'établir les avantages et les inconvénients des différentes méthodes utilisées dans la littérature. Cela nous aidera à justifier le développement d'un nouveau banc d'essai mesurant simultanément les quantités adsorbées et les déformations induites d'un échantillon.

Après la mise en évidence du couplage d'un point de vue expérimental, une étude bibliographique des modèles permettant de comprendre le couplage est présentée dans la cinquième partie de ce chapitre. Des simulations moléculaires sont discutées ainsi que des approches poromécaniques modifiées tirées de la littérature.

1.1 Définitions.

Dans ce mémoire, les milieux poreux sont considérés saturés par un seul fluide. Les milieux non saturés ou saturés par plusieurs fluides ne seront pas étudiés. La description des milieux poreux saturés a été notamment développée par Biot (1941) et Coussy (1991). Le terme de milieu poreux saturé est défini comme un squelette continu solide dans lequel peut circuler un fluide. Cette description est faite à l'échelle de l'ingénieur, c'est-à-dire d'un point de vue macroscopique. Biot et Coussy décrivent les milieux poreux comme étant la superposition dans le temps et dans l'espace de deux milieux continus : la matrice solide et l'espace interstitiel,

1.1. Définitions.

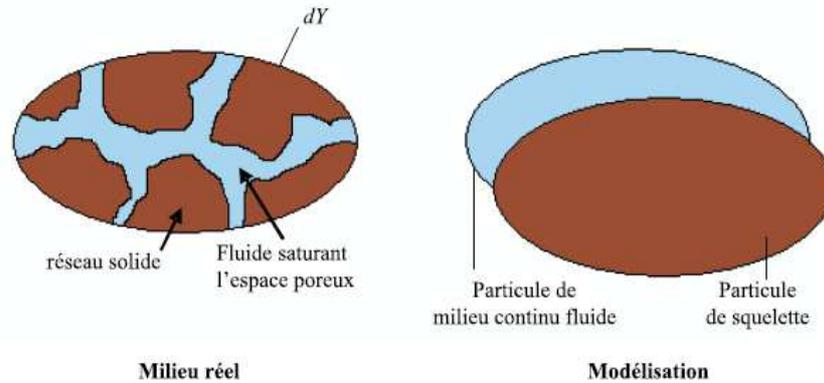


FIGURE 1.1 – La superposition de deux milieux continus modélise un milieu poreux à l'échelle macroscopique selon Coussy (1991) et Barboura (2007) (schéma recueilli dans Barboura (2007)).

appelé aussi l'espace poreux connecté. Dans cet espace s'effectue les échanges de masse de fluide. Bourgeois (1997) et Barboura (2007) reprennent cette définition du milieu poreux, où pour tout instant, la matière contenue dans un volume élémentaire de l'espace géométrique $d\Omega$ est représentée par deux particules matérielles, l'une du squelette, qui représente la partie du réseau solide dans l'élément de volume $d\Omega$, et l'autre de fluide, qui représente le fluide saturant l'espace poreux contenu dans $d\Omega$. La figure 1.1 illustre la modélisation du milieu poreux établie par Coussy (1991). Le réseau solide peut être constitué d'une partie solide et d'un espace poreux occlus. Cet espace est non connexe et est appelée l'espace poreux piégé. Cet espace est présent notamment dans les roches, et peu existant dans les sables ou argiles. La porosité totale d'un volume est le rapport du volume non solide au volume total, tandis que la porosité ouverte (ou connectée) est celui du volume interstitiel au volume total. Dans la suite du mémoire, seule la porosité connectée est considérée.

La porosité peut être caractérisée suivant la distribution de taille de pores (PSD), leur forme, leur nombre et leurs connectivités. L'IUPAC (Sing (1985)) a instauré une classification des pores en fonction de leur taille, elle est donnée dans le schéma 1.2.

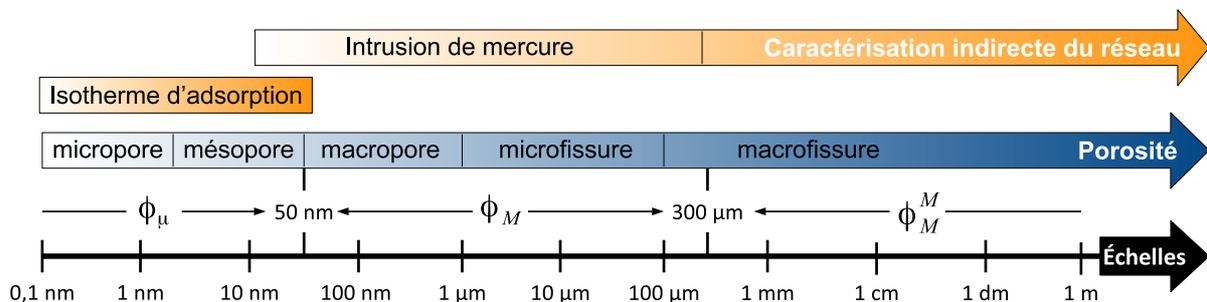


FIGURE 1.2 – Classement des pores selon l'IUPAC (Sing (1985))

Ce classement répertorie les porosités suivant les tailles de pores bien définies :
 — la microporosité correspond aux pores de taille inférieure à $2nm$.

- la mésoporosité correspond aux pores de taille comprise entre $[2nm - 50nm]$.
- la macroporosité correspond aux pores de taille supérieure à $50nm$.

Le terme de *nanopore* englobe les trois catégories de tailles de pores ci-dessus, mais avec une limite supérieure de $\approx 100nm$ (Thommes et al. (2015)).

Généralement, les roches qui composent les réservoirs naturels, sont dotées de plusieurs porosités. La matrice poreuse est composée essentiellement de micropores (Harpalani and Chen (1997), Nikoosokhan et al. (2012), Espinoza et al. (2014)). Le système de macropores consiste en un réseau naturel de fractures, appelé le *cleat system*. Harpalani and Schraufnagel (1990); Harpalani and Chen (1997) classent le *cleat system* en deux catégories suivant leur direction : les *face cleat* sont verticales et continues, alors que les *butt cleat* sont discontinues et perpendiculaires aux *face cleat*.

Chaque porosité joue un rôle essentiel sur les propriétés macroscopiques de la roche. En effet, la microporosité caractérise la capacité de stockage de la roche. La présence des pores de petites tailles entraîne une importante surface spécifique. De ce fait, ce type de matériau possède l'avantage d'avoir un fort pouvoir adsorbant. L'adsorption s'effectue à la surface du squelette solide, elle sera prépondérante dans les micropores et dans les pores de la mésoporosité. Ce phénomène physique est développé dans la partie 1.2. Par ailleurs, les propriétés de transports sont majoritairement gouvernées par le *cleat system* : les macropores, les microfissures, les macrofissures pilotent la perméabilité de la roche. A ces types de porosités peut s'ajouter des mésopores dont la surface est suffisamment faible pour que les molécules de gaz adsorbées soient négligeables, et qui participent au transport du fluide dans le matériau.

Dans ce manuscrit, les tailles des pores composant les matériaux utilisés sont caractérisées par des porosimètres à gaz et au mercure. Le porosimètre à gaz permet de mesurer des isothermes d'adsorption (dont la définition est donnée dans la partie 1.2) et de caractériser des tailles de pores comprises entre $[0.1 - 50]nm$. Le porosimètre au mercure possède l'avantage de caractériser les pores de tailles comprises entre $[10nm - 300\mu m]$ en théorie. Les détails de ces techniques de caractérisation sont développés ultérieurement dans la partie 1.2.3. Dans le schéma de la figure 1.2, les plages théoriques des caractérisations de ces deux techniques sont placées sur l'échelle des tailles des pores. Un recouvrement des tailles de pores est remarquable entre les deux techniques. Les gammes des tailles de pores caractérisées sont théoriques. Les points expérimentaux aux alentours des limites sont moins fiables, c'est la raison pour laquelle les définitions suivantes sont établies : les tailles de pores comprises entre $[0.1 - 50]nm$ sont caractérisées par le porosimètre à gaz, alors que les pores de tailles comprises entre $[50nm - 300\mu m]$ sont déterminés à l'aide du porosimètre au mercure.

A partir des isothermes d'adsorption mesurées par le porosimètre à gaz, le volume des pores dans lesquels s'effectue l'adsorption des molécules du fluide peut être déterminé. Ce volume est défini comme le volume de la porosité d'adsorption, il est noté $V_{\phi_{\mu}}$. Les pores de tailles supérieures à $50nm$ sont considérés comme participant au transport du fluide dans le matériau. De plus dans ces pores, les quantités de molécules adsorbées sont considérées négligeables. Le volume caractérisé par le porosimètre au mercure est appelé volume de la porosité de transport et est noté V_{ϕ_M} . Le porosimètre au mercure ne peut pas caractériser les tailles de pores au delà de $300\mu m$. Il est difficile de déterminer le volume des macrofissures. Cependant, ce volume peut être déduit par différence entre le volume total de l'échantillon et la somme entre les volumes des micropores et des macropores. Le volume des macrofissures est noté $V_{\phi_M^M}$. Dans ce travail

1.2. Le phénomène d'adsorption.

de thèse, les différentes porosités sont définies en fonction du volume total, V_t et des volumes de chaque type de porosité par les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Porosité d'adsorption} \quad : \quad \phi_{\mu} \quad = \quad \frac{V_{\phi_{\mu}}}{V_t} \\ \text{Porosité de transport} \quad : \quad \phi_M \quad = \quad \frac{V_{\phi_M}}{V_t} \\ \text{Micro/macro fissuration} \quad : \quad \phi_M^M \quad = \quad \frac{V_{\phi_M^M}}{V_t} \end{array} \right. \quad (1.1)$$

La porosité totale, ϕ , est donc définie comme la somme de toutes ces porosités. Dans la partie suivante, le phénomène d'adsorption qui se produit majoritairement dans la porosité d'adsorption est définie.

1.2 Le phénomène d'adsorption.

1.2.1 Définitions.

L'adsorption est définie comme étant la fixation de molécules d'un fluide sur la surface d'un solide. Le fluide est appelé l'*adsorbat*, alors que le solide est défini comme l'*adsorbant*. Ce phénomène fait augmenter la concentration des molécules de fluide à la surface du solide, l'adsorption est donc un phénomène de surface. Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début de XX^e siècle pour désigner une absorption qui ne se produit qu'en surface et sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois nommé sous le terme de *sorption*. Lorsque la concentration des molécules diminue sur la surface, le terme de *désorption* est utilisé.

Des forces d'interactions permettent la fixation des molécules du fluide sur la surface de l'échantillon. Le phénomène d'adsorption peut être classé en deux catégories suivant les types de forces intervenant dans les liaisons entre l'adsorbat et la surface :

- l' *adsorption chimique* où des liaisons ioniques ou covalentes se créent entre les atomes de la surface et les molécules du fluide.
- la *physisorption* qui fait intervenir des forces d'interactions physiques entre les atomes.

Dans le cadre de notre sujet, la déformation induite par adsorption dans un milieu poreux fait intervenir des liaisons physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules du fluide. C'est la raison pour laquelle seule la physisorption est développée dans la partie suivante.

La physisorption.

La physisorption est due au résultat de deux types d'interactions physiques :

- les interactions physiques non-spécifiques qui engendrent des interactions entre dipôles instantanées au sein de molécules non-polaires (forces de dispersion de London, forces intermoléculaires de Van-der-Waals).
- les interactions physiques spécifiques qui impliquent des interactions entre ions ou entre ions et dipôles (loi de Coulomb).

Il est possible d'avoir plus d'informations sur les interactions moléculaires dans les travaux de Bhushan (2010) ou encore Israelachvili (2011). Ce type d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire de la surface et est parfaitement réversible. Thermodynamiquement, la physisorption est un phénomène spontané et exothermique : la variation de l'enthalpie du système (adsorbat + adsorbant) est négative lors de la sorption et positive lors de la désorption.

Les quantités de molécules de fluide fixées à la surface du solide, appelées aussi *quantités adsorbées*, dépendent de quatre paramètres : la surface spécifique du matériau, la structure moléculaire de la surface, la pression du fluide et la température.

1.2.2 Les techniques de mesures de quantités adsorbées.

Dans le domaine de l'adsorption, il existe deux principales techniques expérimentales afin de mesurer les quantités de matière adsorbées : la technique dite par *manométrie* et la technique par *gravimétrie*. Le développement de ces méthodes expérimentales est introduit dans les sections suivantes.

1.2.2.1 La technique manométrique.

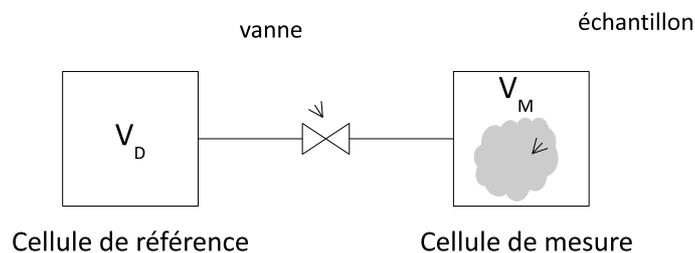


FIGURE 1.3 – Schéma de la technique manométrique. Un montage manométrique simple comporte une cellule de référence ayant un volume calibré V_D , et une cellule de mesure où se situe l'échantillon, son volume accessible au gaz est noté V_M .

La détermination de quantités de matière adsorbées par la technique manométrique repose sur la mesure de la pression du fluide adsorbable, pour une température expérimentale constante. C'est la raison pour laquelle cette méthode est appelée manométrie. Un schéma d'un montage manométrique simple est donné à la figure 1.3. En général, un dispositif expérimental manométrique possède une cellule de référence, dont son volume V_D est calibré, et une cellule de mesure dans laquelle se trouve l'échantillon à caractériser. Le volume accessible au gaz est noté V_M . Le principe de cette méthode est relativement simple : une dose de fluide est introduite dans la cellule de référence. En relevant sa pression et sa température, et connaissant le volume de cette dernière, il est possible de déterminer la quantité de molécules de fluide présente dans cette cellule. Cette quantité de matière initiale est mise au contact de l'adsorbant dans la cellule de mesure par le biais d'une vanne. Les molécules s'adsorbent au contact du matériau poreux. A partir de la lecture de la pression et de la température du fluide sur-nageant dans le volume total (ce fluide est dans l'état bulk), la quantité de matière non-adsorbée peut-être estimée. La

pression du fluide non-adsorbé sur-nageant est appelée la *pression bulk*, et est notée P_b . La différence entre la quantité de matière initiale et la quantité de matière finale (non-adsorbée) constitue la quantité de matière qui est adsorbée dans le milieu poreux. Cela suppose que seule la porosité connectée est considérée. Les détails des calculs sont donnés ultérieurement dans la partie 2. La base de cette méthode expérimentale repose donc sur la mesure de différents pas de pression, sur la mesure de la température qui est maintenue constante, et sur la connaissance de tous les volumes accessibles au fluide. Pour une bonne précision de mesure des quantités de matière adsorbées, ces volumes doivent être calibrés avec soin.

1. La calibration des volumes.

La calibration des volumes peut se réaliser de plusieurs façons différentes. Dans ce travail, nous nous concentrerons sur deux méthodes bien distinctes.

— La calibration par pesée.

Soit une cellule de volume inconnu V_D . Il est possible de déterminer ce volume grâce à la technique de calibration par pesée. Cette technique consiste à introduire différentes quantités de molécules de gaz dans la cellule à différentes pressions. Connaissant les pressions et la température du fluide de la cellule, les différentes densités du gaz peuvent être déterminées à partir d'une équation d'état. Les équations d'état utilisées dans ce travail sont introduites dans la section 1.2.2.4. A chaque point de pression, la cellule est pesée afin de mesurer la masse du gaz présent dans le volume à caractériser. La densité et la masse sont reliées linéairement par le volume. Donc, la courbe représentative de la masse en fonction de la densité est une droite dont le coefficient directeur représente le volume de la cellule, V_D . Le gaz utilisé pour calibrer un volume par cette méthode doit être de haute densité dans les gammes de pressions ($[0 - 15] \text{ MPa}$) et de températures ($[30 - 100]^\circ\text{C}$) utilisées. Dans ce travail de thèse, cette méthode est utilisée afin de déterminer le volume de référence à l'aide du CO_2 . Ce volume est étalonné une seule fois, et représente une des caractéristiques du montage manométrique.

— La calibration par détentes successives.

Le principe de la calibration par détentes successives est assez simple. Soient un volume connu V_D et un volume inconnu V_M qui est à déterminer. Avant toute manipulation, il est nécessaire que les deux différents volumes ne contiennent aucune molécule de gaz. Pour cela, la mise sous vide est réalisée à l'aide d'une pompe à vide. Une dose de gaz est introduite dans le volume V_D à pression P_D et à la température T . A l'aide des équations d'état, la densité du gaz présent dans le volume V_D est déduite. De ce fait, il est possible de calculer la quantité de molécules initiale, n_i , située dans le volume V_D par l'équation :

$$n_i = \frac{\rho_D V_D}{M} \quad (1.2)$$

où ρ_D est la densité du gaz présent dans le volume connu V_D , M représente la masse molaire du fluide. Cette quantité n_i est injectée dans le volume à déterminer V_M . Le gaz occupe donc l'ensemble du volume ($V_T = V_D + V_M$). La mesure de la pression et sa température permet d'établir la densité du gaz, ρ_M , présent dans le volume global. Le volume total peut être estimé par l'équation 1.3 :

$$V_T = \frac{n_i M}{\rho_M} \quad (1.3)$$

Le volume V_M peut donc être déterminé assez aisément : $V_M = V_T - V_D$. Communément, les volumes sont étalonnés par détente d'une quantité connue d'hélium. Dans ce travail, le volume accessible au gaz dans la cellule de mesure où se situe l'échantillon est estimé par détentes successives d'hélium à partir du volume de référence. Cette calibration repose sur l'hypothèse que ce gaz ne s'adsorbe pas dans le milieu poreux dans les conditions pressions/températures étudiées qui sont : $P = [0 - 15] \text{ MPa}$ et $T = [30 - 100]^\circ\text{C}$. Cette étape doit être effectuée pour chaque échantillon différent.

2. Mesure des quantités adsorbées.

Une fois tous les volumes calibrés, l'isotherme d'adsorption peut être construite de façon incrémentale. Les calculs de ces quantités adsorbées sont développés dans le cas de l'adsorption et de la désorption.

— Adsorption.

Une première pression de l'adsorbat introduite dans la cellule dosante est mesurée à une température constante T , elle est notée P_D^1 . Suivant le gaz adsorbable utilisé, la densité ρ_D^1 est déterminée à l'aide des équations d'état. Au premier pas, la quantité de molécules initiale et son incertitude dans le volume V_D sont données avec la relation 1.4 :

$$n_i^1 = \frac{\rho_D^1 V_D}{M} \quad \Delta n_i^1 = n_i^1 \left| \frac{\Delta \rho_D^1}{\rho_D^1} + \frac{\Delta V_D}{V_D} \right| \quad (1.4)$$

Cette quantité initiale est injectée dans la cellule de mesure. Au contact avec le milieu poreux, la gaz s'adsorbe, une diminution de la pression bulk est donc observable. Lorsque cette dernière ne varie plus, elle est relevée. La pression d'équilibre est notée P_b^1 . La vanne séparant les cellules de mesure et de référence est alors ouverte et la quantité finale de molécules de gaz non-adsorbée, n_f^1 dans le volume totale ($V_t = V_D + V_M$) est déterminée en fonction de sa densité ρ_b^1 qui est donnée avec les équations d'état et la pression P_b^1 . La différence entre les quantités initiale et finale des molécules en phase bulk correspond à l'incrément de quantité de molécules de gaz adsorbée, cet incrément de quantité adsorbée est noté dn_1^{ads} . A l'étape 1, la quantité adsorbée à la pression bulk P_b^1 est donc $n_1^{ads}(P_b^1, T) = dn_1^{ads}$.

Une autre dose de gaz adsorbable à la pression P_D^2 , est introduite dans la cellule dosante. La quantité initiale non-adsorbée à l'étape 2, n_i^2 , correspond aux molécules

1.2. Le phénomène d'adsorption.

de gaz présentes dans le volume de la cellule dosante, plus celles qui sont non-adsorbées dans la cellule de mesure à la pression P_b^1 de l'étape 1. Les molécules de gaz présentes dans la cellule dosante sont injectées dans la cellule de mesure. Une fois l'équilibre de la pression atteinte, celle-ci est mesurée (P_b^2) afin de déterminer la densité des molécules non-adsorbées en phase bulk, ρ_b^2 . Il est donc possible de calculer la quantité finale non-adsorbée, n_f^2 . L'incrément de la quantité adsorbée à l'étape 2, dn_2^{ads} , est calculé à partir de la différence entre n_i^2 et n_f^2 . La quantité adsorbée globale à cette étape s'écrit :

$$n_2^{ads}(P_b^2, T) = n_1^{ads}(P_b^1, T) + dn_2^{ads} \quad (1.5)$$

En procédant de cette façon, l'isotherme d'adsorption est donc construite *pas à pas*. A l'étape i , la quantité adsorbée peut être exprimée d'une manière générale par l'expression 1.6 :

$$\begin{aligned} n_0^{ads} &= 0 \text{ mol} \quad ; \quad \rho_b^0 = 0 \text{ g.ml}^{-1} \\ \forall i > 1 : \\ n_i^{ads} &= n_{i-1}^{ads} + \frac{V_D}{M}(\rho_D^i - \rho_b^i) + \frac{V_M}{M}(\rho_b^{i-1} - \rho_b^i) \\ \Delta n_i^{ads} &= \Delta n_{i-1}^{ads} + \frac{1}{M} \{ |\rho_D^i - \rho_b^i| \Delta V_D + |\rho_b^{i-1} - \rho_b^i| \Delta V_M \\ &\quad + V_D(\Delta \rho_D^i + \Delta \rho_b^{i-1}) + V_M(\Delta \rho_b^{i-1} + \Delta \rho_b^i) \} \end{aligned} \quad (1.6)$$

où n_i^{ads} est la quantité adsorbée au pas i , ρ_D^i et ρ_b^i sont respectivement la densité du fluide dans la cellule dosante et la densité du fluide à l'état bulk dans le volume total au pas i . Δf représente l'incertitude sur la quantité f .

— Désorption.

Le principe de base de la désorption des molécules de gaz est l'inverse de celui de l'adsorption. En effet, dans le cas de l'adsorption, une dose de gaz est injectée dans la cellule de mesure. Alors que dans le cas de la désorption, une dose de gaz va être retirée de la cellule de mesure. Au dernier point de l'isotherme d'adsorption, les molécules de gaz non-adsorbées sont à une pression P_M dans la cellule de mesure qui est isolée de la cellule dosante. Afin de pouvoir désorber les molécules de gaz de l'échantillon, la dose de molécules introduite dans la cellule dosante doit être à une pression inférieure à celle de la cellule de mesure ($P_D < P_M$). La somme de la quantité de molécules de gaz non-adsorbées et celles de la cellule dosante correspond à la quantité de molécules initiale avant désorption. A l'ouverture de la vanne, les molécules de gaz non-adsorbées de la cellule de mesure vont migrer vers la cellule dosante. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la pression finale est relevée. De ce fait, la quantité de molécules de gaz finale va être déterminée. L'incrément de quantité désorbée correspond à la différence entre la quantité finale et initiale. La quantité adsorbée restant dans le milieu poreux est estimée à partir de cet incrément désorbé et la quantité de matière adsorbée au pas précédent. L'expression générale de la quantité adsorbée au pas i est donnée dans l'équation 1.7. Après développement de

cette équation, l'expression et l'incertitude de mesure est la même que celle établie dans l'équation 1.6.

$$n_i^{ads} = n_{i-1}^{ads} - dn_i^{des} = n_{i-1}^{ads} - (n_f^i + n_i^i) \quad (1.7)$$

où dn_i^{des} est l'incrément de quantité désorbée au pas i .

1.2.2.2 La technique gravimétrique.

La technique gravimétrique est une autre méthode de mesure d'isothermes d'adsorption. Cette méthode permet de peser les quantités de molécules de gaz adsorbées dans l'échantillon. En effet, les variations de masse d'un échantillon en contact avec un gaz adsorbable sont mesurées à l'aide d'une balance à suspension magnétique qui permet de mettre en lévitation le système (échantillon + support) jusqu'à atteindre un équilibre mécanique. Une fois l'équilibre atteint, il est possible de déterminer directement la prise en masse de l'échantillon due au phénomène d'adsorption. Le principe de cette méthode est développé notamment dans les travaux de Khaddour et al. (2014).

1.2.2.3 Notion de quantités en excès.

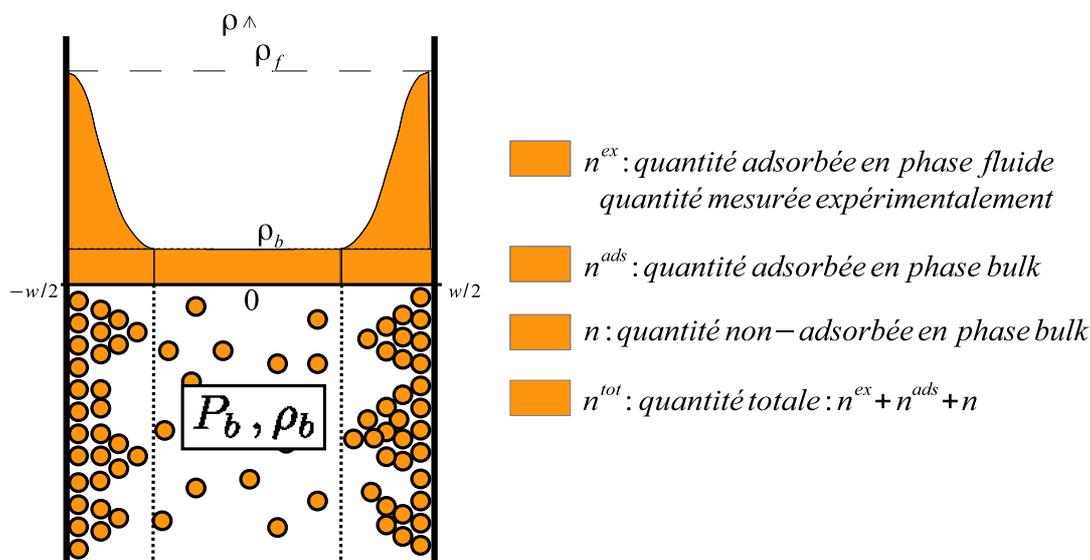


FIGURE 1.4 – Schéma représentant un exemple de profil de densité des molécules dans un pore. Dans un micropore, les molécules de gaz peuvent se trouver dans différents états : état adsorbé ou état non-adsorbé.

Dans les techniques gravimétrique et manométrique, les quantités adsorbées sont obtenues par la soustraction des quantités finales à la pression bulk à celles présentes initialement (voire équations 1.6 et 1.7). Autrement dit, le nombre final de molécules en phase bulk présent dans les volumes calibrés est enlevé pour déterminer les quantités adsorbées. De ce fait, les quantités adsorbées calculées ne sont pas en phase bulk, elles sont dites *en excès*. Quelque soit la technique utilisée, les quantités adsorbées mesurées expérimentalement sont donc en excès, et sont

1.2. Le phénomène d'adsorption.

notés n^{ex} . Une représentation du profil de densité des molécules dans un pore est donnée dans le schéma 1.4. Dans un pore de taille nanométrique, les molécules du fluide se trouvent dans différents états :

- la quantité de molécules non-adsorbée à la pression bulk, phase bulk.
- la quantité de molécules adsorbée en phase bulk.
- la quantité de molécules adsorbée en excès, phase fluide.

Dans le formalisme de Gibbs, la quantité de matière totale dans un pore est la somme de celle adsorbée (en excès et en phase bulk) et de celle non-adsorbée en phase bulk.

1.2.2.4 Équations d'état.

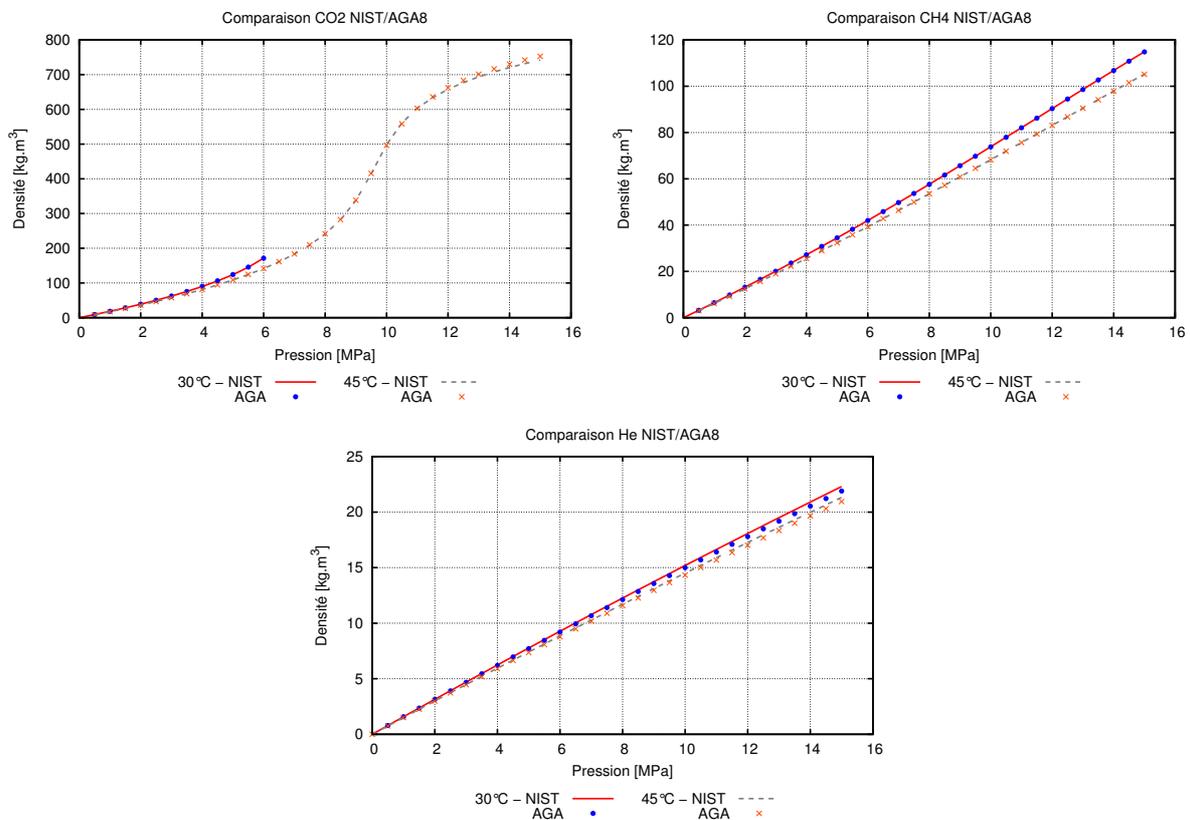


FIGURE 1.5 – Comparaisons des valeurs des densités entre le *NIST* et *AGA8*. Ces comparaisons sont faites dans les gammes des pressions et des températures étudiées dans ce travail : $[0 - 15]$ MPa et $[30; 45]^{\circ}C$.

Quelque soit la technique de mesure d'isotherme d'adsorption utilisée (manométrie ou gravimétrie), la détermination de la densité du gaz qui surnage est nécessaire. La densité peut être déduite, à partir des mesures de pression et de température, à l'aide d'équations d'état spécifiques au gaz. L'équation développée Span and Wagner (1996) permet d'établir la densité de CO_2 en fonction de la pression et de la température. La densité de CH_4 peut être estimée à l'aide de l'équation de Setzmann and Wagner (1991), alors que la densité de He est donnée par

l'équation de Arp and McCarty (1989). Le site *National Institute of Standards and Technology (NIST)* utilise ces équations afin d'établir les différentes propriétés des gaz utilisés. Un autre programme permet de déterminer les densités de différents gaz ou mélanges de gaz, il s'agit de *AGA8* (Starling (1994)). Notre laboratoire possède le programme *AGA8* sous forme automatisée. Ce programme calcule les propriétés d'un gaz pur selon l'ISO (l'organisme international de normalisation). Une comparaison des valeurs des densités de différents gaz (CO_2 , CH_4 et He) obtenues par le *NIST* et par *AGA8* est réalisée afin de valider l'utilisation du programme *AGA8*. Ces comparaisons sont faites dans les gammes de pressions/températures étudiées dans ce travail de thèse pour construire les isothermes d'adsorption, à savoir une pression comprise entre $[0 - 15]$ MPa pour les températures de $30^\circ C$ et $45^\circ C$. Les courbes comparatives sont présentées à la figure 1.5. Pour les trois types de gaz considérés, les densités calculées par les deux programmes sont les mêmes dans ces conditions pressions/températures, ce qui conforte l'utilisation de *AGA8*. Dans la suite du travail, les densités des gaz sont calculées à l'aide du programme *AGA8* car il est possible d'automatiser ce programme pour construire les isothermes d'adsorption.

Les incertitudes estimées des équations d'états utilisées par le *NIST* et *AGA8* sont de l'ordre de 0.03% à 0.05% pour le CO_2 (Span and Wagner (1996)). Setzmann and Wagner (1991) estiment une incertitude aux alentours de 0.03% sur la densité pour des pressions inférieures à 12MPa de méthane et de 0.03% à 0.15% pour des pressions supérieures. Le *NIST* et *AGA8* utilisent les équations d'états développées par Arp and McCarty (1989) pour He . Ils estiment les incertitudes des équations à 0.1% pour des températures entre 200 et 400 K.

1.2.2.5 L'isotherme d'adsorption.

A une pression et une température de fluide données, une certaine quantité adsorbée est en équilibre avec la phase gazeuse et la parois du matériau. La courbe représentant chaque quantité adsorbée en excès en fonction de la pression d'équilibre pour une température constante est définie comme l'*isotherme d'adsorption*. Suivant le type de matériau étudié, l'isotherme d'adsorption est différente : l'isotherme d'adsorption peut donc aider à caractériser le milieu poreux. Une classification des isothermes d'adsorption a été établie par l'*IUPAC*. La figure 1.6 présente les différents types d'isothermes d'adsorption. L'isotherme d'adsorption du type *I* est caractéristique d'un matériau microporeux où les micropores se remplissent pour les faibles pressions relatives. Le type *II* est obtenu pour un échantillon non-poreux ou macroporeux, ce type d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multi-moléculaire. L'isotherme d'adsorption du type *IV* possède la même allure que le type *II* pour les faibles pressions relatives. Cependant, la différence entre ces deux types est la présence d'un hystérésis de l'isotherme de désorption par rapport à l'adsorption aux hautes pressions relatives. Cet hystérésis est dû à la condensation de l'adsorbat par effet de capillarité dans les mésopores. La condensation dans les mésopores n'est pas réversible. L'isotherme d'adsorption du type *IV* est obtenue pour un matériau possédant des mésopores. Les isothermes du type *III* et *V* sont mesurées lorsque les interactions entre le fluide et le solide sont faibles, par exemple dans le cas de l'adsorption de l'eau sur une surface hydrophobe. Enfin, l'isotherme d'adsorption du type *VI*, appelé l'isotherme d'adsorption à marches, caractérise un matériau dont la surface est énergétiquement homogène. Dans ce cas de figure, les couches adsorbées se forment l'une après l'autre. Dans

1.2. Le phénomène d'adsorption.

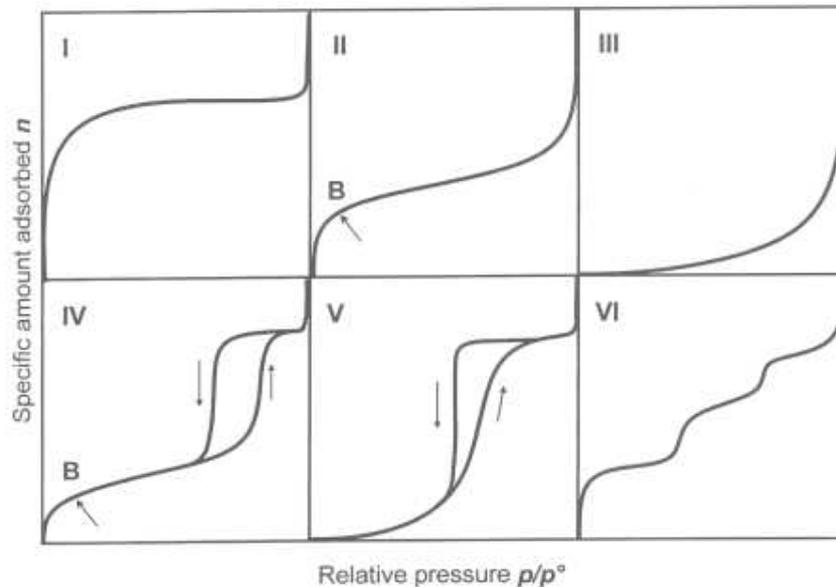


FIGURE 1.6 – Différents types d'isothermes d'adsorption classés par l'IUPAC (Sing (1985)). Une nouvelle classification vient d'être éditée par l'IUPAC (Thommes et al. (2015)). Dans ce travail de thèse, les terminologies sont basées sur l'IUPAC Sing (1985) et quelques remarques sont parfois faites en considérant les nouvelles recommandations de l'IUPAC Thommes et al. (2015).

les travaux de Rouquerol et al. (2003), les auteurs précisent que ce classement est valable pour des matériaux types (charbons, silice). Pour des matériaux plus complexes, il est possible que les isothermes d'adsorption mesurées soient la combinaison de deux ou plusieurs types d'isothermes. Dans ce cas, ils parlent d'isothermes d'adsorption composites.

De nombreuses formes différentes de boucles d'hystérésis ont été rapportées dans la littérature, les principaux types ont été identifiés dans la classification de l'IUPAC (Sing (1985)). La signification de chaque boucle a été récemment établie suivant les caractéristiques de la structure des pores d'adsorption et le mécanisme de désorption mise en jeu (Kuila (2013), Thommes et al. (2015)).

Dans notre étude, les matériaux étudiés sont essentiellement microporeux. De ce fait, le type d'isothermes rencontré dans ce travail est le type *I*.

Langmuir (1916) fut l'un des premiers scientifiques à établir une théorie fondamentale afin de décrire la physisorption des isothermes du type *I*. Cette approche s'appuie sur la théorie de la cinétique des gaz. Cette théorie se base les sur deux hypothèses suivantes : les molécules du fluide s'adsorbent sur une seule couche (adsorption monomoléculaire), et les vitesses d'adsorption et de désorption des molécules sur l'adsorbant sont égales. De plus, cette approche suppose qu'une seule molécule s'adsorbe sur un seul site, et qu'un site voisin n'interagit pas avec la molécule adsorbée. Ainsi, tous les sites présents sur la surface uniforme sont équivalents. Langmuir (1916) déduit l'expression du nombre de molécules adsorbées sur la surface en fonction de la pression relative du fluide dans la phase bulk. Cette expression s'écrit en fonction de données expérimentales qui sont la quantité de matière adsorbée, la pression bulk, et deux paramètres

ajustables n_l et P_l . La relation est donnée par l'équation 1.8. Généralement, à partir des isothermes d'adsorption mesurées expérimentalement, les paramètres de Langmuir sont ajustés afin d'identifier les propriétés du matériaux étudié.

$$n^{ex} = n_l \frac{P_b}{P_l + P_b} \quad (1.8)$$

où P_b et n^{ex} sont respectivement la pression bulk et la quantité de molécules du fluide adsorbées en excès. n_l correspond à la quantité maximale de molécules de fluide adsorbable sur le solide. P_l représente la pression de *Langmuir*, son expression est : $P_l = \frac{P_0}{K}$ avec P_0 la pression de saturation et K un coefficient qui s'écrit en fonction de différents paramètres :

$$K = \frac{kA}{n_l \nu e^{\frac{-E}{RT}}} \quad (1.9)$$

Dans la définition de la relation 1.9, A représente la probabilité d'adsorption de la molécule sur un site, ν est la fréquence de vibration perpendiculaire à la surface de la molécule adsorbée, E correspond à l'énergie d'activation de la couche adsorbée ou désorbée, enfin k est défini par la relation $k = \frac{N_a}{\sqrt{2\pi MRT}}$ avec N_a le nombre d'Avogadro, M la masse molaire du gaz, R la constante des gaz parfaits et T la température.

L'expression 1.8 peut être étendue dans le cas où la quantité de molécules adsorbées atteint un plateau puis diminue alors que la pression bulk augmente. Ce cas de figure se présente dans les travaux de Ottiger et al. (2008) et de Gensterblum et al. (2009) lorsque des charbons naturels et actifs sont saturés en CO_2 . L'isotherme d'adsorption du CO_2 à $45^\circ C$ mesurée par Ottiger et al. (2008) est donnée dans la figure 1.14.a. Ces données expérimentales vont être développées dans la partie 1.4.1. Dans les travaux de Gensterblum et al. (2009), les auteurs utilisent la théorie de Langmuir pour l'étendre à 3 paramètres au lieu de 2 afin d'ajuster les données expérimentales. Cette extension est donnée par la relation suivante :

$$n^{ex} = n_l \frac{P_b}{P_l + P_b} \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_{ex}} \right) \quad (1.10)$$

où P_b : pression bulk, ρ_b : densité du gaz de la phase bulk. Les paramètres ajustés sont : n_l qui représente la capacité de sorption du matériau, P_l est la pression de Langmuir et ρ_{ex} est la densité de la phase adsorbée en excès. Dans ce cas, les données expérimentales sont : n^{ex} , P_b et ρ_b .

Maintenant que les différents types d'isothermes sont définis en fonction des différents types de porosité d'un matériau, il est nécessaire de définir les techniques de caractérisations des volumes poreux rencontrées dans ce travail de thèse.

1.2.3 Caractérisations des volumes poreux.

Dans la littérature, plusieurs techniques expérimentales sont utilisées afin de caractériser la géométrie des milieux poreux. Elles sont divisées en deux catégories : la première méthode de mesure est dite *directe* et la seconde est appelée *indirecte*. Dans la méthode directe, les techniques d'imageries telles que la microscopie optique classique, à force atomique (AFM), électronique à balayage (MEB) et électronique à transmission (MET) sont les plus connues.

1.2. Le phénomène d'adsorption.

Ces techniques caractérisent essentiellement la morphologie de la structure poreuse. De plus, les outils de tomographie RX ont l'avantage de fournir des informations directes et tridimensionnelles sur le réseau et sa topologie. Les différentes techniques sont développées dans les travaux de Rodts (2001). La méthode indirecte consiste à faire pénétrer un fluide (liquide ou gaz) sous pression dans l'échantillon à caractériser. La mesure du fluide introduite permet de déduire le volume poreux connecté et de déterminer la porosité effective à l'aide de différents modèles. De ce fait, des modèles théoriques sont nécessaires afin de caractériser le réseau poreux connecté. Les méthodes indirectes les plus courantes sont la porosimétrie au mercure et la porosimétrie à gaz. Certains matériaux comme le charbon naturel, possèdent des pores de différentes tailles, allant de l'échelle microscopique à macroscopique (voir partie 1.1). Selon les porosités à caractériser, des techniques expérimentales sont plus adaptées que d'autres, la technique de caractérisation doit donc être choisie en conséquence. Le tableau 1.1 qui a été repris de la thèse de Rodts (2001), présente les principales techniques avec les échelles sondées et les informations physiques mesurées. Une représentation schématique a été donnée dans les travaux de Grégoire (2014) (voire figure 1.10).

Technique	Échelles	Caractérisations mesurées
Pycnométrie à l'hélium	$0.1nm \rightarrow 1mm$	Densité de la matrice solide
Porosimétrie par pesée		Porosité
Porosimétrie au mercure	$10nm \rightarrow 300\mu m$	Diamètre d'entrée de pores
Sorption gazeuse	$0.1nm \rightarrow 50nm$	Surface spécifique tailles de pores
Cryoporométrie	$0.1nm \rightarrow 100nm$	Tailles de pores
Diffusion de rayonnement	$0.1nm \rightarrow 100nm$ en RX	Corrélations volume-volume à deux points
RMN	$0.1nm \rightarrow 1\mu m$ $10\mu m \rightarrow 100\mu m$	Tailles de pores Forme et connectivité des pores, toturosité
Analyse image 2D	$0.1nm \rightarrow 1mm$ selon le microscope	Stéréologie
Image 3D (IRM, tomoRX)	$> 1 - 10\mu m$	Géométrie 3D

TABLE 1.1 – Principales techniques expérimentales utilisées pour caractériser les milieux poreux (Rodts (2001)).

Dans notre cas d'étude, les méthodes utilisées pour caractériser la structure poreuse des échantillons sont la porosimétrie au mercure et la sorption de gaz. Ces méthodes sont indirectes, la PSD et la surface spécifique sont déterminées à partir de modèles. Dans ce travail, grâce à ces deux techniques expérimentales, une grande partie de la gamme de la porosité sera caractérisée : le porosimètre à mercure mesure des diamètres de pores de $50nm$ à $300\mu m$, et le porosimètre à gaz permet de caractériser des tailles de pores contenues entre $0.1 - 50 nm$. Dans ce cas, pour un matériau poreux, les porosités des différentes échelles (micropores, mésopores et macropores)

pourront être identifiées (voir figure 1.11). Le principe de chaque méthode de caractérisation est présenté dans les paragraphes suivants.

1.2.3.1 Le porosimètre au mercure.

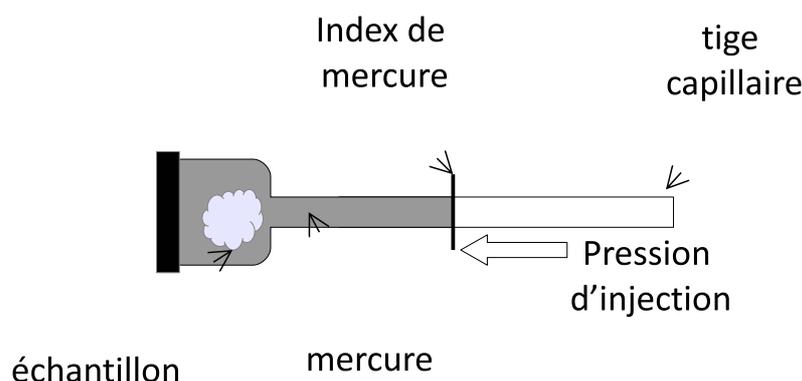


FIGURE 1.7 – Présentation pénétromètre à mercure (Khaddour et al. (2014)).

La porosimétrie au mercure est une technique de caractérisation expérimentale invasive. Cette méthode permet de caractériser des tailles de pores comprises entre $[50nm - 300\mu m]$. Le mercure est introduit sous pression dans le milieu poreux. Ce fluide possède la particularité d'être non-mouillant, il ne pénètre donc pas spontanément dans la porosité du matériau comme le ferait un fluide mouillant comme l'eau. Ceci présente l'avantage de cette technique car l'injection de mercure peut être contrôlée par la pression du mercure. Sous l'effet de la pression, le mercure pénètre dans la cellule contenant le milieu poreux. La quantité de mercure introduite dans l'échantillon à une pression donnée est mesurée par le différentiel de capacitance dans le pénétromètre. Une représentation du pénétromètre à mercure est donnée dans la figure 1.7. Un essai classique d'un porosimètre au mercure donne les courbes d'injection et d'extraction représentatives du volume pénétré dans l'échantillon en fonction de la pression du mercure. Généralement, cette courbe présente un phénomène d'hystérésis dû à la forme des pores, à leur interconnectivité et à la variation de l'angle de contact d'avancée à l'intrusion et de reculée à l'extrusion. La pénétration du mercure est donc un phénomène irréversible, un volume de mercure restant piégé dans l'échantillon en fin d'extraction. Le diamètre des pores, d_i , est déterminé à partir de la loi de *Laplace* :

$$d_i = \frac{4\gamma \cos \theta}{P_i} \quad (1.11)$$

où : P_i est la pression d'injection de mercure, γ correspond à la tension interfaciale, ici $\gamma = 485 \text{ dynes/cm}$. L'angle de contact entre la goutte de mercure et la surface de l'échantillon est pris à $\theta = 160^\circ$. De ce fait, la diamètre de pore d_i est déduit en supposant que sa forme est cylindrique et unique. D'après cette loi, pour des pressions croissantes, les tailles de pores remplis les premiers sont les pores de grandes tailles. Plus la pression est élevée, plus les pores de petites tailles sont remplis. La distribution de tailles de pores (*PSD*) peut être construite à partir des informations fournies par la caractéristique d'injection, et de l'hypothèse de la forme des

1.2. Le phénomène d'adsorption.

pores. La distribution des tailles de pores (PSD) correspond à la dérivée du volume de mercure cumulé par rapport au diamètre via la loi de Laplace. La PSD est donc définie par la relation :

$$P_v(r) = \frac{dV_{Hg}(r)}{dr} \quad (1.12)$$

où V_{Hg} est le volume des pores remplis par le mercure, r le rayon, et $P_v(r)$ la densité de volume des pores. Au vu du domaine d'application d'un porosimètre au mercure, à savoir pour des tailles de pores comprises entre $50nm$ et $300\mu m$, cette méthode de caractérisation permet de construire la PSD de la mésoporosité et de la macroporosité. Pour plus d'informations sur le principe et les caractéristiques de la méthode de porosimétrie au mercure, il est possible de se référer aux travaux de Khaddour (2014) et Daïan (2007).

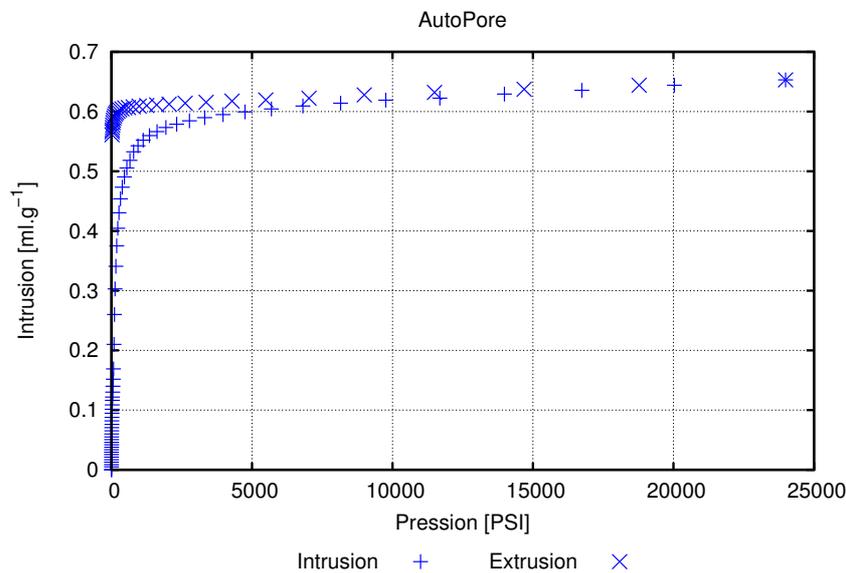


FIGURE 1.8 – Exemple de courbes d'intrusion et d'extrusion au mercure donnée par l'AutoPore sur un charbon.

Le volume de la porosité de transport caractérisé, V_{ϕ_M} , est déterminé à partir des données des mesures du porosimètre au mercure. Un exemple est donnée dans la figure 1.8. Dans ce manuscrit, le porosimètre au mercure utilisé est l'Autopore de Micromeritics.

1.2.3.2 Le porosimètre à gaz.

La porosimétrie à gaz est aussi une technique expérimentale indirecte. Grâce à cette méthode, il est possible de caractériser les pores dont les tailles sont comprises entre $[0.1 - 50]nm$. Cette technique consiste à introduire du gaz à différentes pressions dans le milieu poreux à une température donnée : généralement le gaz utilisé est l'azote à la température de $T = 77K$. L'appareil expérimental est l'ASAP 2020, développé par la société Micromeritics. Au contact du milieu poreux, les molécules de gaz se fixent sur la surface du solide (phénomène d'adsorption). Des informations complémentaires sont introduites dans la partie 1.2. Le principe de la méthode d'un porosimètre à gaz est de mesurer les quantités de molécules de gaz fixées, ces

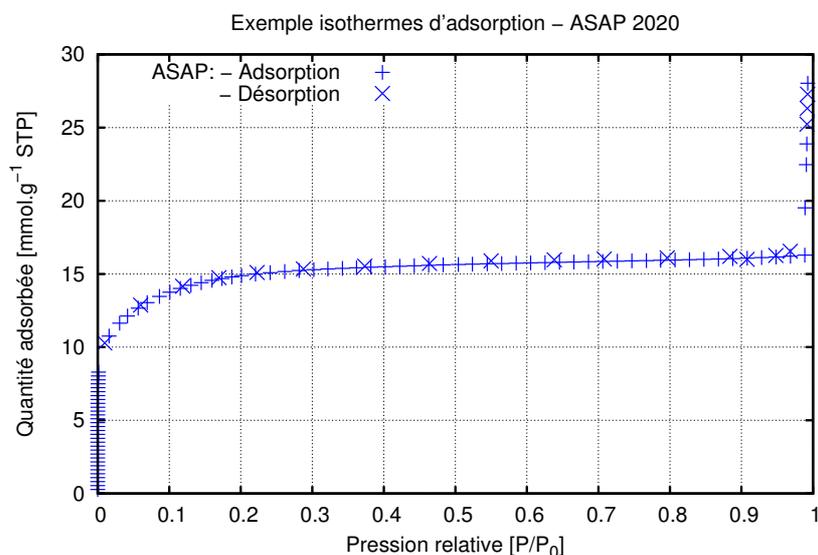


FIGURE 1.9 – Exemple d'isotherme d'adsorption mesurée par porosimètre à gaz. Les mesures sont faites sur un charbon actif, le gaz utilisé est l'azote, à $T = 77 K$.

molécules sont dites adsorbées. Un exemple d'isotherme d'adsorption mesurée par un porosimètre à gaz est donné à la figure 1.9. A partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption, deux caractéristiques du matériau peuvent être déterminées : la surface spécifique et la PSD.

- La *surface spécifique* est établie par la méthode *B.E.T* (Brunauer, Emmett et Teller) Brunauer et al. (1938). Cette méthode repose sur l'extension de la théorie de Langmuir à l'adsorption multicouche. Les auteurs de la méthode introduisent la condition qu'une molécule de gaz doit avoir une énergie suffisante afin qu'elle puisse s'adsorber. Ils se basent sur les hypothèses suivantes :
 - la chaleur d'adsorption, E_1 , des différentes couches est égale à la chaleur de condensation (E_L), à l'exception de la première couche.
 - à la pression de saturation, P_0 , les molécules de gaz se condensent en phase liquide à la surface du matériau : le nombre de couches devient donc infini.

A partir de ces hypothèses, l'équation 1.13 est établie :

$$\frac{P/P_0}{(1-P/P_0)} \frac{1}{n^{ads}} = \frac{c-1}{n^0 c} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{n^0 c} \quad (1.13)$$

où P et P_0 sont la pression et la pression de saturation du fluide, le rapport P/P_0 correspond à la pression relative, n^{ads} représente la quantité de molécules adsorbées. Ces trois quantités constituent les données expérimentales. n^0 est la quantité de molécules adsorbées de la première couche. c est une constante qui dépend des interactions surface/adsorbat, son expression est : $c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ avec R et T qui sont respectivement la constante des gaz parfaits, et la température expérimentale. Avec la droite représentative de $\frac{P/P_0}{(1-P/P_0)} \frac{1}{n^{ads}}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, il est possible d'identifier les paramètres n^0 et c . D'après Brunauer et al. (1938), la droite BET doit être correctement définie pour une bonne identification des paramètres. Pour cela, elle doit répondre aux conditions sui-

1.2. Le phénomène d'adsorption.

vantes : la pression relative doit être comprise entre : $0.05 < P/P_0 < 0.35$, la constante c doit être positive et pour chaque point, la valeur $n^{ads}(1 - \frac{P}{P_0})$ doit continuellement croître avec (P/P_0) . Lorsque ces conditions de validité du domaine d'application de la loi BET sont respectées, la surface BET du matériau poreux peut être estimée avec la relation 1.14.

$$S^{BET} = \sigma N_a n^0 \quad (1.14)$$

avec N_a , σ qui sont respectivement le nombre d'Avogadro et la surface occupée par une molécule de gaz adsorbée à la surface du solide. Dans le cas d'une molécule de diazote à 77K, la surface occupée vaut : $\sigma = 0.162nm^2$.

- La *distribution des tailles de pores* peut être construite à partir des données de l'isotherme d'adsorption. Il existe plusieurs méthodes afin d'établir le lien entre les données thermodynamiques et la distribution des tailles de pores (*PSD*) du milieu poreux. La méthode *BJH* développée par Barrett et al. (1951) en fait partie. Le principe global repose sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. A cette pression relative, il est supposé que le gaz soit condensé. Pour une pression relative donnée, la désorption provient du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore et de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure à ceux précédemment vidés. Les principales hypothèses de cette méthodes sont les suivantes :
 - les pores sont rigides et de forme bien définie au préalable ;
 - l'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux ;
 - seul la mésoporosité est caractérisée par cette méthode ;
 - le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux ;
 - l'adsorption dans le pore se produit selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte ;
 - le rayon de courbure du ménisque du fluide condensé dans les pores est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.

Cette méthode permet donc de caractériser les tailles de pores correspondant à la mésoporosité, qui sont donc comprises entre $[2; 50]nm$.

Afin de caractériser les tailles de pores inférieures à $2nm$, les méthodes les plus courantes sont la théorie *DFT* (Density Functional Theory) et la méthode développée par Horváth and Kawazoe (1983) (modèle *H - K*). Dans notre travail, le modèle utilisé est celui de H-K pour déterminer la distribution des tailles des micropores. Pour obtenir des détails sur l'approche DFT, il est possible de se référer aux travaux de Olivier (1995) et Lastoskie et al. (1993). Dans les travaux de Malheiro et al. (2014), la méthode DFT a servi à calculer des propriétés thermodynamiques et d'adsorption d'un fluide dans un milieu confiné (pores de taille $\approx 1nm$).

Le modèle H-K établie une relation direct mathématique entre la pression relative (P/P_0) et la taille de pore. L'équation de Young-Laplace est modifiée et prend en compte des paramètres comme la sensibilité magnétique. Cette méthode est basée sur la géométrie de la forme des pores comme la modélisation des pores plan/plan pour un charbon actif. Le calcul est limité pour la microporosité, c'est-à-dire pour des tailles des pores inférieures

à 2nm.

Dans ce travail de thèse, le volume de la porosité d'adsorption (V_{ϕ_μ}) est déterminé à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption mesurée par l'*ASAP*. Aux pressions relatives proches de 1, les isothermes présentent un plateau représentant le phénomène de saturation dans les pores d'adsorption (voire l'exemple de la figure 1.9). Connaissant les quantités adsorbées à la saturation grâce à l'isotherme, et la densité du fluide à la pression de saturation P_0 , le volume du gaz saturé présent dans les pores peut être déterminée et représente le volume de la porosité d'adsorption.

En bilan de cette section, le schéma de la figure 1.10, proposé par Grégoire (2014), résume les caractérisations des différents porosités par la méthode expérimentale adéquat et les modèles utilisés de ce mémoire.

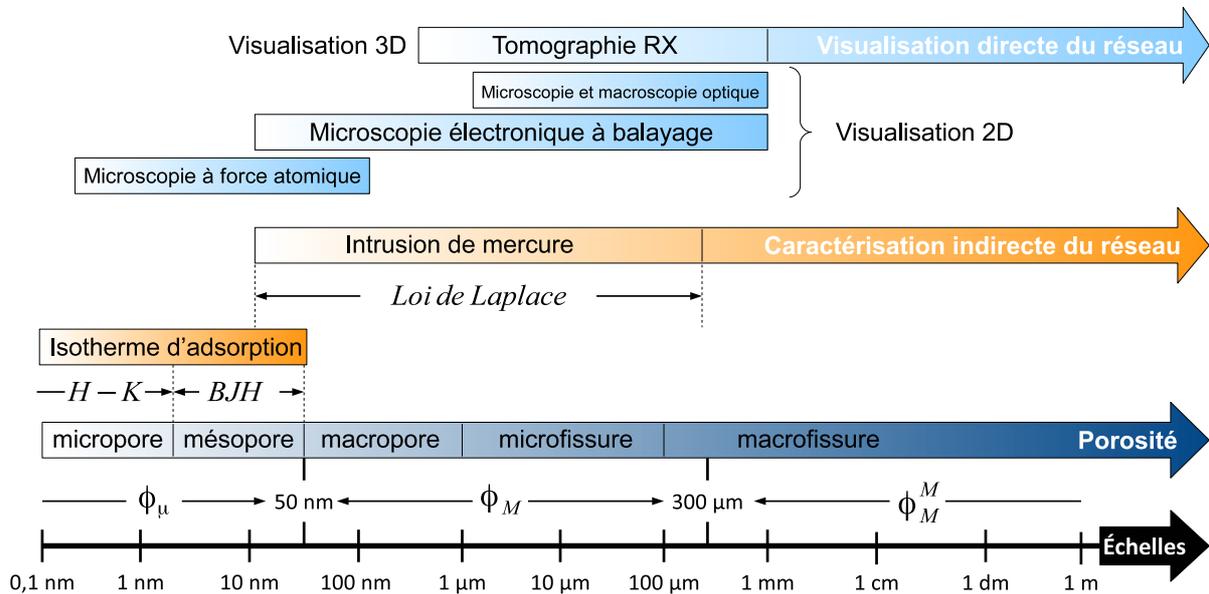


FIGURE 1.10 – Schéma des domaines d'applications des techniques expérimentales et modèles utilisés afin de construire la PSD du type de porosité considérée (Grégoire (2014)).

1.3 La poromécanique.

Afin de décrire le comportement mécanique d'un milieu solide poreux, Coussy (1991, 2004) présente des résultats et modélisations relatifs aux matériaux poreux obtenus à partir de concepts et théories développés en Mécanique des Milieux Continus.

1.3.1 La poromécanique classique.

Coussy (1991) développe la poromécanique classique d'un point de vue thermodynamique des processus irréversibles. Ces milieux sont constitués d'un squelette déformable et d'un fluide saturant l'espace interstitiel. La principale difficulté pour définir les lois de comportement des

1.3. La poromécanique.

milieux poreux réside dans le fait que l'espace poreux relatif à une même partie du squelette n'a pas le même contenu en fluide avant et après déformation. Les milieux échangent ainsi de la matière fluide avec l'extérieur. Ces milieux sont donc considérés comme des systèmes thermodynamiques continus ouverts. La thermoporoélasticité étend la théorie de la thermoélasticité à un milieu continu poreux.

L'établissement des équations d'états repose sur l'énergie libre d'Helmholtz. Dans les conditions réversibles et isothermes, cette énergie s'écrit dans la formulation Lagrangienne :

$$d\Psi_s = \pi_{ij} : d\Delta_{ij} + Pd\phi \quad (1.15)$$

où π_{ij} , Δ_{ij} représentent respectivement les tenseurs de contraintes de Piola-Kirchhoff et de déformations de Green-Lagrange, P la pression dans les pores et ϕ la porosité du milieu. Les variables Δ_{ij} et ϕ forment l'ensemble des variables d'état du système, dans les conditions indiquées précédemment. Le terme $\pi_{ij} : d\Delta_{ij}$ correspond à l'énergie libre de travail mécanique du squelette, et la partie $Pd\phi$ fait apparaître l'énergie lié à la pression dans les pores due à la variation de la porosité.

Dans les conditions de transformations infinitésimales ($\|Grad(\vec{U})\| \ll 1$ et $\|\vec{U}\| \ll 1$ où \vec{U} est le vecteur déplacement d'un élément constitutif du système), le tenseur de contraintes π_{ij} peut-être remplacé par le tenseur de Cauchy σ_{ij} , tandis que celui de déformations Δ_{ij} peut être remplacé par sa forme linéarisée ε_{ij} . Dans la limite poroélastique linéaire, l'équation 1.15 se réécrit de la façon suivante (Coussy (2004)) :

$$d\Psi_s = \sigma_{ij} : d\varepsilon_{ij} + Pd\phi \quad (1.16)$$

L'énergie de Gibbs du squelette est définie par la relation suivante :

$$\tilde{G}_s = \Psi_s - P\phi \quad (1.17)$$

En différenciant l'équation 1.17, et avec l'aide de l'équation 1.16, l'expression de l'énergie de Gibbs est donnée avec les nouvelles variables d'état qui sont ε_{ij} et P :

$$d\tilde{G}_s = \sigma_{ij} : d\varepsilon_{ij} - \phi dP \quad (1.18)$$

Les équations d'état du système peuvent être ainsi déterminées :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} &= \frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial \varepsilon_{ij}} \\ \phi &= -\frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial P} \end{cases} \quad (1.19)$$

Les équations 1.19 mettent en relation les variables d'état ε_{ij} et P du système et les forces thermodynamiques respectivement associés aux variables duales σ_{ij} et ϕ .

En différenciant les équations d'état 1.19 par les variables d'état, en tenant en compte des relations de symétrie de Maxwell (Coussy (2004)), dans la limite du comportement de la poroélasticité linéaire réversible, et en conditions isothermes, les équations constitutives peuvent être

déduites :

$$\begin{cases} d\sigma_{ij} = C_{ijkl}d\varepsilon_{ij} - b_{ij}dP \\ d\phi = b_{ij}d\varepsilon_{ij} + \frac{dP}{N} \end{cases} \quad (1.20)$$

où C_{ijkl} est le tenseur de rigidité des modules d'élasticité isothermes, b_{ij} représente le tenseur des coefficients de Biot et N le module de Biot. Le comportement thermoporoélastique linéaire et isotrope en transformations infinitésimales dans les conditions isothermes devient (Coussy (1991)) :

$$\begin{cases} d\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu}d\varepsilon_{ij} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}d\varepsilon_{kk}\delta_{ij} - bdP\delta_{ij} \\ = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \lambda d\varepsilon_{kk}\delta_{ij} - bdP\delta_{ij} \\ d\phi = bd\varepsilon_{kk} + \frac{dP}{N} \end{cases} \quad (1.21)$$

où E et ν sont le module de Young et le coefficient de Poisson ; μ et λ sont les coefficients de Lamé et δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Par la suite, on note σ et ε la traction moyenne macroscopique totale et la dilatation volumique dans l'hypothèse des transformations infinitésimales. Leurs expressions sont données par :

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_{kk}/3 \\ \varepsilon = \varepsilon_{kk} \end{cases} \quad (1.22)$$

Les équations constitutives 1.20 se simplifient et deviennent dans les conditions isothermes :

$$\begin{cases} d\sigma = Kd\varepsilon - bdP \\ d\phi = bd\varepsilon + \frac{dP}{N} \end{cases} \quad (1.23)$$

avec K le module d'incompressibilité apparent du matériau. La relation entre les paramètres mécaniques est donnée par l'équation 1.24.

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (1.24)$$

Le comportement thermoporoélastique linéaire isotrope est caractérisé par les paramètres promécaniques K , b , N . En poroélasticité isotrope, les relations entre ces paramètres ont été établies par différents auteurs (Coussy (2004), Biot and Willis (1957)) :

- b : coefficient de Biot, il relie la variation de la porosité à la variation de déformation, pour une pression constante ($dP = 0$). Son expression est donnée en fonction du module d'incompressibilité apparent du matériau avec celui du squelette, K_s :

$$b = 1 - \frac{K}{K_s} \quad (1.25)$$

1.3. La poromécanique.

- N : module de Biot. Ce module relie la variation de pression à la variation de porosité, à déformation constante ($d\varepsilon = 0$). Son expression est donnée à partir du module d'incompressibilité du squelette, du coefficient de Biot et de la porosité :

$$N = \frac{K_s}{b - \phi} \quad (1.26)$$

Remarque : Pour un matériau immergé dans un fluide à une pression bulk, P_b , la contrainte s'exerçant sur le squelette du matériau est celle du fluide sur le solide, elle s'écrit donc : $d\sigma = -dP_b$. De plus, la pression dans les pores est équivalente à la pression bulk, donc $P = P_b$. Dans ces conditions, les équations constitutives 1.23 deviennent :

$$\begin{cases} d\varepsilon = \frac{-dP_b}{K_s} \\ d\phi = \frac{-\phi}{K_s} dP_b \end{cases} \quad (1.27)$$

Dans la limite du comportement de la poromécanique linéaire et dans les conditions isothermes, la poromécanique classique prévoit une contraction du matériau isotrope, impliquant une diminution de la porosité. Cette prédiction a été confirmée dans des campagnes expérimentales réalisées sur du charbon naturel notamment Reucroft and Patel (1986). Ils mesurent une contraction de l'échantillon lorsqu'il subit une pression de gaz non-adsorbable tel que l'hélium.

Afin de pouvoir appliquer le comportement thermoporoélastique linéaire isotrope, il est donc nécessaire de connaître les valeurs des différents paramètres poromécaniques. Selon les définitions et les relations précédentes, les paramètres indispensables à caractériser sont le module d'incompressibilité apparent du matériau ($K(\phi)$) et celui du squelette (K_s). A partir de ces modules, le coefficient et le module de Biot peuvent être déduits directement. Des méthodes d'homogénéisations permettent de prédire l'évolution du module d'incompressibilité apparent du matériau à partir du module du squelette et de la porosité. Le développement de ces méthodes fait l'objet de la partie suivante.

1.3.2 Modèles d'homogénéisations.

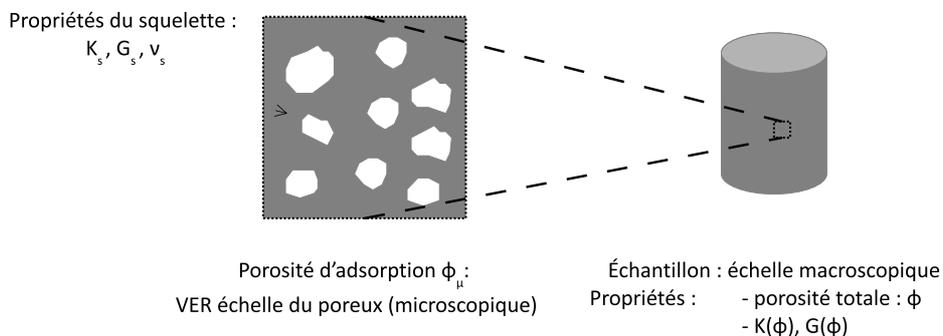


FIGURE 1.11 – Représentation du volume élémentaire représentatif (V.E.R.).

Le but de l'homogénéisation micromécanique est de faire le lien entre le comportement macroscopique d'un matériau et ses caractéristiques microstructurales par un changement d'échelle.

La présence des micropores engendrent une hétérogénéité du matériau dont il faut quantifier l'influence sur le comportement mécanique. Afin d'estimer les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique, le milieu poreux est supposé homogène ou homogène par zone. La base de toutes les méthodes d'homogénéisation est d'introduire un volume élémentaire représentatif (V.E.R.). Cette méthodologie a été introduite par Hill (1963) et Hashin (1965). Un V.E.R. pour un "point matériel" d'une masse donnée à l'échelle macroscopique est un volume de matière qui est représentatif d'un milieu homogène fictif à l'échelle macroscopique du comportement résultant du milieu hétérogène interne du matériau, voir exemple dans le schéma 1.11. Le matériau hétérogène est ainsi remplacé par un matériau homogène équivalent. Cette méthode a été reprise afin d'homogénéiser des matériaux composites suivant la forme des inclusions, notamment Willis (1980) et Affdl and Kardos (1976). En élasticité linéaire, la définition du VER est essentielle dans la méthodologie d'homogénéisation, la séparation d'échelle doit être remarquable. La taille du VER doit être très inférieure à celle de l'échelle macroscopique. De plus, la dimension des hétérogénéités (ici des pores) doit être petite devant celle du VER. Dans ce mémoire, le volume élémentaire représentatif est défini comme étant un volume contenant des micropores à l'échelle microscopique. Cette définition répond aux deux exigences précédentes. La représentation d'un VER est donnée sur la figure 1.11.

Il existe différentes méthodes d'homogénéisations des milieux aléatoires pour des milieux poreux. Ces méthodes reposent sur la résolution du problème de l'inclusion isolée dans un milieu infini développée par Eshelby (1957). Seule l'approximation de Mori and Tanaka (1973) est utilisée dans notre travail.

1.3.2.1 Approximation Mori-Tanaka.

L'approximation de Mori and Tanaka (1973) permet de rendre compte en partie des interactions entre les hétérogénéités. La déformation d'une hétérogénéité isolée dans un milieu infini constitué d'une matrice soumise à une déformation uniforme représente la déformation moyenne des hétérogénéités si elles sont de mêmes formes et de mêmes caractéristiques élastiques que l'hétérogénéité isolé.

En supposant que la porosité est de forme sphérique, le modèle d'homogénéisation proposé par Mori and Tanaka (1973) est utilisé pour décrire la variation du module apparent K en fonction de la porosité ϕ et des propriétés du squelette du matériau. Les expressions des propriétés pomécaniques homogénéisées pour un milieu isotrope avec une porosité sphérique sont :

$$\begin{cases} K^{sph}(\phi) = \frac{4K_s G_s (1-\phi)}{4G_s + 3K_s \phi}, & G_s = \frac{3K_s (1-2\nu_s)}{2(1+\nu_s)} \\ b^{sph}(\phi) = 1 - \frac{K^{sph}(\phi)}{K_s}, & N^{sph}(\phi) = \frac{K_s}{b^{sph}(\phi) - \phi} \end{cases} \quad (1.28)$$

où K_s , G_s et ν_s sont respectivement le module d'incompressibilité, le module de cisaillement et le coefficient de poisson du squelette poreux.

La théorie de Mori-Tanaka peut être utilisée pour déterminer les propriétés homogénéisées d'un matériau isotrope contenant une porosité supposée cylindrique. Pour des composites renforcés en fibres, Affdl and Kardos (1976) écrivent l'expression des propriétés mécaniques homogénéisées dépendant des propriétés de la matrice et des fibres cylindriques. Pour un milieu poreux ayant une porosité cylindrique, ces expressions sont adaptées en considérant un volume

poroux cylindrique vide au lieu de fibres cylindriques. A partir du module apparent $K(\phi)$, les caractéristiques poromécaniques sont déduites :

$$\begin{cases} K^{cyl}(\phi) = \frac{K_s G_s (1-\phi)}{G_s + K_s \phi}, & G_s = \frac{3K_s(1-2\nu_s)}{2(1+\nu_s)} \\ b^{cyl}(\phi) = 1 - \frac{K^{cyl}(\phi)}{K_s}, & N^{cyl}(\phi) = \frac{K_s}{b^{cyl}(\phi) - \phi} \end{cases} \quad (1.29)$$

1.3.2.2 Homogénéisation par approche itérative.

Une méthode itérative d'homogénéisation a été proposée par Barboura (2007). Ce processus a pour but de prédire le comportement poro-élastique linéaire d'un matériau avec un taux de porosité élevé ($< 60\%$). Cette méthode consiste à introduire des faibles proportions de porosité successivement suivi d'homogénéisations intermédiaires et successives jusqu'à atteindre la porosité souhaitée. En considérant une porosité donnée ϕ , des propriétés du squelette du matériau (K_s, G_s) et un nombre d'incrément donné n , les propriétés homogénéisées globales (K_m, G_m) sont déterminées étape par étape en utilisant le schéma suivant :

$$\begin{cases} K^{(0)} = K_s, G^{(0)} = G_s, \Delta\phi = \frac{\phi}{n}, \phi^i = \frac{\Delta\phi}{1-\phi+i\Delta\phi} \\ \begin{cases} K^i = \Psi_K(\phi^i, K^{(i-1)}, G^{(i-1)}) \\ G^i = \Psi_G(\phi^i, K^{(i-1)}, G^{(i-1)}) \end{cases} \\ K_m = K^{(n)}, G_m = G^{(n)} \end{cases} \quad (1.30)$$

où Ψ_K et Ψ_G sont des fonctions d'homogénéisation définies par

$$\begin{cases} \Psi_K(\phi, K_s, G_s) = K_s - \frac{\phi K_s}{1-(1-\phi) \times A_K} \\ \Psi_G(\phi, K_s, G_s) = G_s - \frac{\phi G_s}{1-(1-\phi) \times A_G} \end{cases} \quad (1.31)$$

A_K et A_G sont des constantes dépendantes des modèles d'homogénéisations choisis. Dans notre travail, le modèle d'homogénéisation choisi est l'approximation de Mori-Tanaka. Suivant la géométrie de la porosité, les constantes s'écrivent différemment :

— Pour une porosité considérée sphérique, les constantes sont :

$$\begin{cases} A_K^{(sph)} = \frac{3K_s}{3K_s + 4G_s} \\ A_G^{(sph)} = \frac{6}{5} \frac{K_s + 2G_s}{3K_s + 4G_s} \end{cases} \quad (1.32)$$

— Pour une porosité considérée cylindrique, les constantes s'écrivent :

$$\begin{cases} A_K^{(cyl)} = \frac{K_s}{K_s + G_s} \\ A_G^{(cyl)} = \frac{K_s + 2G_s}{2K_s + 2G_s} \end{cases} \quad (1.33)$$

En sachant qu'il existe des relations entre les propriétés mécaniques, elles sont définies dans les équations 1.34.

$$\begin{cases} K_s = \frac{E_s}{3(1-2\nu_s)} \\ G_s = \frac{E_s}{2(1+\nu_s)} \end{cases} \quad (1.34)$$

L'identification d'un comportement mécanique macroscopique d'un matériau poreux est donc réalisable avec l'apport du processus d'itération, même pour une porosité élevée. Dans ce travail, les propriétés mécaniques homogénéisées sont déterminées à partir de l'approximation de *Mori – Tanaka* (porosité supposée sphérique ou cylindrique) couplée par l'approche itérative proposée par *Barboura*. Cette combinaison constitue notre stratégie d'homogénéisation.

Afin de susciter l'intérêt de notre homogénéisation, un exemple est détaillé ici. Le but est de quantifier l'écart qu'il existe entre les modules homogénéisés calculés à partir de l'approximation de Mori-Tanaka couplée et non-couplée avec l'approche itérative. Les propriétés mécaniques d'un charbon actif possédant une porosité élevée sont les suivantes :

$$\phi = 73\%, K_s = 6000MPa, G_s = 3600MPa, K(\phi) = 115MPa, G(\phi) = 75MPa$$

Toutes ces propriétés sont mesurées expérimentalement. A partir des valeurs de ϕ et de K_s , les modules homogénéisés sont calculés en considérant la porosité cylindrique. Les calculs de l'approximation de Mori-Tanaka non-couplée avec l'approche itérative donnent les propriétés homogénéisées suivantes : $K^{NC}(\phi) = 720MPa$ et $G^{NC}(\phi) = 370MPa$. Tandis que les valeurs obtenues à partir du modèle d'homogénéisation couplé avec l'approche itérative sont : $K^C(\phi) = 130MPa$ et $G^C(\phi) = 65MPa$. Il est évident que l'apport du processus itératif à l'approximation de Mori-Tanaka possède l'avantage d'estimer les propriétés mécaniques proches de celles mesurées expérimentalement. Sans le modèle itératif, un écart de plus de 450% peut être commis pour un matériau possédant une porosité élevée.

1.3.3 Caractérisations des propriétés mécaniques du poreux.

Un matériau poreux est caractérisé par sa porosité et par différentes propriétés mécaniques telles que son module d'incompressibilité ou encore son coefficient de Poisson. Il existe plusieurs méthodes de caractérisations pour déterminer les valeurs de ces propriétés.

Il existe plusieurs méthodes de caractérisations des propriétés mécaniques d'un matériau dont le but est d'établir les lois de comportement ou de caractériser les paramètres élastiques. Les tests tels que la traction uniaxiale, l'essai de cisaillement, de flexion ou encore de torsion peuvent être cités. L'essai le plus répandu dans le domaine *mécanique des roches* est celui de compression triaxiale où les propriétés mécaniques comme le module de Young et le coefficient de Poisson sont déterminées à partir des courbes contraintes/déformations. Dans tous ces essais, les éprouvettes sont sollicitées par des chargements mécaniques croissants, pouvant aller jusqu'à la rupture. Ces essais de caractérisation sont donc des méthodes destructives, à l'issue des mesures expérimentales, l'échantillon testé est détruit. Si le chargement reste dans le domaine élastique du matériau, ce dernier n'est pas endommagé, les sollicitations apportées n'entraînent aucune modification. De ce fait, l'échantillon n'est pas détruit. D'autres méthodes ont été développées afin de mesurer des propriétés physiques du matériau. Ces mesures peuvent apporter des informations sur la perméabilité du milieu, la résistivité électrique, les vitesses de propagation des ondes élastiques... Les méthodes les plus utilisées dans la littérature sont la thermographie infrarouge, la radiographie, les méthodes électriques et électromagnétiques, les émissions acoustiques et les vitesses des ondes ultrasonores (appelé ici méthode ultrasonore). La dernière méthode évoquée a été retenue afin de caractériser les propriétés des milieux poreux dans ce manuscrit.

1.3. La poromécanique.

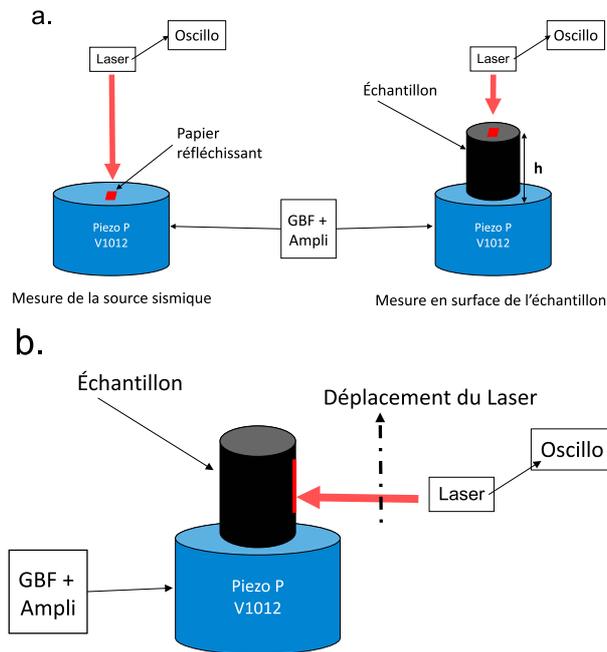


FIGURE 1.12 – Schémas des montages des caractérisations des propriétés mécaniques par la méthode d’ultra-son. a. Montage pour mesurer la vitesse des ondes longitudinales. b : Montage pour mesurer les ondes transversales.

La méthode de propagation des ondes ultrasonores permet de déterminer les caractéristiques élastiques d’un matériau. Cette méthode a été choisie car elle possède l’avantage de caractériser le module de Young ainsi que le coefficient de poisson. Cette méthode met en œuvre l’utilisation d’un transducteur piézoélectrique qui excite la structure du matériau par une source vibratoire. Par ailleurs, il permet de contrôler la forme et la durée de l’impulsion dans le but d’avoir une source répétitive et énergétique. Il est possible de réaliser les mesures en mettant soit en contact l’échantillon avec le transducteur, soit sans contact, ou encore en immersion sous l’eau. Dans notre travail, les mesures sont réalisées par contact car les matériaux étudiés sont des milieux poreux. En effet, la caractérisation en immersion dans l’eau serait peu pertinente due à l’effet de pénétration de l’eau dans pores, et les mesures sans contact utilisent l’air comme couplant ce qui implique une énergie transmise assez faible. Des interféromètres lasers peuvent être utilisés afin de visualiser des ondes ultrasonores. Cette technique présente l’avantage d’être précise et rapide. Dans un milieu isotrope, des ondes de compression-dilatation peuvent se propager. Lorsque la direction de déplacement des particules (la polarisation) est parallèle à la direction de propagation de l’onde, l’onde est définie comme une *onde longitudinale*, appelées aussi ondes P. Sa vitesse est noté V_P . D’autres type d’ondes se propagent dans un milieu isotrope qui sont liées aux contraintes de cisaillement, ce sont les *ondes transversales*, ondes S. Pour ces ondes, la polarisation est perpendiculaire à la direction de propagation de l’onde. La vitesse de propagation des ondes transversales est notée V_s .

Le montage de caractérisation des propriétés mécaniques par ultra-son a été développé dans notre laboratoire par le groupe Réservoirs Géologiques. Le transducteur piézoélectrique est choisi en fonction du type d’ondes étudiés, ondes P ou S. L’échantillon est en contact avec le

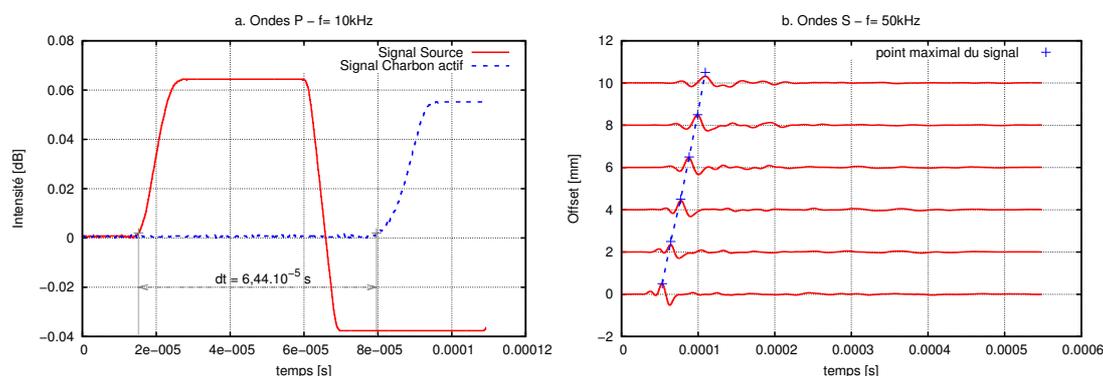


FIGURE 1.13 – Exemples des signaux par la méthode de caractérisation ultrasonore. a. Signaux des ondes longitudinales : signal source (sans échantillon) et signal recueilli sur la surface d'un échantillon. b : Signaux des ondes transversales : le laser se déplace et reçoit les signaux de la surface de l'échantillon suivant sa position.

transducteur, un couplant est utilisé afin de favoriser la transmission du signal au contact. La mesure des ondes ultrasonores est réalisée par un interféromètre laser. L'utilisation d'une bande réfléchissante sur l'échantillon est nécessaire, cela améliore la qualité de mesure des signaux acquis. Dans les travaux de Chekroun et al. (2009), les auteurs utilisent le même principe de mesure des vitesses de propagation des ondes ultrasonores. L'interféromètre est placé de façon différente suivant le type d'onde étudiée. La figure 1.12 illustre les deux montages réalisés en fonction du type d'onde. Le montage a. correspond à celui permettant la mesure des ondes longitudinales. La méthode de mesure de ce type d'onde est la suivante : le signal de la source sismique est enregistré, puis l'échantillon de hauteur h est placé sur le transducteur piézoélectrique et le signal est mesuré sur la surface du matériau. Un exemple des signaux obtenus pour les ondes P est donnée sur la figure 1.13.a. Dans cet exemple, une partie des signaux est représentée pour des raisons de clarté. Le laser reçoit le signal de la source au temps t_0 et celui mesuré sur la surface de l'échantillon au temps t_f . L'onde P se propage dans le matériau pendant un temps dt qui représente le temps de vol de l'onde. Ce temps est défini comme : $dt = t_f - t_0$. Connaissant la hauteur de l'éprouvette, la vitesse de propagation des ondes P peut être déterminée. Dans cette méthode de mesure, le laser reste donc fixe, à contrario de la mesure des ondes S où il est nécessaire que le laser soit mobile. Le montage de la figure 1.12.b explique la raison pour laquelle le laser doit être. L'onde transversale émise par le transducteur piézoélectrique est reçue par le laser à des positions différentes afin d'établir une vitesse. Le laser se déplace dans ce travail tout les $2mm$ le long de la hauteur de l'échantillon, à chaque position il reçoit l'onde se propageant dans le matériau. Plus le laser est proche de la source sismique, plus il détecte l'onde rapidement comme il est constaté dans l'exemple de la figure 1.13.b. Il est aussi remarqué que plus l'onde S se propage dans l'échantillon, plus le signal est atténué. C'est la raison pour laquelle le point maximal des signaux est pris comme repère afin de déterminer les temps de passage pour une position du laser. Le coefficient directeur de la droite représentant la position du laser en fonction du temps de passage du signal correspond à la vitesse de propagation de l'onde S dans le matériau.

La vitesse des ondes ultrasonores traversant l'échantillon dépendent de la densité de ce

dernier et de ces propriétés élastiques. Dans les milieux homogènes élastiques et isotropes, le module d'incompressibilité apparent et le module de cisaillement s'expriment en fonction des vitesses de propagations des ondes P et S et de la densité du solide par les relations 1.35. Il est donc possible de déterminer la valeur du module de Young et celle du coefficient de poisson. Les expressions des incertitudes sont aussi exprimées en fonction des incertitudes de mesures des vitesses V_p et V_s .

$$\left\{ \begin{array}{ll} K = \rho(V_p^2 - \frac{4}{3}V_s^2) & \Delta K = (V_p^2 - \frac{4}{3}V_s^2)\Delta\rho + 2\rho V_p\Delta V_p + \frac{8}{3}\rho V_s\Delta V_s \\ G = \rho V_s^2 & \Delta G = V_s^2\Delta\rho + 2\rho V_s\Delta V_s \\ E = \frac{9KG}{3K+G} & \Delta E = \frac{9}{(3K+G)^2}(G^2\Delta K + 3K^2\Delta G) \\ \nu = \frac{3K-2G}{6K+2G} & \Delta\nu = \frac{9}{2(3K+G)^2}(G\Delta K + K\Delta G) \end{array} \right. \quad (1.35)$$

Les propriétés mécaniques nécessaires dans ce mémoire sont reliées entre elles, elles sont rappelées dans les équations 1.34.

1.4 Mise en évidence expérimentale du couplage adsorption / déformation.

1.4.1 Les techniques expérimentales existantes.

Plusieurs travaux ont mis en évidence le couplage entre l'adsorption et les déformations induites par des mesures expérimentales. Ottiger et al. (2008) ont mesuré indépendamment des isothermes d'adsorption et des déformations induites sur des charbons naturels saturés en CO_2 et CH_4 . Ces mesures sont faites de façon découplée et sur des échantillons de charbons différents. Les isothermes d'adsorption sont construites à l'aide d'un montage gravimétrique, alors que les déformations de l'échantillon sont estimées à partir de photos digitales prises dans une cellule haute pression par une caméra. Le gonflement de la matrice poreuse est calculé à partir de la variation du volume de l'échantillon. Ces deux montages sont différents et indépendants l'un de l'autre. De ce fait, les mesures ne sont pas réalisées dans les mêmes conditions, ni d'ailleurs sur le même échantillon pour ce qui concerne les résultats publiés. Dans les travaux de Day, les isothermes d'adsorption sont déterminées à l'aide d'un dispositif gravimétrique (Day et al. (2008a)). Dans la publication Day et al. (2008b), un banc d'essai est monté afin d'estimer le gonflement induit par adsorption. Le montage qui détermine les déformations possède des fenêtres transparentes de verre. Les estimations des déformations sont déterminées par le biais d'un logiciel d'analyse d'images le long de la longueur des blocs des différents échantillons. Dans les travaux de E.Robertson (2005), une méthode optique est aussi adoptée afin de mesurer les déformations induites par adsorption. Les déformations des échantillons sont estimées à l'aide d'un microscope optique et d'une saisie numérique. Hol and Spiers (2012) ont développé une cellule haute-pression où un dilatomètre est introduit afin d'estimer les déformations d'un matériau poreux de forme cylindrique. Des essais tri-axiaux sont aussi répertoriés dans

la littérature pour estimer les contraintes que subissent les échantillons sous l'effet de l'adsorption de CO_2 , comme dans les travaux de Espinoza et al. (2014). Battistutta et al. (2010) mesurent les isothermes d'adsorption et les déformations induites simultanément. Un montage manométrique est adapté afin que les déformations de l'échantillon soient mesurées à l'aide de jauges de déformations. De cette façon, les micro-déformations induites par adsorption sont relevées. D'autres auteurs adaptent des montages manométriques de la même façon comme Bustin (2004), Harpalani and Schraufnagel (1990), George and Barakat (2001). Ceci est aussi le cas des travaux de Chen et al. (2012) où un dispositif manométrique couplé à un LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*) est développé afin de mesurer les quantités de matière adsorbées et les déformations d'un même échantillon de manière simultanée.

Les mesures réalisées par Ottiger et al. (2008) vont être détaillées dans ce travail. Ces données expérimentales sont utilisées dans le but de valider un modèle poromécanique prédictif présenté dans le chapitre 2.

Mesures expérimentales sur un charbon naturel par Ottiger et al. (2008).

Propriété		Valeur	Unité
Porosité totale	ϕ_t	0.051 ^(a)	-
Microporosité	ϕ_μ	0.032 ^(a)	-
Coefficient de Poisson apparent	ν	0.26 ^(b)	-
Module de Young apparent	E_Y	1119 ^(b)	MPa
module d'incompressibilité de la matrice apparent	K_m	1040 ^(c)	MPa
Module de Cisaillement de la matrice apparent	G_m	594 ^(d)	MPa
Densité de la matrice	ρ_s	1356.6 ^(a)	kg.m ⁻³

TABLE 1.2 – Propriétés poromécaniques apparents du charbon naturel Sulcis (Pini (2009)).
^(a) : mesuré dans Pini et al. (2009), ^(b) : assumé dans Pini et al. (2009), ^(c) : assumé dans Nikoosokhan (2013), ^(d) : calculé avec la relation 1.34

Ottiger et al. (2008) ont réalisé des mesures d'isothermes d'adsorption et de gonflement induit sur un charbon naturel saturé en méthane et dioxyde de carbone à $T = 45^\circ C$. Ce charbon naturel provient de la mine *MonteSinni* dans la province de *Sulcis* en Italie. Les propriétés poromécaniques de ce charbon sont collectées dans les travaux de Pini (Pini (2009) et Pini et al. (2009)) et sont rapportées dans le tableau 1.2. Il est à noter que le coefficient de poisson et le module de Young apparent ont été choisis par Pini et proviennent de la littérature, suivant les travaux de Gentzis et al. (2007) qui réalisent des caractérisations des propriétés géomécaniques en statique et en dynamique pour différents charbons. Ces échantillons proviennent des mines de charbons *Foothills* et *Mountainregions* de l'ouest du Canada. Les paramètres élastiques (E, ν) sont choisis à partir des tests de Gentzis et al. (2007). Dans une autre étude, Nikoosokhan (2013) reporte une estimation du module apparent de la matrice poreuse K_m . Cette valeur est utilisée dans notre travail.

Les mesures des isothermes sont faites à partir d'une technique gravimétrique jusqu'à 19.1 MPa pour le CH_4 et 17.7 MPa pour le CO_2 . Les détails sur la méthode de cette technique

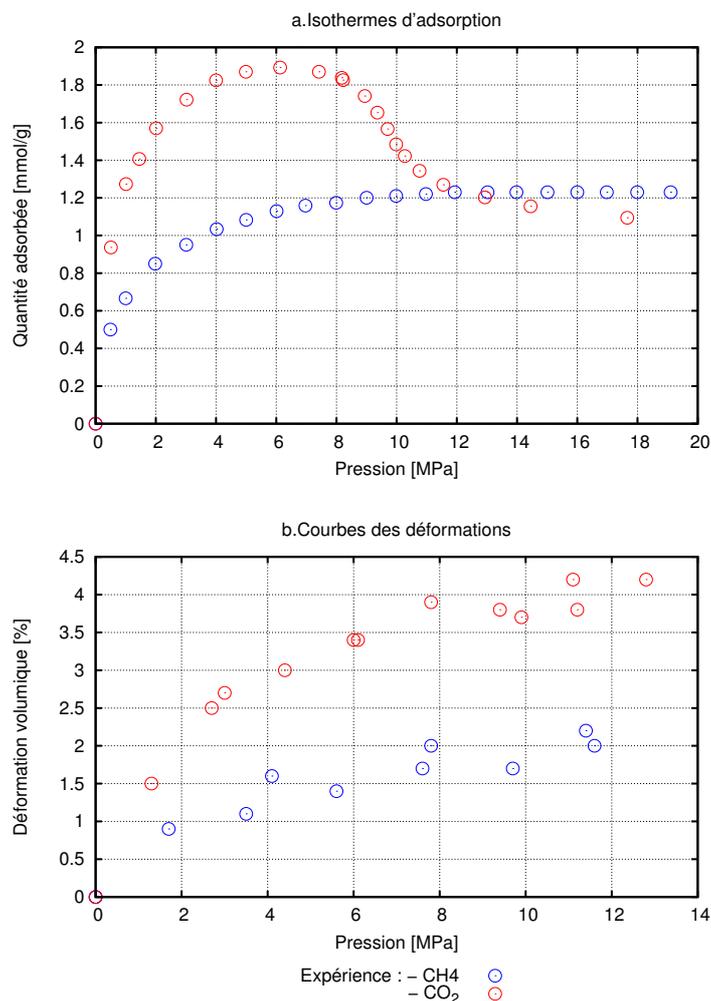


FIGURE 1.14 – Isothermes d’adsorption et courbes des déformations pour les gaz CH_4 et CO_2 mesurées dans les travaux Ottiger et al. (2008)

sont présentés dans Ottiger et al. (2008). Ils ont mesuré les déformations induites par adsorption de façon non-simultanée et sur des échantillons de charbon différents de ceux utilisés pour les mesures des isothermes. Les échantillons utilisés pour les mesures des déformations sont de forme cylindrique (de diamètre $\approx 22mm$ et de hauteur $\approx 5mm$). Une méthode de visualisation avec photos digitales prises par une caméra est adoptée. La déformation induite par adsorption est directement estimée comme un gonflement volumique, l’augmentation est calculée relativement par rapport au volume initial. Les mesures expérimentales des isothermes d’adsorption et des déformations sont tracées à la figure 1.14.

1.4.2 Principe de la technique de corrélation d’images (DIC).

Dans la partie 1.4.1, les principaux dispositifs expérimentaux ont été présentés. Les quantités de molécules adsorbées dans un échantillon sont mesurées à partir des techniques gravimétrique et manométrique. Afin de mettre en évidence le couplage entre l’adsorption et les

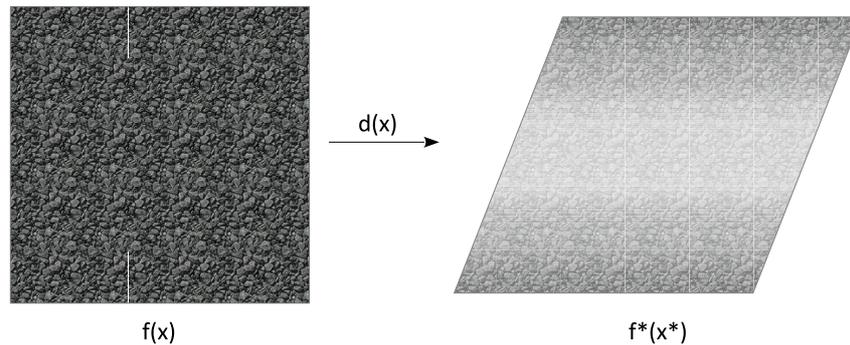


FIGURE 1.15 – Image de référence et image déformée.

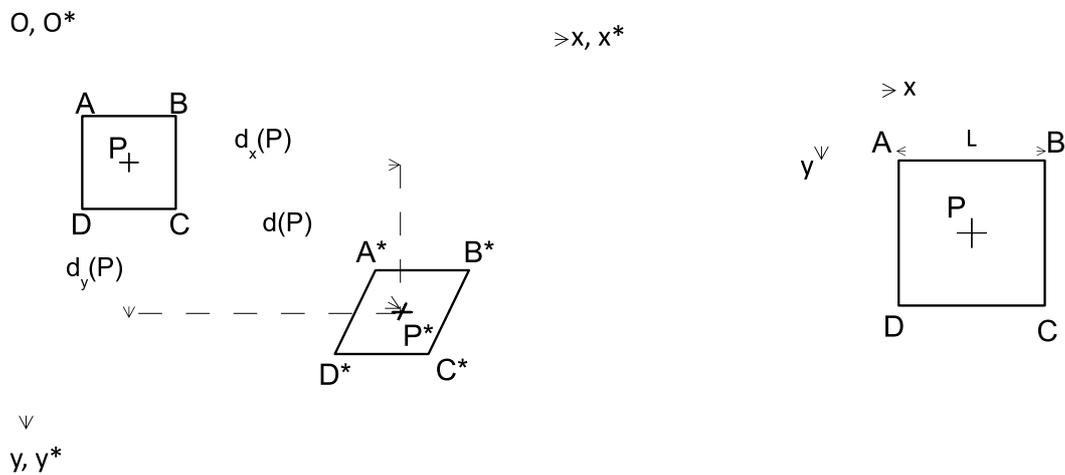


FIGURE 1.16 – Pattern initial et pattern déformé (Mguil-Touchal et al. (1997) repris par Grégoire (2008)).

déformations induites, les montages sont couplés à des méthodes afin de déterminer les déformations du matériau. Cependant, les contraintes mesurées sont déterminées localement car elles sont mesurées notamment par des jauges de déformations ou par des LVDT. C'est la raison pour laquelle, dans ce travail de thèse, un banc d'essai va être mise en place afin d'obtenir des informations globales sur les déformations. La technique de corrélation d'images (*Digital Image Correlation (DIC)*) va être utilisée. L'analyse d'images numériques est une technique facile à mettre en œuvre, il suffit d'une caméra (ou d'un appareil photographique numérique) reliée à un ordinateur afin d'acquérir et traiter les images numériques. De plus, grâce à cette technique DIC, il sera possible d'obtenir des informations sur les déformations induites par adsorption de gaz sur la surface complète de l'échantillon.

Sutton et al. (1986) et Sutton et al. (1983) sont les premiers auteurs à travailler sur le principe de la corrélation d'image digitale. Dans la thèse de Grégoire (2008), cette technique est aussi utilisée, le principe général de la DIC est apporté. La corrélation d'images numériques consiste à mesurer le champ de déplacement d'une surface d'une image déformée par rapport à une image référence. Les images sont composées de pixels contenant chacun une information qui la valeur du niveau de gris. *Deux images numériques sont décrites par une fonction discrète*

1.4. Mise en évidence expérimentale du couplage adsorption / déformation.

représentant le niveau de gris de chaque pixel (Grégoire (2008)). La fonction discrète de l'état déformé est reliée à la fonction discrète de l'état de référence par la relation :

$$f^*(\underline{x}^*) = f(\underline{x} + \underline{d}(\underline{x})) \quad (1.36)$$

où f et f^* sont les fonctions discrètes de l'état de référence et de l'état déformé, et $\underline{d}(\underline{x})$ représente le champ de déplacement. La figure 1.15 permet de visualiser la différence entre les deux états. Le champ de déplacement est déterminé à partir de la minimisation d'un coefficient de corrélation croisé sur un ensemble de pixels, appelé pattern (voir la figure 1.16 où le pattern $ABCD$ centré en P est défini) de l'image de référence. Le coefficient de corrélation, C , est défini par l'équation 1.37.

$$C = 1 - \frac{\int_{\Delta M} f(\underline{x})f(\underline{x} + \underline{d}(\underline{x}))dx}{\sqrt{\int_{\Delta M} f^2(\underline{x})dx \int_{\Delta M} f^2(\underline{x} + \underline{d}(\underline{x}))dx}} \quad (1.37)$$

avec ΔM correspond à la surface du pattern de l'image de référence. L'illustration de la déformation d'un pattern ($A^*B^*C^*D^*$ centré en P^*) est à la figure 1.16. Le champ de déplacement est divisé sur un pattern dans une base de fonctions appropriée :

$$\underline{d}(P) = \sum_j n_j(P) \underline{u}_j \quad (1.38)$$

où u_j sont les déplacements inconnus du point P du pattern, $\underline{d}(P)$ est donné par la minimisation de l'équation 1.37 et n_j sont les fonctions de la base choisie. Classiquement, les fonctions sont choisis pour reprendre les mouvements de corps solide, les elongations et les distorsions. Le champ de déplacement du centre du pattern est donc de la forme :

$$\begin{cases} d_x(x, y) = u_1 \tilde{x} + u_2 \tilde{y} + u_3 \tilde{x} \tilde{y} + u_4 \\ d_y(x, y) = u_5 \tilde{x} + u_6 \tilde{y} + u_7 \tilde{x} \tilde{y} + u_8 \end{cases} \quad (1.39)$$

Dans l'équation 1.39, \tilde{x} et \tilde{y} définissent les coordonnées homogénéisées sur le pattern : $\tilde{x} = \frac{x-x_A}{L}$ et $\tilde{y} = \frac{y-y_A}{L}$ avec L la longueur du pattern (cf la figure 1.16). De ce fait, huit inconnues de déplacement u_j sont posées pour chaque point et l'équation 1.38 est écrite en chaque sommet A,B,C,D du pattern pour déterminer les 8 inconnues. Lorsque les calculs sont réalisés sur l'ensemble des patterns composant l'image initiale, le champ complet de déplacement est obtenu avec une précision de 1/100 pixel.

Le principe de la DIC est établie afin d'obtenir le champ complet des déplacements continu de la surface. Lorsqu'une discontinuité matériel ou géométrique est présente, la description classique continue n'est plus valide. Dans les travaux de Grégoire (2008), cette base de description est enrichie, permettant de localisation des discontinuités géométriques.

Le logiciel *Icasoft* (Mguil-Touchal et al. (1997)) est utilisé dans ce travail de thèse pour obtenir le champ des déplacements continu de la surface d'un échantillon. Ce logiciel a déjà été appliqué dans divers domaines de recherches comme la rupture dynamique (Grégoire et al. (2009)) ou encore l'identification de dégâts dans les biomatériaux (Grégoire et al. (2011)).

Ces approches où l'image est décomposé en sous ensemble de patterns où sont effectuées les minimisations peuvent être dénommées locales. On peut noter que des approches globales

où la minimisation sont effectuées sur toute l'image en même temps ont été développées notamment par Hild et al. (2007). Ces approches possèdent l'avantage d'être facilement compatible avec un formalisme élément fini qui facilite l'identification et les apports couplés simulations/expériences. Dans ce travail de thèse, seule les approches locales sont étudiées.

1.5 Modélisations du couplage adsorption/déformation.

Dans le paragraphe 1.4, le couplage entre l'adsorption de gaz et les déformations induites est mis en évidence d'un point de vue expérimental. L'adsorption de gaz entraîne un gonflement macroscopique de la matrice poreuse. Dans les micropores, les molécules de gaz sont très confinées, cela implique une modification des interactions entre ces molécules. Cet effet, propre à l'empilement moléculaire, inclue les interactions fluide-fluide et fluide-solide. Du point de vue mécanique, ces phénomènes résultent en un gonflement macroscopique du solide poreux. Pour comprendre le couplage adsorption/déformation, plusieurs auteurs ont développés des modélisations basées sur des simulations moléculaires, sur des approches poromécaniques ou sur des modèles théoriques.

Les simulations de dynamique moléculaire consistent à simuler l'évolution d'un système de particules au cours du temps par le biais de calculs de la position et de la vitesse de ces particules. Suivant la méthode utilisée pour calculer les forces d'interaction, la simulation moléculaire est donc un moyen permettant d'appréhender les modifications des interactions des molécules du fluide dans un pore de taille nanométrique. Plusieurs travaux font l'objet de simulations moléculaires dans le cadre de l'adsorption dans les micropores et des contraintes résultantes sur les parois (Ravikovitch and Neimark (2006), Kowalczyk et al. (2008), Vandamme et al. (2010), Brochard et al. (2012a), Long et al. (2011)).

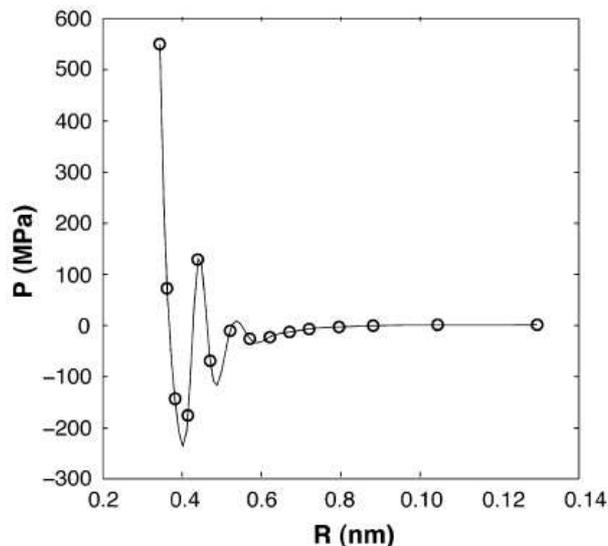


FIGURE 1.17 – Pression effective du pore en fonction de sa taille, résultats des simulations moléculaires dans les travaux de Pijaudier-Cabot et al. (2011).

Pijaudier-Cabot et al. (2011) rapportent des résultats de simulations moléculaires qui montrent

que l'état de pression et de densité du fluide contenu dans les micropores sont responsables des déformations volumiques du milieu poreux. Ces auteurs introduisent le terme de pression effective dans les pores qui est due à l'adsorption des molécules et aux effets de confinements. A partir de simulations de Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique, les pressions effectives dépendent de la taille des pores supposés plan/plan (voire la figure 1.17). L'évolution non-linéaire des pressions en fonction des tailles de pores correspond à la structuration des molécules du fluides en couches successives lors de l'adsorption. Cependant, la simulation moléculaire du couplage entre l'adsorption dans les micropores et les déformations macroscopiques induites n'a pas été considéré dans les micropores et les temps de calculs sont important. Dans ce travail de thèse, l'approche poromécanique est adoptée afin de développer un modèle analytique décrivant la réponse mécanique d'un milieu poreux saturé par un fluide. Un bref état de l'art sur les différentes approches poromécaniques rencontrées dans la littérature est réalisé dans le paragraphe suivant.

Approches poromécaniques.

Les simulations moléculaires présentées précédemment servent donc le plus souvent à simuler les isothermes d'adsorption (Nikoosokhan et al. (2012)) afin de valider des modèles analytiques qui peuvent avoir des approches poromécaniques. Ceci est le cas dans les travaux de Brochard et al. (2012a,b) et Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) où les auteurs proposent une reformulation de la poromécanique afin de déterminer les déformations induites par l'adsorption d'un solide microporeux.

Dans les conditions isothermes, Brochard et al. (2012b) écrivent la contrainte macroscopique d'un matériau immergé dans un fluide de la façon suivante :

$$\sigma = K\varepsilon - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\int_0^{P_b} n_t \bar{V}_b dP_b \right]_{P_b} \quad (1.40)$$

où K est le module d'incompressibilité apparent, \bar{V}_b est le volume molaire du fluide à la phase bulk, n_t représente le nombre total de molécules présentes dans le milieu poreux. Cette dernière quantité est définie comme la somme de la quantité de molécules en phase bulk et celle en phase adsorbée dans les pores, et à l'aide du volume poreux du solide non-déformé. Cependant, l'adsorption induit un gonflement du milieu, et une variation du volume poreux. De ce fait, la quantité totale de molécules doit être corrigée. Elle s'écrit en fonction de la déformation ε et la pression bulk P_b . Dans l'hypothèse des déformations infinitésimales ($\varepsilon \ll 1$), n_t peut s'approximer avec la relation 1.41 :

$$n_t(\varepsilon, P_b) \approx n^0(P_b)(1 + C(P_b)\varepsilon) \quad (1.41)$$

où $n^0(P_b)$ correspond à la quantité de molécules totale lorsque le milieu est non-déformé et $C(P_b)$ correspond au coefficient de couplage défini par l'expression suivante (Brochard et al. (2012b)) :

$$C(P_b) = \frac{1 + K d\varepsilon^u / dP_b}{n^u \bar{V}_b - \varepsilon^u (1 + K d\varepsilon^u / dP_b)} \quad (1.42)$$

avec n^u correspondant à la quantité de molécules de gaz adsorbées mesurées et ε^u est la déformation induit par adsorption mesurée expérimentalement. Pour des milieux poreux spécifiques, les auteurs supposent que le coefficient de couplage est indépendant de la pression du fluide, cette hypothèse est justifiée dans Espinoza et al. (2013). Dans cette approche, une correction est faite sur la quantité totale de molécules de gaz à partir de la déformation induite. De ce fait, les isothermes d'adsorption et les déformations induites doivent être connue pour que ce modèle soit applicable. Ce principe a été appliqué pour un modèle isotrope transverse pour un milieu microporeux (Espinoza et al. (2013)), il a été aussi étendu à la double porosité par Nikoosokhan et al. (2012).

Dans l'approche poromécanique réalisée par Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014), la prise en compte du couplage entre l'adsorption et les déformations induites est faite par l'introduction d'un coefficient de confinement et d'une pression effective dans les micropores. Pour un solide microporeux isotrope saturé, dans les conditions réversibles et isothermes, la contrainte macroscopique est définie par la relation suivante :

$$\sigma = K\varepsilon - b \int_0^{P_b} \frac{1}{1 - \chi} dP_b \quad (1.43)$$

où b , K et χ représentent respectivement le coefficient de Biot, le module d'incompressibilité et le coefficient de confinement. Lorsque le milieu solide poreux est immergé dans un fluide à la pression bulk, la contrainte extérieure exercée sur le milieu vaut : $\sigma = -P_b$. La déformation volumique s'écrit alors en fonction de la pression bulk, son expression incrémentale est donnée dans l'équation 1.44.

$$d\varepsilon = \left(\frac{b}{1 - \chi} - 1 \right) \frac{dP_b}{K} \quad (1.44)$$

Le coefficient de confinement est défini par $\chi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_f}$. Les densités ρ_b et ρ_f représentent respectivement la densité du fluide à l'état bulk et la densité du fluide interstitiel adsorbé dans les micropores. Le coefficient de confinement relie la pression bulk à la pression effective P_f dans les pores par l'expression :

$$dP_f = \frac{dP_b}{1 - \chi} \quad (1.45)$$

Il est montré que la pression effective dans les pores et le gonflement volumique peuvent être déduits à partir des mesures d'isothermes d'adsorption. Dans le cadre de mesures expérimentales, l'isotherme d'adsorption se présente comme la mesure des quantités de matières adsorbées en excès du fluide, noté n^{ex} . Si n^{tot} désigne la quantité totale de matière du fluide interstitiel présente dans les pores, le coefficient de confinement peut être exprimé par :

$$\chi = \frac{n^{ex}}{n^{tot}} \quad (1.46)$$

où n^{tot} est donnée, dans le formalisme de Gibbs, par la relation :

$$n^{tot} \approx n^{ex} + \frac{\rho_b V_\phi^0}{M} = n^{ex} + \left(\frac{\phi_0}{1 - \phi_0} \right) \frac{m_s \rho_b}{M \rho_s} \quad (1.47)$$

V_ϕ^0 est le volume poreux initial connecté du matériau, M la masse molaire du gaz adsorbé, m_s la masse de l'échantillon et ρ_s la densité du squelette. n^{ex} et n^{tot} sont deux quantités entièrement différentes. La figure 1.4 présente un schéma explicatif de la différence entre les deux quantités de matière.

Dans le travail de Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014), un accord est observé entre les déformations théoriques et les mesures tirées de la littérature. Cependant, les paramètres du modèle (porosité, module d'incompressibilité apparent et celui du squelette) sont ajustés à partir des mesures de la courbe de gonflement. Ces paramètres sont supposés constants sur tout le trajet de chargement. L'évolution de la porosité est déterminée dans le même cadre poromécanique et une augmentation relative de la porosité de 45% est prédite, ce qui n'est pas négligeable dans le point de vue du comportement poromécanique du matériau et dans le calcul de la quantité totale de molécules dans les pores. Dans ces conditions, les propriétés poromécaniques doivent varier avec le gonflement dû à l'adsorption de gaz dans le matériau. Cette approche poromécanique doit être étendue afin de prendre en compte les variations de la porosité avec celles des propriétés poromécaniques.

Ces deux approches poromécaniques étudiées sont similaires et cohérentes avec des résultats expérimentaux. Cependant, ces modèles ne sont pas prédictifs. En effet, les paramètres poromécaniques (K , b), la porosité (ϕ) ou encore le coefficient de couplage C doivent être identifiés afin de déterminer les déformations à partir des isothermes d'adsorption. Le but de notre travail est de prédire les déformations induites par l'adsorption de gaz. L'approche faite par Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) va servir de base à l'élaboration de notre modèle.

1.6 Conclusions, discussions, perspectives.

Ce chapitre a fixé le cadre dans lequel s'inscrit le sujet de recherche de la thèse. Les milieux poreux y ont été définis avec les différentes porosités qui seront rencontrées dans ce travail de thèse : ϕ_μ correspondra à la porosité d'adsorption où sont adsorbées les molécules de gaz, ϕ_M représentera la porosité de transport qui participe au transport du fluide dans le matériau, et ϕ_M^* englobera les microfissures et les macrofissures pilotant la perméabilité du milieu poreux. La poromécanique décrit le comportement mécanique d'un milieu poreux. Lorsqu'un solide poreux est immergé dans un fluide non-adsorbable, la poromécanique classique prédit une contraction de la matrice poreuse, ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales sur des charbons.

D'un point de vue mécanique, les solides poreux sont caractérisés par des propriétés telles que le module d'incompressibilité K , le module de cisaillement G ou encore le coefficient de poisson ν . Ces paramètres mécaniques possèdent une forte dépendance avec la porosité. L'approximation de Mori-Tanaka est un modèle d'homogénéisation permettant d'établir le lien entre les paramètres mécaniques du squelette du matériau (K_s et G_s) et la forme de la porosité considérée (sphérique ou cylindrique). Une approche d'homogénéisation itérative développée par Barboura (2007) a été détaillée dans ce chapitre. Le processus d'itération prédit les évolutions des paramètres élastiques linéaires d'un solide avec un taux de porosité élevé. Dans ce travail de thèse, le modèle d'homogénéisation utilisé consistera à coupler l'approximation de Mori-Tanaka avec l'approche itérative. La méthode de caractérisation expérimentale par ultrason sera

utilisée ici afin d'estimer les propriétés mécaniques apparentes (K et ν) des échantillons.

Dans ce chapitre, des études bibliographiques ont été réalisées afin de mettre en évidence le couplage entre l'adsorption de gaz et les déformations induites d'un point de vue expérimental et d'un point de vue modélisation. Les techniques expérimentales développées dans la littérature mettent en jeu un montage manométrique ou gravimétrique couplé à des méthodes de mesures de déformations (méthode optique ou mesure de déformations à l'aide de jauge ou LVDT). Ces techniques présentent des avantages et des inconvénients. L'inconvénient majeur qui ressort est que les mesures des déformations donnent des informations intégrées, aucune information sur l'état de surface locale déformée ne peut être accessible avec ces méthodes. C'est la raison pour laquelle un nouveau banc d'essai va être développé dans ce travail de thèse mettant en œuvre la technique de corrélation d'image. Par ailleurs, les mesures expérimentales réalisées par Ottiger et al. (2008) ont été explicitées, ces données seront utilisées dans le but de valider un modèle poromécanique développé dans le chapitre 2.

Des approches poromécaniques ont été développées dans la littérature afin de modéliser le couplage entre l'adsorption et les déformations induites. Dans cette section, la démarche développée par Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) a été introduite. Ce modèle possède l'inconvénient d'être non-prédictif car les propriétés mécaniques doivent être ajustées tout au long du chargement afin de déterminer les déformations mesurées. Ce modèle poromécanique servira de base à l'élaboration d'un nouveau modèle qui prédit les déformations à partir des isothermes d'adsorption et des propriétés mécaniques du squelette du matériau. Le chapitre 2 est consacré au développement du modèle poromécanique prédictif.

1.7 Bibliographie du chapitre

Affdl, J., Kardos, J., 1976. The Halpin-Tsai equations : a review. *Polymer Engineering & Science* 16 (5), 344–352.

Arp, V. D., McCarty, R. D., 1989. Thermophysical properties of Helium-4 from 0. 8 to 1500 K with pressures to 2000 MPa. Tech. rep., National Inst. of Standards and Technology, Boulder, CO (USA).

Barboura, S., 2007. Modélisation micromécanique du comportement de milieux poreux non linéaires : Applications aux argiles compactées. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society* 73 (1), 373–380.

Battistutta, E., Van Hemert, P., Lutynski, M., Bruining, H., Wolf, K.-H., 2010. Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal. *International Journal of Coal Geology* 84 (1), 39–48.

Bhushan, B., 2010. Springer handbook of nanotechnology. Springer Science & Business Media.

-
- Biot, M., Willis, D., 1957. The Theory of Consolidation. *J. Appl Elastic Coefficients of the Mech* 24, 594–601.
- Biot, M. A., 1941. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of applied physics* 12 (2), 155–164.
- Bourgeois, E., 1997. Mécanique des milieux poreux en transformation finie : formulation des problemes et méthodes de résolution. Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R. J.-M., Fen-Chong, T., 2012a. Adsorption-induced deformation of microporous materials : coal swelling induced by CO₂–CH₄ competitive adsorption. *Langmuir* 28 (5), 2659–2670.
- Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R.-M., 2012b. Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (4), 606–622.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* 60 (2), 309–319.
- Bustin, R., 2004. Acid gas sorption by British Columbia coals : implications for permanent disposal of acid gas in deep coal seams and possible co-production of methane. *University of British Columbia, Vancouver*.
- Chekroun, M., Le Marrec, L., Abraham, O., Durand, O., Villain, G., 2009. Analysis of coherent surface wave dispersion and attenuation for non-destructive testing of concrete. *Ultrasonics* 49 (8), 743–751.
- Chen, G., Yang, J., Liu, Z., 2012. Method for simultaneous measure of sorption and swelling of the block coal under high gas pressure. *Energy & Fuels* 26 (7), 4583–4589.
- Coussy, O., 1991. Mécanique des milieux poreux. Editions Technip.
- Coussy, O., 2004. Poromechanics. John Wiley & Sons.
- Daïan, J.-F., 2007. Porométrie au mercure Le modèle XDQ. *Université Joseph Fourier*, 1–97.
- Day, S., Duffy, G., Sakurovs, R., Weir, S., 2008a. Effect of coal properties on CO₂ sorption capacity under supercritical conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2 (3), 342–352.
- Day, S., Fry, R., Sakurovs, R., 2008b. Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology* 74 (1), 41–52.
- E.Robertson, 2005. Measurements and modelings of sorption-induced strain and permeability changes in coal. *Idaho National Laboratory* - (-), -.
- Eshelby, J. D., 1957. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. In : Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences. Vol. 241. The Royal Society, pp. 376–396.

-
- Espinoza, D., Vandamme, M., Dangla, P., Pereira, J.-M., Vidal-Gilbert, S., 2013. A transverse isotropic model for microporous solids : Application to coal matrix adsorption and swelling. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 118 (12), 6113–6123.
- Espinoza, D., Vandamme, M., Pereira, J.-M., Dangla, P., Vidal-Gilbert, S., 2014. Measurement and modeling of adsorptive–poromechanical properties of bituminous coal cores exposed to CO₂ : Adsorption, swelling strains, swelling stresses and impact on fracture permeability. *International Journal of Coal Geology* 134, 80–95.
- Gensterblum, Y., Van Hemert, P., Billefont, P., Busch, A., Charrière, D., Li, D., Krooss, B., De Weireld, G., Prinz, D., Wolf, K.-H., 2009. European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. I : Activated carbon. *Carbon* 47 (13), 2958–2969.
- Gentzis, T., Deisman, N., Chalaturnyk, R. J., 2007. Geomechanical properties and permeability of coals from the Foothills and Mountain regions of western Canada. *International Journal of Coal Geology* 69 (3), 153–164.
- George, J. S., Barakat, M., 2001. The change in effective stress associated with shrinkage from gas desorption in coal. *International Journal of Coal Geology* 45 (2), 105–113.
- Grégoire, D., 2008. Initiation, propagation, arrêt et redémarrage de fissures sous impact. Ph.D. thesis, INSA de Lyon.
- Grégoire, D., 2014. Endommagement, fissuration et transport dans les milieux poreux peu perméables. Ph.D. thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Grégoire, D., Loh, O., Juster, A., Espinosa, H. D., 2011. In-situ afm experiments with discontinuous dic applied to damage identification in biomaterials. *Experimental mechanics* 51 (4), 591–607.
- Grégoire, D., Maigre, H., Morestin, F., 2009. New experimental techniques for dynamic crack localization. *European Journal of Computational Mechanics/Revue Européenne de Mécanique Numérique* 18 (3-4), 255–283.
- Harpalani, S., Chen, G., 1997. Influence of gas production induced volumetric strain on permeability of coal. *Geotechnical & Geological Engineering* 15 (4), 303–325.
- Harpalani, S., Schraufnagel, R. A., 1990. Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal. *Fuel* 69 (5), 551–556.
- Hashin, Z., 1965. On elastic behaviour of fibre reinforced materials of arbitrary transverse phase geometry. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 13 (3), 119–134.
- Hild, F., Réthoré, J., Roux, S., 2007. Measurement and identification techniques for evolving discontinuities. In : IUTAM Symposium on Discretization Methods for Evolving Discontinuities. Springer, pp. 395–412.

-
- Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11 (5), 357–372.
- Hol, S., Spiers, C. J., 2012. Competition between adsorption-induced swelling and elastic compression of coal at CO₂ pressures up to 100MPa. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (11), 1862–1882.
- Horváth, G., Kawazoe, K., 1983. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16 (6), 470–475.
- Israelachvili, J. N., 2011. Intermolecular and surface forces : revised third edition. Academic press.
- Khaddour, F., 2014. Amélioration de la production de gaz des «Tight Gas Reservoirs». Ph.D. thesis, Pau.
- Khaddour, F., Knorst-Fouran, A., Plantier, F., Piñeiro, M. M., Mendiboure, B., Miqueu, C., 2014. A fully consistent experimental and molecular simulation study of methane adsorption on activated carbon. *Adsorption* 20 (4), 649–656.
- Kowalczyk, P., Ciach, A., Neimark, A. V., 2008. Adsorption-induced deformation of microporous carbons : Pore size distribution effect. *Langmuir* 24 (13), 6603–6608.
- Kuila, U., 2013. Measurement and interpretation of porosity and pore-size distribution in mudrocks : The hole story of shales. Colorado School of Mines.
- Langmuir, I., 1916. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society* 38 (11), 2221–2295.
- Lastoskie, C., Gubbins, K. E., Quirke, N., 1993. Pore size distribution analysis of microporous carbons : a density functional theory approach. *The journal of physical chemistry* 97 (18), 4786–4796.
- Long, Y., Palmer, J. C., Coasne, B., Śliwiska-Bartkowiak, M., Gubbins, K. E., 2011. Pressure enhancement in carbon nanopores : a major confinement effect. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (38), 17163–17170.
- Malheiro, C., Mendiboure, B., Plantier, F., Blas, F. J., Miqueu, C., 2014. Density functional theory for the description of spherical non-associating monomers in confined media using the SAFT-VR equation of state and weighted density approximations. *The Journal of chemical physics* 140 (13), 134707.
- Mguil-Touchal, S., Morestin, F., Brunet, M., 1997. Various experimental applications of digital image correlation method. *CMEM* 97, 45–58.
- Mori, T., Tanaka, K., 1973. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta metallurgica* 21 (5), 571–574.

-
- Nikoosokhan, S., 2013. Stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon : du matériau au réservoir. *Ph.D. Thesis*.
- Nikoosokhan, S., Brochard, L., Vandamme, M., Dangla, P., Pellenq, R. J.-M., Lecampion, B., Fen-Chong, T., 2012. CO₂ Storage in Coal Seams : Coupling Surface Adsorption and Strain. *Geomechanics in CO Storage Facilities*, 115–132.
- Olivier, J. P., 1995. Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory. *Journal of porous materials* 2 (1), 9–17.
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., 2008. Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption* 14 (4-5), 539–556.
- Pijaudier-Cabot, G., Vermorel, R., Miqueu, C., Mendiboure, B., 2011. Revisiting poromechanics in the context of microporous materials. *Comptes Rendus Mécanique* 339 (12), 770–778.
- Pini, R., 2009. Enhanced coal bed methane recovery finalized to carbon dioxide storage. *Ph.D. Thesis*.
- Pini, R., Ottiger, S., Burlini, L., Storti, G., Mazzotti, M., 2009. Role of adsorption and swelling on the dynamics of gas injection in coal. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)* 114 (B4).
- Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., 2006. Density functional theory model of adsorption deformation. *Langmuir* 22 (26), 10864–10868.
- Reucroft, P., Patel, H., 1986. Gas-induced swelling in coal. *Fuel* 65 (6), 816–820.
- Rodts, S., 2001. Etude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP. *Ph.D. thesis*, Ecole des Ponts ParisTech.
- Rouquerol, F., LUCIANI, L., LLEWELLYN, P., DENOYEL, R., ROUQUEROL, J., 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 2 (P1050), p1050–1.
- Setzmann, U., Wagner, W., 1991. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20 (6), 1061–1151.
- Sing, K. S., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* 57 (4), 603–619.
- Span, R., Wagner, W., 1996. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (6), 1509–1596.
- Starling, K. E., 1994. Compressibility and super compressibility for natural gas and other hydrocarbon gases. Tech. Rep. AGA Report NO.8, Transmission Measurement Committee Report.

-
- Sutton, M., Mingqi, C., Peters, W., Chao, Y., McNeill, S., 1986. Application of an optimized digital correlation method to planar deformation analysis. *Image and Vision Computing* 4 (3), 143–150.
- Sutton, M., Wolters, W., Peters, W., Ranson, W., McNeill, S., 1983. Determination of displacements using an improved digital correlation method. *Image and vision computing* 1 (3), 133–139.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*.
- Vandamme, M., Brochard, L., Lecampion, B., Coussy, O., 2010. Adsorption and strain : the CO₂-induced swelling of coal. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58 (10), 1489–1505.
- Vermorel, R., Pijaudier-Cabot, G., 2014. Enhanced continuum poromechanics to account for adsorption induced swelling of saturated isotropic microporous materials. *European Journal of Mechanics-A/Solids* 44, 148–156.
- Willis, J., 1980. Elasticity Theory of Composites. Tech. rep., DTIC Document.

Chapitre 2

Modèles poromécaniques : prédictions du gonflement induit par adsorption de gaz.

L'objectif de ce chapitre est de développer des modèles poromécaniques dans le but de prédire le gonflement d'un milieu poreux à partir de l'isotherme d'adsorption. Un premier modèle incrémental et non-linéaire est établi en prenant en compte les variations d'une seule porosité du matériau. Puis, ce modèle est étendu à la double porosité. Les variations de la porosité d'adsorption et de la porosité de transport sont donc prises en compte sur le gonflement macroscopique du milieu poreux.

Sommaire

2.1	Nouveau modèle poromécanique avec de la variation de la porosité.	50
2.1.1	Extension à la variation de la porosité.	50
2.1.2	Effets du gonflement sur l'adsorption.	51
2.1.3	Bilan des équations du modèle.	53
2.1.4	Validation du modèle avec des mesures expérimentales.	55
2.1.5	Premières conclusions et discussions.	60
2.2	Modèle poromécanique étendu à la double porosité.	61
2.2.1	Présentation du problème.	61
2.2.2	Conditions d'équilibre thermodynamique.	61
2.2.3	Comportement poroélastique linéaire appliqué à la double porosité.	62
2.2.4	Détermination des propriétés poromécaniques.	64
2.2.5	Pressions effectives et coefficients de confinement dans les pores.	67
2.2.6	Bilan des équations d'un poreux immergé dans un fluide.	69
2.2.7	Principe du modèle poromécanique étendu à la double porosité.	70
2.3	Conclusions, remarques et perspectives.	72
2.4	Bibliographie du chapitre	73

Ce chapitre est consacré au développement des modèles poromécaniques permettant de prédire les déformations d'un milieu poreux à partir de l'isotherme d'adsorption et des propriétés mécaniques du solide. Théoriquement, la plupart des approches continues du gonflement des matériaux microporeux dû à l'adsorption de gaz comptent sur un couplage entre les isothermes d'adsorption et la déformation mécanique, voir par exemple Pan and Connell (2007), Pijaudier-Cabot et al. (2011), Brochard et al. (2012) ou Long et al. (2011). Dans les plus petits pores, la contrainte causé par l'adsorption induit des forces qui s'appliquent sur les parois des pores. Sous l'effet de ces forces, les parois s'étirent localement et entraînant donc le gonflement macroscopiquement du matériau poreux. Ces forces peuvent être calculées, par exemple, à l'aide de simulations moléculaires sur la configuration simple, par exemple des pores plan/plan. Les pressions appliquées sur les surfaces de pore peuvent être très élevées (quelques centaines de MPA), selon les conditions thermodynamiques et les tailles de pore. Des isothermes d'adsorption peuvent être aussi calculées pour chaque taille de pore. Alors, il est intéressant d'examiner les résultats de techniques simples de changement d'échelle : en prenant en compte la distribution de taille de pore, des isothermes d'adsorption reconstruites par des simulations moléculaires sont très compatibles avec celles mesurées macroscopiquement par des techniques expérimentales (Knorst-Fouran (2010)). D'un autre côté, il est plus difficile d'homogénéiser les effets de pression dus au confinement du fluide dans les pores. Si l'adsorption est essentiellement contrôlée par la quantité de matière adsorbée et la surface des pores, l'effet mécanique de la pression à l'intérieur des pores dû au confinement du fluide exige une certaine description supplémentaire de la topologie et de l'organisation spatiale du réseau poreux qui n'est pas facile à caractériser, particulièrement pour des pores de taille nanométrique. De ce fait le gonflement est d'habitude lié directement aux isothermes d'adsorption plutôt qu'à la pression, l'effet mécanique de la pression dans les pores étant cachée dans la description poromécanique (par exemple, des propriétés élastiques et le coefficient Biot).

Dans la première partie de ce chapitre, un modèle poromécanique préliminaire est proposé mettant en jeu un seul type de porosité qui est la porosité d'adsorption. Ce modèle préliminaire permettra de réaliser un premier cheminement sur le couplage entre l'adsorption et les déformations. Pour cela, l'approche de Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) est étendue en tenant compte de la variation de porosité au cours du gonflement induit par l'adsorption. Les résultats sont comparés avec des mesures de la littérature (Ottiger et al. (2008)).

Cependant, notre modèle préliminaire ne prédit pas l'évolution de la porosité de transport présente dans un charbon naturel. C'est la raison pour laquelle le modèle est ensuite étendu à la double porosité.

2.1 Nouveau modèle poromécanique avec prise en compte de la variation de la porosité.

2.1.1 Extension à la variation de la porosité.

Le modèle poromécanique développé par Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) et qui a été présenté dans la partie 1.5, est réécrit ici sous forme incrémentale pour prendre en compte la variation de la porosité avec la déformation volumique du matériau. A chaque incrément de

pression bulk, un schéma non-linéaire est utilisé pour estimer l'incrément de déformation et de porosité (voir équations 2.1). A chaque pas de pression, les propriétés poromécaniques sont actualisées avec les équations 2.2.

$$\begin{aligned} d\varepsilon &= \left(\frac{b(\phi)}{1-\chi} - 1 \right) \frac{dP_b}{K(\phi)} \\ d\phi &= \left(\frac{K(\phi)}{b(\phi)-(1-\chi)} + b(\phi)N(\phi) \right) \frac{d\varepsilon}{N(\phi)} \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$b(\phi) = 1 - \frac{K(\phi)}{K_s} \quad N(\phi) = \frac{K_s}{b(\phi)-\phi} \quad (2.2)$$

où $N(\phi)$ est le module de Biot qui dépend maintenant de la porosité, comme les autres propriétés poromécaniques $K(\phi)$ et $b(\phi)$.

Une variation de porosité provoque donc celle du module de compressibilité, $K(\phi)$, suivant la déformation du matériau induite par adsorption. Un modèle d'homogénéisation est adopté afin de relier la porosité, le module apparent et le module du squelette selon la géométrie des pores considéré. L'approximation de *Mori – Tanaka* est utilisée, elle a été développée dans la section 1.3.2.1. Si la porosité est considérée sphérique, les équations 1.28 sont appliquées, alors que si la porosité est supposée cylindrique, ce sont les équations 1.29 qui sont sélectionnées.

Suivant le type de matériau poreux, ce dernier peut posséder une forte porosité. Par exemple un charbon actif peut disposer d'une porosité avoisinant les 60%. Afin de s'affranchir de l'importance de la porosité, le modèle d'homogénéisation de l'approximation de *Mori – Tanaka* est couplé à l'approche itérative développé par Barboura (2007). En effet, cette approche itérative permet d'établir le comportement macroscopique d'un matériau possédant une porosité élevée. Les explications de ce principe ainsi que le schéma du processus itératif ont été introduits dans la partie 1.3.2.2. Un minimum d'itérations de $n = 200$ est recommandé par Barboura (2007). Le non-respect du nombre d'itérations entraîne le calcul des valeurs des propriétés mécaniques non-physiques. C'est-à-dire, avec peu d'itérations, le module de compressibilité homogénéisé peut être non-nul alors que la porosité tend vers les 100%. Ce qui n'est pas cohérent. La convergence du processus itérative est observée à partir de 200 itérations. Le processus d'itération est donc extrêmement important pour estimer la valeur initiale homogénéisée, $K(\phi)$, pour un matériau fortement poreux.

Lors de l'utilisation du processus, 1000 itérations sont choisies dans ce travail. Lors des calculs des déformations de notre modèle poromécanique, les incréments de porosité estimés, $d\phi$, sont directement utilisés dans la procédure itérative, une seule itération suffit pour déterminer les propriétés poromécaniques pour une incrément de pression bulk. Dans ce cas, l'incrément de porosité calculé par notre modèle doit être inférieur à celui conseillé dans les travaux de Barboura (2007) qui est de $\Delta\phi = \frac{1}{200}$. Cette condition sera vérifiée pour chaque étude de ce mémoire.

2.1.2 Effets du gonflement sur l'adsorption : actualisation du volume des pores.

Dans le formalisme classique de Gibbs, la porosité est assumée constante et l'influence de la déformation de la matrice du matériau sur l'isotherme d'adsorption est négligée (équation 1.47). Cependant, si le gonflement volumique du matériau atteint quelques pourcent, comme

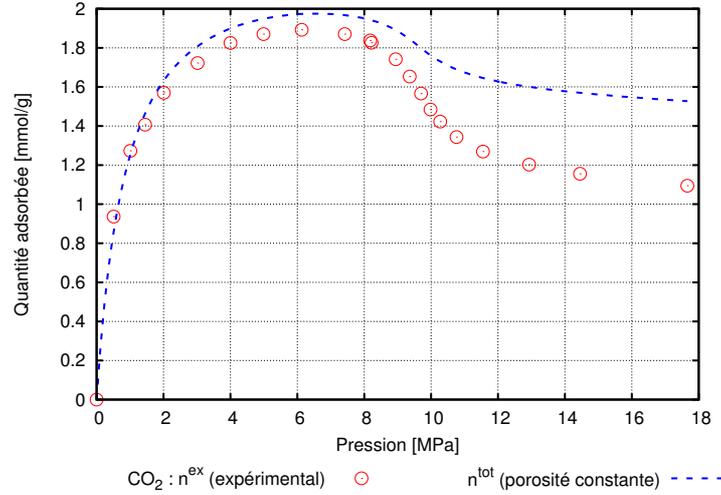


FIGURE 2.1 – Quantité totale de molécules de CO_2 calculée par le formalisme classique de Gibbs lorsque la porosité est supposée constante. Cette quantité est calculée à partir des mesures des quantités en excès n^{ex} réalisées par Ottiger et al. (2008).

respectivement observé pour le charbon dans les travaux de Bangham and Fakhoury (1928), Levine (1996) et Meehan (1927) et pour celui de Day et al. (2008) et Ottiger et al. (2008), l'augmentation de la surface des pores doit être significative. Lors des mesures expérimentales des isothermes d'adsorption par technique manométrique ou gravimétrique, les quantités de matière mesurées correspondent au nombre de molécules adsorbées en excès du fluide aux conditions bulk. Ces quantités sont notées n^{ex} dans la figure 1.4. Dans le formalisme classique de Gibbs, la quantité totale de molécules du fluide interstitiel, notée n^{tot} , est estimée par l'équation 1.47 en additionnant la quantité en excès et le nombre de molécules à l'état bulk $\frac{\rho_b V_p^0}{M}$. Lors du gonflement du matériau par adsorption, cette expression doit être corrigée en prenant en compte la variation du volume de pore. Ceci est important pour un milieu à faible porosité lorsque la saturation des quantités adsorbées est atteinte. En effet, pour un matériau à faible porosité, le terme $\frac{\rho_b V_p^0}{M}$ est négligeable devant n^{ex} dans l'équation 2.3 (voir les explications des termes dans la partie 1.5).

$$n^{tot} \approx n^{ex} + \frac{\rho_b V_p^0}{M} \quad (2.3)$$

Donc la quantité totale de molécules du fluide interstitiel (n^{tot}) varie avec la quantité en excès n^{ex} . Cependant, lorsque la capacité d'adsorption du milieu poreux sature, une diminution de la quantité en excès est observée expérimentalement. Cela est le cas lors de l'adsorption de CO_2 dans les travaux de Ottiger et al. (2008) par exemple. Ceci peut mener à une décroissance de la quantité totale de molécules du fluide interstitiel si la variation du volume des pores n'est pas prise en considération. Cette diminution n'a pas de sens physique. En effet, la quantité de fluide injectée dans le matériau doit croître avec l'augmentation de la pression bulk imposée expérimentalement. Un exemple est donné, il consiste à estimer le nombre total de molécules du fluide interstitiel (n^{tot}), dans le formalisme de Gibbs par l'équation 1.47 à partir des mesures de l'adsorption du CO_2 dans le charbon ($\phi = 0.032$) de Ottiger et al. (2008), à $T = 45^\circ C$

jusqu'à 17.7MPa . La figure 2.1 présente l'évolution de la quantité en excès n^{ex} mesurée et celle de la quantité totale n^{tot} calculée avec l'équation 1.47. La saturation des quantités de molécules adsorbées de CO_2 à $T = 45^\circ\text{C}$ est atteinte pour une pression bulk de $\approx 7\text{MPa}$. La diminution de la quantité en excès se réalise à partir de cette pression. A partir de l'hypothèse d'une porosité supposée constante et qui n'est pas corrigée avec le gonflement du matériau, la quantité totale n^{tot} décroît avec n^{ex} , ce qui n'est pas physiquement cohérent. De ce fait, le formalisme de Gibbs doit être corrigé en tenant en compte des effets des déformations sur les isothermes d'adsorption :

$$n^{tot}(\phi) \approx n^{ex} + \frac{\rho_b V_\phi}{M} = n^{ex} + \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) \frac{m_s \rho_b}{M \rho_s} \quad (2.4)$$

où V_ϕ est le volume poreux connecté du matériau selon le gonflement induit par adsorption et ϕ représente la porosité actualisée par l'équation 2.1.

Cette correction du formalisme de Gibbs implique explicitement que le coefficient de confinement dépend de la porosité et doit donc être incrémentalement actualisé pour prévoir le gonflement volumique. L'équation 1.46 devient :

$$\chi(\phi) = \frac{n^{ex}}{n^{tot}(\phi)} \quad (2.5)$$

2.1.3 Bilan des équations du modèle.

Deux corrections sont proposées afin de prévoir le gonflement induit par adsorption de gaz dans les matériaux microporeux : une première où un modèle poromécanique incrémental prenant en compte les variations de la porosité selon les paramètres du modèle est faite, et la seconde correction consiste à adapter le formalisme classique de Gibbs en tenant compte de l'évolution de la porosité. Le schéma incrémental est donnée dans la figure 2.2. A partir des caractéristiques du squelette du matériau, les propriétés mécaniques homogénéisées ($K(\phi_0)$, $G(\phi_0)$) et poromécaniques initiales ($b(\phi_0)$ et $N(\phi_0)$) sont déterminées par notre modèle d'homogénéisation établie dans la partie 1.3.2. L'étape d'initialisation consiste à rentrer les premières valeurs du modèle. A partir de ces valeurs, il est possible de calculer la quantité totale de matière dans les pores grâce aux données expérimentales (n^{ex} et ρ_b) en se plaçant dans le formalisme de Gibbs qui est corrigé à chaque pas par la porosité correspondante au pas de l'incrément. Les variations de la déformation et de la porosité sont calculées par le biais des équations 2.1. Il est possible de déterminer les nouvelles propriétés mécaniques et poromécaniques avec la nouvelle porosité pour le pas $(i+1)$. Après cette étape, une boucle de convergence est mise en place. Si la même quantité de matière en excès du pas i est adsorbée par l'échantillon possédant la nouvelle porosité et les nouvelles propriétés mécaniques calculées au pas $(i+1)$, alors la quantité totale recalculée ne devrait pas varier. Dans ce cas, le coefficient de confinement reste inchangé, et donc la porosité aussi. C'est la raison pour laquelle une condition de convergence est adoptée dans le calcul des porosités. Théoriquement, la différence des porosités doit être égale à 0. Cependant, dans la pratique, pour atteindre cette valeur, le temps de calcul peut être long pour un seul incrément. De ce fait, la différence doit être inférieure à 10^{-12} . Cette valeur a été fixée afin qu'un compromis entre le temps de calcul et la précision des calculs soit correct et efficace. Une fois la condition atteinte, les calculs pour le pas d'incrément suivant peuvent être effectués de la

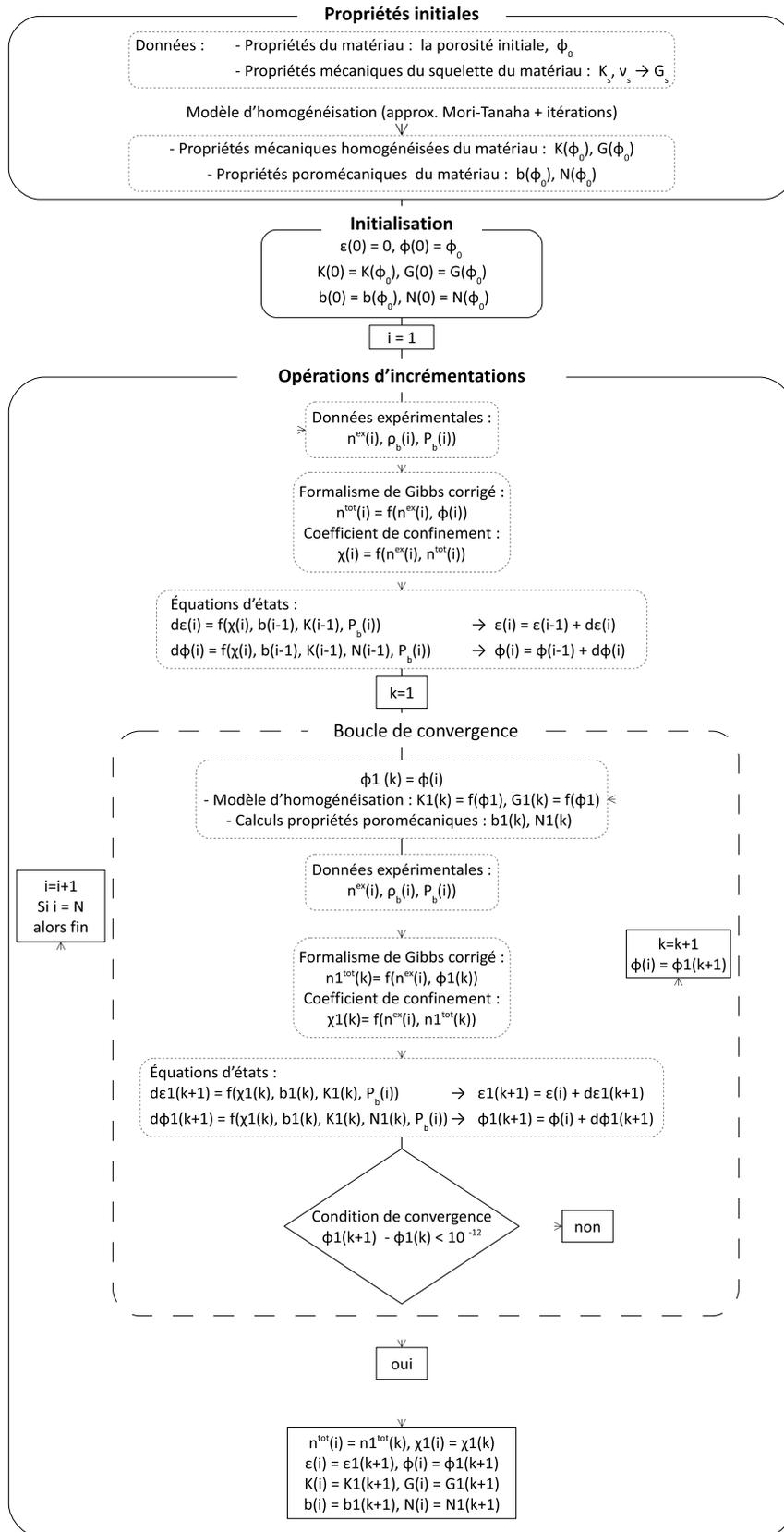


FIGURE 2.2 – Algorithme de mise en oeuvre du modèle simple porosité.

2.1. Nouveau modèle poromécanique avec de la variation de la porosité.

même façon. Dans le ce mémoire, le nombre d'incrément est de 2500. Ce nombre a été choisi pour deux raisons :

1. Il est assez élevé afin que les variations soient faibles pour ne pas perdre d'informations
2. L'incrément des quantités de matière adsorbées mesurées est assez faible pour induire une variation de porosité inférieure à $\Delta\phi = \frac{1}{200}$ qui est la condition d'utilisation du modèle par itération des travaux de Barboura (2007).

Il est nécessaire de faire un bilan sur les paramètres d'entrée du modèle poromécanique et sur les caractéristiques calculées. Les paramètres indispensables sont répertoriés dans le tableau 2.1 :

- Les données expérimentales : n^{ex} , ρ_b , P_b . Ces paramètres sont obtenues à partir des mesures des isothermes d'adsorption.
- Les paramètres mécaniques du matériau : ϕ_0 , K_s , ν_s . La caractérisation du matériau est une étape incontournable pour prévoir sa déformation lors de l'adsorption de gaz.

A partir de ces deux types de données, le modèle poromécanique peut prévoir les déformations induites par adsorption de gaz dans un milieu solide poreux sans qu'aucun autre paramètre ne soit ajusté.

Paramètres d'entrée	Paramètres calculés
Données expérimentales : n^{ex} , ρ_b , P_b Propriétés initiales du matériau : ϕ_0 , K_s , ν_s	Déformations volumiques : ε Propriétés du matériau : ϕ , $K(\phi)$ $b(\phi)$, $N(\phi)$

TABLE 2.1 – Bilan des paramètres du modèle préliminaire.

2.1.4 Validation du modèle avec des mesures expérimentales tirées de la littérature (Ottiger et al. (2008)).

A ce stade de notre travail, il est nécessaire de valider notre modèle poromécanique étendu à la variation de la porosité. Pour cela, les mesures réalisées dans les travaux de Ottiger et al. (2008) sont utilisées. Elles sont détaillées dans la partie 1.4.1. Tous les paramètres d'entrée du modèle peuvent être rassemblés afin de prévoir le gonflement du matériau à partir des isothermes d'adsorption.

2.1.4.1 Identifications des paramètres du modèle.

La caractérisation de ce charbon est réalisée dans les travaux de Pini (2009). Comme il est indiqué, ce type de charbon naturel possède une structure poreuse complexe caractérisée par une large distribution de tailles de pores qui s'étend de l'échelle nanométrique (microporosité ($\phi_\mu = 0.032$)) jusqu'à des tailles de plusieurs microns (cleat ($\phi_M = 0.019$)). La microporosité participe à l'adsorption des molécules de gaz et au phénomène de gonflement, tandis que le réseau de failles naturelles (*cleat system*) contribue au transport du fluide dans le charbon et

Propriété		Valeur	Unité
Porosité sphérique (équation 1.32).			
Module de compressibilité du squelette	K_s	1121	MPa
Module de cisaillement du squelette	G_s	633	MPa
Coefficient de poisson du squelette	ν_s	0.262	–
Porosité cylindrique (équation 1.33).			
Module de compressibilité du squelette	K_s	1137	MPa
Module de cisaillement du squelette	G_s	658	MPa
Coefficient de poisson du squelette	ν_s	0.257	–

TABLE 2.2 – Estimation des propriétés de la matrice poreuse.

pilote la perméabilité globale du matériau. Cependant, le *cleat system* peut entraîner un comportement anisotrope. Les travaux de Day et al. (2008) et de Espinoza et al. (2013) rapportent différentes mesures de déformations induites par adsorption dans la direction parallèle ou perpendiculaire au plan de stratification (*bedding plan*). Dans notre travail, seul le milieu purement microporeux est considéré et est supposé homogène et isotrope avec une microporosité de forme soit sphérique ou soit cylindrique. A partir des propriétés macroscopiques apparentes du matériau mesurées par Pini (2009) et qui sont répertoriées dans le tableau 1.2, les caractéristiques du squelette doivent être estimées. Le processus d'homogénéisation par itérations développé par Barboura (2007) est réversible pour évaluer les propriétés mécaniques du squelette. Pour cela, le même processus itératif représenté par l'algorithme 1.30 est utilisé, à la différence des fonctions d'homogénéisations qui sont réécrivent de la façon suivante :

$$\begin{cases} \Psi_K(\phi, K_s, G_s) = K + \frac{\phi K}{1-(1-\phi) \times A_K} \\ \Psi_G(\phi, K_s, G_s) = G + \frac{\phi G}{1-(1-\phi) \times A_G} \end{cases} \quad (2.6)$$

Les propriétés du squelette du matériau sont répertoriées dans le tableau 2.2 suivant la forme de la microporosité choisie.

2.1.4.2 Résultats.

Dans cette partie, la prévision du modèle étendu à la variation de la porosité est comparée aux mesures expérimentales obtenues dans Ottiger et al. (2008) pour un charbon naturel saturé en CH_4 et CO_2 à $T = 45^\circ C$. Les calculs sont exécutés jusqu'à ce que la diminution dans les quantités adsorbées en excès mesurées soit observée, cela correspond à une saturation des capacités d'adsorption du milieu poreux. Après ce pic, un réarrangement des molécules de fluides à haute densité peut se produire à l'intérieur des pores, ce qui peut même bloquer les pores. Ce phénomène n'est pas pris en considération dans notre modèle poromécanique, c'est la raison pour laquelle les mesures après le pic de saturation ne sont pas exploitées.

A partir des quantités de matières adsorbées en excès mesurées expérimentalement, le gonflement volumique est estimé grâce aux équations 2.1 pour les deux schémas d'homogénéisations (porosité sphérique et porosité cylindrique). La figure 2.3.b présente la comparaison entre

2.1. Nouveau modèle poromécanique avec de la variation de la porosité.

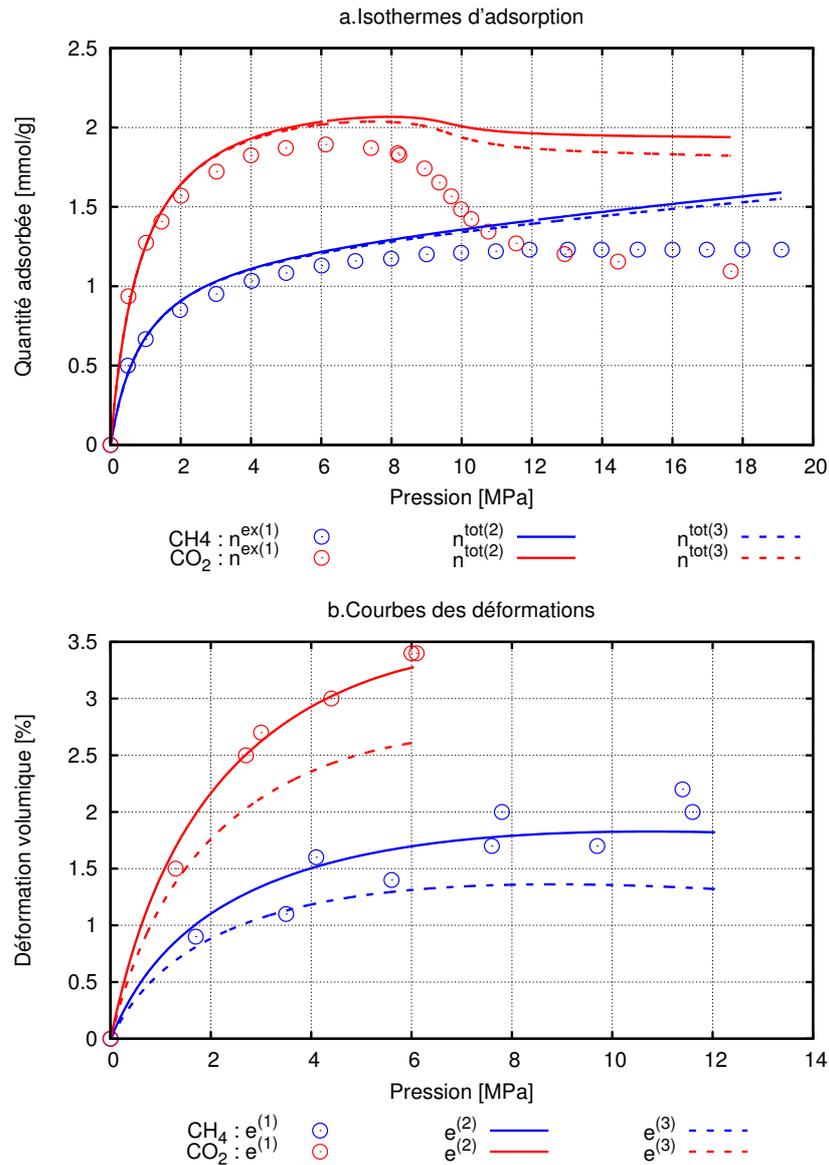


FIGURE 2.3 – Isothermes d'adsorption et courbes des déformations calculées par le modèle à partir des données expérimentales ⁽¹⁾ de Ottiger et al. (2008) pour les gaz CH_4 et CO_2 . Les quantités totales, n^{tot} , et les déformations, e sont estimées à partir du modèle avec une porosité cylindrique ⁽²⁾ et avec une porosité sphérique ⁽³⁾.

le gonflement volumique mesuré par Ottiger et al. (2008) et celui prévu par notre modèle poromécanique pour les deux types de gaz à $T = 45^\circ C$. Le schéma d'homogénéisation basé sur la porosité cylindrique semble avoir une meilleure représentation de la porosité réelle du charbon naturel au moins pour les mesures au CO_2 . Pour celles au CH_4 , la divergence des résultats expérimentaux ne permet pas de conclure un meilleur schéma d'homogénéisation. Dans la suite du travail, seuls les résultats obtenus pour une porosité cylindrique seront mises en évidence. Pour cette forme de porosité, un gonflement volumique de $\approx 3.5\%$ est noté pour une pression bulk de CO_2 de $7MPa$, alors que un gonflement volumique de $\approx 1.7\%$ est observé pour le CH_4 à la pression bulk $12MPa$. Le gonflement de l'échantillon du à l'adsorption du CO_2 est approximativement le double de celui du à l'adsorption du CH_4 .

La figure 2.3.a représente les quantités de matière adsorbées en excès mesurées expérimentalement par Ottiger et al. (2008) pour les gaz CH_4 et CO_2 à $T = 45^\circ C$ et les quantités totales de molécules du fluide interstitiel calculées par notre modèle avec l'équation 2.4. Il est reporté classiquement que la capacité d'adsorption du CO_2 est deux fois supérieures à celle du CH_4 . En adaptant le volume des pores à chaque incrément, le nombre total de molécules de CO_2 du fluide interstitiel ne présente pas une forte diminution après la saturation d'adsorption comme il a été évoqué dans la section 2.1.2. Cependant, une légère diminution est observée qui peut être relevée de la dispersion expérimentale des quantités adsorbées en excès et n'est pas considérée comme discriminante. De plus, la porosité de transport doit intervenir dans le calcul des quantités totales, même si cette porosité est petite devant la microporosité. La déformation volumique dans la figure 2.3.b est seulement représentée jusqu'à la pression bulk de $9MPa$ de CO_2 , juste avant la légère décroissance observée dans la figure 2.3.a.

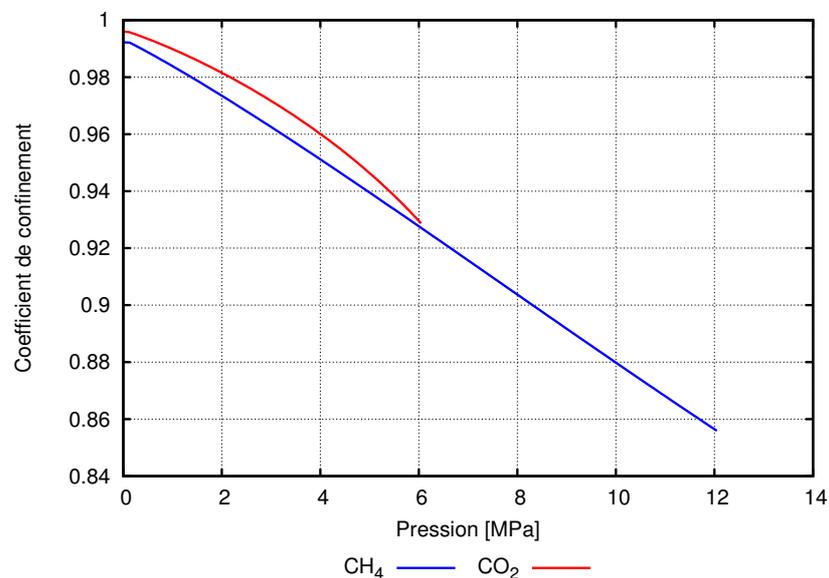


FIGURE 2.4 – Évolution des coefficients de confinement avec le gonflement pour une porosité cylindrique.

La figure 2.4 montre l'évolution des coefficients de confinement avec le gonflement du matériau induit par adsorption. Au premier pas d'adsorption, le coefficient de confinement est

2.1. Nouveau modèle poromécanique avec de la variation de la porosité.

très élevé ($\approx 99.5\%$). Cela est dû au fait que le charbon considéré est microporeux avec une faible microporosité (3.2%). Donc, nous avons $n^{ex} \gg \frac{\rho_b V_\phi}{M}$ dans l'équation 2.4 et $n^{tot} \approx n^{ex}$, donc $\chi \approx 1$. Lors du gonflement, les coefficients de confinement décroissent pour les deux gaz différents. Ceci est dû à deux raisons : la première, la densité bulk augmente lors de la construction des isothermes et le ratio entre la densité bulk et du fluide interstitiel augmente aussi, donc l'expression $\chi = \frac{\rho_b}{\rho_f}$ diminue. La seconde raison - et qui peut être la plus importante - est que la porosité augmente lors du gonflement du charbon, donc, le fluide est moins confiné au cours de l'isotherme. Dans ce cas, la fonction $\frac{\phi}{1-\phi}$ croît de façon plus rapide et le coefficient de confinement diminue. Il est observé aussi qu'avant la saturation de l'adsorption de CO_2 , le coefficient de confinement correspondant à ce gaz est plus élevé que celui correspondant au CH_4 . Ceci mène à un gonflement plus important que lors de l'adsorption de CO_2 .

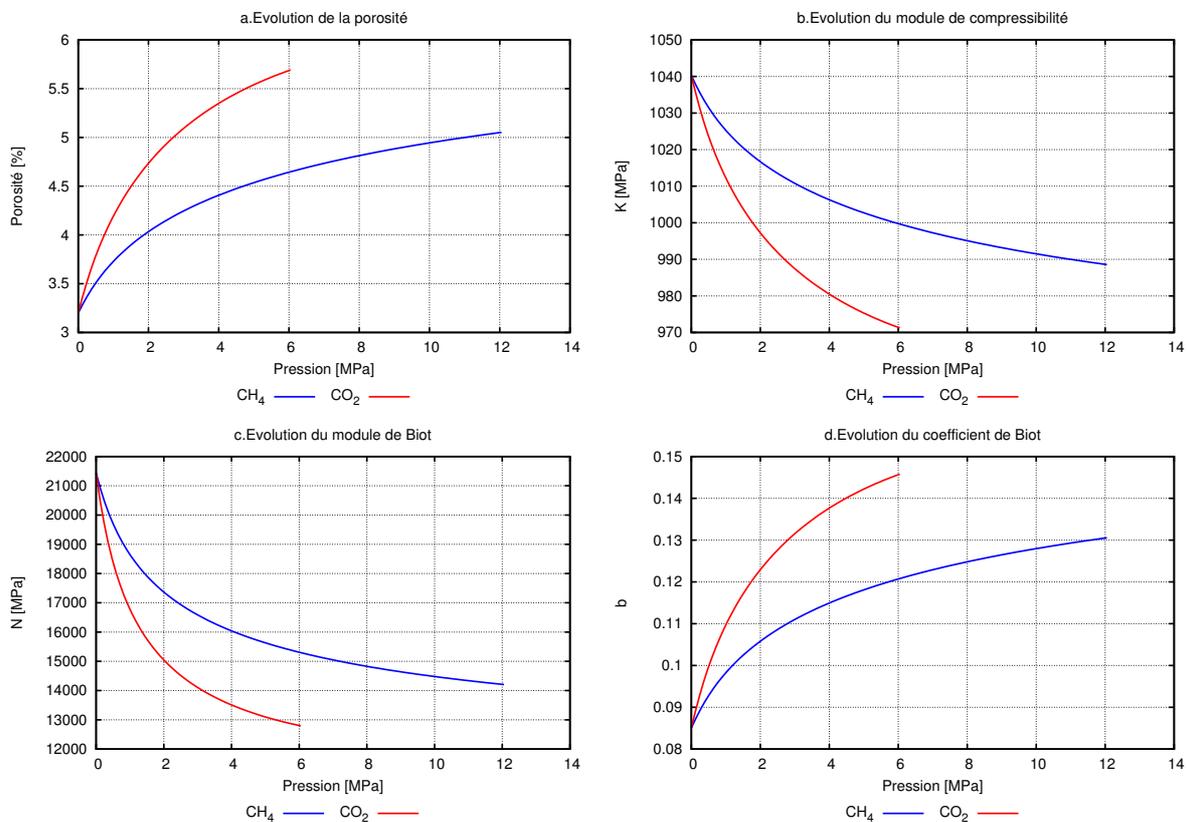


FIGURE 2.5 – Variations des propriétés poromécaniques lors du gonflement induit par adsorption des gaz CH_4 et CO_2 dans le charbon. Ces variations sont calculées par le modèle poromécanique pour une porosité cylindrique : a. porosité, b. module de compressibilité, c. Module de Biot, d. Coefficient de Biot.

Les figures présentes dans 2.5 montrent les évolutions des propriétés poromécaniques lors du gonflement du charbon. Le gonflement de l'échantillon induit par adsorption des gaz CH_4 et CO_2 entraîne une augmentation de la porosité : de 58% pour le CH_4 et de 78% pour le CO_2 par rapport à la valeur initiale, ce qui est conséquent. L'augmentation de la porosité est plus forte lors de l'adsorption du CO_2 , ceci est dû au gonflement de la matrice poreuse plus important pour

ce gaz. Cette augmentation de la porosité implique une diminution du module de compressibilité et du module de Biot. Lors de l'adsorption, le matériau voit sa porosité augmenter, il devient donc plus poreux. De ce fait, le coefficient de Biot augmente aussi. Ces résultats ont fait l'objet de deux publications : Perrier et al. (2015, 2014).

2.1.5 Premières conclusions et discussions.

Dans cette partie, un nouveau modèle poromécanique étendu à la variation de la porosité est proposé. A partir de la mesure des quantité adsorbées en excès, ce modèle permet de prévoir la déformation induite par adsorption. Afin de valider ce dernier, les résultats sont comparés à ceux tirés de la littérature des travaux de Ottiger et al. (2008). Dans ces travaux, les auteurs ont mesuré les isothermes d'adsorption et le gonflement pour des charbons naturels saturés en CH_4 et CO_2 à $T = 45^\circ C$. Un accord entre notre modèle et les mesures expérimentales est observé. Un gonflement volumique de $\approx 3.5\%$ est enregistré pour le CO_2 pour des pressions bulk jusqu'à $7MPa$, tandis que celui pour le CH_4 est de l'ordre de 1.7% pour des pressions bulk de $12MPa$. En supposant la forme de la porosité sphérique ou cylindrique, des modèles d'homogénéisation sont utilisés pour estimer le module apparent dépendant de la porosité et du module de compressibilité du squelette. Le modèle d'homogénéisation pour une porosité cylindrique semble avoir une meilleure représentativité de la porosité réelle du charbon naturel expérimentalement testé. La porosité évolue suivant le gonflement avec le module et le coefficient de Biot et le module de compressibilité apparent. Les variations relatives ne sont pas négligeables. Dans ce modèle poromécanique, le formalisme classique de Gibbs est modifié afin de prendre en compte les variations de porosité et de quantifier l'influence de la déformation de la structure poreuse sur l'isotherme d'adsorption. Selon le gonflement et en supposant que le volume poreux change, le nombre de molécules total du fluide interstitiel est corrigé en tenant en compte de la porosité actualisée.

Comme indiquent les auteurs des travaux de Ottiger et al. (2008), les mesures des isothermes d'adsorption et celles du gonflement ne sont pas réalisées sur le même échantillon. En effet, les échantillons de charbon naturel ont été extraits dans la même mine de charbon, mais pas au même endroit ni au même moment ce qui pourrait avoir quelques conséquences sur les données expérimentales. De ce fait, l'exploitation des résultats doit être faite prudemment. Un bon accord du modèle et de l'expérience est encourageant, mais il est nécessaire d'apporter d'autres données : les mesures des isothermes d'adsorption et celles du gonflement induit doivent être faites de façon simultanées et donc sur le même échantillon afin de compléter la validation du modèle. C'est la raison pour laquelle, une nouvelle technique expérimentale va être mise au point dans ce mémoire permettant de mesurer simultanément les deux grandeurs. Son développement va être donné dans le chapitre 3.

De plus, le modèle poromécanique présenté dans cette section semble être cohérent pour un matériau ayant une faible porosité et il tient compte que d'un seul type de porosité. Or comme il a été indiqué, un charbon naturel est doté de plusieurs type de porosité (micropores, macropores, microfissures, macrofissures). De ce fait, si le matériau possède une large porosité de transport, ce modèle poromécanique ne pourrait pas prévoir les déformations de ce type de matériau. Il faut tenir compte de l'influence de la porosité de transport sur le gonflement volumique du matériau. Le modèle va donc être étendu à la double porosité, cela fait l'objet de la section

suivante.

2.2 Modèle poromécanique étendu à la double porosité.

La section précédente a permis de développer un modèle poromécanique prenant en compte la variation de la porosité d'adsorption. Ce modèle peut être validé par des mesures expérimentales tirées de la littérature sur un charbon naturel composé d'une faible porosité. Or, dans la réalité, le charbon naturel possède plusieurs types de porosité (voir la présentation de ce type de matériau dans la partie 1.1). Afin de prendre en compte les effets du gonflement induit par adsorption sur la porosité de transport, le modèle poromécanique est étendu à la double porosité. De cette façon, l'évolution de la porosité de transport peut être établie. Il sera alors possible de comprendre la chute de la perméabilité du charbon lors de l'adsorption de gaz.

2.2.1 Présentation du problème.

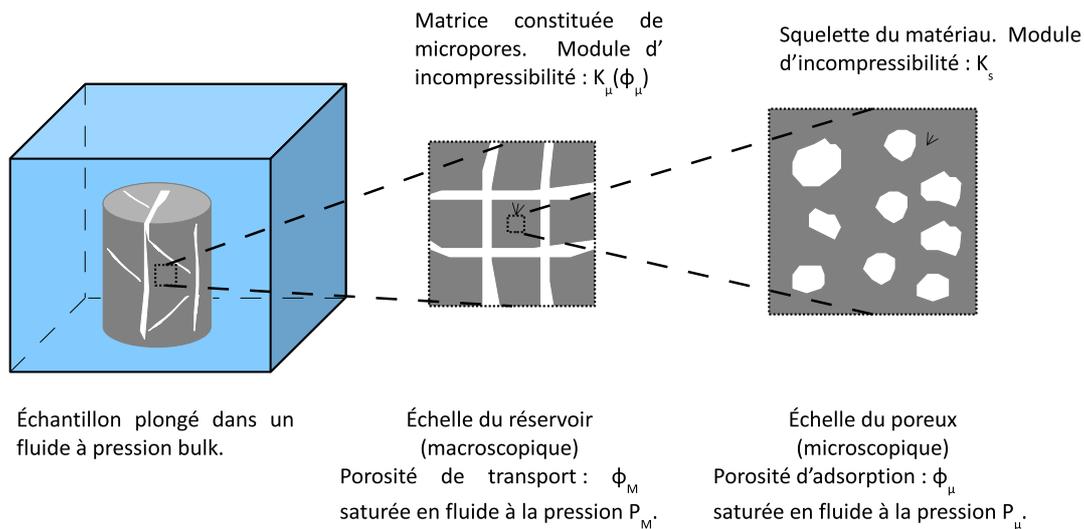


FIGURE 2.6 – Modélisation d'un échantillon immergé dans un fluide.

Soit un matériau plongé dans un fluide à la pression bulk. Ce matériau est composé de macrofissures, d'une porosité de transport et d'une porosité d'adsorption. Si le gaz est adsorbable, le phénomène d'adsorption ne se produit que dans la porosité d'adsorption. De ce fait, le confinement dû à l'adsorption dans les pores d'adsorption n'est pas le même que dans la porosité de transport. Cette dernière porosité est saturée en fluide interstitiel à la pression P_M et les pores d'adsorption sont eux saturés à la pression notées P_μ . Une représentation schématique est donnée dans la figure 2.6.

2.2.2 Conditions d'équilibre thermodynamique.

Dans les conditions évoquées dans la partie 2.2.1, un milieu poreux est immergé dans un réservoir adiabatique contenant un fluide de masse m . Le système est composé du fluide en

phase bulk, et du milieu solide poreux qui est lui même composé de la matrice ϕ_s , de pores de transport (ϕ_M) et de pores d'adsorption (ϕ_μ) ($\phi_s = 1 - \phi_M - \phi_\mu$). Le système étudié est un système isolé thermodynamiquement. L'énergie libre d'*Helmholtz* du système $d\psi_t$ est la somme de l'énergie libre du milieu poreux et de celle de la phase bulk :

$$d\psi_t = d\psi_P + d\psi_b \quad (2.7)$$

L'énergie libre du milieu poreux s'écrit dans les conditions isothermes (Coussy (2004)) :

$$d\psi_P = \underline{\Sigma} : d\underline{\Delta} + \mu_\mu dm_\mu + \mu_M dm_M \quad (2.8)$$

où m_α est la masse du fluide interstitiel présent dans la porosité ϕ_α (porosité d'adsorption : μ et porosité de transport : M). La masse du fluide s'exprime avec la relation : $m_\alpha = \rho_\alpha \phi_\alpha$. Le potentiel chimique de la phase α est noté μ_α .

Dans les conditions isothermes, l'énergie libre de la phase bulk dans laquelle le milieu solide poreux est plongé, s'exprime avec la relation :

$$d\psi_b = -P_b d\phi_b + \mu_b dm_b \quad (2.9)$$

où ϕ_b est le volume occupé par le fluide à l'état bulk (rapport entre la différence du volume du réservoir moins le volume apparent du solide poreux sur le volume du réservoir), μ_b et m_b sont respectivement le potentiel chimique et la masse du fluide en phase bulk. La loi de conservation de la masse s'écrit : $dm_T = dm_b + dm_\mu + dm_M = 0$. En réarrangeant cette expression, la masse du fluide en phase bulk s'exprime :

$$dm_b = -(dm_\mu + dm_M) \quad (2.10)$$

Avec la relation 2.10 obtenue, l'expression de l'énergie libre de la phase bulk (équation 2.9) devient :

$$d\psi_b = -P_b d\phi_b - \mu_b dm_\mu - \mu_b dm_M \quad (2.11)$$

A partir des équations 2.8 et 2.11, l'énergie libre d'*Helmholtz* totale est :

$$d\psi_t = -P_b d\phi_b + \underline{\Sigma} : d\underline{\Delta} + (\mu_\mu - \mu_b) dm_\mu + (\mu_M - \mu_b) dm_M \quad (2.12)$$

Le système isolé atteint l'équilibre thermodynamique lorsque l'énergie libre totale ψ_t est minimale, c'est-à-dire $\frac{\partial \psi_t}{\partial m_\mu} = 0$ et $\frac{\partial \psi_t}{\partial m_M} = 0$. Cette condition implique les égalités suivantes :

$$\mu_b = \mu_\mu = \mu_M \quad (2.13)$$

La condition d'équilibre thermodynamique est retrouvée par cette dernière relation qui est l'égalité entre les différents potentiels chimiques.

2.2.3 Comportement poroélastique linéaire appliqué à la double porosité.

Le modèle poromécanique développé dans la partie 2.1 repose sur les équations d'état poromécaniques (1.23) pour un milieu poreux considéré isotrope. Ces équations ne tiennent compte que d'une seule porosité. Il est donc nécessaire d'établir les équations d'état appliquées à la

2.2. Modèle poromécanique étendu à la double porosité.

double porosité. Pour cela, la théorie de la thermoporoélasticité de *Coussy* est reprise et étendue à la double porosité (voir Coussy (2004) Chp.4). Une partie de la thermoporoélasticité a été introduite dans le chapitre 1, partie 1.3.1.

Dans les conditions isothermes et de transformations infinitésimales ($\|Grad(\vec{U})\| \ll 1$ et $\vec{U} \ll 1$ où \vec{U} est le vecteur déplacement d'un élément constitutif du système), l'énergie libre d'*Helmholtz* du squelette poreux s'exprime par la relation :

$$d\psi_s = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} + P_\mu d\phi_\mu + P_M d\phi_M \quad (2.14)$$

où σ_{ij} et ε_{ij} sont le tenseur de contraintes de Cauchy et le tenseur des déformations linéarisé. P_μ est la pression du fluide saturant la porosité d'adsorption ϕ_μ et P_M la pression du fluide saturant la porosité de transport ϕ_M . L'énergie libre de Gibbs du squelette poreux \tilde{G}_s est définie comme la somme de l'énergie libre d'*Helmholtz* plus le travail mécanique du squelette, W_s : $\tilde{G}_s = \psi_s + W_s$. En différenciant cette relation, la différentielle de l'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$d\tilde{G}_s = d\psi_s + dW_s \quad (2.15)$$

Dans notre cas d'étude (milieu plongé dans un fluide à la pression P_b), le travail mécanique du squelette correspond à celui exercé par le fluide sur le solide poreux :

$$W_s = -P_\mu\phi_\mu - P_M\phi_M \quad (2.16)$$

En réarrangeant l'équation 2.15 et en différenciant l'équation 2.16, l'énergie libre d'*Helmholtz* de la phase solide peut s'exprimer avec la relation :

$$d\psi_s = d\tilde{G}_s + P_\mu d\phi_\mu + \phi_\mu dP_\mu + P_M d\phi_M + \phi_M dP_M \quad (2.17)$$

En égalisant les équations 2.14 et 2.17, il est possible d'obtenir la différentielle de l'énergie de Gibbs dans les conditions isothermes :

$$d\tilde{G}_s = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} - \phi_\mu dP_\mu - \phi_M dP_M \quad (2.18)$$

Dans les conditions isothermes, les équations d'état sont obtenues sous la forme :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} &= \frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial \varepsilon_{ij}} \\ \phi_\mu &= -\frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial P_\mu} \\ \phi_M &= -\frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial P_M} \end{cases} \quad (2.19)$$

Les équations 2.19 mettent en relation les variables d'état ε_{ij} , P_μ et P_M du système et les forces thermodynamiques respectivement associés aux variables duales σ_{ij} , ϕ_μ et ϕ_M .

Dans les conditions isothermes et dans la limite du comportement poroélastique linéaire et réversible, Coussy (Coussy (2004) chapitre 4) écrit les équations constitutives 2.20.

$$\begin{cases} d\sigma_{ij} = C_{ijkl}d\varepsilon_{kl} - b_{ij}^{\mu}dP_{\mu} - b_{ij}^M dP_M \\ d\phi_{\mu} = b_{ij}^{\mu}d\varepsilon_{ij} + \frac{1}{N_{\mu\mu}}dP_{\mu} + \frac{1}{N_{\mu M}}dP_M \\ d\phi_M = b_{ij}^M d\varepsilon_{ij} + \frac{1}{N_{M\mu}}dP_{\mu} + \frac{1}{N_{MM}}dP_M \end{cases} \quad (2.20)$$

où :

- C_{ijkl} est le tenseur de rigidité des modules d'élasticité isotherme.
- b_{ij}^{μ} représente la composante ij du tenseur tangent de Biot. Elle relie linéairement la variation de la porosité d'adsorption à celle de la contrainte, à P_{μ} et T constantes.
- b_{ij}^M représente la composante ij du tenseur tangent de Biot. Elle relie linéairement la variation de la porosité de transport à celle de la contrainte, à P_M et T constantes.
- $N_{\mu\mu}$ est le module de Biot liant la variation de la pression P_{μ} à celle de la porosité d'adsorption ϕ_{μ} , à ε_{ij} et T constantes.
- $N_{\mu M}$ est le module de Biot liant la variation de la pression P_M à celle de la porosité d'adsorption ϕ_{μ} , à ε_{ij} et T constantes.
- N_{MM} est le module de Biot liant la variation de la pression P_M à celle de la porosité d'adsorption ϕ_M , à ε_{ij} et T constantes.
- $N_{M\mu}$ est le module de Biot liant la variation de la pression P_{μ} à celle de la porosité d'adsorption ϕ_M , à ε_{ij} et T constantes.

Comme il a été vu dans la partie 1.3.1, le comportement thermoporoélastique linéaire et isotrope en transformations infinitésimales dans les conditions isothermes appliqué à la double porosité devient :

$$\begin{cases} d\sigma_{ij} = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \lambda d\varepsilon_{kk}\delta_{ij} - b_{\mu}dP_{\mu}\delta_{ij} - b_M dP_M\delta_{ij} \\ d\phi_{\mu} = b_{\mu}d\varepsilon_{kk} + \frac{1}{N_{\mu\mu}}dP_{\mu} + \frac{1}{N_{\mu M}}dP_M \\ d\phi_M = b_M d\varepsilon_{kk} + \frac{1}{N_{M\mu}}dP_{\mu} + \frac{1}{N_{MM}}dP_M \end{cases} \quad (2.21)$$

En tenant compte des relations 1.22, les équations constitutives 2.21 deviennent :

$$\begin{cases} d\sigma = Kd\varepsilon - b_{\mu}dP_{\mu} - b_M dP_M \\ d\phi_{\mu} = b_{\mu}d\varepsilon + \frac{dP_{\mu}}{N_{\mu\mu}} + \frac{dP_M}{N_{\mu M}} \\ d\phi_M = b_M d\varepsilon + \frac{dP_{\mu}}{N_{M\mu}} + \frac{dP_M}{N_{MM}} \end{cases} \quad (2.22)$$

Ces équations dépendent de six propriétés poromécaniques : b_{μ} , b_M , $N_{\mu\mu}$, N_{MM} , $N_{\mu M}$, $N_{M\mu}$. Les deux derniers paramètres sont égaux, $N_{\mu M} = N_{M\mu}$, en raison des relations de symétrie de Maxwell. De ce fait, il est nécessaire de déterminer cinq relations liant les propriétés poromécaniques des équations 2.22 afin de pouvoir étendre notre modèle.

2.2.4 Détermination des propriétés poromécaniques.

Des méthodes de détermination des paramètres poromécaniques existent déjà dans la littérature. Les relations de nos paramètres poromécaniques vont être identifiées à partir des travaux de Coussy (2004) et Nikoosokhan et al. (2012).

Dans l'hypothèse des transformations infinitésimales, Coussy (2004) donne les partitions des déformations (ε) et des contraintes (σ), qui permettent de relier les propriétés du squelette et du matériau. Les partitions sont écrites en différentielles et sont appliquées à la double porosité :

$$\begin{cases} d\varepsilon = (1 - \phi)d\varepsilon_s + d\phi_\mu + d\phi_M & \text{avec } \phi = \phi_\mu + \phi_M \\ d\sigma = (1 - \phi)d\sigma_s - \phi_\mu dP_\mu - \phi_M dP_M \end{cases} \quad (2.23)$$

où $d\varepsilon_s$ et $d\sigma_s$ sont les variations moyennes de déformation et de contrainte du squelette. Pour une matrice homogène et linéairement élastique, la contrainte et la déformation sont reliées par le module d'incompressibilité du squelette K_s par l'équation 2.24 :

$$d\sigma_s = K_s d\varepsilon_s \quad (2.24)$$

En combinant les équations constitutives 2.22 avec les partitions de contrainte/déformation (équations 2.23) et l'équation 2.24, l'égalité 2.25 est obtenue :

$$\left(\frac{1-b_\mu-b_M}{K} - \frac{1}{K_s}\right)d\sigma = \left(\frac{\phi_\mu}{K_s} + \frac{1}{N_{\mu\mu}} + \frac{1}{N_{M\mu}} - (1-b_\mu-b_M)\frac{b_\mu}{K}\right)dP_\mu + \left(\frac{\phi_M}{K_s} + \frac{1}{N_{MM}} + \frac{1}{N_{\mu M}} - (1-b_\mu-b_M)\frac{b_M}{K}\right)dP_M \quad (2.25)$$

où les variables $d\sigma$, dP_μ et dP_M sont les variables d'états indépendant. Par conséquent, les facteurs affectés aux variables doivent être nuls, donnant les relations entre les propriétés poromécaniques 2.26.

$$\begin{cases} b_\mu + b_M = 1 - \frac{K}{K_s} \\ \frac{1}{N_{\mu\mu}} + \frac{1}{N_{\mu M}} = \frac{b_\mu - \phi_\mu}{K_s} \\ \frac{1}{N_{M\mu}} + \frac{1}{N_{MM}} = \frac{b_M - \phi_M}{K_s} \end{cases} \quad (2.26)$$

Remarque : Si un milieu solide à double porosité est immergé dans un fluide non-adsorbable à la pression P_b , la contrainte exercée sur le solide poreux correspond à la pression bulk du fluide : $d\sigma = -dP_b$. Les pressions effectives dans les différents types de pores du matériau coïncident à la pression bulk : $P_b = P_\mu = P_M$. Dans ces conditions, pour une température constante, les équations constitutives 2.22 pour un matériau isotrope deviennent :

$$\begin{cases} d\varepsilon = (b_\mu + b_M - 1)\frac{dP_b}{K} \\ d\phi_\mu = \left(\frac{-b_\mu}{K_s} + \frac{1}{N_{\mu\mu}} + \frac{1}{N_{\mu M}}\right)dP_b \\ d\phi_M = \left(\frac{-b_M}{K_s} + \frac{1}{N_{M\mu}} + \frac{1}{N_{MM}}\right)dP_b \end{cases} \quad (2.27)$$

En utilisant les relations 2.26, les équations du comportement poroélastique classique appliquées à la double porosité sont déterminées :

$$\begin{cases} d\varepsilon = \frac{-dP_b}{K_s} \\ d\phi_\mu = \frac{-\phi_\mu}{K_s} dP_b \\ d\phi_M = \frac{-\phi_M}{K_s} dP_b \end{cases} \quad (2.28)$$

A cette étape, trois relations (équations 2.26) sont déterminées pour identifier cinq paramètres. Un autre cas doit être considéré afin de déterminer deux autres équations.

Pour déterminer les deux relations restantes, un argument virtuel est considéré, de la même façon que dans les travaux de Nikoosokhan et al. (2012). L'échantillon est placé dans un fluide non-adsorbable à une pression bulk P_b , le solide poreux subit une contrainte extérieure qui est $d\sigma = -dP_b$. De ce fait la pression dans les pores de transport est $P_M = P_b$. La pression dans les pores d'adsorption est supposée nulle. Dans ces conditions, il est possible d'homogénéiser la matrice microporeuse. La phase solide est dans ce cas la matrice microporeuse qui est caractérisée par un module de compressibilité noté K_μ . La valeur de ce module est difficilement mesurable de façon expérimentale. Ce module est donc déterminé à partir de la méthode d'homogénéisation développé dans la partie 1.3.2.2 en choisissant la fonction d'homogénéisation Ψ à partir de la forme de la porosité d'adsorption considérée : $K_\mu = \Psi(K_s; \phi_\mu)$. En procédant de cette façon, une séparation d'échelle est effectuée, une homogénéisation de la phase microporeuse est faite, puis l'homogénéisation de la phase macroporeuse. Cette séparation d'échelle est illustrée dans le schéma de la figure 2.6. Les équations constitutives 2.22 deviennent dans ce cas :

$$\begin{cases} d\varepsilon = (b_M - 1) \frac{dP_b}{K} \\ d\phi_M = \frac{b_M^2 - b_M}{K} + \frac{dP_b}{N_{MM}} \end{cases} \quad (2.29)$$

La variation de la porosité d'adsorption, $d\phi_\mu$, est nulle car la porosité d'adsorption a été homogénéisée. Avec la condition d'homogénéisation de la matrice microporeuse, les équations constitutives classiques pour une seule porosité qui sont établies dans la remarque précédente (équations 2.28) peuvent être appliquées avec la matrice microporeuse comme phase solide. Cela entraîne les équations 2.30.

$$\begin{cases} d\varepsilon = \frac{-dP_b}{K_\mu} \\ d\phi_M = \frac{-\phi_M}{K_\mu} dP_b \end{cases} \quad (2.30)$$

En égalisant les équations 2.29 et 2.30, deux autres relations entre les propriétés poroméca-

niques émergent :

$$\begin{cases} b_M = 1 - \frac{K}{K_\mu} \\ \frac{1}{N_{\mu M}} = -\left(\frac{\phi_M}{K_\mu} + \frac{b_\mu^2 + b_\mu}{K}\right) \end{cases} \quad (2.31)$$

A partir de la relation entre les coefficients de Biot dans les équations 2.26, il est possible de déterminer l'expression de b_μ qui est :

$$b_\mu = K\left(\frac{1}{K_\mu} - \frac{1}{K_s}\right) \quad (2.32)$$

Grâce à ces deux différents cas, cinq relations entre les cinq propriétés poromécaniques sont obtenues en fonction des paramètres qui peuvent être caractérisées par mesures expérimentales (ϕ_μ , ϕ_M et K_s) ou déterminées par des modèles d'homogénéisation ($K_\mu = \Psi(K_s; \phi_\mu)$ et $K = \Psi(K_s; \phi)$). A partir des équations 2.26 et 2.31, les expressions des propriétés poromécaniques sont déduites :

$$\begin{cases} b_M = 1 - \frac{K}{K_\mu} \\ b_\mu = K\left(\frac{1}{K_\mu} - \frac{1}{K_s}\right) \\ \frac{1}{N_{MM}} = \frac{b_M - \phi_M}{K_\mu} \\ \frac{1}{N_{M\mu}} = \frac{1}{N_{\mu M}} = (b_M - \phi_M)\left(\frac{1}{K_s} - \frac{1}{K_\mu}\right) \\ \frac{1}{N_{\mu\mu}} = \frac{b - 2b_M - \phi_\mu + \phi_M}{K_s} + \frac{b_M - \phi_M}{K_\mu} \end{cases} \quad (2.33)$$

Remarque : Dans les travaux de Nikoosokhan et al. (2012), un modèle poromécanique à double porosité a été développé. Les propriétés poromécaniques sont définies différemment dans ce travail. De ce fait, les équations constitutives sont écrites d'une autre façon. En procédant à un changement de variable, les équations des deux modèles sont identiques.

2.2.5 Pressions effectives et coefficients de confinement dans les pores.

Dans les équations constitutives d'un milieu poreux isotrope (équations 2.22), les paramètres poromécaniques sont maintenant connus. L'étape suivante est donc d'estimer les différentes pressions dans les pores, P_μ et P_M , lorsque le poreux est immergé dans un fluide adsorbable. La démarche développée dans les travaux de Perrier et al. (2015) et en début de ce chapitre, est utilisée mais elle est appliquée à la double porosité.

Pour un matériau poreux immergé dans un fluide, les molécules de gaz présents dans les pores sont soit non-adsorbées ou soit adsorbées. La figure 1.4 illustre les différentes phases. Les

masses volumiques totales dans les différents types de pores s'écrivent :

$$\begin{cases} m_{\mu}^{tot} = \rho_{\mu} \phi_{\mu} \\ m_M^{tot} = \rho_{\mu} \phi_M \end{cases} \quad (2.34)$$

où ρ_{α} représente la densité du fluide dans les pores (pores d'adsorption μ ou pores de transport M). Soient m_{μ}^{ex} et m_M^{ex} les masses volumiques d'excès du fluide interstitiel dans les différents type de pores. Ces masses sont définies comme la différence entre la masse totale du fluide interstitiel et la masse du fluide qui irait dans l'espace poreux si le fluide interstitiel avait la même densité que la phase bulk. Ces grandeurs sont donc définies par les relations suivante :

$$\begin{cases} m_{\mu}^{ex} = m_{\mu}^{tot} - \rho_b \phi_{\mu} \\ m_M^{ex} = m_M^{tot} - \rho_b \phi_M \end{cases} \quad (2.35)$$

où ρ_b est le fluide à l'état bulk dans les pores. Il est possible de faire apparaître le rapport entre la densité du fluide à l'état bulk et la densité du fluide adsorbée dans les différents types de porosité en faisant le rapport entre les masses en excès (équations 2.35) et totale dans chaque porosité (2.34). Les équations suivantes sont ainsi obtenues :

$$\begin{cases} \frac{\rho_b}{\rho_{\mu}} = 1 - \frac{m_{\mu}^{ex}}{m_{\mu}^{tot}} \\ \frac{\rho_b}{\rho_M} = 1 - \frac{m_M^{ex}}{m_M^{tot}} \end{cases} \quad (2.36)$$

Suivant la définition du coefficient de confinement dans Perrier et al. (2015), ces équations font intervenir des coefficients de confinement dans chaque porosité. Ils sont définis par les relations :

$$\begin{cases} \chi_{\mu} = \frac{m_{\mu}^{ex}}{m_{\mu}^{tot}} \\ \chi_M = \frac{m_M^{ex}}{m_M^{tot}} \end{cases} \quad (2.37)$$

De la même façon que dans les travaux de Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014), les coefficients de confinement peuvent être réécrits en fonction des quantité de matière adsorbée en excès et totale dans chaque porosité. Cette forme d'expression permet de faire le lien avec les mesures expérimentales. En effet, les quantités adsorbées mesurées par gravimétrie ou manométrie correspondent aux quantités de matière en excès. Les quantités totales sont évaluées à partir du formalisme de Gibbs modifié (voir la partie 1.5). De cette façon les coefficients de confinement pour chaque type de porosité deviennent :

$$\begin{cases} \chi_{\mu} = \frac{n_{\mu}^{ex}}{n_{\mu}^{tot}} \quad \text{avec} \quad n_{\mu}^{tot} = n_{\mu}^{ex} + \frac{m_s \rho_b}{M \rho_s} \frac{\phi_{\mu}}{1 - \phi_{\mu} - \phi_M} \\ \chi_M = \frac{n_M^{ex}}{n_M^{tot}} \quad \text{avec} \quad n_M^{tot} = n_M^{ex} + \frac{m_s \rho_b}{M \rho_s} \frac{\phi_M}{1 - \phi_{\mu} - \phi_M} \end{cases} \quad (2.38)$$

Les équations 2.22 dépendent des pressions effectives dans les pores. A partir des relation de Gibbs-Duhem, il est possible de relier la densité du fluide interstitiel à la pression. Dans les

2.2. Modèle poromécanique étendu à la double porosité.

conditions isothermes, les équations de Gibbs-Duhem appliquées pour les fluides interstitiels de chaque porosité et en phase bulk sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} d\mu_b = \frac{dP_b}{\rho_b} \\ d\mu_\mu = \frac{dP_\mu}{\rho_\mu} \\ d\mu_M = \frac{dP_M}{\rho_M} \end{array} \right. \quad (2.39)$$

où μ correspond au potentiel chimique, P représente la pression effective et ρ la densité suivant les deux types de porosité (en phase bulk : b , porosité d'adsorption : μ et porosité de transport : M). En incorporant la condition d'équilibre thermodynamique (équation 2.13) et en utilisant les équations 2.39 de Gibbs-Duhem, les relations 2.36 deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} dP_\mu = \frac{dP_b}{1-\chi_\mu} \\ dP_M = \frac{dP_b}{1-\chi_M} \end{array} \right. \quad (2.40)$$

Ces expressions relient les pressions effectives dans chaque type de porosité en fonction de la pression bulk et du coefficient de confinement de la porosité considérée. Un tableau récapitulatif (tableau 2.3) est proposé afin d'apercevoir les différents paramètres dans chaque porosité. Pour un milieu poreux immergé dans un fluide adsorbant, des quantités de matière adsorbées en excès et totales sont présentes dans la porosité d'adsorption et la porosité de transport. De ce fait, les molécules de gaz présentes dans les pores sont confinées, un coefficient de confinement dans chaque type de porosité est donc déterminé. La pression effective dans chaque porosité est estimée en fonction du coefficient de confinement et de la pression bulk.

Variables	Pores d'adsorption	Pores de transport
Quantité adsorbée en excès	n_μ^{ex}	n_M^{ex}
Quantité totale	$n_\mu^{tot} = n_\mu^{ex} + \frac{m_s \rho_b}{M \rho_s} \frac{\phi_\mu}{1-\phi_\mu-\phi_M}$	$n_M^{tot} = n_M^{ex} + \frac{m_s \rho_b}{M \rho_s} \frac{\phi_M}{1-\phi_\mu-\phi_M}$
Coefficient de confinement	$\chi_\mu = \frac{n_\mu^{ex}}{n_\mu^{tot}}$	$\chi_M = \frac{n_M^{ex}}{n_M^{tot}}$
Pression	$dP_\mu = \frac{dP_b}{1-\chi_\mu}$	$dP_M = \frac{dP_b}{1-\chi_M}$

TABLE 2.3 – Tableau récapitulatif des variables dans les deux types de porosité.

2.2.6 Bilan des équations d'un poreux immergé dans un fluide.

La base de notre modèle poromécanique réside sur le fait qu'il existe des quantités de matière adsorbées en excès dans tous les types de porosité. De ce fait, il est possible de déterminer un coefficient de confinement dans chaque porosité, et donc d'estimer une pression effective dans la porosité respective. Comme le montre le tableau 2.3, les quantités de matière adsorbées en excès constituent les données du modèle. Or, les quantités adsorbées mesurées par technique gravimétrique ou manométrique correspondent aux quantités de matières adsorbées en excès de

l'échantillon poreux global. Il n'est pas possible de distinguer les quantités adsorbées en excès dans la porosité d'adsorption ou dans la porosité de transport. Une hypothèse doit être faite afin de progresser dans le développement de notre modèle.

De nombreuses molécules de gaz s'adsorbent dans les pores d'adsorption, cela est dû à la grande surface spécifique de cette porosité. De plus, les petites tailles des pores d'adsorption ($< 50nm$) implique un fort confinement des molécules non-adsorbées dans ces pores, entraînant le gonflement macroscopique de la matrice. Lorsque le fluide se trouve dans un macropore, les molécules du fluide sont adsorbées mais peu confinées car la taille de ces pores est assez importante. D'un point de vue mécanique, le confinement dans les macropores induit peu de déformations. C'est la raison pour laquelle l'hypothèse suivante est faite : les quantités de matières en excès adsorbées dans les pores de transport sont négligeables devant celles adsorbées dans les pores d'adsorption. Donc les quantités adsorbées mesurées expérimentalement représentent celles adsorbées dans les pores d'adsorption. Les molécules présentes dans les pores de transport sont donc modélisées comme étant en phase bulk. Espinoza et al. (2014) font aussi la même approximation lors du développement de leur modèle.

Donc l'hypothèse $n_{\mu}^{ex} \gg n_M^{ex}$ induit les relations suivantes :

$$\begin{cases} n_{\mu}^{ex} \approx n^{ex} \rightarrow \chi_{\mu} = \frac{n^{ex}}{n_{\mu}^{tot}} \text{ et } dP_{\mu} = \frac{dP_b}{1-\chi_{\mu}} \\ n_M^{ex} = 0 \rightarrow \chi_M = 0 \text{ et } dP_M = dP_b \end{cases} \quad (2.41)$$

où n^{ex} correspond à la quantité de matière adsorbée mesurée expérimentalement. Avec cette hypothèse, les équations constitutives 2.22 caractérisant un milieu homogène et isotrope, deviennent :

$$\begin{cases} d\varepsilon = \left(\frac{b_{\mu}}{1-\chi_{\mu}} + b_M - 1 \right) \frac{dP_b}{K} \\ d\phi_{\mu} = \left[\left(\frac{b_{\mu}}{1-\chi_{\mu}} + b_M - 1 \right) \frac{b_{\mu}}{K} + \frac{1}{N_{\mu\mu}(1-\chi_{\mu})} + \frac{1}{N_{\mu M}} \right] dP_b \\ d\phi_M = \left[\left(\frac{b_{\mu}}{1-\chi_{\mu}} + b_M - 1 \right) \frac{b_M}{K} + \frac{1}{N_{\mu M}(1-\chi_{\mu})} + \frac{1}{N_{MM}} \right] dP_b \end{cases} \quad (2.42)$$

où les propriétés poromécaniques sont définies par les relations :

- $b_M = 1 - \frac{K}{K_{\mu}}$
- $b_{\mu} = K \left(\frac{1}{K_{\mu}} - \frac{1}{K_s} \right)$
- $\frac{1}{N_{MM}} = \frac{b_M - \phi_M}{K_{\mu}}$
- $\frac{1}{N_{\mu M}} = \frac{1}{N_{M\mu}} = (b_M - \phi_M) \left(\frac{1}{K_s} - \frac{1}{K_{\mu}} \right)$
- $\frac{1}{N_{\mu\mu}} = \frac{b - 2b_M - \phi_{\mu} + \phi_M}{K_s} + \frac{b_M - \phi_M}{K_{\mu}}$

2.2.7 Principe du modèle poromécanique étendu à la double porosité

Pour un milieu poreux immergé dans fluide, les équations constitutives du modèle ont été établies dans la partie 2.2.6 lorsque ce milieu est considéré homogène et isotrope. L'algorithme de calcul est développé de la même façon que celui du modèle incrémental présenté dans la section 2.1.3. Ce modèle incrémental et non-linéaire est adapté avec les équations constitutives de la double porosité. L'algorithme de mise en oeuvre du modèle étendu à la double porosité est

2.2. Modèle poromécanique étendu à la double porosité.

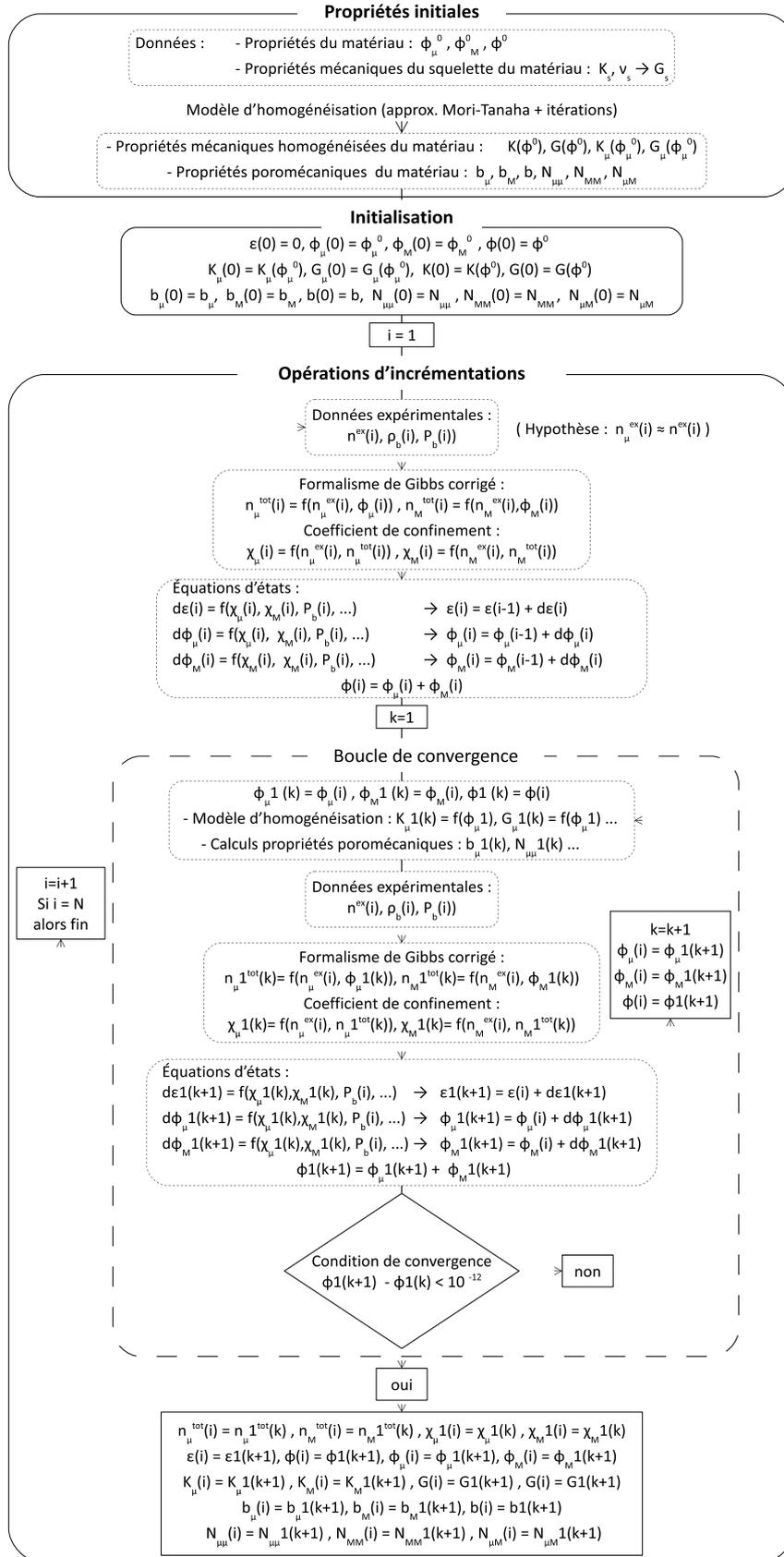


FIGURE 2.7 – Algorithme de mise en oeuvre du modèle double porosité.

présenté dans la figure 2.7. A partir des caractérisations mécaniques du matériau poreux (ϕ_μ , ϕ_M , K_s et ν_s), les propriétés mécaniques et poromécaniques initiales sont déduites par le biais du modèle d'homogénéisation suivant la forme de la porosité considérée (voir partie 1.3.2.2). Avec les données expérimentales (n^{ex} , P_b , ρ_b) les quantités totales de matière présentes dans les deux types de porosité (adsorption et transport) sont déterminées à l'aide du formalisme de Gibbs qui est corrigé avec les variations des porosités à chaque pas. Les coefficients de confinement sont déduits pour les deux types de porosité. Les variations des déformations et des porosités sont estimées par les équations constitutives 2.2.6. Pour les mêmes raisons évoquées dans la section 2.1.3, une boucle de convergence sur les variations de la porosité d'adsorption et de la porosité de transport est introduite dans l'algorithme. La condition de convergence reste inchangée : pour chaque type de porosité, la différence entre la porosité initiale et la porosité calculée doit être inférieure à 10^{-12} .

Les paramètres d'entrée du modèle étendu à la double porosité sont donc :

- Les données expérimentales : n^{ex} , ρ_b , P_b . Dans ce mémoire, ces données sont mesurées par un montage manométrique (voir le chapitre 3).
- Les paramètres mécaniques initiaux de l'échantillon : ϕ_μ^0 , ϕ_M^0 , $\phi^0 = \phi_\mu^0 + \phi_M^0$, K_s , ν_s . Mise à part le coefficient de poisson du squelette, il est possible d'estimer ces propriétés grâce au dispositif développé dans le chapitre 3 et aux caractérisations des volumes poreux.

Une fois ces données connues, notre modèle poromécanique étendu à la double porosité prévoit la déformation d'un matériau homogène et isotrope de façon incrémentale. La prochaine étape de ce manuscrit est de valider ce modèle grâce à un matériau possédant une double porosité distincte.

2.3 Conclusions, remarques et perspectives.

Deux modèles poromécaniques calculant les déformations à partir des isothermes d'adsorption ont été développés dans ce chapitre. Dans un modèle préliminaire qui a été étendu à la variation de la porosité d'adsorption, un schéma incrémental a été introduit où à chaque pas de pression les propriétés mécaniques sont adaptées en fonction de la porosité. Le modèle se place dans un formalisme de Gibbs modifié où les variations de la porosité d'adsorption sont prises en compte afin de quantifier l'influence de la déformation de la matrice poreuse sur l'isotherme d'adsorption. De ce fait, une correction du nombre de molécules interstitielles total a été proposée à chaque actualisation de la porosité d'adsorption. Ce modèle à simple porosité a été validé à l'aide des mesures expérimentales tirées de la littérature (Ottiger et al. (2008)). A partir des quantités adsorbées de CO_2 et de CH_4 sur des charbons naturels à $T = 45^\circ C$ et des paramètres mécaniques de ce matériau, le gonflement prévu par notre modèle incrémental est en accord avec les mesures expérimentales de gonflement. Le modèle poromécanique à simple porosité semble être cohérent pour un matériau possédant une faible porosité.

Dans le contexte de la thèse, le gonflement induit par le phénomène d'adsorption dans les pores d'adsorption est la principale cause de la chute de perméabilité d'un roche poreuse lors de la production de CH_4 assistée par injection du CO_2 . Or, la perméabilité d'un solide poreux est pilotée par les pores de transport, la microfissuration et la macrofissuration. Dans le modèle

préliminaire, il n'est pas possible d'établir l'évolution de ces porosités. Pour cela, le modèle poromécanique a été étendu à la double porosité (porosité d'adsorption et porosité de transport). Le comportement poro-élastique linéaire a été repris à la double porosité. Des paramètres poromécaniques croisés ont été introduits tel que, par exemple, le module de Biot $N_{M\mu}$ qui relie linéairement la variation de la pression dans les pores de transport à la variation de la porosité d'adsorption ϕ_μ . A chaque type de porosité a été associé une pression effective et donc un coefficient de confinement qui s'écrit en fonction des quantités adsorbées en excès et des quantités totales. Une hypothèse a été posée dans ce modèle : toutes les quantités adsorbées en excès mesurées expérimentalement sont affectées aux pores d'adsorption. A partir de là, le modèle poromécanique étendu à la double porosité a pu être construit de façon incrémentale en adaptant à chaque pas de pression les volumes poreux avec les différentes propriétés poromécaniques du matériau suivant son gonflement.

Il devient donc indispensable de valider ce dernier modèle. C'est la raison pour laquelle, un nouveau banc d'essai sera développé dans le chapitre suivant permettant de mesurer simultanément les isothermes d'adsorption et les déformations induites. De plus, une caractérisation totale des propriétés mécaniques de l'échantillon sera faite dans le but d'utiliser le modèle à double porosité.

2.4 Bibliographie du chapitre

Bangham, D., Fakhoury, N., 1928. The Expansion of Charcoal accompanying Sorption of Gases and Vapours. *Nature* 122, 681–682.

Barboura, S., 2007. Modélisation micromécanique du comportement de milieux poreux non linéaires : Applications aux argiles compactées. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R.-M., 2012. Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (4), 606–622.

Coussy, O., 2004. Poromechanics. John Wiley & Sons.

Day, S., Fry, R., Sakurovs, R., 2008. Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology* 74 (1), 41–52.

Espinoza, D., Vandamme, M., Dangla, P., Pereira, J.-M., Vidal-Gilbert, S., 2013. A transverse isotropic model for microporous solids : Application to coal matrix adsorption and swelling. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 118 (12), 6113–6123.

Espinoza, D., Vandamme, M., Pereira, J.-M., Dangla, P., Vidal-Gilbert, S., 2014. Measurement and modeling of adsorptive–poromechanical properties of bituminous coal cores exposed to CO₂ : Adsorption, swelling strains, swelling stresses and impact on fracture permeability. *International Journal of Coal Geology* 134, 80–95.

-
- Knorst-Fouran, A., 2010. Contribution à l'étude de propriétés interfaciales d'alcane confinés par simulation moléculaire de type Monte Carlo. Ph.D. thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Levine, J. R., 1996. Model study of the influence of matrix shrinkage on absolute permeability of coal bed reservoirs. *Geological Society, London, Special Publications* 109 (1), 197–212.
- Long, Y., Palmer, J. C., Coasne, B., Śliwiska-Bartkowiak, M., Gubbins, K. E., 2011. Pressure enhancement in carbon nanopores : a major confinement effect. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (38), 17163–17170.
- Meehan, F., 1927. The expansion of charcoal on sorption of carbon dioxide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 199–207.
- Nikoosokhan, S., Brochard, L., Vandamme, M., Dangla, P., Pellenq, R. J.-M., Lecampion, B., Fen-Chong, T., 2012. CO₂ Storage in Coal Seams : Coupling Surface Adsorption and Strain. *Geomechanics in CO Storage Facilities*, 115–132.
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., 2008. Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption* 14 (4-5), 539–556.
- Pan, Z., Connell, L. D., 2007. A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling. *International Journal of Coal Geology* 69 (4), 243–252.
- Perrier, L., Grégoire, D., Plantier, F., Pijaudier-Cabot, G., Jun. 2014. Experimental and modeling investigations of adsorption-induced swelling and damage in microporous materials. *Procedia materials science* 3, 1263–1268.
- Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2015. Poromechanics of adsorption-induced swelling in microporous materials : a new poromechanical model taking into account strain effects on adsorption. *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 27 (1-2), 195–209.
- Pijaudier-Cabot, G., Vermorel, R., Miqueu, C., Mendiboure, B., 2011. Revisiting poromechanics in the context of microporous materials. *Comptes Rendus Mécanique* 339 (12), 770–778.
- Pini, R., 2009. Enhanced coal bed methane recovery finalized to carbon dioxide storage. *Ph.D. Thesis*.
- Vermorel, R., Pijaudier-Cabot, G., 2014. Enhanced continuum poromechanics to account for adsorption induced swelling of saturated isotropic microporous materials. *European Journal of Mechanics-A/Solids* 44, 148–156.

Chapitre 3

Une nouvelle technique expérimentale : mesure simultanée adsorption/déformation.

Dans les travaux tirés de la littérature sur le couplage entre l'adsorption et le gonflement induit, les données expérimentales ne présentent pas toutes les informations nécessaires pour notre modèle. En effet, soit les mesures des isothermes d'adsorption et celles des déformations sont faites de façon découplées, ou soit les propriétés du matériau ne sont pas suffisantes. De ce fait, une nouvelle technique expérimentale est développée permettant d'une part de mesurer simultanément les isothermes d'adsorption et les déformations induites et d'autre part de caractériser des propriétés de l'échantillon. Un charbon actif est utilisé afin de valider le dispositif expérimental.

Sommaire

3.1 Nouvelle technique expérimentale.	76
3.1.1 Description de l'essai.	77
3.1.2 Limites d'utilisation de l'appareillage.	78
3.2 Mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des déformations.	82
3.2.1 Mesures des isothermes d'adsorptions.	82
3.2.2 Mesures des courbes de déformations.	83
3.3 Mesures complémentaires grâce au montage.	89
3.3.1 Volume de la matrice poreuse.	89
3.3.2 Caractérisation du module d'incompressibilité du squelette.	90
3.3.3 Estimation du coefficient de dilatation thermique.	90
3.4 Conclusions et discussions.	91
3.5 Bibliographie du chapitre	92

Dans le chapitre précédent, deux modèles poromécaniques ont été développés : un premier impliquant une seule porosité, puis un second qui est l'extension à la double porosité. Afin d'obtenir des données expérimentales complètes, une nouvelle technique est développée dans ce chapitre permettant les mesures simultanées de l'isotherme d'adsorption et de la déformation induite. Expérimentalement, différents auteurs ont essayé de combiner les résultats d'adsorption de gaz avec les données de déformations volumiques, spécialement pour du charbon naturel (Day et al. (2008), Hol and Spiers (2012), Levine (1996), Ottiger et al. (2008), Pini et al. (2009)). Ces études sont réalisées à sur du charbon naturel car il est d'une grande importance dans le contexte de séquestration géologique du CO_2 et de l'exploitation de réservoirs non-conventionnels. Le gonflement de la matrice poreuse peut refermer les fissures naturelles et donc réduire la perméabilité du charbon. Avec les différents montages expérimentaux répertoriés notamment dans la partie 1.4.1, il est difficile d'estimer les fermetures des macrofissures car les méthodes de mesure des déformations donnent une information globale. Les principaux buts de l'élaboration d'un nouveau banc d'essai sont de pouvoir visualiser les fermetures des macrofissures et d'obtenir un champ complet des déformations de la surface de l'échantillon qui sont dues à l'adsorption.

Dans une première partie, la nouvelle technique expérimentale est décrite : un montage manométrique est couplé à un dispositif optique. Lors de la construction de l'isotherme d'adsorption, des images numériques sont prises, elles correspondent à l'état de surface déformé au point d'adsorption considéré. Grâce à la technique de corrélation d'image, il est possible d'obtenir des cartes du champ des déformations induites par l'adsorption. Une étude des limites d'utilisation de l'appareillage est réalisée afin de connaître les gammes expérimentales de pressions/températures du montage.

La deuxième partie est consacrée aux descriptions des méthodes des mesures des isothermes d'adsorption et des courbes de déformations. La partie manométrie qui permet de déterminer les quantités de matière adsorbées est validée en comparant les isothermes obtenues sur le même type de matériau mais mesurées à l'aide d'une autre technique expérimentale qui est la gravimétrie. La nature des déformations induites par adsorption, qui est un gonflement pour un matériau homogène, est démontrée dans cette partie.

Le nouveau banc d'essai offre la possibilité de caractériser des propriétés mécaniques de l'échantillon, comme par exemple le coefficient de compressibilité du squelette du matériau, K_s . Ces avantages sont développés dans la troisième partie de ce chapitre.

3.1 Nouvelle technique expérimentale : mesures simultanées des quantités adsorbées et du gonflement.

Pour mesurer les quantités de gaz adsorbées, les techniques gravimétrique et manométrique sont les deux principales techniques expérimentales existantes. Elles ont été présentées dans la partie 1.2.2. Pour mettre en évidence le couplage entre l'adsorption et la déformation, ces techniques sont généralement couplées avec des méthodes de mesures pour déterminer la déformation (cf section 1.4.1). Dans ce travail, la nouvelle technique expérimentale développée utilise la méthode manométrique couplée à un montage optique permettant d'utiliser la corrélation d'images afin de mesurer les déformations induites par adsorption. Ainsi, les informations

3.1. Nouvelle technique expérimentale.

sur le champ des déformations complet en surface sont rapportées.

3.1.1 Description de l'essai.

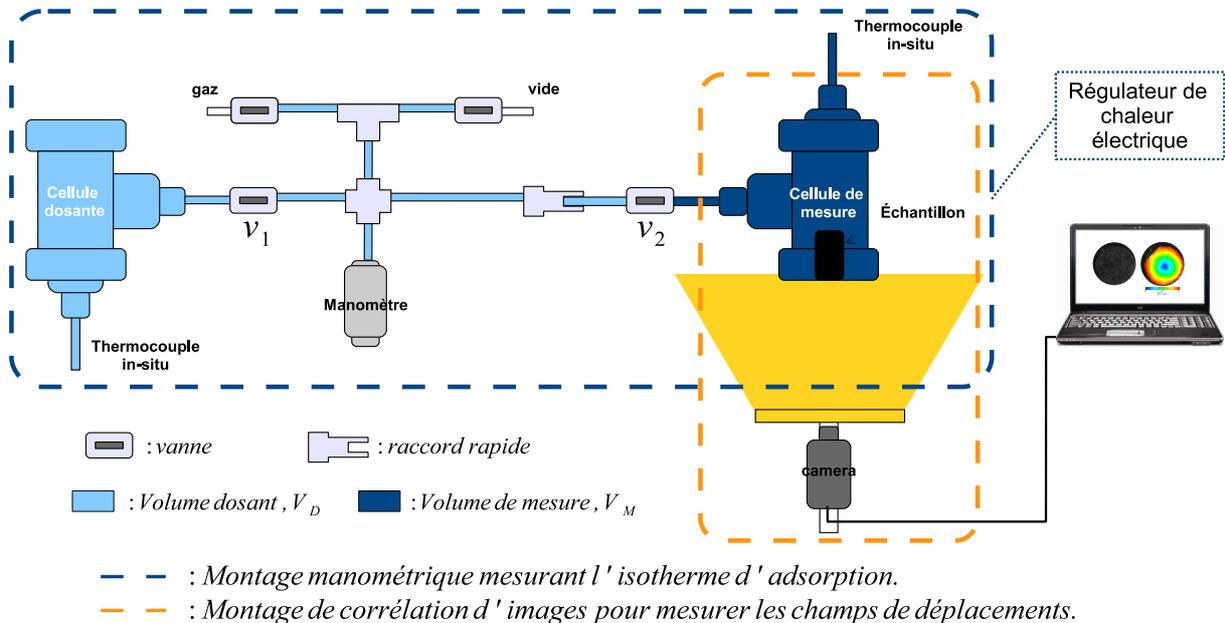


FIGURE 3.1 – Nouveau montage expérimental mesurant simultanément l'isotherme d'adsorption et les champs de déformations.

La figure 3.1 montre le schéma du nouveau dispositif expérimental. Il est composé de :

- Un montage manométrique pour mesurer les isothermes d'adsorption. Cette partie comprend :
 - Un volume de mesure, V_M . Ce volume correspond à celui de la cellule de mesure où se trouve l'échantillon. Ce dernier est posé sur un hublot saphir.
 - Un volume dosant, V_D . Il est défini comme la somme du volume de la cellule dosante, V_1 et celui du réseau, V_R . Ce dernier relie les deux cellules, et permet l'entrée de gaz et de faire le vide. Le capteur de pression est connecté au réseau. La mesure de la pression est précise à $\Delta P = 0.0005 \text{ MPa}$.
 - Un fil chauffant couplé à un régulateur permet de maintenir la température constante pendant les expériences.
 - Deux thermocouples in-situ, de type K. Ils permettent de mesurer la température du gaz à l'intérieur des cellules. L'incertitude de la mesure est de $\Delta T = 0.1^\circ\text{C}$.
- Un montage de corrélation d'images pour mesurer les champs de déplacements.
 - Une caméra d'image monochrome (1080×1080 pixels), de PixeLink, avec un objectif d'Edmundoptics de distance focale 25mm .
 - Une lumière LED
 - Un logiciel de corrélation d'images, Icasoft.

La calibration des différents volumes est une étape indispensable lors de l'utilisation d'un appareil basé sur une technique manométrique (Rouquerol et al. (2003)). Le volume dosant a

été calibré par la méthode de calibration par pesée en utilisant le CO_2 , et le volume de mesure a été calibré par détentes successives de gaz (H_e) à partir du volume dosant. Les explications de la méthode de calibration par pesées ont été développées dans la partie 1.2.2.1.

La figure 3.2 représente la masse de CO_2 introduite dans la cellule dosante en fonction de sa densité. Le coefficient directeur de la droite correspond au volume de la cellule dosant. Le volume étalonné est $V_1 = (92.26 \pm 0.07)ml$. Il est estimé à 0.07% près. Krooss et al. (2002) et Busch et al. (2003) utilisent une technique manométrique développée dans leur laboratoire. Leur volume référent est étalonné à $V = (1.7785 \pm 0.0003)ml$, à 0.02% près. Dans les travaux de van Hemert et al. (2009), les volumes de références valent $V = (12.152 \pm 0.009)ml$ (à 0.07% près) et $V = (3.524 \pm 0.004)ml$, à 0.1% près. Les précisions des volumes de la littérature sont du même ordre de grandeur que celle de notre volume de référence. La précision de la valeur est considérée suffisante.

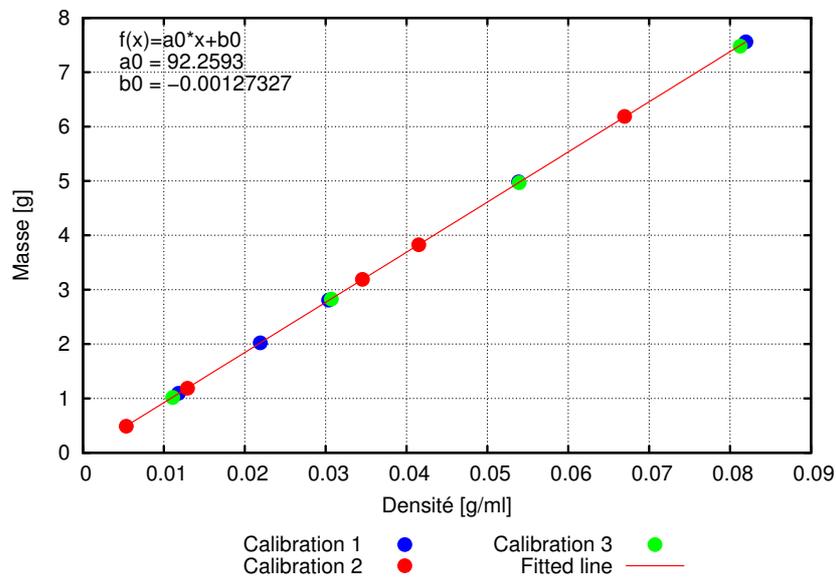


FIGURE 3.2 – Calibration du volume dosant par pesée de gaz CO_2 .

En utilisant la méthode de calibration par détentes successives de gaz (partie 1.2.2.1), le volume du réseau ainsi que celui de la cellule de mesure sont déduits à partir du volume étalonné V_1 :

- Le volume du réseau mesure $V_R = (3.69 \pm 0.02)ml$ à 0.5% près. Donc le volume dosant vaut : $V_D = (95.95 \pm 0.09)ml$ à 0.09% près.
- Le volume de la cellule de mesure à vide, c'est-à-dire sans échantillon, est déduit à $V_M^0 = (188.8 \pm 0.3)ml$ à 0.16% près.

Le volume total accessible au gaz sans échantillon est donc $V_T^0 = (284.8 \pm 0.4)ml$, à 0.14% près. Les volumes sont calibrés avec une bonne précision. La précision de mesure des volumes calibrés importe directement sur la précision des mesures des quantités adsorbées. Ce nouveau banc d'essai est valorisé dans Perrier et al. (2014).

3.1.2 Limites d'utilisation de l'appareillage.

Lorsqu'une expérience est développée, il est nécessaire de connaître ses limites d'un point de vue incertitudes des mesures, et aussi d'un point de vue sécurité. Le principe de la technique manométrique repose sur la mesure de la pression et de la température du gaz qui surnage. La connaissance de la précision des appareils de mesures doit être connue. Dans la section 3.1.1, les incertitudes du manomètre et des capteurs de températures sont précisées : $\Delta P = 0.0005 \text{ MPa}$ et $\Delta T = 0.1^\circ\text{C}$. Les gaz utilisés lors des manipulations sont le dioxyde de carbone, le méthane et l'hélium. Les éléments composant le montage expérimental imposent des limites d'utilisation : les gammes d'utilisations des vannes et celles du hublot saphir ne dépassent pas 15 MPa . De ce fait, le nouveau montage est limité à cette pression.

Pour connaître l'incertitude de mesure de l'appareillage, une étude a été réalisée. Elle consiste à déterminer l'incertitude sur la quantité de matière maximale mesurée par le montage pour chaque type de gaz. Pour cela, les densités sont calculées à partir du programme AGA8 (cf : section 1.2.2.1) dans les conditions pressions/températures suivantes :

- Les températures sont prises à $(30.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ et $(45.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Les isothermes d'adsorption au CO_2 sont mesurées pour une température de 45°C car à cette température le dioxyde de carbone est en phase supercritique, ce gaz ne subit pas de transition de phase, son comportement est équivalente à la phase gazeuse. De plus, dans les conditions de réservoirs (*coalbed methane reservoirs*), les températures du fluide sont entre $[25 - 52]^\circ\text{C}$. Or, dans la littérature, il est rapporté que plus la température de l'isotherme d'adsorption est basse, plus les quantités de matière adsorbées sont importantes. Les isothermes d'adsorption au CH_4 sont construites à la température de 30°C car il est plus facile de réguler à une température supérieure à la température ambiante. Cette température nous place dans les conditions de température dans les réservoirs naturels.
- Les pressions sont établies suivant les limites expérimentales : pour le CH_4 et le He la pression maximale est celle de la limite du montage : $P = (15.0000 \pm 0.0005) \text{ MPa}$, alors que pour le CO_2 , la pression est limitée par le conditionnement de ce gaz dans notre laboratoire. Elle est de $P = (5.0000 \pm 0.0005) \text{ MPa}$.

Les différentes densités sont répertoriées dans le tableau 3.1. Pour déterminer les incertitudes de mesures des densités, l'écart maximal est calculé entre la densité déterminée aux conditions pression / température données, et celles déterminées avec les incertitudes de mesures des appareils. Par exemple, la densité du CO_2 à $P = 5 \text{ MPa}$ et $T = 30^\circ\text{C}$ est $\rho = 0.124315 \text{ g.ml}^{-1}$, celle du CO_2 à $P_1 = 5.0005 \text{ MPa}$ et $T_1 = 30.1^\circ\text{C}$ est $\rho_1 = 0.124206 \text{ g.ml}^{-1}$ et enfin celle du CO_2 à $P_2 = 4.9995 \text{ MPa}$ et $T_2 = 29.9^\circ\text{C}$ est $\rho_2 = 0.124424 \text{ g.ml}^{-1}$. La température et la pression sont encadrées par leur incertitude, ainsi chaque densité est déterminée. L'écart maximal sur la densité est $\Delta\rho = 0.0001 \text{ g.ml}^{-1}$. Cette valeur correspond à l'incertitude de la mesure de la densité ρ . A partir des valeurs des densités et de leur incertitude, les incertitudes relatives sont calculées, $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ (cf tableau 3.1). Les incertitudes relatives des gaz à $T = 45^\circ\text{C}$ sont inférieures à celles à la température de 30°C . Dans la partie 1.2.2.1, les incertitudes relatives des équations d'états utilisées pour déterminer chaque densité par le *NIST* et *AGA8* sont introduites : $(\frac{\Delta\rho}{\rho})_{\text{CO}_2} = [0.03 - 0.05]\%$, $(\frac{\Delta\rho}{\rho})_{\text{CH}_4} = 0.03\%$ et $(\frac{\Delta\rho}{\rho})_{\text{He}} = 0.1\%$. Les valeurs des incertitudes relevées dans la littérature et celles mesurées par la technique manométrique sont du même ordre de grandeur, pour les gammes de pressions n'excédant pas les 15 MPa et pour

des températures comprises entre $30^{\circ}C$ et $45^{\circ}C$. Cependant, les incertitudes relatives dues à la précision des appareils de mesures sont supérieures à celles des équations d'états, mise à part l'hélium. Dans la suite de notre travail, les incertitudes des densités par le nouveau montage correspondent à la somme des incertitudes dues à la mesure pression/température et des incertitudes dues aux calculs des densités. Cela permet de maximiser les erreurs dues aux relevés des valeurs des pressions et des températures lors des manipulations. Les incertitudes relatives retenues sont donc :

- CO_2 : $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 0.13\%$
- CH_4 : $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 0.09\%$
- He : $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 0.10\%$

Une fois que les densités sont déterminées, les quantités de matières contenues dans tout le volume du système à vide (sans échantillon) et leurs incertitudes peuvent être estimées par le biais des équations 1.4. Suivant les conditions pression/température et le type de gaz, le nombre de molécule maximal varie comme il est indiqué dans le tableau 3.1. Les incertitudes relatives sur les mesures des quantités de matières présentes sont en moyennes de 0.2% pour les conditions choisies, ce qui permet de dire que les quantités de matières déterminées par la nouvelle technique expérimentale sont mesurées avec une précision considérée comme suffisante.

Gaz	P [MPa]	T [°C]	$(\rho \pm \Delta\rho)[g.ml^{-1}]$	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$ [%]	$(n \pm \Delta n)[mol]$	$\frac{\Delta n}{n}$ [%]
CO_2	5	30.0	$(124.3 \pm 0.1).10^{-3}$	0.08	0.804 ± 0.002	0.2
	5	45.0	$(109.0 \pm 0.1).10^{-3}$	0.06	0.705 ± 0.001	0.1
CH_4	15	30.0	$(114.8 \pm 0.1).10^{-3}$	0.06	2.038 ± 0.004	0.2
	15	45.0	$(105.1 \pm 0.1).10^{-3}$	0.05	1.866 ± 0.004	0.2
He	15	30.0	$(218.9 \pm 0.1).10^{-4}$	0.03	1.557 ± 0.003	0.2
	15	30.0	$(209.5 \pm 0.1).10^{-4}$	0.02	1.491 ± 0.002	0.1

TABLE 3.1 – Étude des limites du nouveau montage. Pour chaque type de gaz, la densité et la quantité de matière maximales sont déterminées avec leur incertitude de mesure.

Comme il est montré sur la figure 3.1, le montage manométrique est composé de différents éléments de mesures, raccordés entre eux. Ces nombreux raccords peuvent induire des fuites de gaz. Comme déjà évoqué, la quantité de matière est déterminée à partir des mesures des pressions et des températures du fluide présent dans le montage. De ce fait, une bonne étanchéité de ce dernier est nécessaire pour la détermination de la quantité de gaz, alors qu'une étanchéité médiocre induit une mauvaise estimation du fluide présent. Le test de fuite est donc une étape incontournable avant de réaliser une mesure d'isotherme d'adsorption. Il est difficile d'éviter les pertes de gaz avec ce genre de montage à cause de la présence des nombreux raccords. Avoir une étanchéité parfaite est quasi-impossible. Cependant, il faut estimer les fuites, et les minimiser.

Dans les travaux de la littérature, les isothermes d'adsorption du méthane pour un charbon naturel ou un charbon actif quelconque atteignent un plateau de saturation aux alentours de 10 MPa (Khaddour et al. (2014), Ottiger et al. (2008), Chen et al. (2012)). C'est la raison pour laquelle, lors des manipulations dans ce mémoire, les pressions maximales n'excéderont pas les

3.1. Nouvelle technique expérimentale.

13 MPa pour le CH_4 . Dans les réservoirs naturels *coalbed methane*, le CH_4 se trouve dans ces conditions de pressions pour des températures comprises entre $[25 - 52]^\circ C$. Dans ce cas, les manipulations de ce mémoire sont réalisées dans les conditions de réservoirs. Pour le cas du CO_2 , la pression maximale atteignable est environ de 5 MPa (conditions de stockage du CO_2 dans notre laboratoire). Cela n'impose aucune limite de sécurité pour la pression de ce gaz. Le test de fuite est donc effectué à l'aide du CH_4 à une pression avoisinant les 13 MPa pour une température de $30^\circ C$. Une dose de fluide est introduite dans tout le système dans les conditions pression/température établies pendant environ 17h. La densité initiale et finale du gaz sont de $\rho_i = (0.09876 \pm 0.00006)g.ml^{-1}$ et $\rho_f = (0.09841 \pm 0.00006)g.ml^{-1}$. La quantité de matière initiale et finale est : $n_i = (1.753 \pm 0.003)mol$ et $n_f = (1.747 \pm 0.003)mol$. Le pourcentage de perte de la quantité de matière est :

$$\Delta n = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100 = 0.34\% \text{ en } 17h, \text{ soit une vitesse de perte de } 0.02\%.h^{-1}.$$

Si une pression est maintenue à 13 MPa pour une température de $30^\circ C$, il faudrait près de 10h afin que la quantité de matière perdue, due à une fuite linéaire, dépasse l'incertitude relative sur les mesures des quantités de molécules (cf tableau 3.1). Afin que la mesure des quantités de matière soit fiable, un point d'adsorption ne doit pas dépasser 10h pour une pression de fluide de 13 MPa. En toute logique, pour des pressions plus faibles, une fuite impactera les mesures pour des temps de manipulation plus long. Pour ce convaincre de cela, une expérience a été réalisée pour une pression de CH_4 de 10 MPa, toujours à $T = 30^\circ C$. Une perte de quantité de matière de 1.04mmol est mesurée en 1.5h, ce qui correspond à une perte de 0.02% par rapport à la quantité initiale. La vitesse de perte à cette pression est environ de $0.013\%.h^{-1}$. Il faudrait alors 15h pour que la fuite commence à induire des erreurs.

En conclusion de cette section, la nouvelle technique expérimentale peut mesurer des densités avec une précision de 0.1% pour des gaz tels que le CO_2 , CH_4 et He , à des conditions de températures et de pressions extrémales et bien définies en fonction des besoins et des contraintes dans notre travail, qui sont une pression maximale de 13 MPa pour des températures de $30^\circ C$ et $45^\circ C$. Les quantités de matières mesurées à l'aide de ce montage sont estimées à 0.2% près, ce qui est précis. Afin que la mesure des quantités de matières soit fiable, un test de fuite s'est avéré nécessaire. Pour une pression de fluide constante dans tout le système de 13 MPa, la fuite est détectable à partir d'un temps d'expérience de 10h. En dessous de cette pression, une fuite sera mesurable pour des temps plus longs. Ceci établit donc les limites de notre nouveau dispositif expérimental en termes de précisions des mesures et des temps de manipulations. Elles sont relativement souples par rapport aux conditions de manipulations.

Le maintien de la température est effectué par un fil chauffant couplé à un régulateur. Le fil est entouré autour de tout le système manométrique. Par ailleurs, des manchons d'isolation en polyéthylène enrobent la totalité du circuit. Cela permet d'obtenir une température homogène dans tous les volumes du montage. Grâce aux thermocouples in-situ des cellules (voir la figure 3.1), la température du fluide dans le dispositif peut être mesurée. Un test a été effectué afin d'établir la déviation entre la température mesurée par les thermocouples et la température de consigne du régulateur. Pour une température de consigne de $30^\circ C$, la température mesurée par les thermocouples est de $30.5^\circ C$. Après 12h de maintien de la température de consigne, les thermocouples mesurent une température de $30.4^\circ C$. La variation de $0.1^\circ C$ en 12h permet de valider la régulation de la température du montage manométrique.

3.2 Mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des déformations.

Connaissant les limites de notre montage expérimental, les mesures des isothermes d'adsorption et des déformations peuvent s'effectuer. Pour cela, un échantillon cylindrique de charbon actif est placé sur le hublot saphir dans la cellule de mesure. Après la purification de l'échantillon et la calibration des volumes accessibles au gaz, les isothermes d'adsorption et les déformations induites sont mesurées. L'étape de purification a fait l'objet d'une étude, elle est présentée dans l'annexe A. Les isothermes d'adsorption se construisent pas à pas, cela a été expliqué dans la partie 1.2.2.1. A chaque point de l'isotherme, des images de la surface de l'échantillon sont prises simultanément.

3.2.1 Mesures des isothermes d'adsorptions.

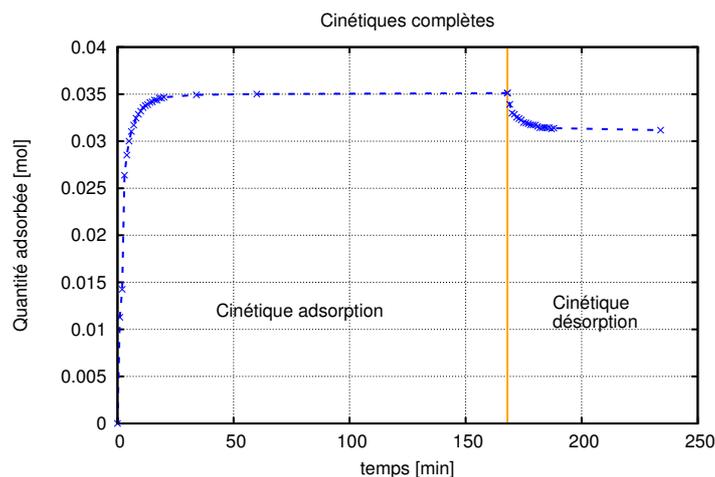


FIGURE 3.3 – Cinétiques d'adsorption du CO_2 du charbon actif, à $T = 30^\circ C$.

La méthode de la construction des isothermes d'adsorption par la technique manométrique est donnée dans la partie 1.2.2.1. Une quantité de molécules de gaz est introduite dans la cellule doseuse par l'entrée de gaz (voir schéma 3.1). Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la pression et la température du gaz sont mesurées par le biais du capteur de pression et du thermocouple in-situ de la cellule doseuse. La quantité de matière initiale n_i est déduite à partir de l'équation 1.4. Cette quantité est injectée dans la cellule de mesure où se situe l'échantillon. Les molécules de gaz rentrent en contact avec le milieu poreux, le phénomène d'adsorption se réalise. Une diminution de la pression est observée, ainsi que des variations des températures dans chaque cellule : la température du fluide diminue dans la cellule dosante en raison de la décompression du gaz et la température augmente dans la cellule de mesure qui est relié à l'entrée du gaz dû à l'effet inverse. La pression et la température du fluide sont mesurées lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. De la même manière que l'équation 1.4, la quantité de matière finale non-adsorbée, n_f est déterminée. La différence entre n_i et n_f donne

3.2. Mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des déformations.

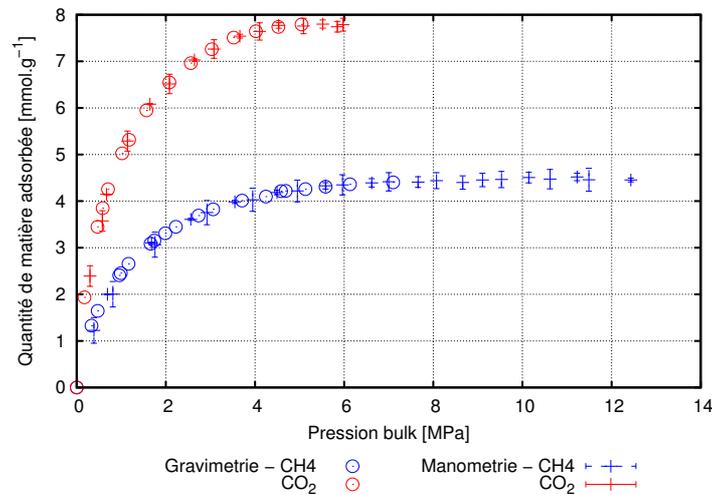


FIGURE 3.4 – Comparaison des isothermes d'adsorption d'un charbon modèle mesurées par la gravimétrie et la manométrie pour deux gaz différents : CH_4 et CO_2 , à $T = 30^\circ C$.

la quantité de molécules de gaz adsorbées dans le poreux. En répétant ces opérations, il est possible de construire l'isotherme d'adsorption de façon incrémentale. Le principe de la mesure des isothermes d'adsorption par la technique manométrique est détaillé dans la partie 2.

Afin de valider notre dispositif manométrique, un échantillon de référence a été utilisé. Il a déjà été caractérisé par un dispositif gravimétrique validé et utilisé par Khaddour et al. (2014). Les isothermes d'adsorption mesurées par la technique gravimétrique de ce charbon modèle servent donc de références. Les mesures sont faites au méthane et au dioxyde de carbone, à la température de $30^\circ C$. La figure 3.4 présente la comparaison entre les isothermes d'adsorption mesurées par la technique gravimétrique et par le montage manométrique. Pour les deux gaz différents, les quantités adsorbées mesurées par le dispositif manométrique sont égales à celles mesurées par la technique gravimétrique. Cela valide notre montage manométrique développé dans ce travail. Ces quantités mesurées correspondent aux quantités de matière adsorbées en excès définies dans les modèles poromécaniques du chapitre 2.

3.2.2 Mesures des courbes de déformations.

A chaque point des isothermes, une image est prise grâce à la caméra. Cette image représente l'état de surface déformée à chaque pas de l'isotherme. Un exemple d'image est donné dans la figure 3.5.a. Toutes les images recueillies sont comparées à une image de référence qui est non-déformée. Cette dernière est prise après purification et est considérée comme étant l'état initial. Chaque image a une dimension de (1080×1080) pixels. La dimension d'un pixel est de $17.86 \mu m$. Les images sont converties en nuance de gris afin de pouvoir utiliser la technique de corrélation d'images. Celle-ci est appropriée dans ce travail afin d'estimer la déformation surfacique de l'échantillon due à l'adsorption de gaz. Le principe de cette méthode a été expliqué dans la partie 1.4.2. Il faut établir une zone de corrélation qui est partagée en patterns. Dans ce travail, un pattern est un carré de (30×30) pixels. Le logiciel *Icasoft* permet de calculer les déplacements de chaque centre des patterns composant les images grâce à la DIC. De ce fait,

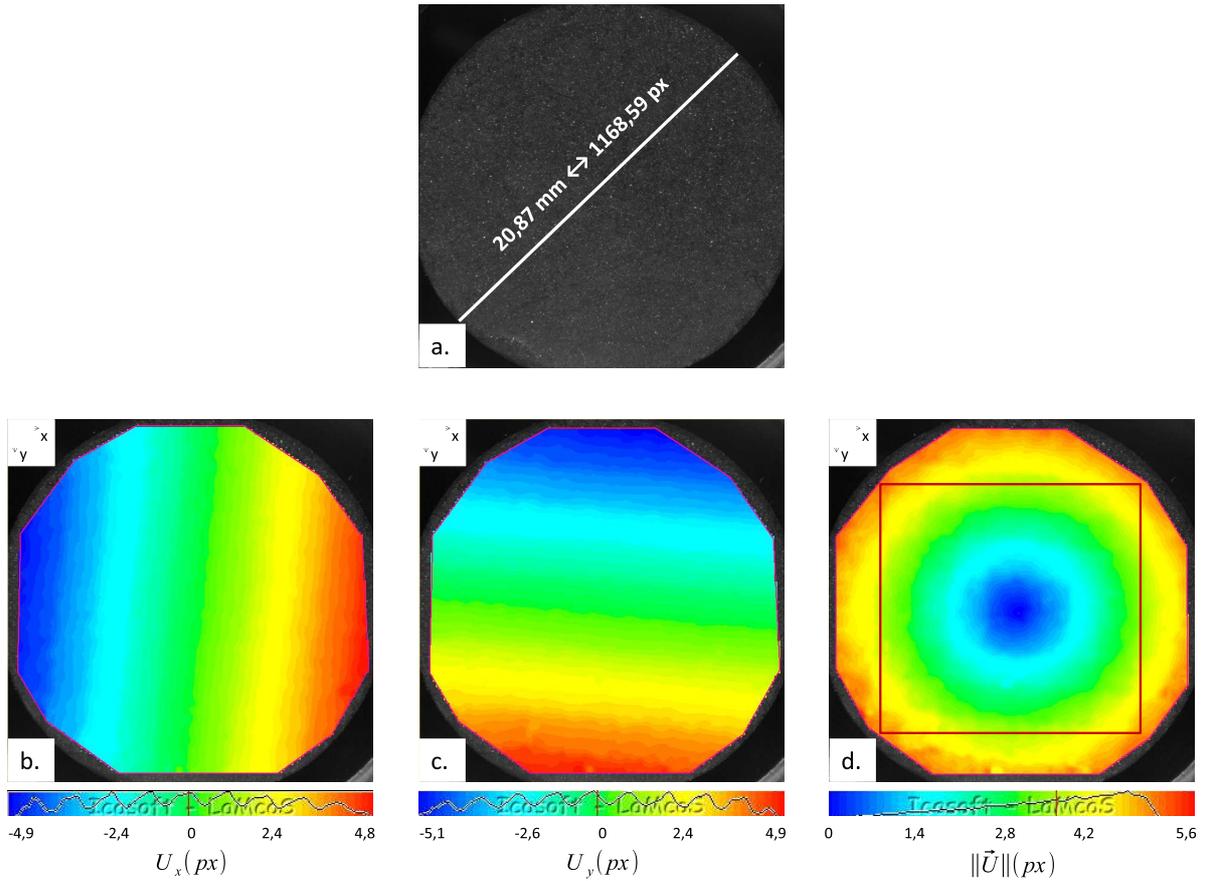


FIGURE 3.5 – a. Exemple d’image de l’état de surface de l’échantillon. Cartes des champs des déplacements des centres des patterns selon O_x (b.) et selon O_y (c.) calculées par DIC. d. Carte représentant le champs de la norme des déplacements, $\|\vec{U}\|$. Les cartes corrélées représentent les déplacements des centres des patterns dus aux déformations induites par l’adsorption de CO_2 à $P_b = 5.08MPa$.

des cartes des champs de déplacements sont construites selon deux axes O_x et O_y . Elles sont représentées aux figures 3.5.b et 3.5.c. dans le cas de l’adsorption de CO_2 à $P_b = 5.08MPa$. La figure 3.5.b. montre le déplacement selon l’axe O_x . Selon la légende, plus la couleur de déplacement est *bleu*, plus il est négatif, c’est-à-dire dans le sens opposé à l’orientation de l’axe O_x . Réciproquement, si le déplacement est représenté par la couleur *rouge*, alors il est dans le même sens que l’axe. Les sens des déplacements de la figure 3.5.b. induisent un « étirement » de l’échantillon selon l’axe O_x du à l’adsorption du CO_2 . La même remarque peut être établie selon l’axe O_y d’après la figure 3.5.c. La carte de la figure 3.5.d. montre que les isocontours de la norme des déplacements suivent des cercles concentriques. Au centre de la zone corrélée, la norme des déplacements est faible, alors qu’en périphérie, elle est plus importante. La déformation de la matrice poreuse induite par l’adsorption se traduirait donc par un gonflement.

Pour confirmer cette conclusion, des cartes de déplacements radiales et orthoradiales sont construites à partir de ces cartes de déplacements. En sélectionnant une zone de calcul sur la surface de l’échantillon (voir l’exemple du carré rouge à la figure 3.5.d.), des calculs de

déplacements et donc de déformations sont réalisés. Ces zones sont de forme carré de côté 780 pixels, soit environ 13.9 mm. Ces zones représentent 56.5% de la surface totale observable de l'échantillon. L'information globale tirée de ces zones est donc représentative de l'état de surface déformée.

Les champs de déplacements selon les axes O_x et O_y sont donnés par le logiciel *Icasoft* et sont notés respectivement U_x et U_y . Les matrices de dimensions (31×31) obtenues sont interpolées et deviennent des matrices de (50×50) afin que les informations sur les déplacements soient plus précises. Les matrices de passages entre les repères (\vec{e}_x, \vec{e}_y) et $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ sont développées dans l'annexe C. Grâce aux équations établies dans cette annexe, les champs des déformations U_r et U_θ sont déterminés dans le repère $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$. Les déplacements moyens U_r sont de $2.66px$, alors que ceux de U_θ sont d'environ de $-0.27px$. Les déplacements selon \vec{e}_θ sont donc faibles devant les déplacements suivant \vec{e}_r . L'adsorption du CO_2 induit donc un gonflement du matériau poreux.

La norme des vecteurs des déplacements est définie par deux façons : soit par les déplacements U_x et U_y , ou soit par les déplacements U_r et U_θ . Elle est déterminée avec la relation suivante :

$$\left\| \vec{U} \right\| = \sqrt{\|U_x\|^2 + \|U_y\|^2} = \sqrt{\|U_r\|^2 + \|U_\theta\|^2} \quad (3.1)$$

Le logiciel *Icasoft* permet aussi de calculer la matrice des champs de norme des vecteurs des déplacements, $\left\| \vec{U} \right\|$ est une matrice (50×50) . La norme de *Frobenius* de la matrice des champs de norme de vecteurs des déplacements est définie par l'équation 3.2, sa définition est assimilable à la norme *Euclidienne* pour un espace vectoriel.

$$\delta_1 = \sqrt{\Sigma \left\| \vec{U} \right\|^2} = 580px \quad (3.2)$$

Soit une matrice M définit comme la soustraction terme à terme des composantes de la matrice des champs de la norme des vecteurs des déplacements, $\left\| \vec{U} \right\|$, et de la matrice des champs des déplacements suivant \vec{e}_r , U_r : $M = (\left\| \vec{U} \right\| - U_r)$. Le calcul de la norme de *Frobenius* de la matrice M , notée δ_2 , permet d'identifier l'influence des déplacements suivant \vec{e}_θ par rapport à la norme des déplacements. La comparaison de δ_1 avec δ_2 indique le *poids* des déplacements U_r sur la norme $\left\| \vec{U} \right\|$: si $\delta_2 \ll \delta_1$, la norme des déplacements est essentiellement due aux déplacements U_r et les déplacements U_θ peuvent être négligés. La valeur de cette norme δ_2 est donnée par l'équation 3.3 :

$$\delta_2 = \sqrt{\Sigma |M|^2} = 16px \quad (3.3)$$

On a $\delta_2 \ll \delta_1$, la norme des déplacements est essentiellement due aux déplacements U_r , donc $\|U_\theta\| \ll \|U_r\|$. Les déplacements s'effectuent principalement suivant \vec{e}_r . Le type des déplacements est donc principalement radial. Donc, l'équation 3.1 peut être approximées par :

$$\left\| \vec{U} \right\| \approx \|U_r\| \quad (3.4)$$

A partir des champs de déplacements (U_x et U_y) selon les axes O_x et O_y , les déformations ε_{xx} , ε_{xy} et ε_{yy} sont déterminées à l'aide des équations C.9 et C.8 de l'annexe C. Grâce aux matrices de passage, les déformations dans les coordonnées cylindriques sont déterminées et sont notées ε_{rr} , $\varepsilon_{\theta\theta}$ et $\varepsilon_{r\theta}$. L'explication des passages entre les coordonnées sont données dans la même annexe. Pour l'exemple donné dans cette section, la matrice des déformations en coordonnées cylindriques est où chaque terme correspond à la valeur moyenne des composantes de chaque matrice :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} 0.947 & 0.003 \\ 0.003 & 0.920 \end{pmatrix} \% \quad (3.5)$$

Les déformations $\varepsilon_{r\theta}$ sont négligeables devant les déformations radiales ε_{rr} et orthoradiales $\varepsilon_{\theta\theta}$, elles sont donc considérées comme nulles. De plus, il est remarqué que les valeurs moyennes des matrices ε_{rr} $\varepsilon_{\theta\theta}$ sont approximativement les mêmes. Dans les coordonnées cylindriques, les déformations surfaciques sont aussi définies par :

$$\begin{cases} \varepsilon_{rr} = \frac{\partial U_r}{\partial r} \\ \varepsilon_{\theta\theta} = \frac{U_r}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} \\ \varepsilon_{r\theta} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial U_r}{\partial \theta} - \frac{U_\theta}{r} + \frac{\partial U_\theta}{\partial r} \right) \end{cases} \quad (3.6)$$

D'après le paragraphe ci-dessus, nous avons $U_\theta \approx 0$ et $\frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} \approx 0$. Les équations 3.6 deviennent :

$$\begin{cases} \varepsilon_{rr} = \frac{\partial U_r}{\partial r} \\ \varepsilon_{\theta\theta} \approx \frac{U_r}{r} \\ \varepsilon_{r\theta} \approx \frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial U_r}{\partial \theta} \end{cases} \quad (3.7)$$

Or, les déformations $\varepsilon_{r\theta}$ calculées pour notre exemple valent 0. Le terme $\frac{\partial U_r}{\partial \theta}$ est donc nul. Cela veut dire que U_r ne dépend que de la variable r . D'après les déformations calculées dans la matrice 3.5, nous avons $\varepsilon_{rr} \approx \varepsilon_{\theta\theta}$. En prenant en compte cette remarque, les déplacements suivant \vec{e}_r s'écrivent $U_r = c^{te}r$. Ils varient donc linéairement en fonction du rayon, à une constante d'intégration près. Les équation 3.7 se simplifient donc et se réécrivent :

$$\begin{cases} \varepsilon_{rr} = \frac{dU_r}{dr} \\ \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{rr} \\ \varepsilon_{r\theta} = 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

Dans la matrice 3.5, les déformations radiales et orthoradiales sont positives. Pour conclure cette partie, pour un matériau homogène, la déformation induite par adsorption de gaz dans le charbon actif est uniquement un gonflement radial de la matrice poreuse. Ce qui confirme les remarques établies lors des interprétations des cartes corrélées de la figure 3.5.

3.2. Mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des déformations.

Il est aussi possible de calculer directement la déformation globale de la surface à partir des normes des déplacements avec les remarques faites précédemment. Comme déjà signalées, les déformations radiales sont positives, et en utilisant l'égalité de l'équation 3.4, la déformation radiale de la surface peut être calculée à partir de l'équation 3.9.

$$\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\theta\theta} = \frac{\|\vec{U}\|}{\sqrt{(X - X_0)^2 + (Y - Y_0)^2}} \quad (3.9)$$

où $(X;Y)$ représentent les coordonnées du centre des patterns et $(X_0;Y_0)$ celles du point central. Ce dernier est identifié comme étant le centre du pattern qui se déplace le moins. Pour chaque image corrélée, les coordonnées du centre sont calculées indépendamment. Dans ces conditions, le point central correspondra toujours au centre des cercles concentriques car il est actualisé pour chaque image. Cela possède l'avantage de s'affranchir des éventuels mouvements de l'échantillon lors de l'injection de gaz dans la cellule de mesure. Les cartes des champs de déformations linéiques peuvent donc être construites de façon indépendantes les unes des autres. Dans la figure 3.6 est présentée la carte du champs des déformations pour l'exemple de cette partie.

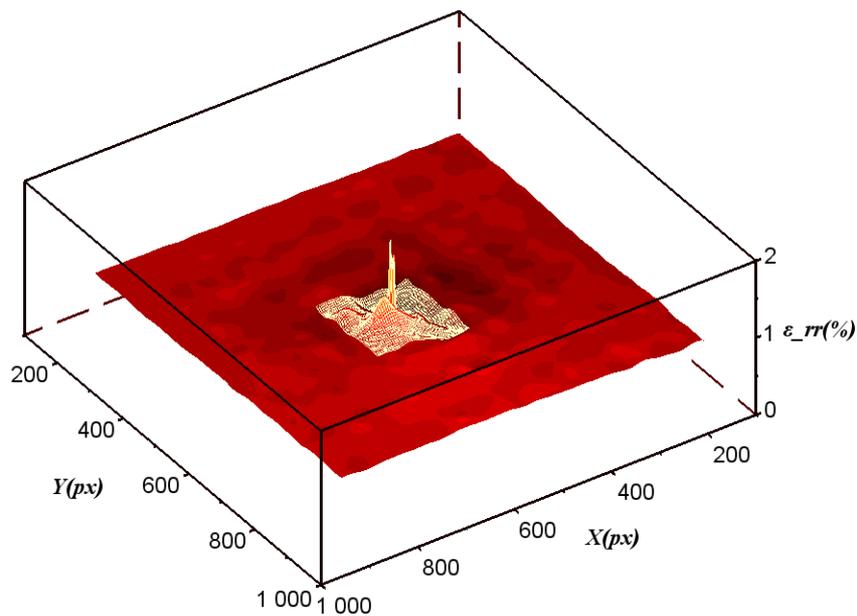


FIGURE 3.6 – Exemple d'une carte des déformations induites par l'adsorption de CO_2 à $P_b = 5.08MPa$.

La déformation surfacique est homogène sur l'ensemble de la carte, excepté au centre de la carte. Un pic est observable dans cette zone, mais ne possède aucune signification physique. En effet, au centre de la carte de la figure 3.5.d., la valeur de la norme des déplacements est très faible ($\approx 0px$). Une grande déformation se traduirait par un déplacement important des patterns dans cette zone. Le calcul de la position des patterns diverge près du point central. Cela est

dû à l'estimation de la position du point central qui est déterminée après l'interpolation de la matrice représentant les normes des déplacements. Les grandes déformations aux alentours du point central n'ont donc pas de sens physique. Pour s'affranchir de cet artefact, un masque de la zone centrale est établi. Il est représenté dans la figure 3.6 par le quadrillage blanc. Ce dernier est un carré de (3.3×3.3) mm. Cela représente 5.6% de la zone de calcul, il reste donc une surface assez conséquente pour déterminer la déformation surfacique globale. A titre d'informations, le masque représente 3.2% de la surface du matériau. Il reste assez d'informations pour que les résultats soient considérés fiables. Les déformations calculées dans le masque n'interviennent pas dans la déformation globale de la surface de l'échantillon. Dans notre cas d'étude, la déformation radiale moyenne est $\varepsilon_{rr} = 0.923$. L'incertitude de mesure est déterminée par la valeur moyenne des écarts des déformations surfaciques à sa valeur moyenne. Dans ce cas là, $\Delta\varepsilon_{rr}^1 = 0.001\%$. Il est aussi possible de déterminer l'incertitude de la mesure avec la corrélation de deux images non-déformées. En effet, si deux images différentes et non-déformées sont corrélées, l'utilisation du principe de calcul de la déformation surfacique estimerait les erreurs faites sur les déformations. Dans ce cas, l'incertitude est de $\Delta\varepsilon_{rr}^2 = 0.003\%$. Cette incertitude majore les erreurs car elle prend en compte les incertitudes dues aux calculs de la corrélation d'images et les effets de contrastes et de lumières entre deux images différentes et non-déformées. De ce fait, l'incertitude sur la mesure de la déformation surfacique est prise comme la valeur maximale entre ces deux méthodes. Dans l'exemple étudié dans ce paragraphe, l'incertitude est donc $\Delta\varepsilon_{rr} = 0.003\%$. La déformation radiale est donc $\varepsilon_{rr} = (0.923 \pm 0.003)\%$, la précision de la mesure est de 0.3%, ce qui correspond aux valeurs trouvées dans la matrice des déformations 3.5 calculées à partir des déplacements U_x et U_y .

Grâce à la technique de corrélation d'images, il est possible de remonter à la déformation surfacique moyenne de deux façons différentes :

- Soit à partir des déplacements des patterns selon les axes O_x et O_y . Cela permet de calculer les déformations ε_{rr} , $\varepsilon_{r\theta}$ et $\varepsilon_{\theta\theta}$. Après la détermination de la matrice des déformations, il est remarqué que $\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\theta\theta}$ et $\varepsilon_{r\theta} = 0$.
- Soit à partir de la norme $\|\vec{U}\|$. Pour des déplacements radiaux homogènes, la norme de $\|\vec{U}\| = |U_r|$. De ce fait, l'équation 3.9 est déduite et permet d'obtenir la déformation surfacique de façon directe.

Dans la première approche, deux cartes des champs des déplacements selon O_x et O_y sont nécessaires afin de calculer ε_{rr} . Alors que dans la seconde approche, seule la carte du champs des normes des déplacements suffit à déterminer la déformation. Dans ce travail, l'estimation de la déformation surfacique globale est calculée par le biais du champs des normes des déplacements. Ce choix de n'utiliser que les normes est effectué car l'exportation des données expérimentales du logiciel de DIC est plus rapide. Chaque déformation surfacique calculée dans le reste de ce mémoire sera établie par cette méthode.

Dans les différents modèles poromécaniques, les déformations volumiques sont représentées et prédites. A partir des informations des déformations radiales, il nous faut donc remonter aux déformations volumiques. En coordonnées cylindriques, le tenseur des déformations volu-

3.3. Mesures complémentaires grâce au montage.

miques s'écrit :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{rr} & \varepsilon_{r\theta} & \varepsilon_{rz} \\ \varepsilon_{r\theta} & \varepsilon_{\theta\theta} & \varepsilon_{\theta z} \\ \varepsilon_{rz} & \varepsilon_{\theta z} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

La déformation globale volumique correspond à la trace de la matrice 3.10 :

$$\varepsilon_v = \frac{\Delta V}{V_0} = Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}) = \varepsilon_{rr} + \varepsilon_{\theta\theta} + \varepsilon_{zz} \quad (3.11)$$

Or comme vu précédemment, les déformations ε_{rr} et $\varepsilon_{\theta\theta}$ sont égales. De plus, en supposant que les déformations soient homogènes dans toutes les directions de l'espace, les déformations suivant l'axe O_z sont les mêmes que celles suivant O_x et O_y . Donc, avec cette hypothèse, nous avons $\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{zz}$. En utilisant l'équation 3.11, la déformation volumique globale peut être approximée par :

$$\varepsilon_v = 3 \times \varepsilon_{rr} \quad (3.12)$$

En utilisant les données expérimentales des champs des vecteurs des déplacements et les positions des centres des patterns, la déformation radiale moyennée sur la surface est déterminée grâce à l'équation 3.9. Si les déformations sont homogènes dans toutes les directions, la déformation volumique peut être estimée et est approximée par 3 fois la déformation radiale.

Pour conclure cette partie, grâce à la technique de corrélation d'images, il est possible de déterminer les déformations induites par adsorption de gaz selon les coordonnées choisies. Les différentes cartes des champs des déformations obtenues nous renseignent sur l'état de la totalité de la surface. Ceci représente l'avantage principal de la DIC par rapport aux autres techniques de mesures des déformations comme les LVDT ou encore les extensomètres qui eux donnent des informations locales. L'adsorption implique un gonflement radial de la matrice poreuse. Ce résultat est en accord avec la littérature : Ottiger et al. (2008), Battistutta et al. (2010) ou encore Chen et al. (2012) mesurent aussi un gonflement de l'échantillon.

3.3 Mesures complémentaires grâce au montage.

Le nouveau banc d'essai a été développé afin de mesurer simultanément les isothermes d'adsorption et les déformations induites. Cette partie est consacrée aux autres mesures expérimentales potentielles que peut offrir ce montage.

3.3.1 Volume de la matrice poreuse.

Le principe de la technique manométrique repose sur les mesures de la pression et de la température du fluide contenu dans le volume du système. La connaissance des volumes accessibles au gaz est indispensable pour déterminer le nombre de molécules présentes. La calibration des volumes est donc une étape essentielle. Lorsqu'un échantillon est placé dans la cellule de mesure, le volume accessible au gaz, V_M , peut être déterminé par détentes de gaz successives. Le principe de cette méthode est développé dans la partie 1.2.2.1. Dans la section 3.1.1, le volume

de la cellule de mesure à vide a été mesuré, et est égal $V_M^0 = (188.8 \pm 0.3)ml$. La différence entre V_M^0 et le volume de la cellule de mesure contenant l'échantillon (V_M) correspond au volume du squelette. Connaissant la masse de l'échantillon après purification, la densité de la matrice ainsi que son incertitude peuvent être évaluées avec les équations 3.13.

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \quad ; \quad \Delta\rho_s = \rho_s \left(\left| \frac{\Delta m_s}{m_s} \right| + \left| \frac{\Delta V_s}{V_s} \right| \right) \quad (3.13)$$

3.3.2 Caractérisation du module d'incompressibilité du squelette.

Le module d'incompressibilité du squelette du matériau poreux doit être connu afin de pouvoir utiliser les modèles poromécaniques développés dans le chapitre 2. Grâce à notre dispositif expérimental, il est possible de mesurer ce module. En effet, si un gaz non-adsorbable, tel que l'hélium, est injecté dans la cellule de mesure, l'échantillon se contracte. Ceci peut être expliqué par la poromécanique classique (voir la partie 1.3.1). La déformation du matériau est liée linéairement avec K_s et la pression par la relation 1.27. Dans les travaux de Hol and Spiers (2012), les auteurs utilisent cette méthode pour caractériser le module de la phase solide. En pratique, des doses d'*He* à différentes pressions sont injectées dans la cellule de mesure où se trouve l'échantillon à caractériser. Pour chaque dose, une image de la surface d'échantillon est prise de la même façon que dans la partie 3.2.2. Cette image représente l'état de surface du matériau qui se contracte sous la pression du fluide. En utilisant la technique de corrélation d'images et la méthode de calcul des déformations induites de la section 3.2.2, les contractions linéiques moyennées sur la surface peuvent être déterminées. La courbe représentative de ces déformations en fonction de la pression du fluide est une droite, dont le coefficient directeur correspond au coefficient de compressibilité du squelette. Un exemple de cette droite est donné dans la figure 4.4.

3.3.3 Estimation du coefficient de dilatation thermique.

Pendant l'étape de purification, l'échantillon subit des variations de températures (voir annexe A). La température de l'étape 2 varie de la température ambiante ($\approx 25^\circ C$) à $T \approx 65^\circ C$. La mise sous vide est assurée à l'aide d'une pompe à vide. Elle est donc considérée constante pendant l'étape 2. La déformation de l'échantillon est seulement due à la variation de la température. En utilisant la technique DIC, ainsi que la méthode de calcul des déformations établie dans la partie 3.2.2, les déformations radiales sont mesurées. Les points représentatifs des déformations en fonction des températures sont tracés dans la figure 4.3. Les déformations ont été calculées à partir d'une image de référence prise avant la purification. L'étape 1 induit une contraction de la matrice (voir explications dans l'annexe A). C'est la raison pour laquelle, les premiers points de la figure 4.3 ont des valeurs de déformations négatives. Plus la température augmente, plus l'échantillon se dilate. En théorie, la dilatation du matériau est proportionnelle à la température. Le coefficient de dilatation thermique relie linéairement la variation de température à la déformation par la relation :

$$\varepsilon_{rr} = \alpha_T \Delta T \quad (3.14)$$

Le coefficient directeur de la droite ajustée correspond directement au coefficient de dilatation thermique du matériau caractérisé. Dans la figure 4.3, une droite représentant la déformation en fonction de la température est donnée.

3.4 Conclusions et discussions.

Ce chapitre a été consacré au développement d'un nouveau banc d'essai permettant de mesurer simultanément les isothermes d'adsorption et les déformations induites. Le dispositif est composé d'un montage manométrique couplé à un montage caméra. La technique manométrique permet de mesurer les isothermes d'adsorption de façon incrémentale. La calibration de tous les volumes est essentielle avant toute mesure. En effet, à partir des volumes accessibles au gaz et des mesures des pressions et des températures du fluide, les quantités de matière présentes dans tous les volumes du système sont estimées. Nos volumes des cellules ont été calibrés avec une précision inférieure à 0.5% près, ceci est satisfaisant dans notre cas d'étude.

Une quantité initiale de gaz connue dans la cellule dosante est injectée dans la cellule de mesure dans laquelle se trouve l'échantillon à caractériser. Au contact du milieu poreux, les molécules de gaz s'adsorbent. Une diminution de la pression bulk a été constatée ainsi que des variations de températures dans chaque cellule. Lorsque l'équilibre thermodynamique a été atteint, la pression et la température des molécules du fluide qui surnage ont été mesurées pour déterminer la quantité finale de gaz non-adsorbée. La différence entre la quantité initiale et finale correspond à la quantité adsorbée pour la pression bulk. En répétant le procédé, l'isotherme d'adsorption a pu être construite de manière incrémentale. La partie manométrique a été validée à l'aide d'un charbon actif qui a été aussi caractérisé par la technique gravimétrique.

Une étude de limite d'utilisation de l'appareillage a été réalisée dans les gammes de pression/température suffisantes dans ce travail de thèse : pour les gaz CH_4 et He , la pression maximale ne dépasse pas 13 MPa, tandis que pour le CO_2 la pression maximale est imposée par le conditionnement de ce gaz dans notre laboratoire qui est 6 MPa. Les températures d'études sont 30°C et 45°C. Ces gammes correspondent aux conditions des gaz dans les réservoirs naturels. Il est ressorti de cette étude que les densités des gaz et les quantités de matières estimées à l'aide des mesures de pression/température ont des précisions respectives de 0.1% et 0.2% près. De plus, lorsque le fluide est maintenu à une pression de 13 MPa dans le montage, un point de d'adsorption ne doit pas dépasser 10h afin que la mesure soit fiable. Dans le cas contraire, une fuite a un impact sur les mesures pour des temps de manipulations plus long.

Dans la cellule de mesure se trouve un hublot saphir sur lequel l'échantillon est positionné. A chaque point de l'isotherme d'adsorption, une image digitale est capturée à l'aide d'une caméra numérique. Chaque image correspond à l'état de surface de l'échantillon déformé. Grâce à la technique de corrélation d'image, les déformations induites par adsorption ont pu être déterminées. Des cartes du champ des déplacements suivant les axes O_x et O_y ont été importées du logiciel de corrélation *Icasoft*. A partir de celles-ci, les matrices de déformations ont été calculées : les déformations $\varepsilon_{r\theta}$ sont négligeables devant les déformations radiales, $\varepsilon_{\theta\theta}$, et orthoradiales ε_{rr} . De plus, il a été remarqué que $\varepsilon_{\theta\theta} \approx \varepsilon_{rr}$, ce qui a permis de conclure que pour un matériau homogène (par exemple le charbon actif), l'adsorption de gaz entraîne un gonfle-

ment radial de la matrice poreuse. Pour un point d'adsorption, la déformation correspond à la déformation radiale linéique moyennée sur la surface. Si les déformations sont considérées homogènes dans toutes les directions de l'espace, la déformation volumique est approximée par trois fois la déformation radiale.

Le montage expérimental peut offrir la possibilité de caractériser des propriétés de l'échantillon. En effet, la densité volumique du squelette du matériau pourra être estimée. A partir du volume à vide de la cellule de mesure et du volume accessible au gaz lorsque l'échantillon est introduit dans cette cellule, le volume du squelette sera déterminé. Connaissant sa masse, il sera donc facile de remonter à sa densité. La deuxième caractérisation possible est celle du module d'incompressibilité du squelette, K_s . Si un gaz non-adsorbable est injecté dans la cellule de mesure, la pression exercée sur l'échantillon implique une contraction du matériau. Selon la poromécanique classique, la contrainte due à la pression du fluide et la déformation sont reliées par le module d'incompressibilité. Enfin, la troisième caractérisation est la détermination du coefficient de dilatation thermique du solide. L'augmentation de la température de la cellule de mesure induit une dilatation de l'échantillon se situant dans cette dernière. Le coefficient de dilatation thermique est lié linéairement à la variation de la température et la déformation de la surface induite.

La validation du nouveau dispositif expérimental étant effectuée, les mesures complètes d'isothermes d'adsorption et des courbes des déformations induites pourront être réalisées sur un matériau modèle qui est un charbon actif. Avant toute mesure, il sera indispensable que ce matériau soit correctement caractérisé : propriétés mécaniques, caractérisations des volumes poreux... Une fois ces caractérisations faites, il sera possible de valider notre modèle poromécanique étendu à la double porosité. Le chapitre 4 est consacré à cela.

3.5 Bibliographie du chapitre

- Battistutta, E., Van Hemert, P., Lutynski, M., Bruining, H., Wolf, K.-H., 2010. Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal. *International Journal of Coal Geology* 84 (1), 39–48.
- Busch, A., Gensterblum, Y., Krooss, B. M., 2003. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals : pure components and mixtures. *International Journal of Coal Geology* 55 (2), 205–224.
- Chen, G., Yang, J., Liu, Z., 2012. Method for simultaneous measure of sorption and swelling of the block coal under high gas pressure. *Energy & Fuels* 26 (7), 4583–4589.
- Day, S., Fry, R., Sakurovs, R., 2008. Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology* 74 (1), 41–52.
- Hol, S., Spiers, C. J., 2012. Competition between adsorption-induced swelling and elastic compression of coal at CO₂ pressures up to 100MPa. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (11), 1862–1882.

-
- Khaddour, F., Knorst-Fouran, A., Plantier, F., Piñeiro, M. M., Mendiboure, B., Miqueu, C., 2014. A fully consistent experimental and molecular simulation study of methane adsorption on activated carbon. *Adsorption* 20 (4), 649–656.
- Krooss, B., Van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H., David, P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* 51 (2), 69–92.
- Levine, J. R., 1996. Model study of the influence of matrix shrinkage on absolute permeability of coal bed reservoirs. *Geological Society, London, Special Publications* 109 (1), 197–212.
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., 2008. Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption* 14 (4-5), 539–556.
- Perrier, L., Grégoire, D., Plantier, F., Pijaudier-Cabot, G., Jun, 2014. Experimental and modeling investigations of adsorption-induced swelling and damage in microporous materials. *Procedia materials science* 3, 1263–1268.
- Pini, R., Ottiger, S., Burlini, L., Storti, G., Mazzotti, M., 2009. Role of adsorption and swelling on the dynamics of gas injection in coal. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)* 114 (B4).
- Rouquerol, F., LUCIANI, L., LLEWELLYN, P., DENOYEL, R., ROUQUEROL, J., 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 2 (P1050), p1050–1.
- van Hemert, P., Bruining, H., Rudolph, E. S. J., Wolf, K.-H. A., Maas, J. G., 2009. Improved manometric setup for the accurate determination of supercritical carbon dioxide sorption. *Review of Scientific Instruments* 80 (3), 035103.

Chapitre 4

Validation du modèle poromécanique sur un charbon actif.

A l'aide du banc d'essai décrit dans le chapitre précédent, les mesures simultanées d'isothermes d'adsorption et des courbes des déformations sont effectuées sur un charbon actif. De plus, une caractérisation complète de ce matériau est réalisée afin de déterminer ces propriétés mécaniques. Cela constituera les données expérimentales nécessaires afin de valider notre modèle poromécanique étendu à la double porosité.

Sommaire

4.1	Matériau utilisé.	97
4.1.1	Caractérisations des volumes poreux.	98
4.1.2	Caractérisations des propriétés de la matrice.	100
4.1.3	Caractérisations des propriétés mécaniques homogénéisées.	103
4.2	Mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des déformations.	105
4.2.1	Mesures des isothermes d'adsorption.	105
4.2.2	Mesures des courbes des déformations.	106
4.2.3	Discussions des mesures expérimentales.	108
4.3	Confrontations modélisations et expérimentations.	109
4.3.1	Propriétés mécaniques initiales.	109
4.3.2	Estimation de la déformation pour le charbon actif immergé.	111
4.3.3	Évolutions des variables dans les pores d'adsorption.	113
4.3.4	Variations des propriétés du matériau.	115
4.3.5	L'apport de l'extension du modèle poromécanique à la double porosité.	117
4.4	Application du modèle dans un milieu contraint.	118
4.4.1	Évolutions des variables dans les pores d'adsorption.	119
4.4.2	Variations des propriétés du matériau.	120
4.4.3	Discussions.	122

4.5	Conclusions et discussions.	123
4.6	Bibliographie du chapitre	124

Dans le chapitre précédent, un nouveau ban d'essai est élaboré et validé afin de mesurer de façon simultanée les isothermes d'adsorption et les déformations induites sur un même échantillon. Le but de ce chapitre est de tester la validité du modèle poromécanique étendu à la double porosité. Pour cela, les mesures expérimentales sont réalisées sur un charbon actif. Ce matériau artificiel possède l'avantage d'avoir une double porosité distincte : une porosité d'adsorption due à la grande surface spécifique et une porosité de transport provenant de son conditionnement. Plusieurs auteurs utilisent le charbon activé afin de valider des expériences ou différents modèles (Gensterblum et al. (2009), Khaddour et al. (2014), Malheiro et al. (2014)).

La première partie de ce chapitre consiste à présenter et à caractériser notre charbon actif.

Une fois toutes les caractérisations établies, les mesures des isothermes d'adsorption et des déformations induites sont effectuées, elles sont présentées dans la deuxième partie de ce chapitre. Des discussions sur les résultats expérimentaux sont apportés dans ce paragraphe.

Le troisième partie est consacrée à la confrontation entre les mesures expérimentales et les déformations prévues par le modèle poromécanique étendu pour le charbon actif immergé dans le CO_2 et le CH_4 . L'apport de l'extension du modèle à la double porosité est constaté, un bon accord est observé entre les déformations mesurées et celles prévues par le modèle à double porosité.

La quatrième partie de ce chapitre présente une simulation du modèle lorsque le matériau est contraint par des forces extérieures. Dans les réservoirs naturels, le charbon ne peut pas se déformer librement comme cela est le cas lors de nos expériences. Il est contraint par des forces extérieures, de ce fait, la déformation macroscopique est quasi nulle. En imposant une déformation nulle dans le modèle lors de l'adsorption de gaz, les variations des porosités et des propriétés mécaniques sont étudiées lors de l'adsorption de gaz dans les pores d'adsorption.

4.1 Matériau utilisé.

Le matériau utilisé est un charbon actif. Ce type de matériau possède une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. Grâce à ce pouvoir, les charbons actifs sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications comme dans différents systèmes de filtration de l'air pour le purifier, pour la décontamination de l'eau potable car il retient un grand nombre de composés organiques ou encore pour stocker de l'hydrogène. Dans notre cas, le charbon actif s'est avéré très intéressant notamment par son pouvoir adsorbant mais aussi pour sa double porosité. En effet, ce type de matériau présente deux types de porosités bien distinctes : une porosité d'adsorption et une porosité de transport. La porosité d'adsorption est propre au charbon actif et à son activation, alors que la porosité de transport provient du conditionnement du matériau : les grains de charbon activés sont compactés et extrudés sous forme cylindrique. De plus, le charbon actif est un matériau artificiel donc son hétérogénéité est faible et maîtrisée. Deux échantillons différents auront donc des propriétés mécaniques très similaires. Ceci présente un avantage pour l'utilisation de ce type de matériau. Le charbon actif est donc le matériau adéquat afin de valider la nouvelle technique expérimentale et le modèle poromécanique étendu à la double porosité.

Notre charbon actif provient de la société *Chemviron*. Les échantillons se présentent sous forme cylindrique de hauteur $h = (1.922 \pm 0.004)cm$ et de diamètre $d = (2.087 \pm 0.002)cm$. Le

volume géométrique d'un échantillon est donc : $V_{ech} = (6.57 \pm 0.03)mL$. La masse de l'échantillon après l'étape de la purification (voir l'étude de la purification dans l'annexe A) est de $m_s = 4.137g$. Avant toutes manipulations, il est nécessaire de caractériser notre matériau afin de déterminer toutes ces propriétés texturales (surface spécifique, volumes de la porosité d'adsorption et de la porosité de transport) et mécaniques (module d'incompressibilité, coefficient de poisson...).

4.1.1 Caractérisations des volumes poreux.

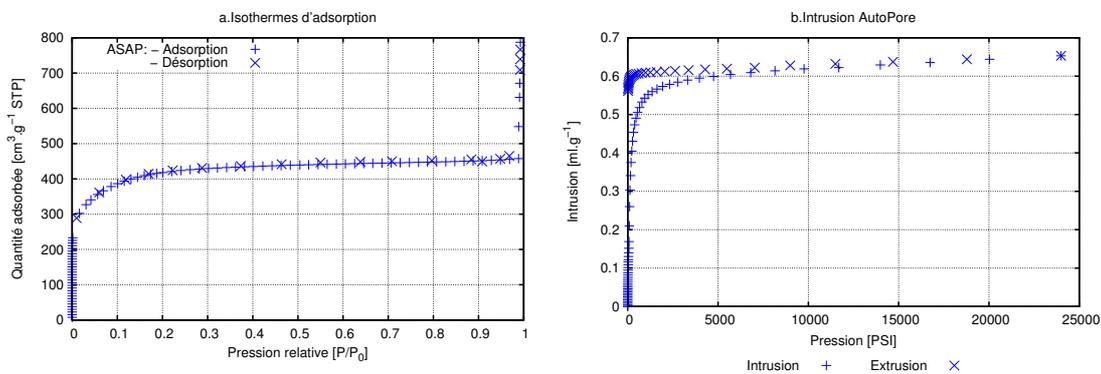


FIGURE 4.1 – Caractérisations des volumes poreux du charbon actif. a : Isothermes d'adsorption mesurées par des techniques de porosimétrie à gaz : *ASAP* 2020. b : Intrusion de mercure mesurées par la technique de porosimétrie à mercure : *AutoPore*.

4.1.1.1 Volume de la porosité d'adsorption.

Afin de déterminer le volume de la porosité d'adsorption du charbon actif et sa surface spécifique, un échantillon est caractérisé à l'aide d'un porosimètre à gaz, l'*ASAP* 2020 de la société *Micromeritics* (les caractéristiques sont données dans la partie 1.2.3). L'analyse a été réalisée dans les conditions suivantes : adsorption de l'azote à une température de $77K$. La figure 4.1 montre l'isotherme d'adsorption et de désorption. Il est clairement visible que l'isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote dans le charbon actif est réversible. Cette isotherme est du type *I* (voir la partie 1.2). Les isothermes de type *I* sont caractéristiques d'un adsorbant présentant une porosité d'adsorption. L'absence d'un cycle d'hystérésis indique que l'échantillon poreux ne contient pas de mésoporosité. La surface spécifique déduite de l'isotherme est $S_{BET} = (1190 \pm 10)m^2.g^{-1}$. La surface BET d'un charbon actif quelconque varie entre 400 et $2500m^2.g^{-1}$ suivant la porosité du matériau. Dans les travaux de Rouquerol et al. (2003), la surface BET de leur matériau microporeux est $(1600 \pm 20)m^2.g^{-1}$. Le charbon actif de Gensterblum et al. (2009) possède une surface spécifique de $1063m^2.g^{-1}$. Notre résultat est donc cohérent avec les valeurs reportées dans la littérature.

La méthode d'analyse *ASAP* permet de mesurer des quantités de matières adsorbées pour des pressions relatives assez faibles, de l'ordre de $P/P_0 = 10^{-6}$ (figure 4.1). A cet ordre de

4.1. Matériau utilisé.

grandeur, les tailles de pores accessibles sont inférieures à $2nm$. Le volume des pores d'adsorption peut être déterminé et vaut : $V_{\phi_{\mu}} = 0.51ml.g^{-1}$. Connaissant le volume de l'échantillon ($V_{ech} = (6.57 \pm 0.03)mL$), à partir de l'équation 1.1, la porosité d'adsorption est déduite : $\phi_{\mu} = (32.2 \pm 0.2)\%$.

4.1.1.2 Volume de la porosité de transport.

Le porosimètre à mercure, l'*AutoPore* de *Micromeritics*, est utilisé afin de caractériser le volume de la porosité de transport du charbon actif (le principe est détaillé dans la partie 1.2.3). Le volume pénétré dans l'échantillon est mesuré en fonction de la pression du mercure. La figure 4.1 donne la courbe d'intrusion en fonction de la pression du mercure. Lors de l'expérience d'extraction, pour une même pression, la quantité de mercure présent dans l'échantillon est supérieure que lors de l'intrusion de mercure. La pénétration du mercure est un phénomène irréversible. A la fin de l'analyse, un volume de mercure reste piégé dans l'échantillon. Le volume des pores de transport est donné par la méthode d'analyse de l'*AutoPore* : $V_{\phi_M} = 0.66ml.g^{-1}$. La porosité de transport est estimée à partir de l'équation 1.1 à $\phi_M = (41.6 \pm 0.2)\%$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle du volume des pores d'adsorption. Cela permet de conclure que la présence des pores de transport est aussi importante que celle des pores d'adsorption.

4.1.1.3 Distributions des tailles de pores.

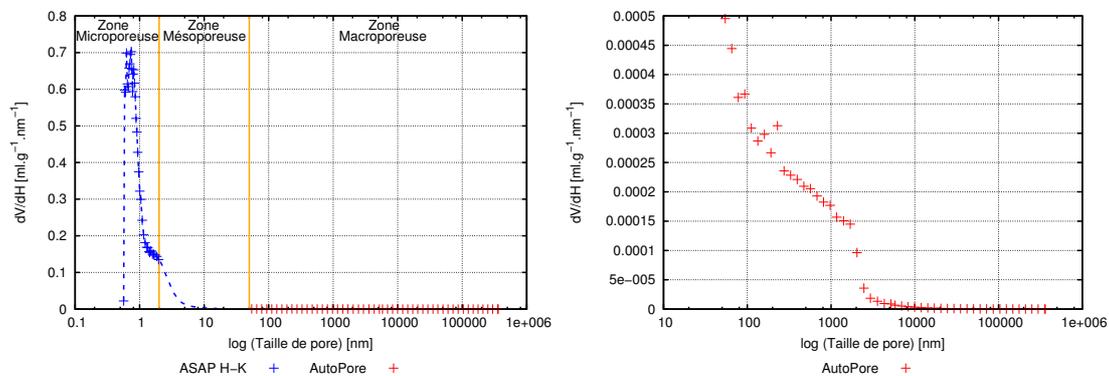


FIGURE 4.2 – Distribution des tailles de pores du charbon actif. a. Distribution des tailles de pores sur toute la gamme. b. Distribution des tailles de pores déterminée à partir des mesures de l'*AutoPore*.

A partir des différentes techniques de caractérisations réalisées précédemment, la distribution des tailles de pores (PSD) peut être construite. Dans la partie 1.2.3, des modèles ont été introduits afin de remonter à la PSD à partir de l'isotherme d'adsorption mesurée par l'*ASAP*, et de l'intrusion de mercure déterminée par l'*AutoPore*. La discussion des modèles ne fait pas l'objet d'étude dans ce mémoire. Cependant, ils sont utilisés afin de caractériser le type de porosité du charbon actif. Chaque modèle permet d'établir la PSD suivant la gamme de taille des pores caractérisée par une technique d'analyse (cf partie 1.2.3). La PSD de la partie

microporeuse est caractérisée à partir de l'isotherme d'adsorption mesurée par l'*ASAP* et en appliquant le modèle HK. Enfin, par le biais de la courbe de l'intrusion de mercure mesurée par l'*AutoPore* et l'utilisation de la loi de *Laplace*, la distribution des tailles des pores de transport peut être définie.

La figure 4.2 représente la *PSD* complète. Un pic à environ $0.9nm$ est notable. Ce qui confirme la conclusion de la partie 4.1.1.1 qui stipule que le charbon actif est essentiellement microporeux. Sur cette figure, il est difficile de s'apercevoir s'il existe une porosité de transport, à cause de l'effet d'échelle du graphique. La figure 4.2 propose alors une représentation de la *PSD* déterminée à partir des mesures de l'*AutoPore*. Il est à noter la présence de pores entre 100 et $1000nm$. Cependant, les points vers les tailles de $50nm$ sont discutables car ils rentrent dans la gamme de précision de l'*AutoPore*.

En conclusion, le charbon actif présente une double porosité : une porosité d'adsorption avec un pic centré autour de $0.9nm$ et une porosité de transport dont les tailles de pores sont entre 100 et $1000nm$. Ce matériau semble donc être un matériau idéal pour valider le modèle poromécanique étendu à la double porosité car il présente une double porosité bien distincte l'une de l'autre, sans qu'elles interagissent entre elles. De plus, il est important de signaler que la *PSD* n'est pas une donnée d'entrée du modèle poromécanique, seules les porosités nous intéressent. Ainsi, la position précise du pic centré autour de $0.9nm$ n'a pas d'importance. La caractérisation des propriétés mécaniques fait l'objet de la partie suivante.

4.1.2 Caractérisations des propriétés de la matrice.

4.1.2.1 Estimation du coefficient de dilatation thermique.

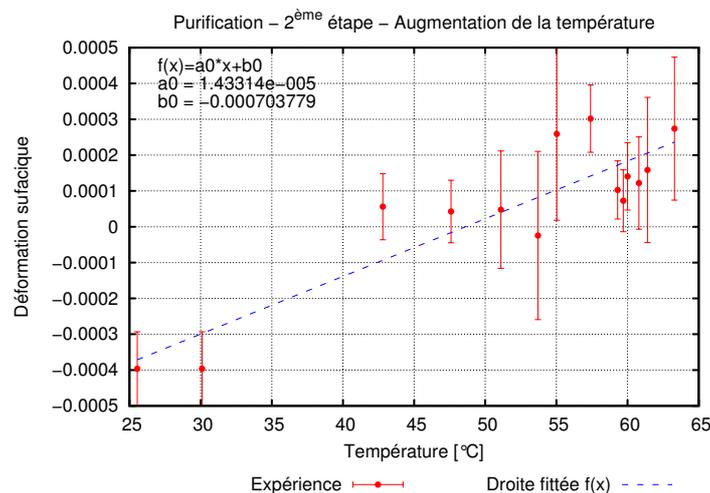


FIGURE 4.3 – Mesure du coefficient de dilatation thermique, α_T . Le coefficient directeur de la droite ajustée correspond au coefficient de dilatation thermique.

Le coefficient de dilatation thermique est un des paramètres du matériau que le montage expérimental développé dans ce travail est capable de déterminer. La méthode de cette caractérisation est expliquée dans la partie 3.3.3. Ce coefficient peut être déduit au cours des étapes 2 et

3 de la purification, les détails de la purification globale du charbon actif sont dans l'annexe A. Pendant ces étapes, l'échantillon subit des variations de la température. Ce qui entraîne une dilatation du matériau. Les déformations induites par les variations de la température du charbon actif sont tracées en fonction des températures dans la figure 4.3.

Le coefficient directeur de la droite ajustée correspond directement au coefficient de dilatation thermique du charbon actif. Sa valeur est : $14.33.10^{-6}C^{-1}$. Dans la littérature, la valeur du coefficient de dilatation thermique d'un charbon peut varier entre $[5 - 25].10^{-6}C^{-1}$, ce qui peut valider notre technique de mesure de déformation ainsi que la méthode d'analyse.

4.1.2.2 Volume de la matrice.

L'échantillon cylindrique de charbon actif, dont les propriétés géométriques sont données précédemment, est positionné sur le hublot saphir de la cellule de mesure. Le volume de la matrice de l'échantillon peut être estimé grâce à notre dispositif expérimental. Le développement de la méthode de calcul est donnée dans la section 3.3.1. Une fois l'étape de la purification terminée (voir les explications dans l'annexe A), la calibration des volumes peut être réalisée par détentes successives de gaz. Les explications de cette méthode de détermination des volumes sont données dans la partie 1.2.2.1. Le volume accessible au gaz dans la cellule de mesure vaut $V_M = (187.1 \pm 0.3)ml$, le volume accessible total calibré du système vaut $V_T = (283.1 \pm 0.3)ml$. Ces volumes sont estimés réciproquement à 0.16% et 0.11% près, ce qui représente une précision suffisante. Dans la section 3.1.1, le volume de la cellule de mesure à vide a été mesurée, et est égal $V_M^0 = (188.8 \pm 0.3)ml$. La différence entre V_M^0 et le volume de la cellule de mesure contenant l'échantillon (V_M) correspond au volume du squelette. Ce volume vaut : $V_s = (1.7 \pm 0.6)ml$. En utilisant l'équation 3.13, la densité de la matrice, ainsi que son incertitude peuvent être évaluées avec les équations 3.13. La densité du squelette vaut donc $\rho_s = (2.4 \pm 0.8)kg.L^{-1}$.

Dans la partie 4.1.1.1, le volume des pores d'adsorption par gramme est caractérisé à partir du porosimètre à gaz *ASAP*. Pour notre échantillon, le volume des pores d'adsorption vaut $V_{\phi_\mu} = (2.115 \pm 0.001)ml$. Alors que dans la section 4.1.1.2, le porosimètre à mercure caractérise le volume des pores de transport par gramme. Le volume des pores de transport ramenés à notre échantillon est égale à : $V_{\phi_M} = (2.736 \pm 0.001)ml$. En sommant tous les volumes, à savoir $V_s + V_{\phi_\mu} + V_{\phi_M}$, le volume de l'échantillon total est déduit, $V_{ech}^0 = (6.5 \pm 0.6)ml$. Cette valeur correspond bien, aux incertitudes près, à celle du volume géométrique mesuré, qui est de $V_{ech} = (6.57 \pm 0.03)ml$.

A partir des volumes calibrés et mesurés de l'échantillon, les différentes porosités peuvent être déterminées en utilisant les équations 1.1 :

$$\begin{cases} \phi_\mu &= (32.2 \pm 0.2)\% \\ \phi_M &= (41.6 \pm 0.2)\% \end{cases} \quad (4.1)$$

La porosité totale de l'échantillon est donc $\phi_t = (73.8 \pm 0.4)\%$. Cette valeur importante semble être en accord avec les porosités des charbons actifs de la littérature.

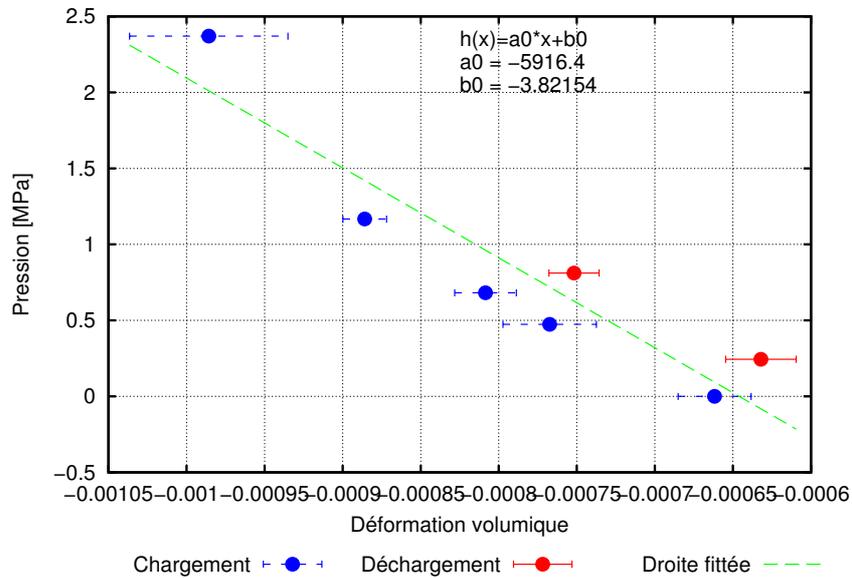


FIGURE 4.4 – Mesure du module d’incompressibilité du squelette, K_s . La valeur absolue du coefficient directeur de la droite ajustée donne la valeur du coefficient.

4.1.2.3 Caractérisation du module d’incompressibilité du squelette.

Le module d’incompressibilité du squelette du matériau poreux doit être connu afin de pouvoir utiliser les modèles poromécaniques développés dans le chapitre 2. Grâce à notre dispositif expérimental, il est possible de mesurer ce module. La méthode de détermination de la valeur du K_s est donnée dans la section 3.3.2.

Le squelette du charbon actif a la particularité de se compacter sous l’effet de la pression du fluide. En effet, ce charbon actif est composé à partir de grains de charbon compactés. D’avantages d’explications du phénomène de compression des grains composant la matrice de l’échantillon sont données ultérieurement dans la partie 4.2.3. Afin d’éviter ce phénomène de compression, une dose d’hélium est injectée dans la cellule de mesure. A partir de là, l’image prise de la surface du matériau constitue l’état de référence. En effet, la matrice étant compactée, les contraintes liées aux pressions de gaz injectées successivement et les déformations induites sont reliées uniquement au module d’incompressibilité du squelette, K_s . Les résultats sont représentés par la figure 4.4. Les contraintes dues aux pressions exercées sur l’échantillon impliquent des faibles déformations volumiques. Elles sont de l’ordre de -0.06% à -0.1% pour des pressions exercées comprises entre 0 et 2.5MPa . Le coefficient directeur de la droite ajustée correspond au module d’incompressibilité du squelette au signe près. Sa valeur est estimée à $K_s = (6000 \pm 500)\text{MPa}$, sa précision est de 8% près. Hol and Spiers (2012) mesurent des modules de l’ordre de 7600MPa pour des échantillons différents d’un charbon naturel. Comparer notre valeur mesurée à celle de la littérature est donc quelque chose de difficile car les matériaux ne sont pas identiques. Cependant, les valeurs sont du même ordre de grandeur, ce qui est rassurant sur l’estimation du module d’incompressibilité du charbon.

4.1.3 Caractérisations des propriétés mécaniques homogénéisées.

La caractérisation des propriétés mécaniques est une partie essentielle pour l'application des modèles poromécaniques. La méthode de caractérisation par ultra-son est choisie. Le principe de caractérisation par des ondes ultrasonores possède l'avantage de pouvoir déterminer le module de Young ainsi que le coefficient de Poisson (voir explications dans la partie 1.3.3). Les montages présentés dans la figure 1.12 sont utilisés. La hauteur de l'échantillon à caractériser est de $h = 18.68mm$. Dans la partie 1.3.3, les principes des méthodes de mesures des vitesses des propagations des ondes ultrasonores sont développés.

Le temps de propagation, Δt , des ondes longitudinales dans la hauteur de l'échantillon est défini comme la différence entre le temps du début du signal qui traverse l'échantillon (t_f) et celui du début du signal de la source, t_0 . La figure 4.5.a représente un exemple des signaux visualisés dans le cas d'une fréquence du signal d'entrée de $10kHz$. Elle illustre les différents temps. Pour des raisons de clarté, les signaux ne sont pas complets, la base de temps est de $20\mu s/div$. Les différents signaux sont donnés dans l'annexe D. Les différents temps ainsi que les vitesses de propagations des ondes ultrasonores sont répertoriés dans le tableau 4.1, pour différentes fréquences du signal envoyé. L'incertitude de mesure des temps est estimée à $0.1\mu s$ car le repère des débuts des signaux est assez facile à localiser et la mesure du temps est précise. Les vitesses des propagations dépendent peu des fréquences des signaux émis. En effet, pour une fréquence de $10kHz$, la vitesse estimée est de $290 \pm 2m.s^{-1}$, alors pour la fréquence de $100kHz$, la vitesse est $308 \pm 2m.s^{-1}$. Une augmentation d'un ordre de grandeur de la fréquence n'a pas autant de conséquences sur l'augmentation de la vitesse des ondes ultrasonores. La vitesse moyenne de propagation des ondes longitudinales dans le charbon actif est $V_p = 298.75m.s^{-1}$, l'écart type est $\sigma_{V_p} = 8m.s^{-1}$. Donc $V_p = (300 \pm 10)m.s^{-1}$.

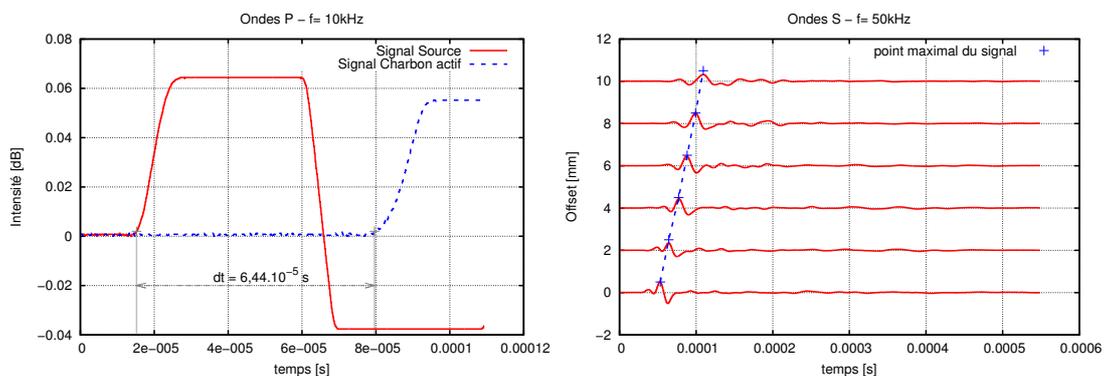


FIGURE 4.5 – Caractérisations des propriétés mécaniques du charbon actif par ultra-son. a. Signaux des ondes longitudinales pour $f = 10kHz$. b : Signaux des ondes transversales pour $f = 50kHz$.

Le temps de propagation des ondes transversales dans le charbon est mesuré pour différentes positions du laser (cf figure 1.12). La figure 4.5.b. présente les signaux captés selon la position du laser pour une fréquence de $50kHz$. Le point maximal des signaux est pris comme repère pour mesurer le temps de passage du signal pour chaque position du laser. La courbe représentative de la position du laser en fonction du temps de passage donne la vitesse de propagation

des ondes transversales. Elle est donnée dans la figure 4.6. Le coefficient directeur de la droite correspond à la vitesse de propagation des ondes transversales et vaut $V_s = (177 \pm 1)m.s^{-1}$.

Les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales dans le matériau sont déterminées. Les propriétés mécaniques du charbon actif peuvent être déduites en utilisant les équations établies dans la partie 1.3.3 et à partir de la densité du matériau mesurée dans la partie 4.1.2.2, qui vaut $(2.4 \pm 0.8)kg.L^{-1}$. Les modules de compressibilité et de cisaillement homogénéisés sont : $K = (115 \pm 40)MPa$ et $G = (75 \pm 25)MPa$. A partir de ces modules, le coefficient de poisson, ainsi que le module de Young sont calculés : $\nu = (0.23 \pm 0.15)$ et $E = (185 \pm 60)MPa$.

Charbon actif	h [mm]	18.68 ± 0.04		
$f[kHz]$	$t_0[\mu s]$	$t_f[\mu s]$	$\Delta t[\mu s]$	$V_p[m.s^{-1}]$
10	15.2 ± 0.1	79.6 ± 0.1	64.4 ± 0.2	290 ± 2
20	14.3 ± 0.1	77.8 ± 0.1	63.5 ± 0.2	294 ± 2
50	13.9 ± 0.1	75.6 ± 0.1	61.7 ± 0.2	303 ± 2
100	13.6 ± 0.1	74.2 ± 0.1	60.6 ± 0.2	308 ± 2

TABLE 4.1 – Résultats des vitesses de propagations des ondes P dans le charbon actif. t_0 correspond au temps du début du signal de la source, t_f correspond à celui du début du signal qui traverse l'échantillon, Δt : temps de propagation des ondes longitudinales, V_p : vitesse de propagation des ondes longitudinales.

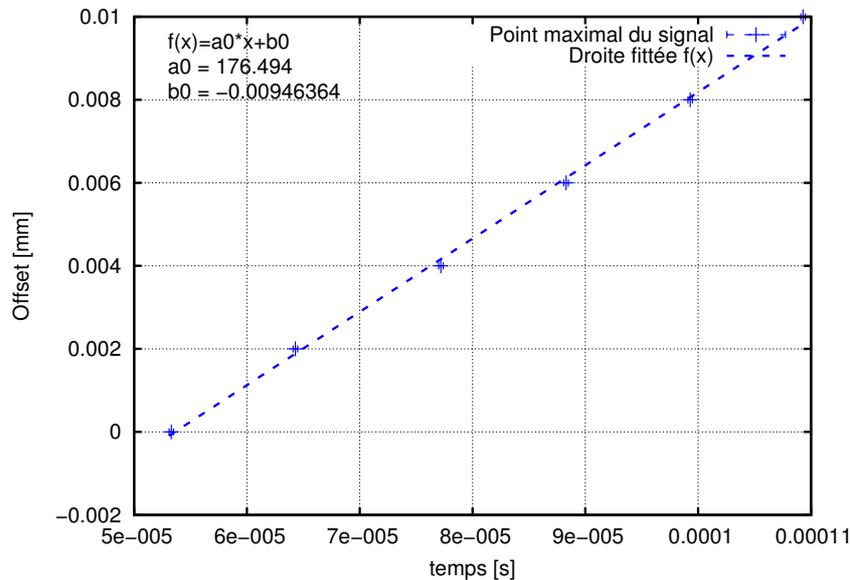


FIGURE 4.6 – Résultats ondes S pour la fréquence $f = 50kHz$. Le coefficient directeur de la droite ajustée correspond à la vitesse des ondes S traversant l'échantillon.

Dans cette partie dédiée à la caractérisation du charbon actif, les volumes poreux du charbon actif ont été mesurés, ainsi que ces propriétés mécaniques. Ces caractérisations sont nécessaires

afin d'identifier les paramètres d'entrée des modèles poromécaniques. Nous allons maintenant mesurer les isothermes d'adsorption et les déformations induites sur l'échantillon de charbon actif.

4.2 Mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des déformations.

4.2.1 Mesures des isothermes d'adsorption.

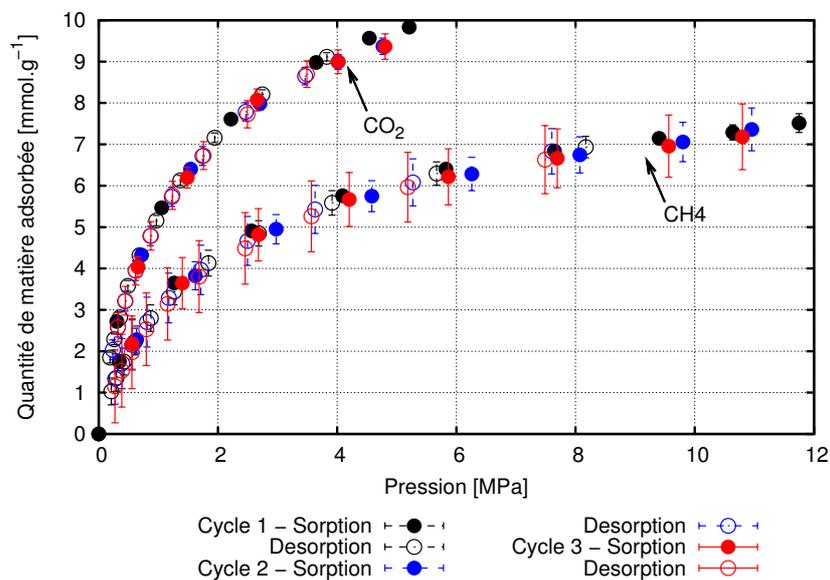


FIGURE 4.7 – Isothermes d'adsorption du CH_4 et CO_2 sur le charbon actif, aux températures expérimentales respectives de $30^\circ C$ et $45^\circ C$.

Les isothermes d'adsorption du CH_4 et du CO_2 sont mesurées respectivement à une température de $30^\circ C$ et $45^\circ C$. Cette dernière valeur a été choisie pour que le CO_2 soit dans un état supercritique ($T_{CO_2}^C = 31.3^\circ C$). Dans cet état, le CO_2 ne présente alors aucun risque de transition de phase, comme par exemple liquide/gaz. L'isotherme au CH_4 est mesurée à $T = 30^\circ C$, à cette température les quantités adsorbées sont plus importantes qu'à $T = 45^\circ C$ pour ce type de matériau. La procédure de calcul des quantités adsorbées est développée dans la partie 1.2.2.1. Dans cette procédure, il est indiqué qu'il faut attendre l'équilibre thermodynamique avant de pouvoir relever les pressions et les températures. Le temps d'équilibre est déterminé à partir d'une étude cinétique de l'adsorption, elle est expliquée dans l'annexe B. La cinétique d'adsorption du CO_2 révèle un temps d'équilibre d'environ $15min$ (sorption et désorption) avant de relever le point. Ce même temps d'équilibre est respecté entre les points des isothermes. Il est bien connu dans la littérature que le dioxyde de carbone s'adsorbe d'avantage que le méthane (Ottiger et al. (2008), Battistutta et al. (2010) pour ne citer que ces travaux). De ce fait, lors de l'adsorption du CH_4 , le temps d'équilibre thermodynamique est considéré comme étant celui du CO_2 .

L'isotherme d'adsorption du CH_4 , à $T = 30^\circ C$ est représentée sur la figure 4.7. Différents cycles d'adsorption ont été réalisés : un cycle comprend une mesure complète de sorption de gaz (CO_2 : $[0 \rightarrow 5]MPa$, CH_4 : $[0 \rightarrow 12]MPa$) et de désorption (CO_2 : $[5 \rightarrow 0.1]MPa$, CH_4 : $[12 \rightarrow 0.1]MPa$). A la fin d'un cycle, la pression bulk est maintenue à environ 0.1 MPa. Le vide n'est donc pas fait entre deux cycles. Cela permet de garder des quantités adsorbées dans l'échantillon avant d'effectuer un autre cycle. En procédant de cette façon, il est possible de s'apercevoir si le phénomène d'adsorption est bien réversible pour notre matériau. D'après la figure 4.7, les isothermes de sorption et de désorption du CH_4 des différents cycles sont superposées. Le phénomène d'adsorption est bien réversible pour notre matériau car les isothermes d'adsorption ne présentent pas de cycle d'hystérésis confirmant la structure microporeuse du matériau utilisé. Les isothermes mesurées par la nouvelle technique expérimentale sont du même type que celles mesurées par les méthodes de caractérisations dans la section 4.1.1.1 à l'aide d'un appareil commercial, ce qui est rassurant. L'isotherme est caractéristique d'un matériau essentiellement microporeux.

4.2.2 Mesures des courbes des déformations.

En chaque point des isothermes d'adsorption, une image représentant l'état de surface déformée de l'échantillon est capturée et est corrélée par rapport à une image de référence qui est non-déformée. Les déformations induites par l'adsorption sont déterminées à partir de la méthode développée dans la section 3.2.2. En utilisant les données expérimentales des champs des vecteurs des déplacements et les positions des centres des patterns, la déformation radiale moyennée sur la surface est déterminée grâce à l'équation 3.9. En supposant que les déformations soient homogènes dans toutes les directions de l'espace, la déformation radiale volumique peut être estimée et est approximée par 3 fois la déformation moyennée sur la surface. A chaque point des isothermes d'adsorption mesurées dans la section 4.2.1, la déformation volumique moyenne du matériau est déterminée par cette méthode. La figure 4.8 présente les courbes des déformations du milieu poreux pour les deux gaz étudiés.

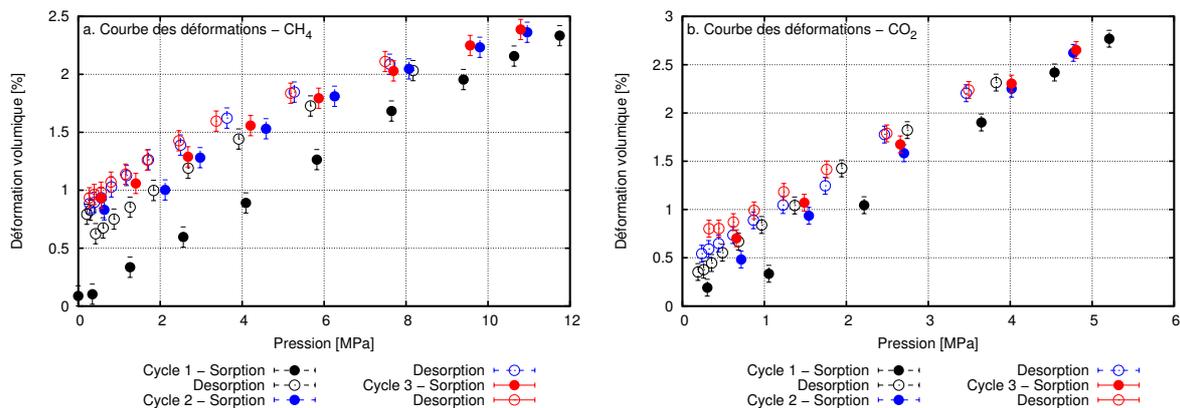


FIGURE 4.8 – Courbes des déformations induites par l'adsorption des gaz CH_4 (a.) et CO_2 (b.) dans les conditions expérimentales établies dans le paragraphe 4.2.1.

Les déformations induites par l'adsorption du CO_2 sont supérieures à celles induites par

4.2. Mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des déformations.

l'adsorption du CH_4 pour une pression bulk fixée. Ce résultat est prévisible car les quantités de matières de CO_2 adsorbées par le charbon sont supérieures à celle du CH_4 , pour une pression bulk donnée. Cette remarque a déjà été faite dans plusieurs travaux, tels que ceux de Ottiger et al. (2008), Chen et al. (2012), Cui et al. (2007), pour ne citer qu'eux. De plus, les courbes des déformations volumiques présentent un cycle d'hystérésis après la déformation induite par la sorption de gaz du 1^{er} cycle, puis les déformations sont réversibles pour les autres cycles sorption/désorption, aux incertitudes près. Le cycle d'hystérésis est plus marqué lors de l'adsorption du CH_4 . Pour une pression donnée, la déformation due à l'adsorption du 1^{er} cycle est plus faible que la déformation due à la désorption de ce même cycle. Pour comprendre ce phénomène, l'enveloppe des déformations dues à l'adsorption du CH_4 est considérée.

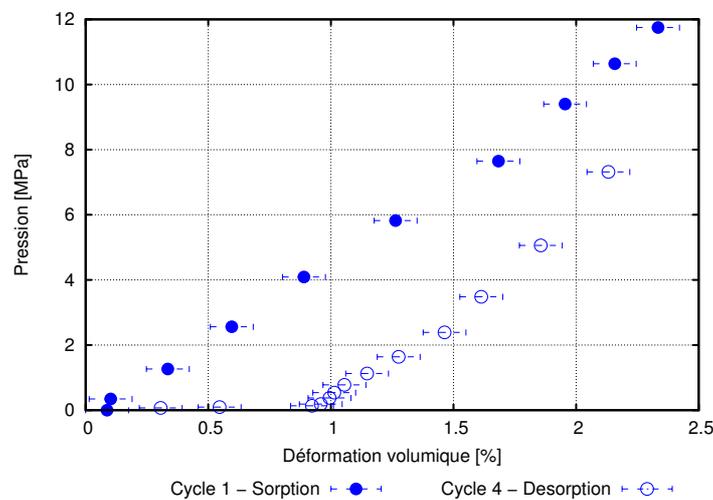


FIGURE 4.9 – Courbe de chargement lors de l'adsorption du CH_4 .

Les pressions bulk du fluide lors de l'adsorption du CH_4 du 1^{er} cycle et lors de la désorption du cycle 4 sont tracées en fonction des déformations induites. Ce tracé est équivalent aux courbes de chargements contraintes/déformations et est donné dans la figure 4.9. La courbe de chargement est assimilable à une courbe de compression où une irréversibilité de la déformation est remarquable. Lors de la 1^{re} adsorption de gaz, il existe une compétition entre la compression des grains composant la matrice du charbon actif et le gonflement de la matrice induit par l'adsorption de CH_4 . Une fois que la matrice est compactée, les déformations dues à l'adsorption de gaz sont réversibles. Lors de la fabrication de notre charbon actif, le charbon est concassé en grains qui sont chauffés à haute température. Les grains sont ensuite solidifiés en les compactant puis extrudés. Nos matériaux sont donc constitués de grains de charbon activés. La compressibilité correspond à l'aptitude du milieu granulaire à se densifier sous l'effet d'une contrainte mécanique. Plusieurs auteurs parlent même d'énergie de compression, E_c (Souriou (2007) ou Saint-Raymond (1995)). La compressibilité d'un matériau est un phénomène physique mesurable, différents auteurs ont proposé des modèles afin de comprendre cet effet (Denny (2002), Heckel (1961) et Kawakita and Lüdde (1971)). Cependant, la compressibilité d'une matrice est difficilement prévisible car elle dépend de plusieurs paramètres comme la taille et la morphologie des grains composant le matériau (Hahn (1986), Patel et al. (2006)).

4.2.3 Discussions des mesures expérimentales.

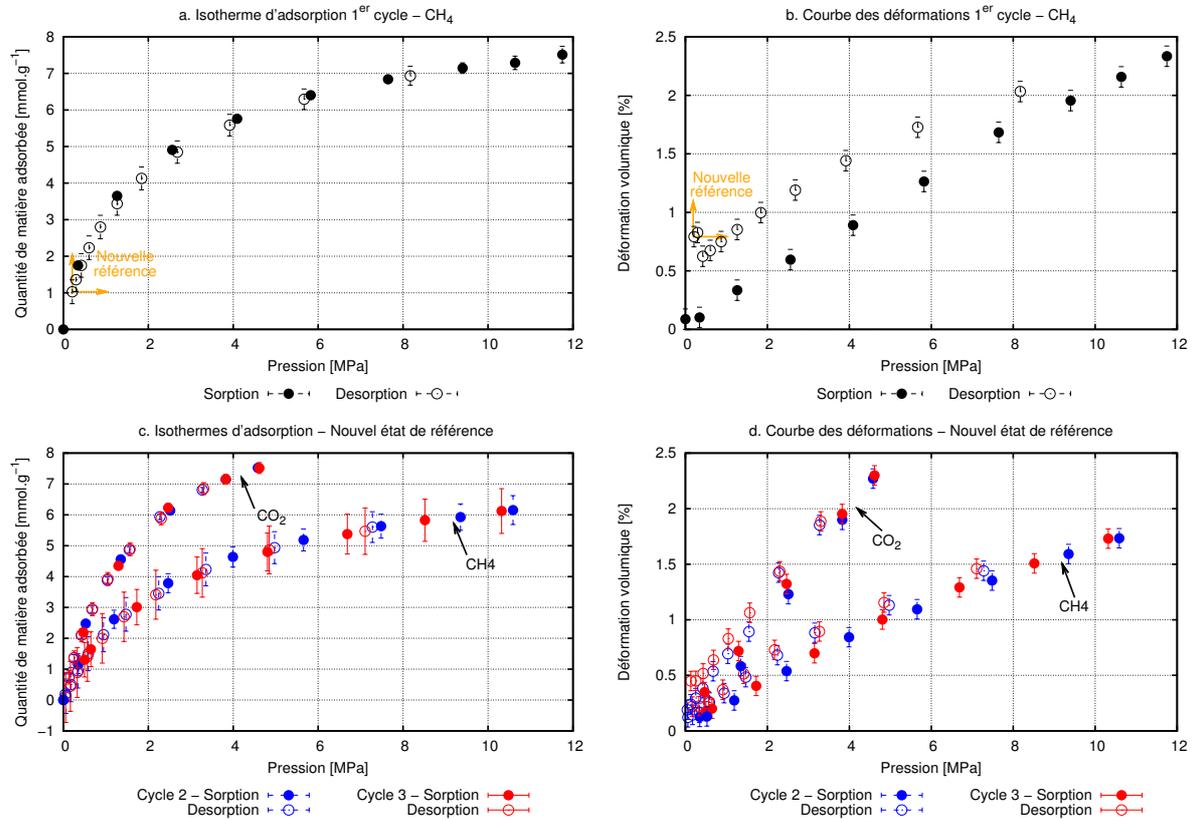


FIGURE 4.10 – Courbes des déformations avec le changement d'état de référence. a. Isotherme d'adsorption du 1^{er} cycle du CH₄. b. Courbe des déformations due à l'adsorption du CH₄, 1^{er} cycle. c. Isothermes d'adsorption du CH₄ et CO₂ recalculées à partir du nouvel état de référence. d. Courbes des déformations recalculées à partir du changement d'état de référence pour les gaz CH₄ et CO₂.

Dans la partie précédente, nous avons vu que la 1^{re} sorption de gaz dans le charbon actif induit une déformation qui est le résultat de la compétition entre la compression de la matrice et le gonflement dû à l'adsorption. Lors des développements des modèles poromécaniques du chapitre 2, seules les déformations dues à l'adsorption de gaz sont estimées.

Pour s'affranchir de la compressibilité du squelette, un nouvel état de référence va être considéré. Ce dernier est choisi à la fin du 1^{er} cycle. En effet, après ce cycle sorption/désorption, la matrice semble être compactée car les déformations sont réversibles et donc uniquement dues au phénomène d'adsorption. Le dernier point de l'isotherme de désorption du 1^{er} cycle et le dernier de la courbe de déformation représentent les nouvelles références pour chaque courbe. Cela est représenté dans les figures 4.10.a. pour l'isotherme d'adsorption et 4.10.b. pour la courbe des déformations dans le cas du CH₄. Les quantités de matières adsorbées sont recalculées à partir de cette nouvelle référence ainsi que les déformations. En procédant de cette façon, les déformations mesurées sont seulement dues aux nouvelles quantités de gaz adsorbées. Les nouvelles données expérimentales sont déterminées et représentées dans les figures 4.10.c.

4.3. Confrontations modélisations et expérimentations.

et 4.10.d. pour les deux gaz. Toutes les valeurs des données expérimentales rencontrées dans ce manuscrit sont répertoriées dans l'annexe D.

L'adsorption du CO_2 jusqu'à 5 MPa et du CH_4 jusqu'à 11 MPa dans le charbon actif induit des gonflements volumiques de 2.3% et de 1.7%. Les déformations volumiques induites par adsorption relevées dans la littérature sur des charbons naturels sont du même ordre de grandeur (Ottiger et al. (2008), Day et al. (2008), Battistutta et al. (2010), Chen et al. (2012)). Bien entendu, il est difficile de comparer les valeurs mesurées des différents travaux car les matériaux ne sont pas les mêmes. Les déformations mesurées ne sont pas négligeables.

D'après les isothermes d'adsorption, le CO_2 s'adsorbent plus que le méthane pour une pression bulk donnée. Cela impliquerait une déformation plus importante lors de l'adsorption du dioxyde de carbone à cette même pression. Cette remarque est donc vérifiée lors des mesures des déformations induites par adsorption de gaz.

4.3 Confrontations modélisations et expérimentations.

Les données expérimentales des quantités de matières adsorbées en excès étant mesurées, ainsi que les propriétés poromécaniques du squelette du matériau, il est possible de prévoir les déformations de l'échantillon grâce aux modèles poromécaniques développés dans le chapitre 2. Les déformations calculées par nos modèles sont ensuite comparées à celles mesurées par notre dispositif expérimental.

4.3.1 Propriétés mécaniques initiales.

Propriétés du charbon actif		Valeur	Unité
Caractérisations par ultra-son :			
Module d'incompressibilité	$K(\phi)$	115 ± 40	MPa
Module de cisaillement	$G(\phi)$	75 ± 25	MPa
Coefficient de poisson	$\nu(\phi)$	0.23 ± 0.15	–
Modèles d'homogénéisations, porosité cylindrique :			
Module d'incompressibilité	K_s	5765	MPa
Module de cisaillement	G_s	3480	MPa
Coefficient de poisson	ν_s	0.248	–

TABLE 4.2 – Propriétés mécaniques du charbon actif mesurées par ultra-son et les propriétés mécaniques du squelette du charbon actif. Les valeurs des propriétés du squelette sont calculées à partir des modèles d'homogénéisations (approximations Mori-Tanaka avec une porosité cylindrique + approche itératives réversible).

Les prévisions des déformations par les modèles poromécaniques sont établies à partir des données expérimentales des quantités de matière adsorbées en excès et des paramètres poromécaniques du squelette du matériau. A l'aide des modèles d'homogénéisations établis dans la partie 1.3.2 (approximations Mori-Tanaka + homogénéisation par approche itérative Barboura

Propriété		Valeur	Unité
Propriétés du squelette :			
module d'incompressibilité	K_s	6000	MPa
Module de cisaillement	G_s	3600	MPa
Coefficient de poisson	ν_s	0.25	–
Densité	ρ_s	2400	$kg.m^{-3}$
Porosités initiales :			
Micro-porosité initiale	ϕ_μ^i	32.2	%
Macro-porosité initiale	ϕ_M^i	41.6	%
Porosité totale initiale	ϕ^i	73.8	%
Propriétés mécaniques initiales :			
Module d'incompressibilité matrice microporeuse	$K_\mu^i(\phi_\mu^i)$	2005	MPa
Module d'incompressibilité du matériau	$K^i(\phi^i)$	120	MPa
Module de cisaillement	$G^i(\phi^i)$	60	MPa
Coefficient de poisson	$\nu^i(\phi^i)$	0.28	–
Propriétés poromécaniques calculées :			
Coefficients de Biot :			
	b_M^i	0.94	–
	b_μ^i	0.04	–
	b^i	0.98	–
Modules de Biot :			
	N_{MM}^i	3840	MPa
	$N_{\mu\mu}^i$	8030	MPa
	$N_{\mu M}^i$	–5805	MPa

TABLE 4.3 – Propriétés mécaniques et poromécaniques initiales du charbon actif. Elles sont mesurées expérimentalement et calculées dans ce travail, notamment le coefficient de poisson du squelette ν_s dont la valeur a été estimée par le modèle d'homogénéisation itérative réversible.

(2007)), les propriétés poromécaniques homogénéisées initiales sont déterminées à partir des caractéristiques mécaniques du squelette (K_s et ν_s) et des caractérisations des porosités du charbon actif (ϕ_μ^i , ϕ^i). Le module d'incompressibilité du squelette ainsi que son coefficient de poisson sont donc nécessaires pour utiliser ces modèles. Le module est estimé dans la section 4.1.2.3 ($K_s = (6000 \pm 500)MPa$), malheureusement le coefficient de poisson du squelette ne peut pas être caractérisé avec nos méthodes et nos techniques. Cependant, il est possible de déterminer le coefficient de poisson du squelette à partir des paramètres mécaniques ($K(\phi)$ et $G(\phi)$) caractérisés par la méthode d'ultra-son (voir la partie 4.1.3). En utilisant le modèle d'homogénéisation itératif réversible pour une porosité cylindrique donné par les équations 2.6, les propriétés mécaniques du squelette (K_s et G_s) peuvent être estimées. Cette procédure a déjà été utilisée dans la partie 2.1.4. De ce fait, le coefficient de poisson ν_s peut être déduit avec l'équation 1.35. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 4.2, le coefficient de poisson du squelette est $\nu_s = 0.25$. Dans la littérature, les coefficients de poisson d'un charbon varient entre $[0.2 - 0.47]$, ce qui place notre coefficient de poisson estimé dans les valeurs rapportées

dans différents travaux (Pini et al. (2009), Espinoza et al. (2014)). Seuls les valeurs des modèles d'homogénéisations à porosité cylindrique sont données, car les premiers résultats des modèles poromécaniques du chapitre 2 semblent indiquer que la forme des porosités des charbons soient cylindriques.

Une correspondance est remarquée entre le module d'incompressibilité du squelette établi à l'aide du processus d'homogénéisation et celui mesuré par le biais du montage expérimental, aux incertitudes près. Cette observation indique que la méthode de caractérisation du K_s par notre banc d'essai est validée.

A partir des données du squelette ($K_s = 6000 MPa$ et $\nu_s = 0.25$), les paramètres initiaux ($K(\phi^i)$, $G(\phi^i)$) sont déterminés par le biais du modèle d'homogénéisation itératif en considérant la porosité de forme cylindrique. Les valeurs sont données dans le tableau 4.3. Les propriétés établies par les modèles d'homogénéisations sont cohérentes avec celles obtenues par caractérisations du charbon actif par ultra-son pour un même matériau, aux incertitudes près. Le module d'incompressibilité du squelette mesuré par notre dispositif expérimental et la caractérisation des différentes porosités permettent d'obtenir les bonnes propriétés homogénéisées de notre échantillon sur lequel sont réalisées les mesures expérimentales de la partie 4.2.3 (voir les figures 4.10). L'aspect prévisionnel des modèles d'homogénéisations est renforcé par ce résultat. En effet, connaissant le module d'incompressibilité du squelette et son coefficient de poisson, les propriétés mécaniques initiales peuvent être estimées. L'incorporation de ces modèles d'homogénéisations dans le modèle poromécanique permet de ne pas caractériser les propriétés homogénéisées initiales, elles vont être calculées. Les propriétés mécaniques calculées par les modèles d'homogénéisations sont utilisées comme les propriétés initiales du modèle poromécanique car elles sont déterminées à partir du module d'incompressibilité du squelette et les porosités de l'échantillon étudié dans la section 4.2.3.

A partir des propriétés mécaniques initiales du matériau, les différentes propriétés poromécaniques peuvent être déduites. Les différents coefficients et modules de Biot sont définis dans la partie 2.2.3. Toutes les propriétés initiales du charbon actif sont répertoriées dans le tableau 4.3. La valeur du coefficient de Biot du matériau homogénéisé, b^i , est proche de 1. Ce résultat est cohérent car l'échantillon est très poreux. Les modules de Biot N_{MM}^i et $N_{\mu\mu}^i$ sont positifs. Selon les définitions faites dans 2.2.3, cela veut dire qu'une variation positive de pression dans une porosité considéré implique une augmentation de celle-ci, à déformation et température constantes. Tandis que le module reliant la variation de pression dans les pores de transport à la variation de la porosité d'adsorption (ou inversement), $N_{\mu M}^i$, est négatif. Donc, une augmentation de la pression d'une porosité provoque une diminution de l'autre porosité.

4.3.2 Estimation de la déformation pour le charbon actif immergé.

Un échantillon du charbon actif est placé dans la cellule de mesure. Des doses de CH_4 ou CO_2 sont injectées dans cette cellule afin de mesurer les quantités adsorbées et les déformations du matériau. Celui-ci est donc libre de toutes déformations, il est dit immergé dans le fluide. Il n'existe donc pas de contraintes extérieures. Les quantités de matière adsorbées en excès sont mesurées pour les gaz CH_4 et CO_2 dans la partie 4.2.3. Les porosités et le module d'incompressibilité du squelette du matériau ainsi que sa densité sont caractérisés dans la section 3.3. A partir de ces données expérimentales, le modèle poromécanique étendu à la double porosité peut

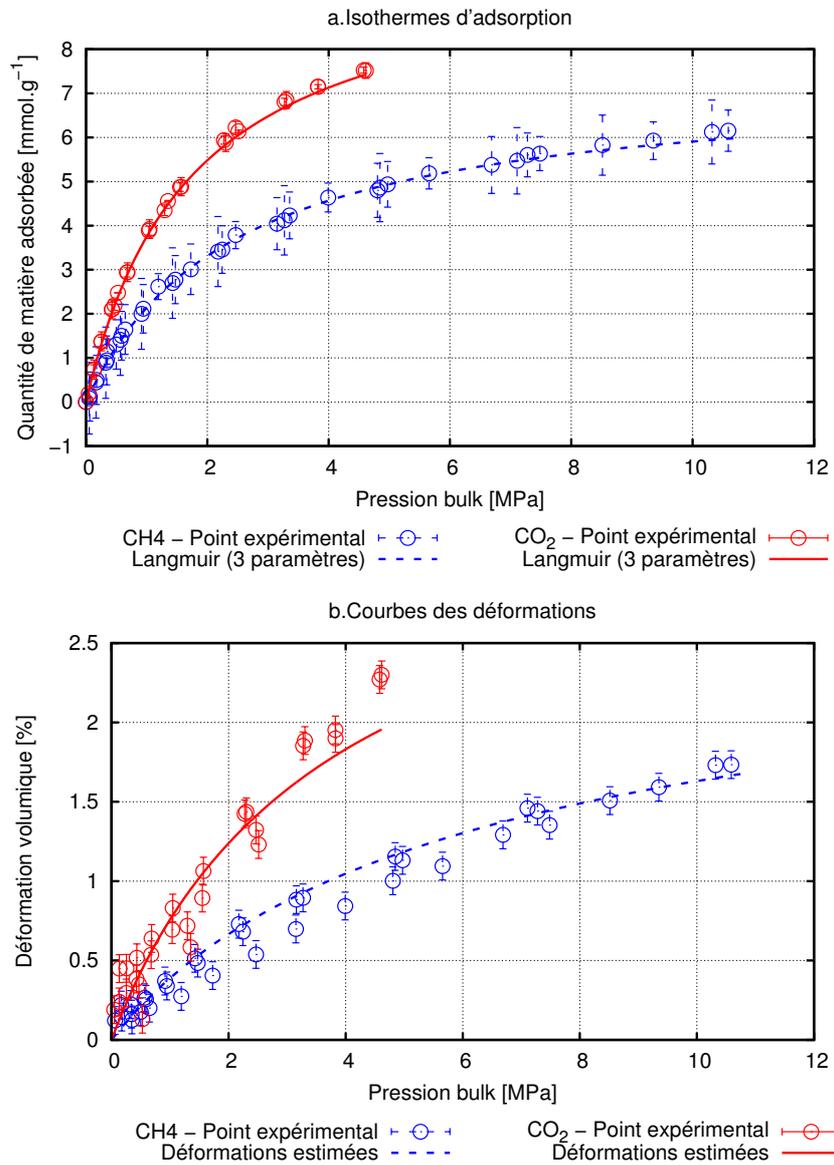


FIGURE 4.11 – Isothermes d’adsorption et courbes de déformations prévues. A partir des isothermes d’adsorption du CH_4 et du CO_2 mesurées respectivement à $30^\circ C$ et $45^\circ C$ (a.), les déformations sont prévues par le modèle poromécanique étendu à la double porosité (b.).

être utilisé pour le charbon actif. Comme il a été vu dans la partie 2.2, ce modèle présente un aspect incrémental. Or, les isothermes sont construites à l'aide de cycles de sorption/désorption. Donc, afin de discrétiser en pas réguliers, l'isotherme d'adsorption expérimentale a été ajustée à l'aide d'une isotherme de type Langmuir à 3 paramètres (voir équation 1.10). Les quantités adsorbées en excès sont représentées dans la figure 4.11.a. A partir des données ajustées, les déformations de l'échantillon sont estimées par notre modèle poromécanique à double porosité. Dans la figure 4.11.b., les courbes des déformations prévues sont représentées avec les points expérimentaux mesurés dans la partie 4.2.3.

Les déformations estimées par le modèle à double porosité correspondent à celles mesurées par notre dispositif expérimental pour les deux différents gaz. Nos mesures expérimentales sur le charbon actif valident les déformations calculées pour chaque type de gaz. Notre modèle présente l'aspect prédictif des déformations induites par l'adsorption de gaz. A partir des propriétés mécaniques caractérisées par le montage expérimental et des isothermes d'adsorption mesurées par le même dispositif, il est possible de prévoir le gonflement d'un échantillon immergé dans un fluide grâce au modèle poromécanique étendu à la double porosité. A partir de la bonne prévision des déformations, il est possible de discuter des variations des différents paramètres poromécaniques et des variables du modèle. Dans la suite de ce paragraphe, les évolutions des paramètres et variables sont discutées à partir des résultats du modèle prédictif sur le charbon actif immergé dans les fluides.

4.3.3 Évolutions des variables dans les pores d'adsorption.

Nous avons fait le choix de présenter ici que les variables dans les pores d'adsorption, car les molécules de gaz présentes dans la porosité de transport ont les mêmes caractéristiques que celles en phase bulk (voir explications dans la partie 2.2.6). La figure 4.12.a. présente les évolutions des quantités adsorbées en excès et totales dans les pores d'adsorption du charbon actif sans contrainte extérieure. Les quantités adsorbées en excès, n^{ex} , correspondent aux valeurs mesurées expérimentalement, alors que les quantités totales, n_{μ}^{tot} , sont calculées par le modèle poromécanique à double porosité.

Il est important de rappeler que ces quantités correspondent à des quantités différentes, elles sont définies dans la partie 2.1.2. Pour chaque type de gaz, lorsque les quantités de matières adsorbées atteignent le plateau de saturation, les quantités totales continuent à croître. Le coefficient de confinement dans les pores d'adsorption correspond au rapport des quantités de matière adsorbées en excès sur les quantités totales présentes dans ces pores ($\frac{n^{ex}}{n_{\mu}^{tot}}$). Si les quantités adsorbées atteignent le plateau de saturation et que les quantités totales continuent à croître, alors le coefficient de confinement diminue. Cela est remarqué sur les courbes de la figure 4.12.b., où les coefficients de confinement décroissent lorsque la pression bulk augmente.

L'adsorption de gaz dans le charbon actif immergé induit un gonflement de la matrice poreuse. Ce gonflement est mesuré (voir explications 4.2.2) et est prévu par notre modèle poromécanique à double porosité. L'expression de la variation de la déformation, $d\varepsilon$ (voir équation 2.42) est donc positive. A partir de cette équation, une variation positive de la pression bulk implique une condition de gonflement à partir du coefficient de confinement des pores d'ad-

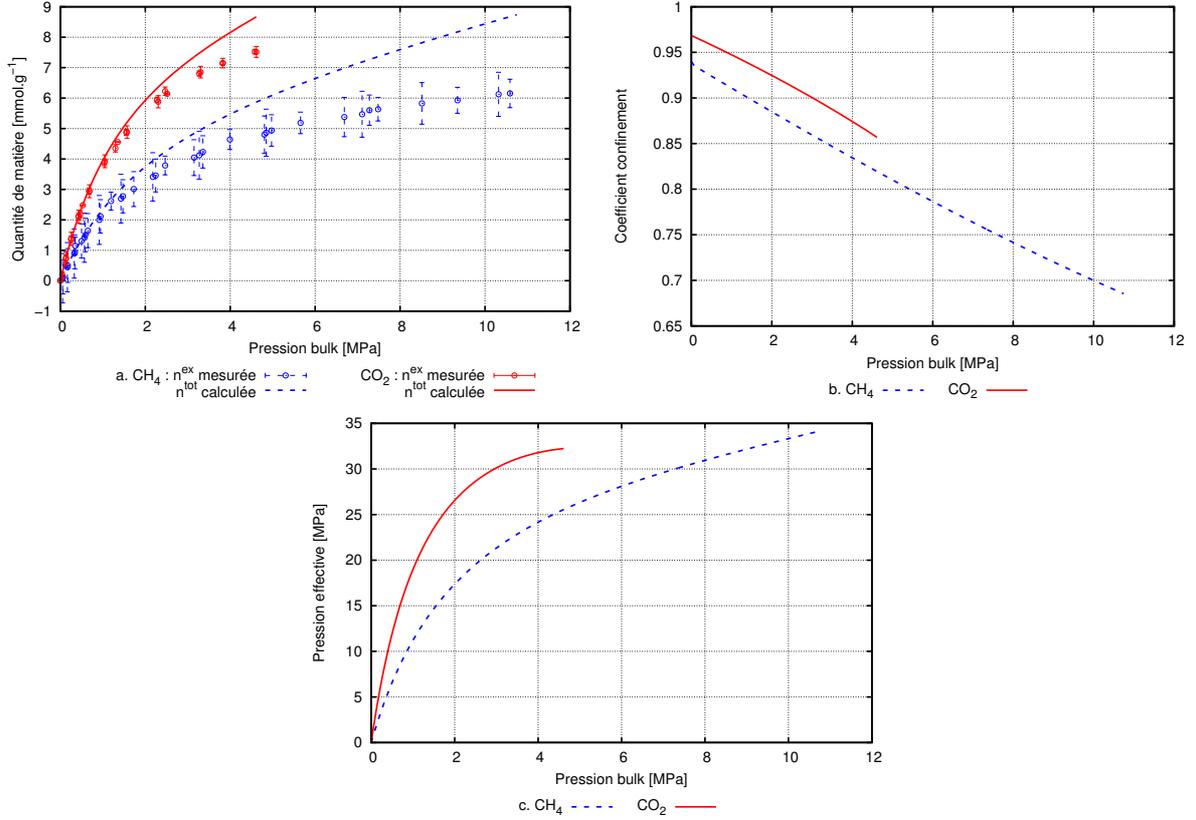


FIGURE 4.12 – Variations des paramètres dans les micropores du charbon actif immergé dans le CH_4 et le CO_2 . a. Évolutions des quantités adsorbées en excès n^{ex} (quantités mesurées par le dispositif expérimental) et des quantités totales calculées par le modèle dans les micropores n_{μ}^{tot} . b. Variations des coefficients de confinement. c. Variations des pressions effectives.

sorption. Cette condition s'écrit :

$$\chi_{\mu} > 1 - \frac{K_s - K_{\mu}}{K_s} \quad (4.2)$$

Pour les valeurs initiales de ces propriétés mécaniques (cf tableau 4.3), l'application numérique de cette condition donne $\chi_{\mu} > 0.33$. Lorsque la porosité d'adsorption, ϕ_{μ} , augmente, le module d'incompressibilité $K_{\mu}(\phi_{\mu})$ diminue. Cela implique une diminution de la condition du gonflement. D'après les valeurs des coefficients de confinement de la figure 4.12.b., cette condition est respectée pour chaque type de gaz. C'est la raison pour laquelle la déformation prévue est un gonflement. Le coefficient de confinement du à l'adsorption du CO_2 est supérieur à celui de l'adsorption du méthane pour une pression bulk donnée. Ce résultat est plutôt logique car le dioxyde de carbone s'adsorbe plus que le CH_4 sur des charbons actifs. Donc, pour une pression fixée, plus la quantité de matière adsorbée en excès est importante, plus le coefficient de confinement est élevé, impliquant une plus grande déformation de l'échantillon sans contrainte.

La pression effective dans les pores d'adsorption est liée au coefficient de confinement dans ces pores et la pression bulk, cette relation est donnée dans le tableau 2.3. Les évolutions

de ces pressions sont représentées dans la figure 4.12.c. pour le charbon actif immergé dans le CO_2 et le CH_4 . Plus la pression bulk augmente, plus les pressions effectives dans les pores d'adsorption augmentent aussi. Les valeurs des pressions effectives sont beaucoup plus grandes que les pressions bulk. Les molécules adsorbées induisent un confinement dans les pores d'adsorption. Ce confinement se traduit par une forte "pression" des molécules non-adsorbées dans les pores d'adsorption. Les détails de cette explication ont été vus dans la partie 1.5. Pour une pression bulk fixée, la pression effective dans les pores d'adsorption du CO_2 est plus élevée que celle du CH_4 . Cette remarque est plutôt rassurante. En effet, l'adsorption du CO_2 induit un coefficient de confinement plus important que l'adsorption du CH_4 , et donc une pression plus grande dans les pores d'adsorption.

La forte pression effective dans les pores d'adsorption due au coefficient de confinement induit le gonflement de la matrice poreuse. Cela a des répercussions sur les propriétés du matériau.

4.3.4 Variations des propriétés du matériau.

Lors de l'adsorption de gaz, les molécules adsorbées et non-adsorbées sont confinées dans les pores d'adsorption. Les interactions fluide/fluide et fluide/solide changent, et provoquent une forte pression effective. L'adsorption de gaz induit bien un gonflement de l'échantillon. Cette déformation implique une variation de la porosité avec celles des propriétés mécaniques du matériau.

4.3.4.1 Variations des porosités.

Grâce au modèle poromécanique, il est possible d'évaluer les variations des différentes porosités lors de l'adsorption de gaz. D'après les équations 2.42, les variations des différents types de porosités s'expriment en fonction des propriétés poromécaniques, du coefficient de confinement dans les pores d'adsorption et de la pression bulk. Les variations de chaque porosité du charbon actif immergé dans les gaz sont tracées en fonction de la pression bulk dans la figure 4.13. Pour les deux gaz, les différents types de porosités augmentent avec la pression bulk. Dans l'expression de la variation de la porosité d'adsorption de l'équation 2.42, pour une première variation positive P_b , les termes $(1 - \chi_\mu) \rightarrow 0$ et $\frac{1}{N_{\mu\mu}} \rightarrow 0$. Donc, la variation de la microporosité peut s'approximer par :

$$d\phi_\mu \approx \left[\frac{b_\mu^2}{(1 - \chi_\mu) K} + \frac{1}{(1 - \chi_\mu) N_{\mu\mu}} \right] dP_b \quad (4.3)$$

Or, d'après les valeurs des propriétés poromécaniques du tableau 4.3, $\frac{b_\mu^2}{K} \approx 1.3 \times 10^{-5}$ et $\frac{1}{N_{\mu\mu}} \approx 1.24 \times 10^{-4}$. L'équation 4.3 se réécrit donc :

$$d\phi_\mu \approx \left[\frac{1}{(1 - \chi_\mu) N_{\mu\mu}} \right] dP_b > 0 \quad (4.4)$$

L'expression de la variation de cette porosité est positive. Le gonflement de l'échantillon induit une augmentation de la porosité d'adsorption pour un matériau immergé dans un fluide. Si nous faisons le même raisonnement avec la porosité de transport, il en résulte que la variation de cette porosité est aussi positive pour un échantillon immergé. Donc, l'adsorption de gaz induit

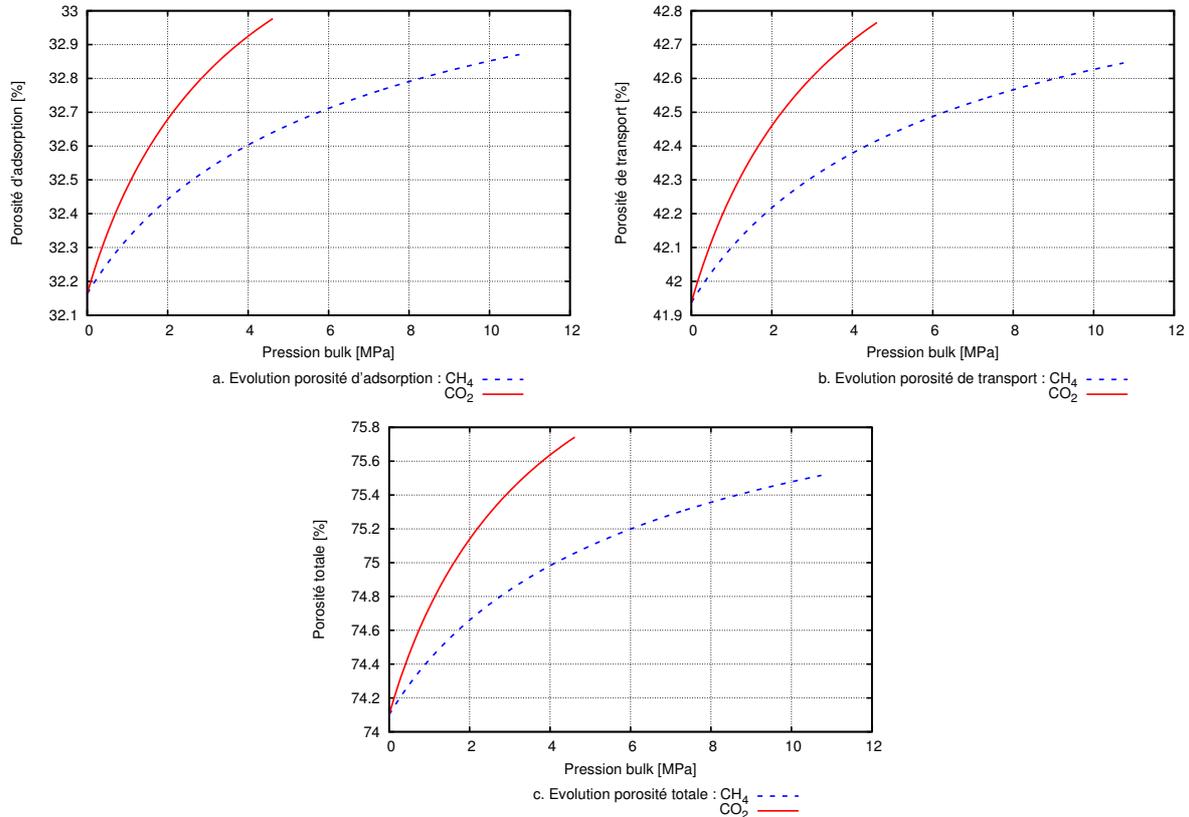


FIGURE 4.13 – Évolutions de la porosité d'adsorption (a.), de la porosité de transport (b.) et de la porosité totale (c.) du charbon actif immergé dans le CH_4 et le CO_2 .

un gonflement qui implique une augmentation de la porosité totale d'un matériau non-contraint par des forces extérieures (voir figure 4.13.c.)

Ces graphiques de la figure 4.13 montrent que l'adsorption du dioxyde de carbone induit des variations des porosités supérieures à celles dues à l'adsorption du CH_4 , pour une pression bulk donnée. Or les déformations induites par adsorption du CO_2 sont plus grandes que celles de l'adsorption du CH_4 . Plus les déformations sont importantes, plus les porosité augmentent. L'adsorption du CH_4 induit l'augmentation relative des différentes porosités : de 2.2% pour la porosité d'adsorption et de 1.7% pour la porosité de transport et pour la porosité totale de 1.9% pour une pression bulk de $\approx 11 MPa$. Alors que l'adsorption du CO_2 jusqu'à une pression bulk de 5 MPa provoque les augmentations relatives des porosités respectives : 2.5%, 1.97% et 2.2%. Les gonflements volumiques prévus et mesurés sont de l'ordre de 2%. Ces déformations font augmenter du même ordre de grandeur les différentes porosités du charbon actif.

4.3.4.2 Variations des propriétés mécaniques et poromécaniques.

Les propriétés poromécaniques ont une forte dépendance de la porosité du matériau. De ce fait, la variation des porosités joue un rôle important sur les propriétés mécaniques du charbon actif. A partir du modèle poromécanique à double porosité, il est possible de prévoir les évolutions de chaque propriété mécanique ou poromécanique lors de l'adsorption de gaz. Connaissant

4.3. Confrontations modélisations et expérimentations.

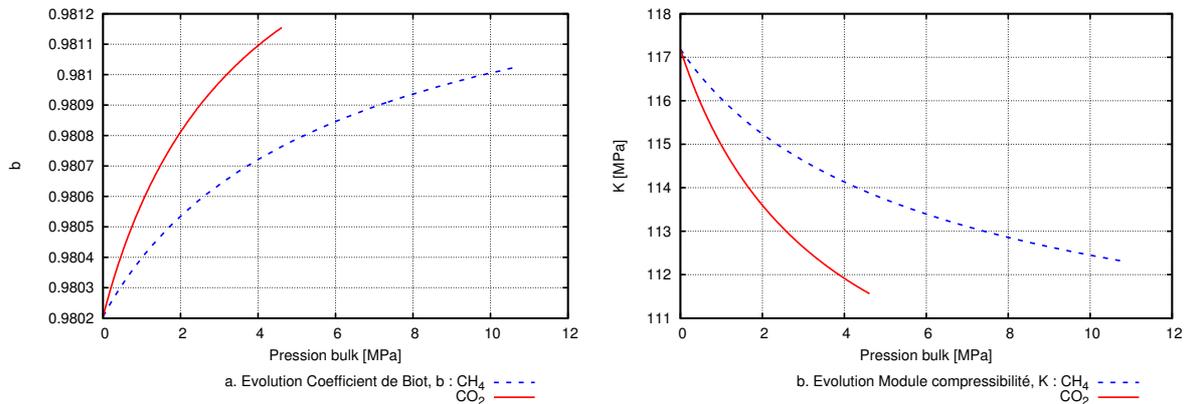


FIGURE 4.14 – Évolutions du coefficient de Biot (a.) et du module d'incompressibilité (b.) du charbon actif immergé dans le CH_4 et le CO_2 .

les variations des porosités, et en utilisant les modèles d'homogénéisations choisis dans la partie 4.3.1, les propriétés peuvent être tracées en fonction de la pression bulk. Dans la figure 4.14, les évolutions du coefficient de Biot et du module d'incompressibilité sont représentées pour le matériau immergé dans les fluides. Seules les propriétés du matériau homogénéisé sont développées dans cette section, les variations des autres paramètres sont données dans l'annexe D.

Les évolutions des porosités ont été étudiées dans le paragraphe précédent. La porosité totale augmente avec la pression bulk. Or plus un matériau est poreux, plus le coefficient de Biot est élevé. D'après la figure 4.14.a., ce coefficient augmente bien avec la pression bulk pour l'échantillon non-contraint. La variation du coefficient de Biot est plus forte lors de l'adsorption du CO_2 . Cela est dû aux variations des porosités qui sont plus importantes pour l'adsorption de ce gaz. Les augmentations relatives du coefficient de Biot pour l'adsorption du CH_4 jusqu'à 11 MPa et du CO_2 pour 5 MPa sont respectivement de 0.08% et de 0.1%. Ces variations ne sont pas significatives par rapport à la valeur initiale, qui est $b^i = 0.98$.

De plus, plus un matériau est poreux, plus son module d'incompressibilité est faible. La diminution de cette propriété mécanique du charbon actif immergé sur la figure 4.14.b., est donc cohérente. Dans ce cas aussi, l'évolution de la porosité joue un rôle important sur celle du module. En effet, l'adsorption du CO_2 induit une augmentation plus importante des porosités que l'adsorption du méthane. De ce fait, le module d'incompressibilité du matériau homogénéisé diminue plus fortement lors de l'adsorption du CO_2 . Les diminutions sont de l'ordre de 4.2% et de 4.8% par rapport aux valeurs initiales lors de l'adsorption du CH_4 et du CO_2 . L'adsorption de ces gaz induit une augmentation de porosité de $\approx 2\%$, impliquant une diminution relative du module d'incompressibilité de plus 4% sur le charbon actif non-contraint.

4.3.5 L'apport de l'extension du modèle poromécanique à la double porosité.

Le modèle poromécanique à double porosité a été étendu à partir du modèle simple porosité (voir le chapitre 2). Le modèle double porosité apporte l'information des variations de la po-

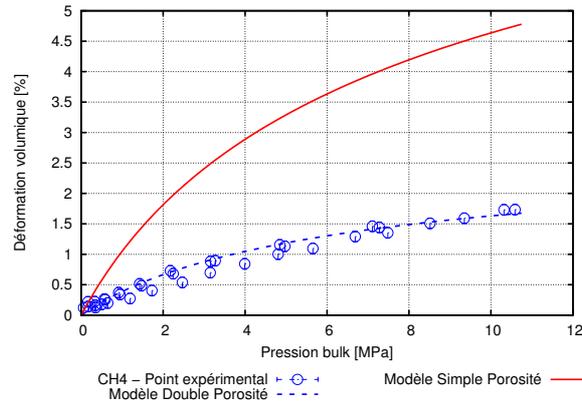


FIGURE 4.15 – Comparaison entre les modèles simple et double porosité.

rosité de transport sur la déformation globale de l'échantillon. Mais il est légitime de se poser la question si cette évolution a un réel effet sur la déformation totale, en sachant que l'adsorption se réalise essentiellement dans les pores d'adsorption. Pour cela, le modèle poromécanique simple porosité est utilisé avec les données de l'isotherme d'adsorption du CH_4 et les propriétés mécaniques du charbon actif. Les déformations prévues par ce modèle sont représentées dans la figure 4.15. Sur ce graphique, les prévisions des déformations établies par les deux modèles poromécaniques sont comparées. Il est clair que les déformations prévues par le modèle simple porosité ne correspondent pas aux déformations mesurées. L'effet des variations de la porosité de transport sur la déformation de l'échantillon existe. Les interactions entre les évolutions des deux types de porosité doivent être prises en compte pour estimer les déformations induites par adsorption pour un matériau possédant une porosité de transport importante. Ces interactions sont représentées à travers le module de Biot $N_{\mu M}$. En effet, selon la définition faite dans la partie 2.2.3, ce dernier relie la variation de pression effective dans les pores d'adsorption à la variation de la porosité de transport (ou inversement). La bonne prévision des déformations du modèle étendu à la double porosité est due à l'introduction du couplage entre les effets de pression dans les pores et les variations des porosités.

4.4 Application du modèle dans un milieu contraint.

Les variations des propriétés mécaniques présentées dans la section précédente sont discutées à partir des résultats obtenus du modèle poromécanique étendu à la double porosité pour un échantillon immergé dans un fluide. Dans ce cas expérimental, le matériau est libre de toutes déformations car aucune contrainte extérieure n'est appliquée sur l'échantillon. Or, dans la réalité, le charbon présent dans les réservoirs naturels ne peut pas se déformer aussi librement que dans notre cellule de mesure. Dans ces conditions réservoirs, le matériau subit des contraintes extérieures, sa déformation macroscopique est donc quasiment nulle. Comme il a déjà été vu, les déformations prévues par notre modèle correspondent à celle mesurées sur le charbon actif par notre dispositif expérimental. Il est donc possible de simuler les évolutions des paramètres lors de l'adsorption des gaz lorsque l'échantillon est contraint. Concrètement, à partir des isothermes mesurées expérimentalement (cf figure 4.10.c.), les évolutions des dif-

4.4. Application du modèle dans un milieu contraint.

férents paramètres vont être calculées en imposant une déformation nulle dans notre modèle. Cette démarche a été faite aussi dans les travaux de Nikoosokhan et al. (2012).

4.4.1 Évolutions des variables dans les pores d'adsorption.

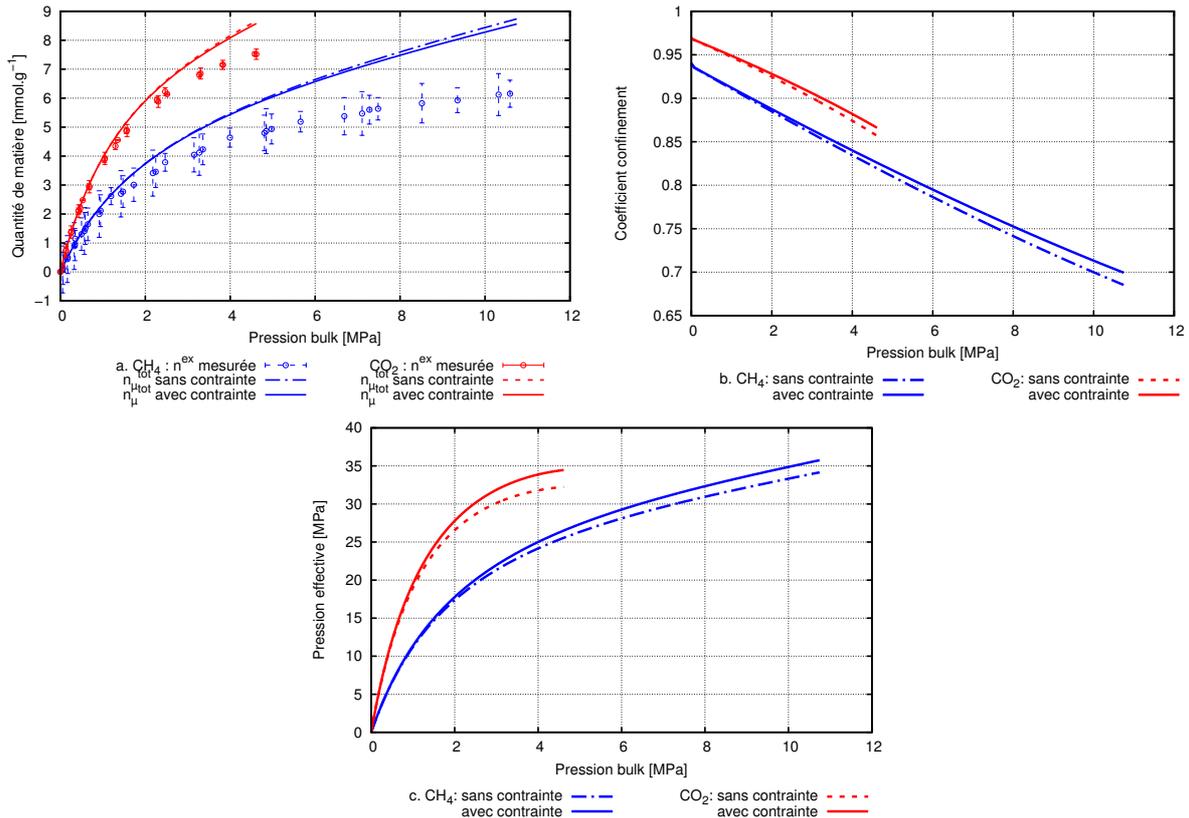


FIGURE 4.16 – Variations des paramètres dans les pores d'adsorption du charbon actif immergé dans les gaz CH_4 ou CO_2 (sans contraintes extérieures) et dans le cas de l'adsorption de ces gaz dans les conditions réservoirs (avec contraintes extérieures). a. Comparaisons des évolutions des quantités adsorbées en excès n^{ex} et des quantités totales, n_{μ}^{tot} , calculées par le modèle. b. Variations des coefficients de confinement. c. Variations des pressions effectives. Ces paramètres varient dans les pores d'adsorption du charbon actif immergé dans le fluide et contraint.

Les figures 4.16 présentent les évolutions des quantités de matière totales calculées par le modèle, les variations des coefficients de confinement, et les pressions effectives dans les pores d'adsorption du charbon actif lors de l'adsorption du CH_4 et du CO_2 . Ces évolutions sont calculées lorsque l'échantillon est immergé dans les fluides (condition échantillon non-contraint) et lorsque le matériau est contraint extérieurement (condition échantillon contraint). Selon le graphique de la figure 4.16a., les valeurs des quantités de matières totales dans les pores d'adsorption du charbon ne diffèrent pas selon les deux conditions. Cette même remarque peut être faite pour les variations des coefficients de confinement aux basses pressions bulk. La différence entre les deux conditions se note vers les plus hautes pressions. En effet, les coefficients

de confinement sont plus élevés dans les pores d'adsorption de l'échantillon contraint pour les deux différents gaz. Comme le matériau n'est pas libre de toute déformations dans ces conditions, les molécules sont d'avantage confinées. Cela implique donc que la pression est plus grande dans les pores d'adsorption lorsque le charbon actif est contraint. Les variations calculées des pressions effectives dans les pores d'adsorption confirment cette analyse (voir figure 4.16.c.). Ces valeurs de pressions plus élevées induisent de plus importantes variations des propriétés du charbon actif.

4.4.2 Variations des propriétés du matériau.

4.4.2.1 Variations des porosités.

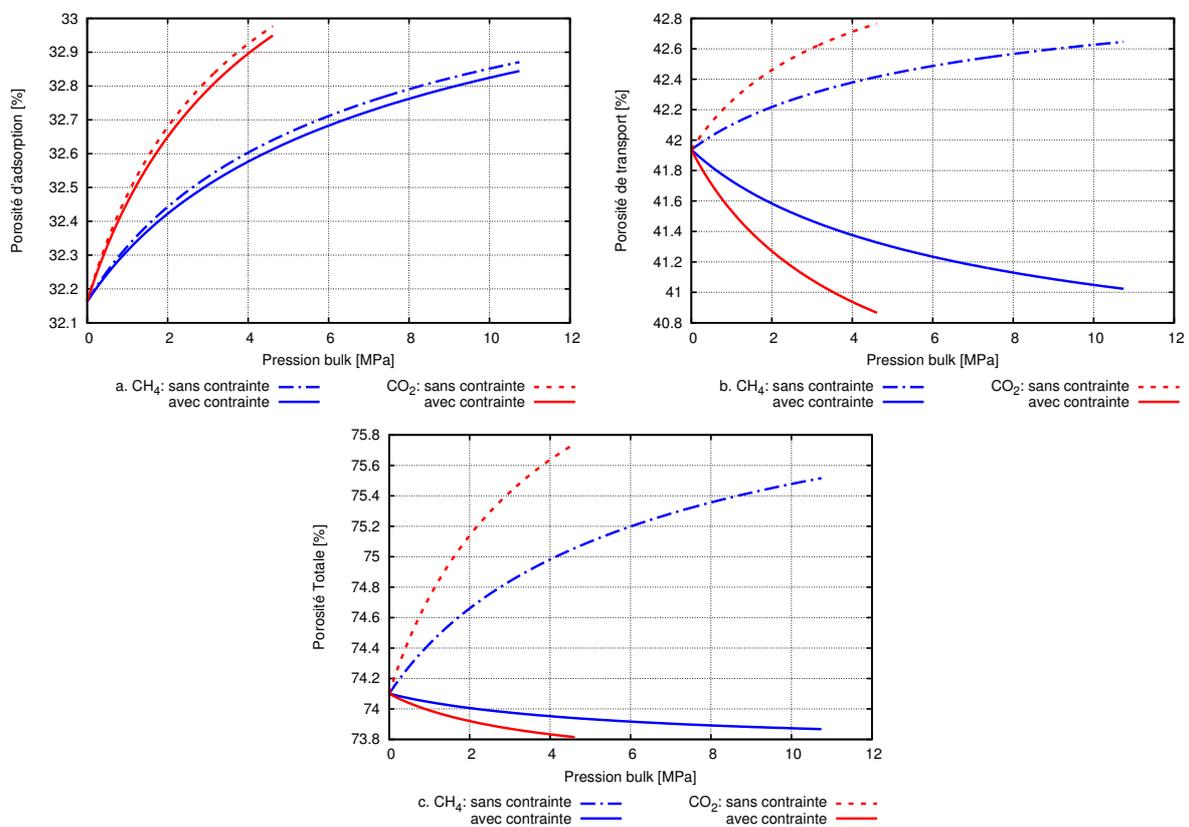


FIGURE 4.17 – Évolutions de la porosité d'adsorption (a.), de la porosité de transport (b.) et de la porosité totale (c.) du charbon actif contraint et non-contraint (échantillon immergé) lors de l'adsorption du CH_4 et CO_2 .

La figure 4.17.a. présente les évolutions de la porosité d'adsorption du charbon actif (contraint et non-contraint) lors de l'adsorption de différents gaz. Dans les conditions réservoirs, l'adsorption des gaz induit de plus importantes variations des pores d'adsorption. L'adsorption du CH_4 provoque une augmentation relative de 2.1% de cette porosité, et de 2.4% pour le CO_2 . Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues pour l'échantillon sans contrainte. Il n'y a

4.4. Application du modèle dans un milieu contraint.

donc pas une grande influence sur l'évolution de la porosité d'adsorption dans les conditions réservoirs. Cependant, comme indiqué sur la figure 4.16.c, les pressions effectives dans les pores d'adsorption sont plus élevées lorsque le charbon actif est contraint. Intuitivement, plus la pression dans les pores est importante, plus la variation de la porosité d'adsorption devrait l'être. Or cela n'est pas le cas. Dans les conditions réservoirs, l'échantillon ne se déforme pas librement par adsorption. L'augmentation de la porosité d'adsorption est donc limitée par les contraintes extérieures. De ce fait, l'évolution de la porosité d'adsorption va jouer un rôle sur celle de la porosité de transport.

Les conditions de contraintes affectent donc les variations des porosité de transports. Lorsque le matériau est contraint, notre modèle poromécanique prévoit une diminution de cette porosité. La figure 4.17.b. montre que l'adsorption des gaz fait augmenter la porosité de transport du charbon actif lorsque celui-ci est immergé dans les fluides. Dans les conditions réservoirs, la déformation du matériau est nulle, donc les équations d'états 2.42 se réécrivent :

$$\begin{cases} d\varepsilon &= 0 \\ d\phi_\mu &= \left[\frac{1}{N_{\mu\mu}(1-\chi_\mu)} + \frac{1}{N_{\mu M}} \right] dP_b \\ d\phi_M &= \left[\frac{1}{N_{\mu M}(1-\chi_\mu)} + \frac{1}{N_{MM}} \right] dP_b \end{cases} \quad (4.5)$$

La variation de la porosité de transport peut s'approximer par la relation 4.6 car $(1-\chi_\mu) \rightarrow 0$ et $\frac{1}{N_{\mu M}} \rightarrow 0$

$$d\phi_M \approx \left[\frac{1}{N_{\mu M}(1-\chi_\mu)} \right] dP_b \quad (4.6)$$

D'après le tableau des valeurs des propriétés poromécaniques initiales (tableau 4.3), le module de Biot, $N_{\mu M}$, est négatif. De ce fait, le terme $\frac{1}{N_{\mu M}(1-\chi_\mu)}$ l'est aussi. Donc, la variation de la porosité de transport est négative pour une variation positive de pression bulk. Ce module relie la variation de la porosité de transport à la variation des pressions effectives dans les pores d'adsorption. Le couplage entre les variations de deux porosités est mise en avant dans ce cas là. L'adsorption de gaz sous contrainte provoque une diminution de la porosité de transport qui est due à la pression effective dans les pores d'adsorption. En d'autres termes, l'augmentation de la porosité d'adsorption, qui est limitée par les contraintes extérieures, provoque une diminution de la porosité de transport. L'adsorption de gaz entraîne une augmentation de la porosité d'adsorption avec une diminution de la porosité de transport. Cette diminution relative est de l'ordre de 2.6% pour l'adsorption du CO_2 , et de 2.2% pour le CH_4 . La contrainte extérieure provoque des diminutions de la porosité de transport qui sont supérieures aux augmentations de cette porosité pour le charbon sans contrainte lors de l'adsorption des gaz. Ces diminutions sont aussi plus fortes que les augmentations de la porosité d'adsorption dans les conditions réservoirs. Cela implique que la porosité totale diminue dans ces conditions lors de l'adsorption du CH_4 et CO_2 . La figure 4.17.c. montre la diminution de la porosité totale lorsque le charbon actif est contraint. Cette diminution est faible pour les deux gaz, l'adsorption du CH_4 induit une diminution relative de porosité de 0.3% et le CO_2 de 0.4%.

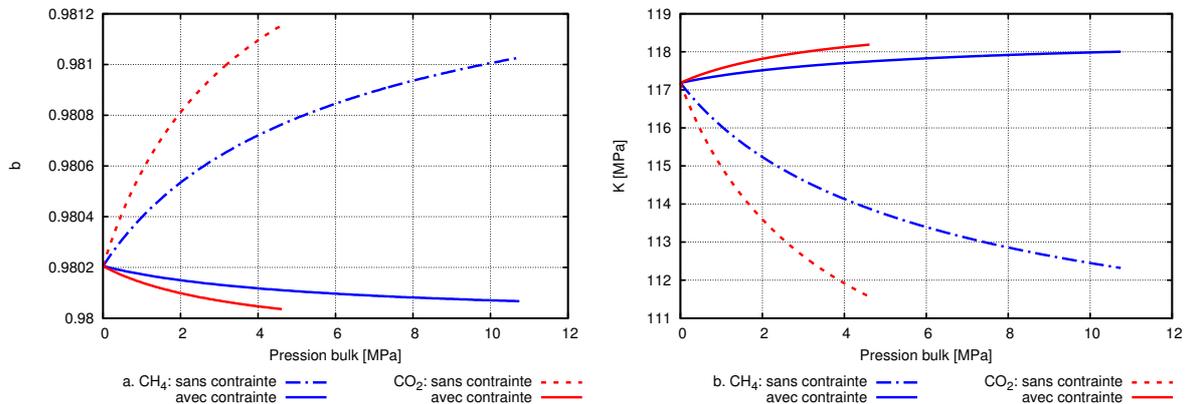


FIGURE 4.18 – Évolutions du coefficient de Biot (a.) et du module d’incompressibilité (b.) du charbon actif contraint et non-contraint (échantillon immergé) lors de l’adsorption du CH_4 et CO_2 .

4.4.2.2 Variations des propriétés mécaniques.

Les figures 4.18 montrent les évolutions calculées des propriétés mécaniques du charbon contraint et non-contraint au cours de l’adsorption du CH_4 et CO_2 . Le coefficient de Biot diminue lorsque le charbon actif est contraint au cours de l’adsorption du gaz. Cela est en accord avec la définition de ce coefficient. En effet, moins un matériau est poreux, moins le coefficient est élevé. Or, lors de l’adsorption de gaz dans l’échantillon sous-contrainte, notre modèle poromécanique calcule une diminution de la porosité totale, donc, une diminution du coefficient de Biot pour chaque gaz. La diminution de la porosité est plus importante pour l’adsorption du CO_2 , de ce fait, celle du coefficient de Biot est aussi plus grande lors de l’adsorption de ce gaz. Cependant, ces diminutions sont minimales. Lors de l’adsorption du CH_4 et CO_2 , les diminutions du coefficient de Biot sont de l’ordre de $2 \times 10^{-2}\%$.

Les évolutions du module d’incompressibilité du charbon actif contraint et non-contraint sont présentées dans la figure 4.18.b. Les modules du charbon actif contraints augmentent, alors qu’ils diminuent lorsque l’échantillon est immergé dans les fluides. Ces variations sont aussi liées à celles de la porosité totale. L’augmentation de la porosité lors de l’adsorption de gaz du matériau non-contraint implique une diminution du module. Alors que dans les conditions réservoirs, le modèle calcule une diminution de la porosité totale. C’est la raison pour laquelle, le module d’incompressibilité du matériau augmente. Comme pour le coefficient de Biot, la variation du module lors de l’adsorption des gaz est faible, $< 1\%$.

4.4.3 Discussions.

Dans cette partie, les évolutions des variables du modèle poromécanique et des propriétés mécaniques du charbon actif ont été étudiées par adsorption de gaz sous-contrainte. Dans ces conditions, le matériau ne peut pas se déformer librement, la déformation imposée est donc nulle. Notre modèle poromécanique prévoit une augmentation de la porosité d’adsorption, entraînant une chute de la porosité de transport. Cette diminution induit globalement la diminution de la porosité totale. L’adsorption de gaz provoque donc une diminution de la porosité dite de

transport. Dans la littérature, il a été vu que le gonflement de la roche induit par adsorption est identifié comme la principale cause de la chute de la production de CH_4 dans les réservoirs non-conventionnels (van Bergen et al. (2006), Pan et al. (2010)). L'adsorption de gaz provoque donc une chute de la perméabilité de la roche qui est liée à la diminution de la porosité de transport. Notre modèle calcule bien une chute de cette porosité lorsque le milieu poreux est contraint extérieurement.

4.5 Conclusions et discussions.

Ce chapitre a permis de tester et de valider le modèle poromécanique étendu à la double porosité à l'aide d'un matériau artificiel qui est le charbon actif. Dans un premier temps, les volumes poreux du charbon actif ont été caractérisés par le biais des appareils expérimentaux (*ASAP 2020* et *AutoPore*) : le volume des pores d'adsorption s'élève à $0.51 ml.g^{-1}$ et le volume des pores de transport est de $0.66 ml.g^{-1}$. La porosité d'adsorption et la porosité de transport sont présents approximativement dans les mêmes proportions dans ce type de matériau. Connaissant le volume géométrique d'un échantillon et sa masse, les différentes porosités ont été estimées : $\phi_\mu = (32.2 \pm 0.2)\%$ et $\phi_M = (41.6 \pm 0.2)\%$. La porosité totale de ce type de charbon actif est donc $\phi_t = (73.8 \pm 0.4)\%$, ce qui est cohérent pour un charbon activé. Grâce à la technique de caractérisation ultrasonore, les propriétés mécaniques apparentes du matériau poreux ont été établies : $K(\phi) = (115 \pm 40) MPa$, $G(\phi) = (75 \pm 25) MPa$ et $\mu(\phi) = 0.23 \pm 0.15$. A l'aide de modèle d'homogénéisation réversible, les propriétés mécaniques du squelette ont pu être établies : $K_s = 5765 MPa$, $G_s = 3480 MPa$ et $\mu_s = 0.248$. Par ailleurs, le module d'incompressibilité du squelette a pu être estimé à l'aide du banc expérimental développé dans ce travail : le module de l'échantillon est alors de $(6000 \pm 500) MPa$, ce qui cohérent avec la valeur trouvée par le modèle d'homogénéisation réversible, aux incertitudes près.

Dans un deuxième temps, des mesures d'isothermes d'adsorption de CO_2 à $45^\circ C$ et de CH_4 à $30^\circ C$ et des déformations induites ont été effectuées sur le charbon actif avec le dispositif expérimental mise en œuvre dans ce travail de thèse. Les isothermes d'adsorption sont parfaitement réversibles pour les deux différents gaz engagés. Cependant, cela n'est pas le cas dans les courbes des déformations. En effet, lors du premier cycle d'adsorption, les déformations induites lors de la désorption ne correspondent pas à celles induites par l'adsorption. Cette irréversibilité de la déformation a été assimilée au phénomène de compression des grains de charbon composant de la matrice du matériau. Une fois la matrice compactée, les déformations induites par adsorption deviennent réversibles. Or ce phénomène est difficilement prédictible car il dépend de plusieurs paramètres comme la morphologie et la taille des grains. Lors du premier cycle, il existe une compétition entre la déformation due à la compression de la matrice et celle due à l'adsorption du gaz. De ce fait, afin que la déformation soit uniquement induite par l'adsorption de gaz, un changement d'état de référence a été effectué après le premier cycle.

Les données expérimentales ont été établies après ce changement de référence, la confrontation modélisation et expérimentation a pu être réalisée. A partir des propriétés mécanique du squelette et des isothermes d'adsorption mesurées expérimentalement, les déformations induites par adsorption ont été calculées et comparées à celles mesurées. Un bon accord entre les déformations prévues et mesurées a été remarqué lors de l'adsorption du CO_2 et du CH_4

à 30°C et 45°C. Les déformations volumiques de l'échantillon immergé sont plus importantes lors de l'adsorption du CO_2 que du CH_4 , jusqu'à 2.3% pour le CO_2 et 1.7% pour le CH_4 . Ce résultat vient du fait que la quantité de molécules de CO_2 adsorbée est plus importante que celle du CH_4 pour une pression donnée. Cela implique donc un gonflement plus élevé pour le CO_2 . Pour un matériau immergé dans un fluide, l'adsorption a induit une augmentation de la porosité d'adsorption avec celle de la porosité de transport. De ce fait, la porosité totale augmente : l'adsorption du CO_2 et du CH_4 entraîne des augmentations respectives de la porosité totale de 2.2% et 1.9%. L'augmentation de la porosité totale implique la diminution des propriétés mécaniques : le module d'incompressibilité apparent diminue de 4.8% et de 4.2% lors de l'adsorption du CO_2 et du CH_4 .

Le modèle poromécanique étendu à la double porosité a calculé des déformations induites par adsorption qui sont cohérentes avec celles mesurées expérimentalement pour un charbon actif immergé dans un fluide. Cependant, dans les réservoirs naturels, le charbon ne peut pas se déformer aussi librement que dans nos expérimentations : il subit des contraintes extérieures qui l'empêche de se déformer. Dans ce cas précis, les déformations macroscopiques sont quasi-nulles. A l'aide de notre modèle poromécanique étendu à la double porosité, il a été possible de simuler les variations des paramètres du modèle induites par les isothermes d'adsorption mesurées en imposant une déformation nulle. Les évolutions du coefficient de confinement et de la pression effective dans les pores d'adsorption sont très proches dans le cas où l'échantillon est immergé et dans le cas contraint. La variation de la porosité d'adsorption est la même lors de l'adsorption du CO_2 et CH_4 dans les deux cas. La différence entre les deux cas d'études a été remarqué lors de l'étude de l'évolution de la porosité de transport. En effet, lorsque l'échantillon a été virtuellement contraint, la porosité de transport diminue jusqu'à 2.6% et 2.2% lors de l'adsorption respective de CO_2 et CH_4 . Ainsi lorsque le matériau ne peut pas se déformer librement, l'adsorption des gaz induit une augmentation des pores d'adsorption entraînant une diminution de la porosité de transport. Cela nous a replacé dans le contexte industriel de la thèse, à savoir que l'injection du CO_2 dans les réservoirs naturels provoque une diminution de la perméabilité de la roche due à la fermeture de la porosité de transport induite par l'adsorption dans les pores d'adsorption.

Afin d'appliquer le modèle poromécanique sur un matériau plus *naturel*, un charbon de mine sera caractérisé dans le chapitre suivant. Cela permettra d'étudier un cas réel dans les conditions réservoirs.

4.6 Bibliographie du chapitre

- Barboura, S., 2007. Modélisation micromécanique du comportement de milieux poreux non linéaires : Applications aux argiles compactées. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Battistutta, E., Van Hemert, P., Lutynski, M., Bruining, H., Wolf, K.-H., 2010. Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal. *International Journal of Coal Geology* 84 (1), 39–48.

-
- Chen, G., Yang, J., Liu, Z., 2012. Method for simultaneous measure of sorption and swelling of the block coal under high gas pressure. *Energy & Fuels* 26 (7), 4583–4589.
- Cui, X., Bustin, R. M., Chikatamarla, L., 2007. Adsorption-induced coal swelling and stress : Implications for methane production and acid gas sequestration into coal seams. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)* 112 (B10).
- Day, S., Fry, R., Sakurovs, R., 2008. Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology* 74 (1), 41–52.
- Denny, P., 2002. Compaction equations : a comparison of the Heckel and Kawakita equations. *Powder Technology* 127 (2), 162–172.
- Espinoza, D., Vandamme, M., Pereira, J.-M., Dangla, P., Vidal-Gilbert, S., 2014. Measurement and modeling of adsorptive–poromechanical properties of bituminous coal cores exposed to CO₂ : Adsorption, swelling strains, swelling stresses and impact on fracture permeability. *International Journal of Coal Geology* 134, 80–95.
- Gensterblum, Y., Van Hemert, P., Billefont, P., Busch, A., Charrière, D., Li, D., Krooss, B., De Weireld, G., Prinz, D., Wolf, K.-H., 2009. European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. I : Activated carbon. *Carbon* 47 (13), 2958–2969.
- Hahn, C., 1986. Compaction and springback behaviour of spray dried granulates. *Le Journal de Physique Colloques* 47 (C1), C1–91.
- Heckel, R., 1961. Density-pressure relationships in powder compaction. *Trans Metall Soc AIME* 221 (4), 671–675.
- Hol, S., Spiers, C. J., 2012. Competition between adsorption-induced swelling and elastic compression of coal at CO₂ pressures up to 100MPa. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (11), 1862–1882.
- Kawakita, K., Lüdde, K.-H., 1971. Some considerations on powder compression equations. *Powder technology* 4 (2), 61–68.
- Khaddour, F., Knorst-Fouran, A., Plantier, F., Piñeiro, M. M., Mendiboure, B., Miqueu, C., 2014. A fully consistent experimental and molecular simulation study of methane adsorption on activated carbon. *Adsorption* 20 (4), 649–656.
- Malheiro, C., Mendiboure, B., Plantier, F., Blas, F. J., Miqueu, C., 2014. Density functional theory for the description of spherical non-associating monomers in confined media using the SAFT-VR equation of state and weighted density approximations. *The Journal of chemical physics* 140 (13), 134707.
- Nikoosokhan, S., Brochard, L., Vandamme, M., Dangla, P., Pellenq, R. J.-M., Lecampion, B., Fen-Chong, T., 2012. CO₂ Storage in Coal Seams : Coupling Surface Adsorption and Strain. *Geomechanics in CO Storage Facilities*, 115–132.

-
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., 2008. Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption* 14 (4-5), 539–556.
- Pan, Z., Connell, L. D., Camilleri, M., 2010. Laboratory characterisation of coal reservoir permeability for primary and enhanced coalbed methane recovery. *International Journal of Coal Geology* 82 (3), 252–261.
- Patel, S., Kaushal, A. M., Bansal, A. K., 2006. Compression physics in the formulation development of tablets. *Critical ReviewsTM in Therapeutic Drug Carrier Systems* 23 (1).
- Pini, R., Ottiger, S., Burlini, L., Storti, G., Mazzotti, M., 2009. Role of adsorption and swelling on the dynamics of gas injection in coal. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)* 114 (B4).
- Rouquerol, F., LUCIANI, L., LLEWELLYN, P., DENOYEL, R., ROUQUEROL, J., 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 2 (P1050), p1050–1.
- Saint-Raymond, O., 1995. Etude de l'influence de la texture et de la structure des produits pharmaceutiques sur leur comprimabilité. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Souriou, D., 2007. Compaction conventionnelle et compaction grande vitesse (CGV) de céramiques : influence du procédé de compactage sur le frittage. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- van Bergen, F., Pagnier, H., Krzystolik, P., 2006. Field experiment of enhanced coalbed methane-CO₂ in the upper Silesian basin of Poland. *Environmental Geosciences* 13 (3), 201–224.

Chapitre 5

Application sur un matériau naturel : le charbon de mine.

Dans le chapitre précédent, les mesures d'isotherme d'adsorption et de déformations induites effectuées sur le dispositif expérimental ont permis de tester et valider la consistance du modèle poromécanique étendu à la double porosité. Ce chapitre est consacré à la caractérisation d'un charbon naturel. Cette étude permettra de présenter un matériau composant un réservoir naturel *réel*.

Sommaire

5.1	Présentation du matériau utilisé.	128
5.2	Caractérisations du charbon naturel.	129
5.2.1	Caractérisation des volumes poreux.	129
5.2.2	Caractérisation des propriétés de la matrice.	133
5.2.3	Caractérisation des propriétés homogénéisées.	135
5.3	Mesures simultanées de l'adsorption et de la déformation.	137
5.3.1	Mesure des isothermes d'adsorption.	137
5.3.2	Mesure des déformations.	138
5.3.3	Bilan des données expérimentales.	140
5.4	Applications du modèle dans les milieux homogènes.	140
5.4.1	Propriétés mécaniques initiales.	140
5.4.2	Milieu homogène immergé dans un fluide.	143
5.5	Limites du modèle et avantages du montage expérimentale.	148
5.6	Conclusions et discussions.	150
5.7	Bibliographie du chapitre	152

Le dispositif expérimental développé dans ce travail et le modèle poromécanique étendu à la double porosité ont été vérifiés et validés à l'aide d'un matériau artificiel, le charbon actif. Ce chapitre fait l'objet d'une étude sur un matériau *naturel*. Cette étude permet de se placer dans les conditions des réservoirs naturels lors de la récupération assistée de méthane par injection de dioxyde de carbone.

La première partie présente le matériau naturel. A partir des images recueillies par la caméra numérique, un réseau de failles naturelles est visible et présent sur la surface du matériau. La présence de ce réseau de macrofissures naturelles implique une hétérogénéité du matériau.

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation du charbon de mine. A l'aide de techniques expérimentales de caractérisation (*ASAP 2020* et *AutoPore*), les volumes des pores d'adsorption et des pores de transport sont estimés. Le charbon naturel possède la particularité d'associer trois échelles de porosité bien distincte : une porosité d'adsorption, une porosité de transport et des macrofissures. Les propriétés mécaniques du squelette et apparentes solide poreux sont estimées à l'aide du banc d'essai développé dans ce travail et de la technique ultrasonore.

Les mesures simultanées des isothermes d'adsorption et des courbes des déformations sont présentées dans la troisième partie de ce chapitre. Les isothermes d'adsorption sont effectuées avec le CO_2 et le CH_4 à la température de $45^\circ C$.

La quatrième partie est consacrée à l'application du modèle poromécanique sur ce charbon naturel. A partir des mesures des isothermes d'adsorption et des caractérisations des propriétés mécaniques, le modèle étendu à la double porosité est appliqué. Les déformations prévues par le modèle sont en accord avec celles mesurées sur les zones homogènes du charbon naturel immergé dans les deux fluides différents. Les évolutions des paramètres composant le modèle sont étudiées.

Dans la cinquième partie, la limite du modèle pour les milieux hétérogènes et l'avantage du montage expérimental sont apportés. Dans l'état actuel du modèle, il n'est pas possible de calculer les déformations d'un matériau hétérogène tel que le charbon naturel. En effet, le modèle poromécanique a été développé pour un solide poreux homogène et isotrope. Cependant, grâce au dispositif expérimental, l'état de surface de l'échantillon peut être visualisé lors de l'adsorption de gaz. La fermeture des macrofissures qui est due au gonflement des zones homogènes induit par adsorption, est mise en évidence par ce dispositif.

5.1 Présentation du matériau utilisé.

Le matériau choisi est un charbon naturel afin de calculer les déformations induites par adsorption. Ce charbon naturel provient d'une mine d'Afrique du Sud. Le bloc de charbon est montré à l'image 5.1, les échantillons sont carottés du bloc.

Le matériau caractérisé dans ce chapitre est un échantillon de ce charbon actif de forme cylindrique de hauteur $h = (2.070 \pm 0.001)cm$ et de diamètre $d = (2.492 \pm 0.001)cm$. Le volume géométrique de l'échantillon est $V_{ech} = (10.09 \pm 0.01)mL$. Avant toute caractérisation ou manipulation, l'échantillon doit être purifié. L'étape de purification du charbon naturel est développée dans l'annexe A. La perte de masse de l'échantillon est $\approx 4.4\%$. La masse du squelette de l'échantillon après purification est alors de $m_s = (13.913 \pm 0.001)g$. L'image 5.2 présente



FIGURE 5.1 – Image du bloc de charbon naturel.

l'état de surface de l'échantillon de charbon naturel après purification. Elle correspond à l'image de référence. Dans ce chapitre, les différentes images prises à la surface de l'échantillon ont une résolution de $18.8\mu m$.

Des fractures naturelles sont visibles sur la surface du matériau de la figure 5.2. Elles sont définies comme étant le *cleat system*, et représentent les macrofissures. Dans les travaux d'Harpalani and Schraufnagel (1990), une représentation schématique d'un charbon naturel est introduite où des blocs de matrices composés de micropores sont séparés par des fractures naturelles. Ces fractures délimitent des zones considérées comme homogènes. Ces dernières peuvent être représentées par des VER, dont la définition est donnée dans la partie 1.3.2. Les modèles poromécaniques sont développés pour un matériau homogène et isotrope. La méthode de mesure des déformations par corrélation d'images a l'avantage de sélectionner des zones de corrélations. Dans ce cas, les déformations mesurées par DIC dans ce chapitre correspondent à celles des zones homogènes afin de pouvoir appliquer nos modèles.

5.2 Caractérisations du charbon naturel.

La caractérisation des volumes poreux est nécessaire afin de déterminer les différentes porosités du charbon naturel. Une fois cette caractérisation faite, celle des propriétés mécaniques est réalisée par le biais de tests ultrasonores.

5.2.1 Caractérisation des volumes poreux.

Les méthodes de caractérisation des volumes poreux sont les mêmes que celles utilisées dans le chapitre 3, partie 4.1.1.

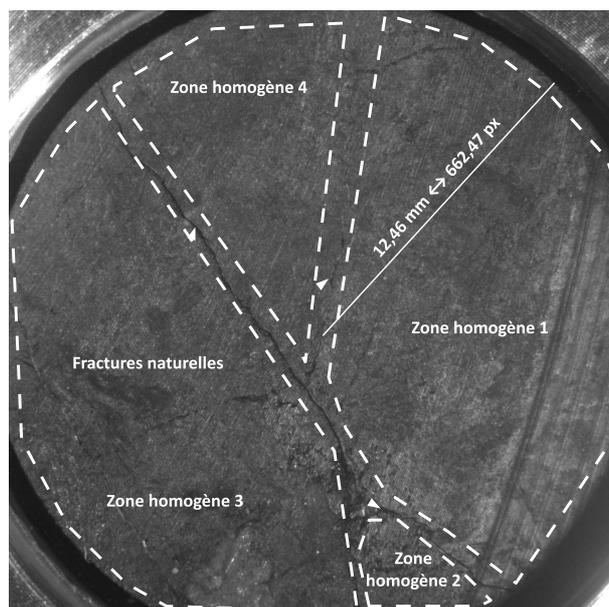


FIGURE 5.2 – Image de l'état de surface du charbon naturel. Les fractures sont visibles à l'échelle macroscopique et délimitent des zones homogènes.

5.2.1.1 Volume de la porosité d'adsorption.

Le volume de la porosité d'adsorption du charbon naturel est déterminé à partir des isothermes d'adsorption mesurées par le porosimètre à gaz l'ASAP2020. Les conditions d'analyses sont les mêmes que les caractérisations faites dans le chapitre 3, à savoir le gaz utilisé est l'azote à une température de $77K$. Il est à noter que pour obtenir ces deux isothermes, le temps d'analyse a été augmenté. En effet, ce type de matériau possède une faible porosité de transport. De ce fait, la diffusion des molécules de gaz dans les pores est plus longue pour des faibles pressions relatives. L'isotherme d'adsorption mesurée par l'appareil expérimental est représentée dans la figure 5.3.a. La courbe a l'allure d'une isotherme composite type ($I + IV$). Dans les travaux de Rouquerol et al. (2003), ce type d'isotherme composite est le résultat d'un matériau complexe. Aux plus basses pressions relatives, les pores d'adsorption se remplissent d'abord, d'où la forte augmentation des quantités adsorbées au début des isothermes, caractéristique d'une microporosité. A partir d'une certaine pression relative ($\approx 0.8 P/P_0$), une augmentation plus rapide de l'adsorption est due au phénomène de condensation capillaire dans les pores. La désorption du gaz condensé par capillarité n'est pas réversible, d'où la présence d'un cycle d'hystérésis lors de la désorption par rapport à l'adsorption. D'après les différents types d'isothermes d'adsorption vus dans la partie 1.2.2.5, le cycle d'hystérésis dans l'isotherme pourrait indiquer la présence de mésopores dans le charbon naturel. Cependant, la chute brutale de l'isotherme de désorption dans la gamme de pression relative $0.45 < P/P_0 < 0.5$ a déjà été identifiée dans certains travaux issus de la littérature (Kuila (2013)). Ce phénomène de chute dans cette gamme de pression relative est lié à l'effet de la résistance à la traction de la désorption des molécules de gaz (Haynes (1983)). La disparition de l'hystérésis est due à l'instabilité du ménisque capillaire pendant l'évaporation dans les pores de tailles inférieures à $4nm$ (Groen et al. (2003)). De ce fait, il est possible que cet effet se déroule dans les méso-

5.2. Caractérisations du charbon naturel.

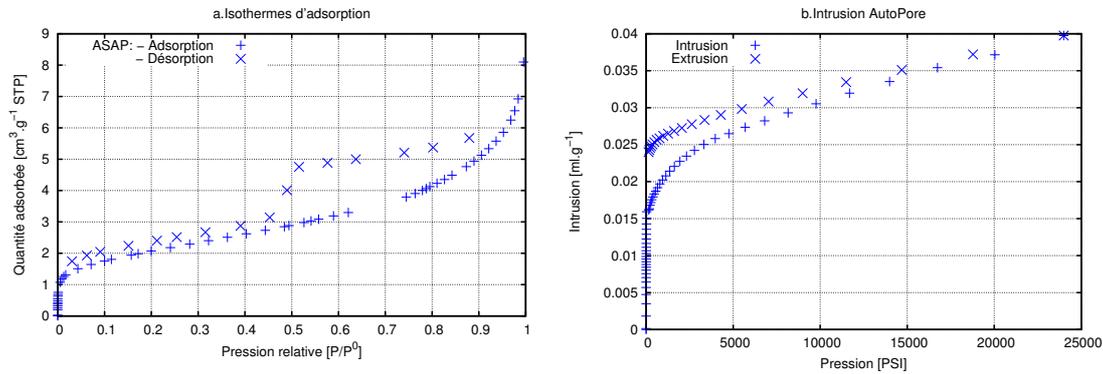


FIGURE 5.3 – Caractérisations des volumes poreux du charbon naturel. a : Isothermes d’adsorption mesurées par des techniques de porosimétrie à gaz : *ASAP* et *Tristar*. b : Intrusion de mercure mesurée par le porosimètre à mercure : *AutoPore*.

pores de faibles tailles et/ou dans les micropores. Il existe différents types de boucles d’hystérésis rapportés de la littérature, le type mesuré dans ce travail caractérise les charbons naturels micro-mésoporeux (Thommes et al. (2015)).

A partir de l’isotherme mesurée par l’*ASAP* et en appliquant la théorie *BET*, la surface spécifique vaut $S_{BET} = (7.10 \pm 0.04)m^2.g^{-1}$. Dans les caractérisations de charbons naturels tirées de la littérature, les surfaces BET diffèrent beaucoup. Dans les travaux de Gan et al. (1972) et Linares-Solano et al. (1979), dans les mêmes conditions expérimentales (azote à 77K), les surfaces spécifiques de charbons différents varient entre $1m^2.g^{-1}$ et $100m^2.g^{-1}$. Ce qui place notre valeur de surface dans la gamme de celles mesurées dans la littérature.

A partir de l’analyse réalisée par l’*ASAP*, il est possible de déterminer le volume des pores d’adsorption présents dans le charbon naturel. Le volume de la porosité d’adsorption vaut : $V_{\phi\mu} = 0.0031mL.g^{-1}$. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle obtenue pour le charbon actif.

5.2.1.2 Volume de la porosité de transport.

D’après les isothermes d’adsorption de la figure 5.3.a., le charbon naturel est composé de micropores et mésopores pouvant adsorber des molécules de gaz. Le volume macroporeux est caractérisé par le porosimètre à mercure l’*Autopore*. Cette technique permet de caractériser ce type de porosité. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées pour la caractérisation du charbon actif. La courbe d’intrusion de mercure en fonction de sa pression est représentée dans la figure 5.3.b. Comme dans la caractérisation du volume macroporeux du charbon actif établi dans la partie 4.1.1.2, l’intrusion de mercure est plus élevée lors de l’extraction du fluide pour une pression donnée. Il reste un volume de mercure piégé dans l’échantillon à la fin de la manipulation. La méthode d’analyse de l’*AutoPore* estime un volume de méso/macro-pores de l’ordre $V_{\phi M} = 0.027mL.g^{-1}$. Les volumes de mercure introduits dans le charbon naturel sont 10 fois inférieurs à ceux du charbon actif. C’est la raison pour laquelle le volume des pores de transport du charbon naturel est plus faible que celui du charbon actif.

Cependant, le volume des pores d’adsorption, établi dans la section précédent, est plus faible

que celui des pores de transport. La présence de la porosité d'adsorption est donc moins importante par rapport à la porosité de transport.

5.2.1.3 Distributions des tailles de pores.

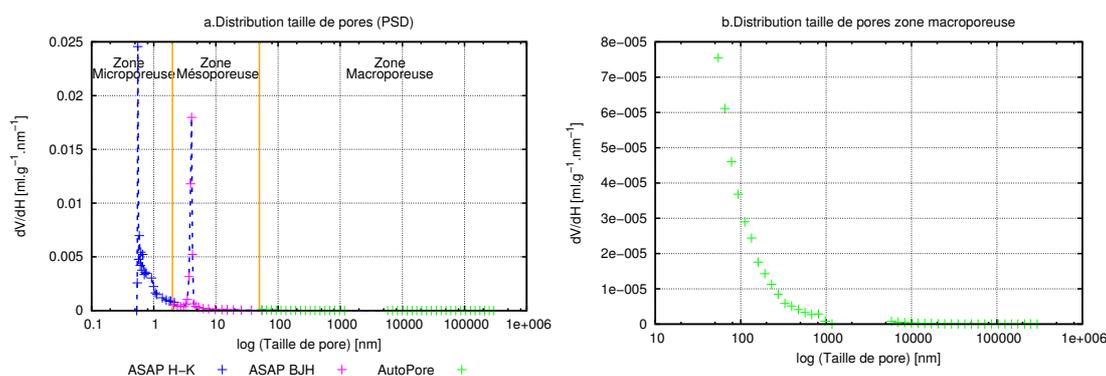


FIGURE 5.4 – Distribution des tailles de pores du charbon naturel. a. Distribution des tailles de pores sur toute la gamme. b. Distribution des tailles de pores déterminée à partir des mesures de l'AutoPore.

La distribution des tailles de pores du charbon naturel est construite à partir des caractérisations faites dans les sections précédentes. La PSD de la zone microporeuse est estimée par le biais de l'isotherme mesurée par l'ASAP et l'application du modèle H-K (voir travaux de Horváth and Kawazoe (1983)). Dans le cas du charbon naturel, il existe de la petite mésoposité dans ce type de matériau. Afin de déterminer la PSD de cette zone, la caractérisation faite par l'ASAP est utilisée avec la méthode BJH en désorption (cf travaux de Barrett et al. (1951)).

Enfin, la PSD de la zone macroporeuse est construite à partir de la courbe de l'intrusion de mercure mesuré par l'AutoPore combinée à la loi de Laplace. La distribution des tailles de pores du charbon naturel est représentée dans la figure 5.4.a. Il est remarqué deux pics : dans les zones de microposité, le pic est centré autour de la taille de pore de $\approx 0.5\text{nm}$ et dans la zone mésoposité, il est centré à $\approx 4\text{nm}$. Ce dernier pic est lié à la chute brutale de la désorption entre les pressions relatives $0.45 < P/P_0 < 0.5$ (voire figure 5.3.a) due à la présence de plusieurs familles de pores de tailles inférieures à 4nm . De ce fait, le pic à $\approx 4\text{nm}$ qui est calculé directement par la méthode BJH, n'affirme pas la présence de la famille de pores de taille à 4nm . Cependant, la présence de mésopores de taille inférieure à 4nm et de micropores est justifiée.

Afin d'enlever l'effet d'échelle de ce graphique, la PSD déterminée à partir des mesures de l'AutoPore est présentée dans la figure 5.4.b. Comme il a été signalé lors de l'interprétation des résultats de la PSD du charbon actif, les points en dessous de 50nm sont discutables car ces points rentrent dans les limites de la caractérisation de l'AutoPore. Cependant, des tailles de pore entre $[50 - 200]\text{nm}$ sont présentes dans le charbon naturel.

De plus, la limite de caractérisation des tailles supérieures de l'AutoPore est $300\mu\text{m}$. De ce fait, le volume des pores supérieures à cette taille n'est pas estimé. Sur l'image de la surface de

l'échantillon 5.2, il est possible de distinguer des fractures sur l'échantillon du charbon naturel à l'échelle macroscopique. Donc, le volume de cette porosité de transport macroscopique n'est pas comptabilisé dans le volume, V_{ϕ_M} . Mais cela n'est pas contraignant. En effet, ces fractures induisent des zones d'hétérogénéités dans l'échantillon. Le charbon naturel n'est donc pas un matériau homogène et isotrope. Mais il est composé de milieux homogènes ayant en "moyenne" un comportement identique (cf 5.2). Or, dans les modèles poromécaniques, les équations d'état sont établies pour un matériau homogène et isotrope qui peut être représenté par un VER (voir la figure 1.11 et la définition d'un VER dans la partie 1.3.2). Donc les volumes caractérisés par l'*AutoPore* correspondent aux volumes des méso/macro-pores présents dans une zone homogène de l'échantillon qui peut être assimilée par un VER à l'échelle microscopique.

5.2.2 Caractérisation des propriétés de la matrice.

L'échantillon du charbon naturel, présenté dans la partie 5.1, est placé dans la cellule de mesure du nouvel dispositif présenté sur la figure 3.1) et les propriétés de la matrices poreuses sont caractérisées. Elles font l'objet de ce paragraphe.

5.2.2.1 Estimation du coefficient de dilatation thermique.

La purification des échantillons s'effectue en plusieurs étapes dans ce travail de thèse. Ces étapes sont présentées dans l'annexe A. Les évolutions de la température et des déformations induites de l'échantillon sont données dans la partie A.4. Comme il est expliqué dans cette annexe, le coefficient de dilatation thermique peut être estimé pendant les étapes 2 et 4 de la purification. Les valeurs des coefficients thermiques sont $\alpha_T^2 = (25.2 \times 10^{-6})^\circ C^{-1}$ et $\alpha_T^4 = (21.4 \times 10^{-6})^\circ C^{-1}$ pour les étapes respectives 2 et 4. Ces valeurs sont cohérentes avec les caractérisations de charbon dans la littérature.

5.2.2.2 Volume de la matrice.

L'utilisation de la technique manométrique impose la connaissance des volumes morts de l'appareillage. La calibration des volumes s'effectue par détentes de gaz successivement à partir du volume dosant qui vaut $V_D = (95.95 \pm 0.09)ml$. L'explication de cette méthode de calibration est donnée dans la partie 1.2.2.1, et le volume dosant de notre dispositif expérimental est défini dans la section 3.1.1. Le volume accessible au gaz dans la cellule de mesure contenant le charbon naturel est $V_M = (180.2 \pm 0.3)ml$ et le volume total calibré vaut $V_T = (276.2 \pm 0.3)ml$. Les précisions des volumes sont respectivement 0.17% et 0.11%. Le volume de la cellule de mesure à vide est $V_M^0 = (188.8 \pm 0.3)ml$. La différence entre le volume de la cellule de mesure à vide et celui de la cellule contenant l'échantillon correspond au volume du squelette de l'échantillon : $V_s = (8.6 \pm 0.6)mL$. A partir des équations 3.13 et de la masse du squelette donnée dans le paragraphe 5.1, la densité du squelette et son incertitude peuvent être estimées : $\rho_s = (1.6 \pm 0.1)kg.L^{-1}$. Espinoza et al. (2014) ont travaillé sur le même type de charbon naturel. Ils ont pu estimer une densité du squelette du charbon à $1.51kg.L^{-1}$. La valeur déterminée par notre dispositif expérimental est donc cohérente.

Les différentes porosités peuvent donc être déterminées à partir des volumes de chaque porosité. La méthode de détermination des porosités est introduite dans la partie 4.1.2.2. Les

volumes des pores d'adsorption et des pores de transport de l'échantillon sont estimés respectivement à $V_{\phi_\mu} = (4.3130 \pm 0.0003).10^{-2}mL$ et $V_{\phi_M} = (3.7565 \pm 0.0003).10^{-1}mL$. La somme de ces volumes et de celui du squelette du matériau vaut $(9.0 \pm 0.6)mL$. Cette valeur ne correspond pas à celle du volume géométrique de l'échantillon, qui est $V_{ech} = (10.09 \pm 0.01)mL$. La différence entre ces deux volumes, noté V_M^M est identifiée comme le volume des failles macroscopiques. En effet, le porosimètre à mercure caractérise des tailles de pores jusqu'à $300\mu m$. Le volume des pores de transport ne tient pas en compte des tailles de pores supérieures à cette valeur. Le volume des microfissures et des macrofissures n'est pas caractérisé par l'*AutoPore*. Le volume de ce type de porosité vaut $V_M^M = (1.1 \pm 0.6)mL$. Cependant, cette forme de porosité ne rentre pas en jeu dans notre modèle poromécanique pour les raisons présentées dans le paragraphe 5.4.

Les porosités initiales peuvent être déterminées à partir des équations 1.1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_\mu = (0.4275 \pm 0.0005)\% \\ \phi_M = (3.723 \pm 0.004)\% \\ \phi_M^M = (11 \pm 5)\% \end{array} \right. \quad (5.1)$$

L'incertitude des micro/macrofissures est importante et est due à l'incertitude sur le volume V_M^M qui est la somme des incertitudes de V_{ϕ_μ} , V_{ϕ_M} , V_{ϕ_s} et V_{ech} . La porosité totale de l'échantillon est estimée à $\phi_t = (15 \pm 5)\%$. Dans les travaux de Espinoza et al. (2014), les porosités totales des échantillon sont mesurées entre $[11.2 - 14.4]\%$, ce qui nous place dans l'intervalle des valeurs, aux incertitudes près.

Afin d'appliquer les modèles poromécaniques, les porosités ϕ_μ et ϕ_M sont uniquement considérées car les déformations calculées sont celles des zones homogènes. Dans ce cas, seules ces porosités sont présentes dans ces zones. La porosité totale initiale des zones considérées est donc $\phi = (4.151 \pm 0.005)\%$.

5.2.2.3 Caractérisation du module d'incompressibilité du squelette.

Le module d'incompressibilité du squelette est caractérisé à partir de notre nouvelle technique expérimentale. En injectant l'hélium dans la cellule de mesure où se trouve l'échantillon, la valeur de ce module peut être estimée à partir des déformations dues à la pression du gaz sur l'échantillon. Dans la partie 4.1.2.3, nous avons vu que la pression du gaz non-adsorbé exercée sur le matériau induit une contraction de ce dernier. Dans ce cas, la poromécanique classique peut être appliquée, elle a été développée dans la section 1.3.1.

Les déformations de la zone homogène 1 de la surface de l'échantillon (voir figure 5.2) sont calculées par la biais de la corrélation d'images. Dans la figure 5.5, ces déformations sont tracées en fonction de la pression bulk. Les points expérimentaux sont ajustés à partir de l'équation 1.27. La valeur absolue du coefficient directeur de la droite correspond au module de compressibilité du squelette, $K_s = (7700 \pm 800)MPa$. Dans les travaux de Hol and Spiers (2012), les modules de compressibilité du squelette de différents charbons naturels sont estimés à $7600MPa$. Même si les matériaux utilisés sont différents entre les deux travaux, notre valeur de K_s reste cohérente.

5.2. Caractérisations du charbon naturel.

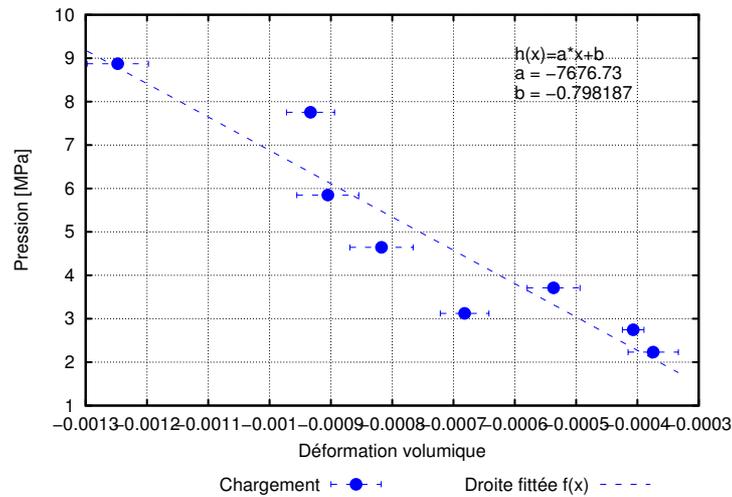


FIGURE 5.5 – Mesure du coefficient de compressibilité du squelette, K_s . La valeur absolue du coefficient directeur de la droite ajustée donne la valeur du coefficient.

5.2.3 Caractérisation des propriétés homogénéisées.

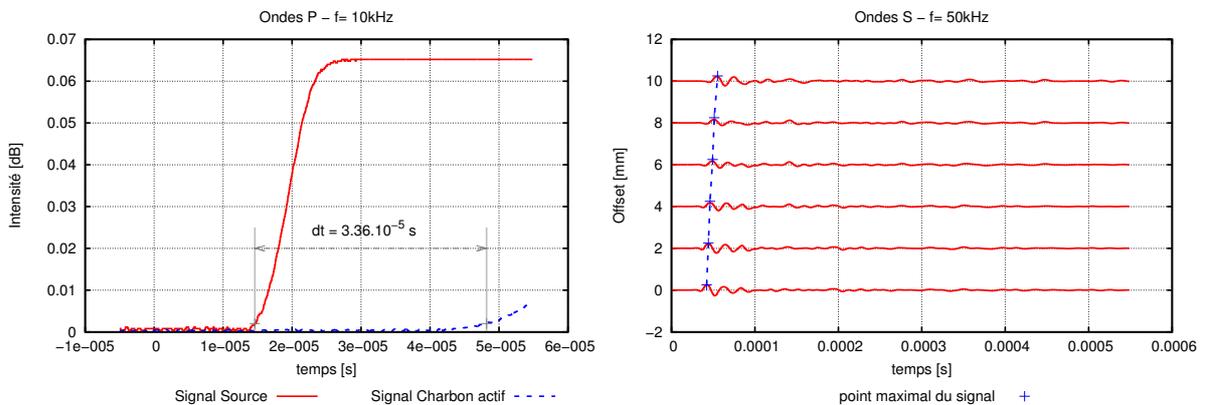


FIGURE 5.6 – Caractérisations des propriétés mécaniques du charbon naturel par ultra-son. a : Ondes longitudinales, exemple $f = 10kHz$. b : Ondes transversales, signaux pour $f = 50kHz$.

La méthode par ultra-son, dont le principe a été présenté dans la partie 1.3.3, est utilisée afin de caractériser les propriétés mécaniques du charbon naturel. Un échantillon d'une hauteur de $h = (58.44 \pm 0.04)mm$ est placé dans les montages présentés de la figure 1.12.

La figure 5.6.a. illustre les signaux des ondes P . La différence entre le début du signal sans échantillon et le signal qui traverse l'échantillon correspond au temps de vol des ondes P dans la hauteur du matériau. Dans l'exemple de la figure 5.6.a., le temps de propagation des ondes P est de $\Delta t = 3.36 \times 10^{-5}s$ pour une fréquence de $10kHz$. Le tableau 5.1 présente les résultats des temps de vol en fonction des fréquences des signaux émis. Les explications des incertitudes sont données lors de la caractérisation du charbon actif (voir le paragraphe 4.1.3). Comme lors des essais sur le charbon actif, les vitesses de propagations des ondes P varient

Charbon naturel	h [mm]	58.44 ± 0.04		
f [kHz]	t_0 [μs]	t_f [μs]	Δt [μs]	V_p [m.s ⁻¹]
10	14.6 ± 0.1	48.2 ± 0.1	33.6 ± 0.2	1740 ± 10
20	13.9 ± 0.1	44.4 ± 0.1	30.5 ± 0.2	1920 ± 15
50	13.5 ± 0.1	40.7 ± 0.1	27.2 ± 0.2	2150 ± 20
100	13.2 ± 0.1	39.3 ± 0.1	26.1 ± 0.2	2240 ± 20

TABLE 5.1 – Résultats des vitesses de propagations des ondes P dans le charbon naturel. t_0 correspond au début du signal de la source, t_f correspond à celui qui traverse l'échantillon, Δt : temps de vol, V_p : vitesse de propagation des ondes longitudinales.

peu en fonction de la fréquence. Dans ce cas, les propriétés mécaniques de ce type de charbon sont supérieures, donc une vitesse de propagation des ondes plus rapide. La vitesse moyenne de propagation des ondes longitudinales dans le charbon naturel est $V_p = 2012.5m.s^{-1}$. L'écart type est $\sigma_{V_p} = 226m.s^{-1}$. Donc $V_p = (2000 \pm 200)m.s^{-1}$.

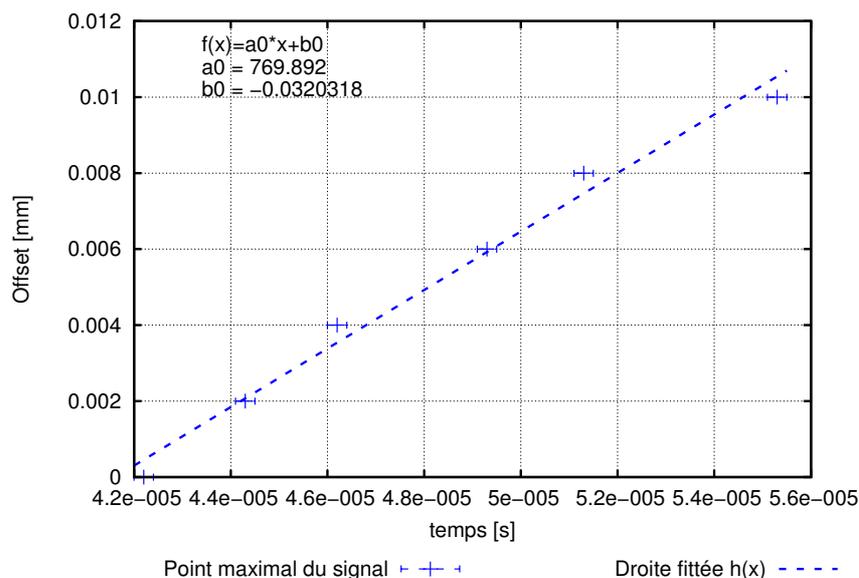


FIGURE 5.7 – Résultats ondes S pour la fréquence $f = 50kHz$. Le coefficient directeur de la droite ajustée correspond à la vitesse des ondes S traversant l'échantillon.

La figure 5.6.b. présente les signaux reçus pour différentes positions du laser, pour une fréquence de $50kHz$. Comme lors la caractérisation du charbon actif, les maxima des signaux sont pris comme référence. Le temps correspondant au point maximal est tracé en fonction de la position du laser. Cette courbe est donnée dans la figure 5.7. Cette courbe est une droite, dont le coefficient directeur correspond à la vitesse de propagations des ondes transversales dans le charbon naturel. D'après l'ajustement de la courbe sur la figure 5.7, la vitesse des ondes transversales est $V_s = (770 \pm 10)m.s^{-1}$.

En utilisant les équations établies dans la partie 1.3.3 ainsi que les différentes vitesses de

propagations et la densité du matériau estimée dans la section 5.2.2.2, le module d'incompressibilité et de cisaillement homogénéisés sont calculés. Ils valent respectivement : $K = (5300 \pm 300)MPa$ et $G = (950 \pm 60)MPa$. Le coefficient de poisson et le module de Young peuvent être déterminés : $\nu = (0.42 \pm 0.01)$ et $E = (2700 \pm 200)MPa$. Gentzis et al. (2007) mesure des modules de Young entre $[1119 - 5070]MPa$ et des coefficients de poisson entre $[0.26 - 0.48]$ pour différents types de charbon. Nos valeurs expérimentales sont cohérentes avec celles de la littérature, même si les types de charbon utilisés sont différents. Comme il a été signalé dans le chapitre 1, les propriétés mécaniques macroscopiques d'un matériau poreux dépendent fortement de la porosité. De ce fait, les vitesses de propagations des ondes P et S qui traversent le milieu poreux dépendent aussi de la porosité. C'est la raison pour laquelle, les propriétés du charbon naturels sont supérieures que celles du charbon actif car sa porosité est plus faible.

Cette partie a été consacrée aux différentes caractérisations du charbon naturel. A partir des estimations des volumes poreux, les différentes porosités sont connues. Les propriétés mécaniques du matériau sont déterminées à partir de la méthode de caractérisation ultrasonore. A ce stade, seules les quantités de matières adsorbées manquent afin de calculer les déformations par nos modèles poromécaniques.

5.3 Mesures simultanées de l'adsorption et de la déformation.

L'échantillon de charbon naturel, présenté dans la partie 5.1, est disposé sur le hublot saphir de la cellule de mesure du nouveau dispositif expérimental.

5.3.1 Mesure des isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption du CH_4 et du CO_2 à la température de $45^\circ C$ sont mesurées grâce au montage expérimental développé dans ce travail de thèse. Les courbes sont représentées dans la figure 5.8. Entre deux points de ces isothermes, le temps d'équilibre thermodynamique est de $400min$. Ce temps est estimé à l'issue de l'étude des cinétiques d'adsorption et des déformations du charbon naturel figurant en annexe B. Les isothermes d'adsorption et de désorption des deux gaz sont superposées. Elles ne présentent pas de cycle d'hystérésis dans la gamme de pression donnée.

5.3.2 Mesure des déformations.

A chaque point de l'isotherme d'adsorption, une image représentant l'état de surface de l'échantillon est capturée. Elles sont corrélées à partir d'une image de référence qui est non déformée. Le principe de la corrélation d'images est développé dans la partie 1.4.2. Grâce à la DIC, il est possible de représenter les déplacements des patterns suivant deux axes (Ox et Oy) ou les normes des déplacements. Des cartes représentant les champs des déplacements sont donc obtenues (voir section 4.2.2). Dans la figure 5.9.a., le champs de la norme des déplacements dus à l'adsorption du CO_2 à la pression bulk de $5.34MPa$ est donné. Lors de la

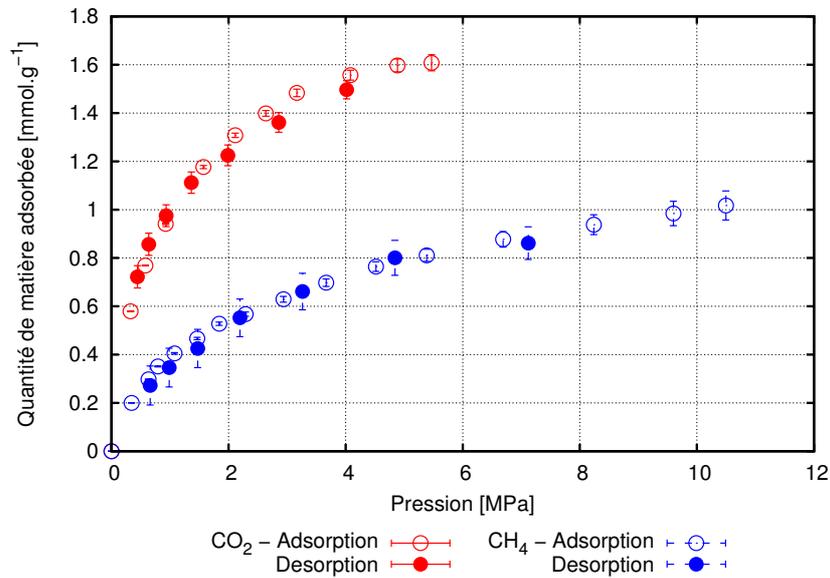


FIGURE 5.8 – Isothermes d’adsorption du CH_4 et CO_2 à $T = 45^\circ C$, charbon naturel.

présentation du matériau dans la partie 5.1, des fractures naturelles sont remarquées sur la surface de l’échantillon (voir la figure 5.2). Ces fractures induisent une hétérogénéité de la surface et délimitent des zones considérées homogènes. Le champs de la norme de la figure 5.9.a n’est pas homogène sur la totalité de la surface, le champs de la norme est discontinu. Cependant des zones homogènes sont identifiables et correspondent à celles délimitées par les fractures naturelles. Comme pour le charbon actif, l’adsorption de gaz induit un gonflement de la matrice poreuse du charbon naturel. Une partie de la zone homogène 1 est considérée afin de déterminer les déformations radiales. La zone homogène 1 est choisie car elle est la plus propice pour l’analyse par le logiciel *Icasoft*. En effet, seules des zones de calcul de forme simple (carré ou rectangle) peuvent être considérées pour déterminer les déplacements des patterns. La zone sélectionnée pour calculer les déformations est schématisée par le rectangle rouge dans l’image 5.9.a. Ce rectangle possède des dimensions de $(480 \times 570)px$, soit $(9 \times 10.7)mm$. Sa surface correspond à $\approx 20\%$ de celle de l’échantillon. Cependant, elle est considérée suffisante pour estimer la déformation radiale. En utilisant la relation 3.9 et la méthode de calcul établie dans la partie 4.2.2, les cartes du champs des déformations sont construites. La carte de la figure 5.9.b représente celle du champs des déformations induit par l’adsorption du CO_2 à $P_b = 5.34MPa$. Les coordonnées du point d’origine de l’équation 3.9 sont déterminées à partir du point dont son déplacement est le plus faible (voir explications dans la section 4.2.2). Les déformations radiales sont homogènes, mise à part au voisinage du point d’origine. Sur l’image corrélées de la figure 5.9.a, le point d’origine est situé vers le centre de l’échantillon. Il est localisé sur la carte au niveau du pic, vers les basses valeurs de X et celles centrales de Y . Ce pic a été remarqué sur la carte des déformations du charbon actif dans la figure 3.6. Les explications de cet artefact sont données dans la partie 4.2.2. De ce fait, pour s’affranchir de cette erreur non-physique, un masque est établie de la même façon que lors de l’exploitation des résultats du charbon actif. Ce masque est de forme rectangulaire de dimension $(87.75 \times 135)px$, soit $(1.6 \times 2.5)mm$. Dans

5.3. Mesures simultanées de l'adsorption et de la déformation.

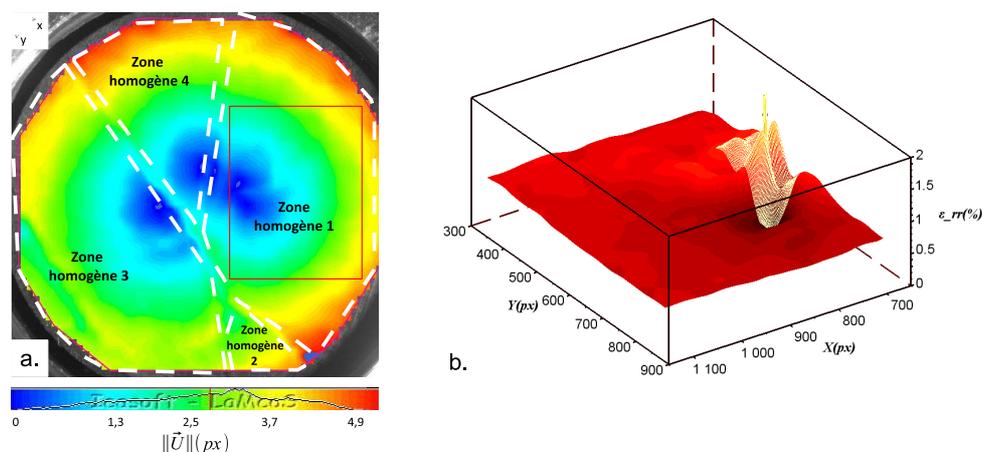


FIGURE 5.9 – a. Corrélation de la surface déformée induite par adsorption du CO_2 à $P_b = 5.34 MPa$. Dans les zones considérées homogènes dans la partie 5.1, la norme des déplacements est homogène. Une zone de calcul de la zone homogène 1 (carré rouge) est sélectionnée pour déterminer la déformation radiale. b. Carte du champs des déformations radiales calculée à partir de la zone de calcul.

le programme d'exploitation des résultats, les masques sont imposées de forme carré et disposées autour du point d'origine. Cependant, dans ce cas, le point d'origine est localisé près du bord de la zone de calcul. De ce fait, les masques sont tronqués. Les surfaces de ces derniers correspondent à 4% de la zone de calcul. Les informations situées à l'extérieur du masque sont donc suffisantes pour déterminer les déformations moyennes. Dans l'exemple développé dans cette partie, l'adsorption du CO_2 pour une pression bulk de $5.34 MPa$ induit une déformation radiale moyenne de $(0.796 \pm 0.007)\%$.

Les déformations volumiques sont calculées à partir des déformations radiales surfaciques grâce à la relation 3.12. Les courbes des déformations volumiques induites par adsorption du dioxyde de carbone et du méthane sont présentées dans la figure 5.10. Les isothermes d'adsorption tracées dans la figure 5.8 indiquent que le CO_2 s'adsorbent plus que le CH_4 à une pression bulk donnée, pour la température de $45^\circ C$. Cela implique donc que le gonflement du matériau induit par adsorption de CO_2 est plus important que celui induit par le CH_4 , pour une même pression. Ce résultat est bien connu dans la littérature, cela est le cas dans les travaux de Ottiger et al. (2008), Chen et al. (2012) pour ne citer qu'eux.

De plus, les déformations induites par sorption des gaz et celles induites par la désorption sont les mêmes, aux incertitudes près. Le gonflement par adsorption est un phénomène réversible pour le charbon naturel, tout comme les isothermes d'adsorption. Il n'existe pas de processus de compaction pour ce matériau, à l'inverse du charbon actif. Les déformations mesurées proviennent uniquement de l'adsorption des différents gaz. Un changement d'état de référence ne s'impose pas dans ce cas. C'est la raison pour laquelle, un seul cycle sorption/désorption est réalisé lors des mesures expérimentales sur le charbon naturel.

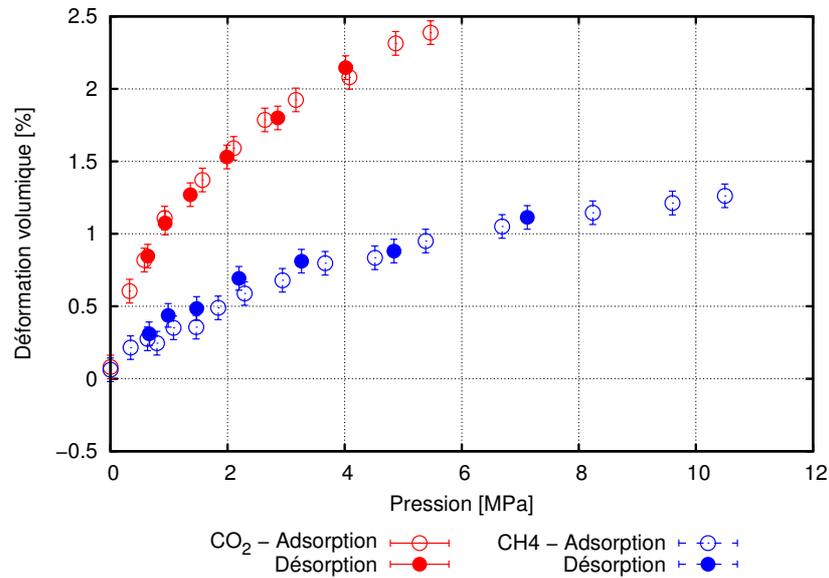


FIGURE 5.10 – Courbes des déformations induites par adsorption du CH_4 et CO_2 à $T = 45^\circ C$, charbon naturel.

5.3.3 Bilan des données expérimentales.

Dans cette partie de ce chapitre, les isothermes d'adsorption du CH_4 et CO_2 et les déformations induites ont été mesurées grâce au montage expérimental développé dans ce travail. Les isothermes d'adsorption à $T = 45^\circ C$ sont parfaitement réversibles. Les images représentant l'état de surface de l'échantillon à chaque point d'adsorption sont capturées afin de calculer les déformations induites. La surface de l'échantillon du charbon naturel présente des fractures naturelles macroscopiques. Elles impliquent des hétérogénéités des déformations surfaciques. Cependant, des zones homogènes sont remarquables. De ce fait, les déformations surfaciques du matériau sont déterminées à partir d'une zone homogène. Ces déformations obtenues représentent les déformations globales si le charbon naturel était un matériau purement homogène. Les courbes des déformations sont ainsi construites. Les isothermes d'adsorption, tout comme les déformations induites sont réversibles. Le gonflement de la matrice poreuse est uniquement dû à l'adsorption des gaz.

5.4 Applications du modèle dans les milieux homogènes.

Dans la partie précédente, les quantités de matière adsorbées de CH_4 et CO_2 ont été mesurées pour le charbon naturel. A partir des propriétés mécaniques du squelette du matériau mesurées dans les sections 5.2.2.2 et 5.2.2.3, les modèles promécaniques peuvent être utilisés afin d'estimer le gonflement de la matrice poreuse du charbon naturel considérée homogène et isotrope.

5.4.1 Propriétés mécaniques initiales.

Propriétés du charbon naturel		Valeur	Unité
Caractérisations par ultra-son :			
Module d'incompressibilité	$K(\phi)$	5300 ± 300	MPa
Module de cisaillement	$G(\phi)$	950 ± 60	MPa
Coefficient de poisson	$\nu(\phi)$	0.42 ± 0.01	–
Modèles d'homogénéisations, porosité cylindrique :			
Module d'incompressibilité	K_s	7100	MPa
Module de cisaillement	G_s	1040	MPa
Coefficient de poisson	ν_s	0.43	–

TABLE 5.2 – Propriétés mécaniques du charbon actif mesurées par ultra-son et les propriétés mécaniques du squelette du charbon naturel. Les valeurs des propriétés du squelette sont calculées à partir des modèles d'homogénéisations (approximations Mori-Tanaka avec une porosité cylindrique + approche itératives réversible).

Les calculs des déformations de nos modèles poromécaniques reposent sur les valeurs des propriétés mécaniques et poromécaniques initiales de l'échantillon caractérisé. Les modèles d'homogénéisations (approximations Mori-Tanaka pour une forme de porosité considérée cylindrique + approche itératives) présentés dans la partie 1.3.2 permettent de calculer les propriétés mécaniques homogénéisées initiales à partir des valeurs du module d'incompressibilité du squelette et du coefficient de poisson. Dans la section 5.2.2.3, le module d'incompressibilité est estimé dans la zone homogène 1 ($K_s = 7700 \pm 800 MPa$). La porosité totale des zones homogènes est définie dans le paragraphe 5.2.2.2 et vaut $\phi^i = (4.151 \pm 0.005)\%$. A partir des valeurs des propriétés mécaniques obtenues par la méthode expérimentale ultrasonore qui sont données dans le tableau 5.2, il est possible de remonter aux paramètres du squelette en utilisant le modèle d'homogénéisation itérative réversible. Les résultats sont répertoriés dans ce même tableau. Le module d'incompressibilité du squelette est équivalent à celui mesuré expérimentalement, aux incertitudes près, alors que le coefficient de poisson homogénéisé et du squelette sont les mêmes aux incertitudes près, ce qui n'est pas cohérent. Dans les travaux de Espinoza et al. (2014), les auteurs évaluent la valeur du coefficient de poisson homogénéisé entre $[0.25 - 0.45]$ lors d'essais tri-axiaux d'un échantillon du même type de charbon naturel. Le coefficient de poisson du squelette doit être supérieure au coefficient homogénéisé ($\nu(\phi^i)$), c'est la raison pour laquelle le coefficient de poisson du squelette est estimé à $\nu_s = 0.46$. Les valeurs des propriétés calculées avec le modèle d'homogénéisation sont répertoriées dans le tableau 5.3. Il est nécessaire de préciser que les échantillons caractérisés par le dispositif expérimental et par le méthode d'ultra-son ne sont pas les mêmes. Cette remarque est importante car le charbon naturel présente une forte hétérogénéité, donc les propriétés mécanique entre deux échantillons du même type de matériau peuvent varier, voir même être totalement différentes.

La valeur du module d'incompressibilité mesurée par notre dispositif est gardée car elle est obtenue à partir de l'échantillon sur lequel les mesures des isothermes d'adsorption et des déformations induites sont réalisées. Les valeurs déterminées à l'aide du modèle d'homogénéisation

Propriétés		Valeur	Unité
Propriétés du squelette :			
Module d'incompressibilité	K_s	7700	MPa
Module de cisaillement	G_s	635	MPa
Coefficient de poisson ⁽¹⁾	ν_s	0.46	–
Densité	ρ_s	1600	$kg.m^{-3}$
Porosités initiales :			
Micro-porosité initiale	ϕ_μ^i	0.4275	%
Macro-porosité initiale	ϕ_M^i	3.723	%
Porosité totale initiale	ϕ^i	4.151	%
Propriétés mécaniques initiales :			
Module d'incompressibilité matrice microporeuse	$K_\mu^i(\phi_\mu^i)$	7300	MPa
Module d'incompressibilité du matériau	$K^i(\phi^i)$	5000	MPa
Module de cisaillement	$G^i(\phi^i)$	600	MPa
Coefficient de poisson	$\nu^i(\phi^i)$	0.44	–
Propriétés poromécaniques calculées :			
Coefficients de Biot :			
	b_M^i	0.318	–
	b_μ^i	0.035	–
	b^i	0.353	–
Modules de Biot :			
	N_{MM}^i	25700	MPa
	$N_{\mu\mu}^i$	164200	MPa
	$N_{\mu M}^i$	-494200	MPa

TABLE 5.3 – Propriétés mécaniques et poromécaniques initiales du charbon naturel. Elles sont mesurées expérimentalement et calculées dans ce travail, mise à part le coefficient de poisson du squelette⁽¹⁾ dont sa valeur est estimée.

généisation à partir du K_s mesuré et du coefficient de poisson estimé sont cohérentes avec celles mesurées par ultra-son. De plus, le module de Young de ce type de matériau est estimé entre $[3000 - 6000]MPa$ dans les travaux de Espinoza et al. (2014). En utilisant les relations entre les propriétés mécaniques (voir équations 1.34), les modules de compressibilité et de cisaillement sont calculés à partir de ces mesures. Ils sont estimés dans les intervalles : $K = [2000 - 20000]MPa$ et $G = [1200 - 2070]MPa$. Nos valeurs du module d'incompressibilité rentrent dans l'intervalle de mesure de la littérature, mais pas celles du module de cisaillement. Cependant, elles sont du même ordre de grandeur.

Les paramètres poromécaniques peuvent être déduits à partir des propriétés mécaniques grâce aux relations 1.29. Toutes les propriétés initiales sont répertoriées dans le tableau 5.3. Le coefficient de Biot du matériau est plus faible que celui du charbon actif, cette remarque est due à la faible porosité du charbon naturel. En revanche, les modules de Biot sont d'un ordre de grandeur plus grand pour ce type de charbon. Cela est dû aux propriétés mécaniques de ce type de charbon qui sont supérieures.

Tous les paramètres d'entrée du modèle poromécanique sont mesurés ou déterminés par différentes techniques. Il est donc possible d'appliquer le modèle afin de prévoir les déformations induites par adsorption de gaz avec leurs évolutions. Les calculs sont effectués pour un matériau immergé dans un fluide. Dans ce cas précis, ce dernier peut se déformer librement, sans contraintes imposées. Dans cette partie, les évolutions des paramètres du modèle sont discutés afin de comprendre l'effet de l'adsorption de gaz sur le milieu solide poreux.

5.4.2 Milieu homogène immergé dans un fluide.

5.4.2.1 Estimation des déformations.

A partir des isothermes d'adsorption mesurées dans la partie 5.3.1, les déformations sont calculées à l'aide du modèle poromécanique étendu à la double porosité. Les figures 5.11 présentent les différentes courbes. Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le paragraphe 4.3.2, les isothermes d'adsorption sont ajustées par des isothermes de type Langmuir à 3 paramètres (voir équation 1.10). Elles sont représentées par les courbes *pleines* sur la figure 5.11.a. Dans cette même figure, les courbes en *pointillées* correspondent aux quantités de matières totales présentes dans l'échantillon. Elles sont calculées par notre modèle en tenant compte de l'évolution de porosité. Comme il a été signalé dans la partie 4.3.3, les isothermes d'adsorption et les quantités de matières totales sont des quantités différentes. Les isothermes d'adsorption définissent les quantités de matière adsorbées en excès dans l'échantillon, alors que les quantités totales englobent les quantités adsorbées en excès plus celles à l'état bulk dans les différents pores de l'échantillon (voir explications 2.1.2). Les déformations estimées pour un milieu homogène sont présentées dans la figure 5.11.b. Sur le graphique, les points représentent les déformations volumiques mesurées par le biais de notre dispositif expérimental. Ces déformations sont calculées à partir d'une zone homogène. Elles sont considérées comme représentatives des déformations volumiques globales si l'échantillon était considéré comme homogène et isotrope. Le gonflement volumique calculé par le modèle poromécanique étendu à la double porosité correspond à celui mesuré. Grâce aux caractérisations réalisées par le montage expérimental (estimations des porosités et ρ_s , mesure du K_s), le modèle prévoit les déformations volumiques induites par adsorption de deux gaz différents (CH_4 et CO_2) pour le charbon naturel s'il est considéré homogène et isotrope.

Dans ces conditions, il est possible de discuter des évolutions des différents paramètres composant le modèle. Dans les parties suivantes, les évolutions des paramètres sont discutées lors de l'adsorption du matériau immergé dans un fluide, c'est-à-dire sans contraintes extérieures. Bien entendu, les discussions portent sur les variations des paramètres pour un échantillon supposé homogène et isotrope.

5.4.2.2 Variations des paramètres dans les pores d'adsorption.

Dans cette section, les variations des caractéristiques dans les pores d'adsorption sont discutées. Il n'est pas lieu de le faire pour celles dans les pores de transport, car elles correspondent à celles du gaz en phase bulk. L'explication est donnée dans l'hypothèse faite lors du développement du modèle poromécanique étendu à la double porosité dans la partie 2.2.6. La figure 5.12.a présente les quantités de matières adsorbées en excès mesurées avec les quantités totales calculées.

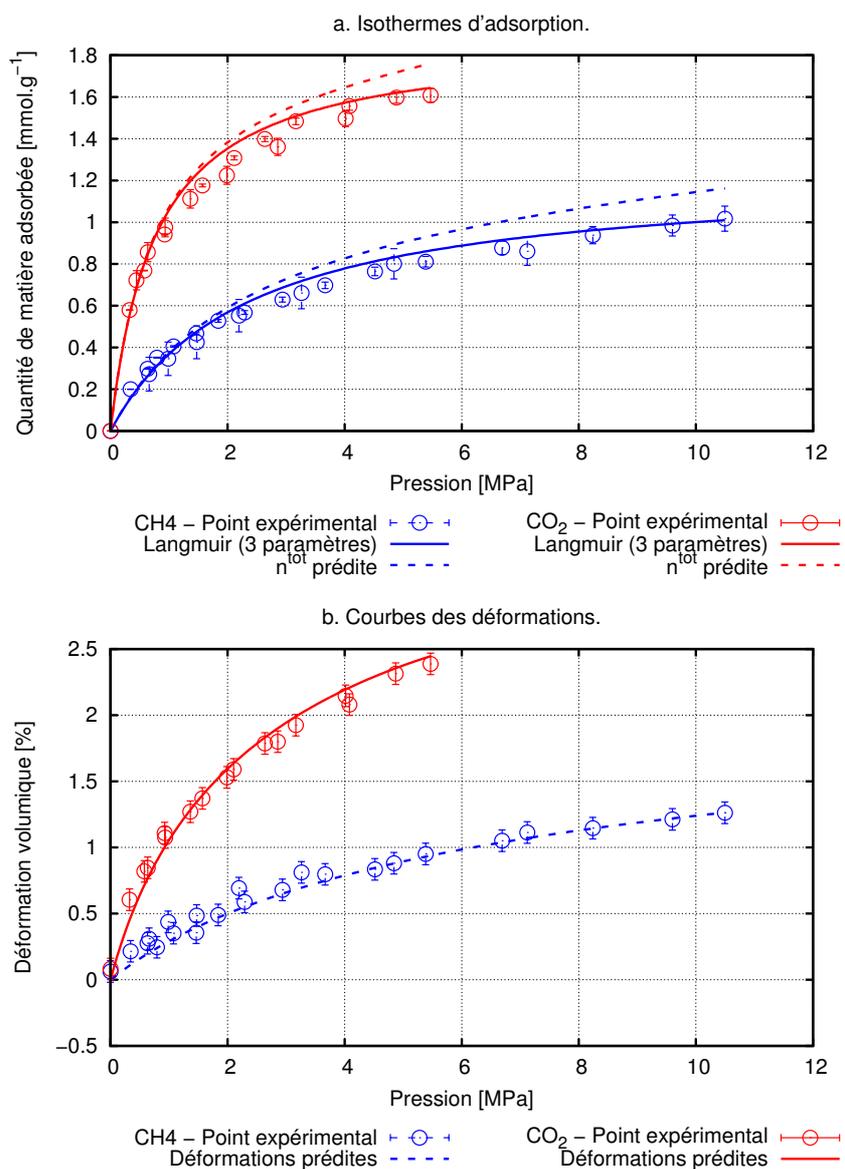


FIGURE 5.11 – Isothermes d’adsorption et courbes de déformations prévues. A partir des isothermes d’adsorption du CH_4 et du CO_2 mesurées à $45^\circ C$ (a.), les déformations sont prévues par le modèle poromécanique étendu à la double porosité (b.).

5.4. Applications du modèle dans les milieux homogènes.

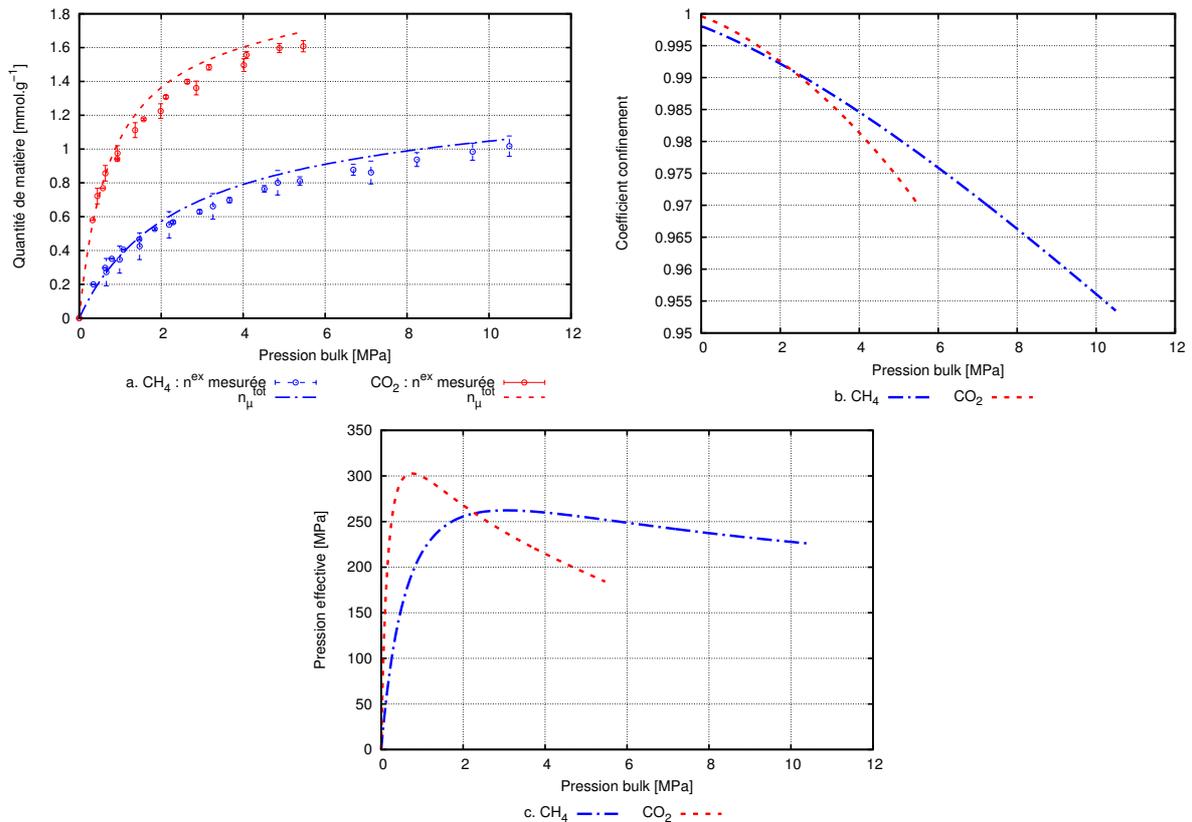


FIGURE 5.12 – Variations des paramètres dans les pores d’adsorption du charbon naturel immergé dans les gaz CH_4 ou CO_2 . a. Comparaisons des évolutions des quantités adsorbées en excès n^{ex} et des quantités totales, n_{μ}^{tot} , calculées par le modèle. b. Variations des coefficients de confinement. c. Variations des pressions effectives. Ces paramètres varient dans les pores d’adsorption du charbon naturel immergé dans le fluide.

lées par le modèle dans les pores d’adsorption. Ces deux différentes quantités sont très proches pour les deux types de gaz. Cela est dû à la faible microposité présente dans l’échantillon. Le rapport entre les quantités adsorbées en excès et les quantités totales définit le coefficient de confinement dans les pores d’adsorption. Les évolutions de ce paramètre pour les deux gaz sont représentées dans la figure 5.12.b. Dans le cas du charbon naturel, la condition de gonflement établie par l’équation 4.2 implique que le coefficient de confinement doit être supérieur à 0.948 pour que le matériau gonfle sous l’effet de l’adsorption des gaz. Cette valeur a été calculée à partir des propriétés mécaniques initiales données dans le tableau 5.3. Comme expliqué dans la partie 4.3.3, plus le gaz est adsorbé dans l’échantillon, plus ce dernier gonfle, augmentant ainsi la porosité d’adsorption. Cette augmentation induit une diminution du module d’incompressibilité de la matrice microporeuse. De ce fait, la condition de gonflement diminue aussi. Or, les coefficients de confinement sont supérieurs à cette condition pour la gamme de pression étudiée. C’est la raison pour laquelle, les déformations augmentent pour ces pressions bulk. La figure 5.12.c présente les évolutions des pressions effectives dans les pores d’adsorption. Celles-ci sont dix fois supérieures aux pressions effectives des gaz dans les pores d’adsorption

du charbon actif (voir 4.12.c.). Cela est dû au fait que les molécules des gaz sont plus confinées dans le charbon naturel car sa porosité d'adsorption est plus faible.

Le coefficient de confinement des quantités de matières de CO_2 dans les pores d'adsorption est supérieure à celles du CH_4 pour des pressions bulk en-dessous de $\approx 3MPa$. Au-delà de cette valeur, le phénomène inverse est remarqué. Cette remarque peut être aussi faite pour les pressions effectives dans les pores d'adsorption. Le pression effective du CO_2 dans les pores d'adsorption augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale aux alentours de $1MPa$, puis diminue jusqu'à qu'elle soit inférieure à la pression effective du CH_4 . Une explication de cette remarque va être donnée à partir des variations de la porosité d'adsorption.

5.4.2.3 Variation des porosités.

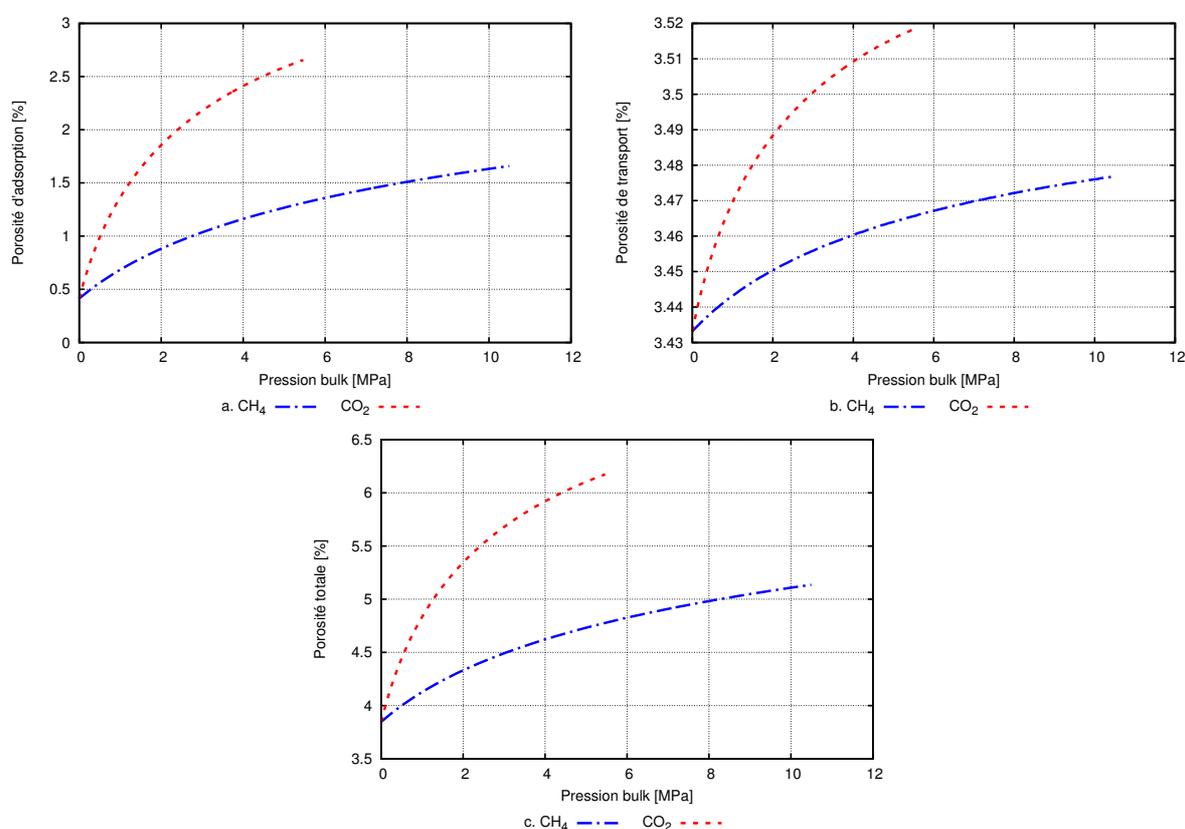


FIGURE 5.13 – Évolutions de la porosité d'adsorption (a.), de la porosité de transport (b.) et de la porosité totale (c.) du charbon naturel immergé lors de l'adsorption du CH_4 et CO_2 .

Les variations des différentes porosités sont tracées dans la figure 5.13. Pour un échantillon immergé dans un fluide, toutes les porosités augmentent avec la pression bulk. La porosité d'adsorption admet des augmentations relatives de 542% et de 301% lors de l'adsorption du CO_2 et CH_4 . Ces évolutions importantes sont dues aux fortes pressions effectives dans la porosité d'adsorption. L'adsorption du CO_2 dans un échantillon produit une plus forte augmentation de la porosité d'adsorption par rapport à l'adsorption du CH_4 . De ce fait, les quantités de matières

totales calculées à partir de la relation de Gibbs vont être plus importantes lors de l'adsorption du CO_2 . Or lorsque les quantités adsorbées en excès vont atteindre un plateau, les quantités non-adsorbées vont être prédominantes dans les pores d'adsorption, surtout dans les cas de l'adsorption du CO_2 . C'est la raison pour laquelle, les molécules de CO_2 sont moins confinées que celles du CH_4 à partir d'une certaine pression et donc la pression effective exercée par le CO_2 plus faible.

L'adsorption du CO_2 et du CH_4 induit une augmentation de la porosité de transport de 2.48% et de 1.3% par rapport aux valeurs initiales pour un échantillon sans-contraintes extérieures. Ces variations sont négligeables devant celles de la porosité d'adsorption. La porosité totale du milieu homogène augmente donc aussi avec la pression bulk pour un matériau immergé dans le CO_2 et le CH_4 , elle croît de 60.5% et de 33.5%. Ces valeurs sont importantes et non-négligeables. L'apport de la prise en compte des évolutions des porosités dans les modèles poromécaniques a donc tout son intérêt dans ce cas. Ces changements de porosité influent sur les propriétés poromécaniques.

5.4.2.4 Variations des propriétés mécaniques et poromécaniques.

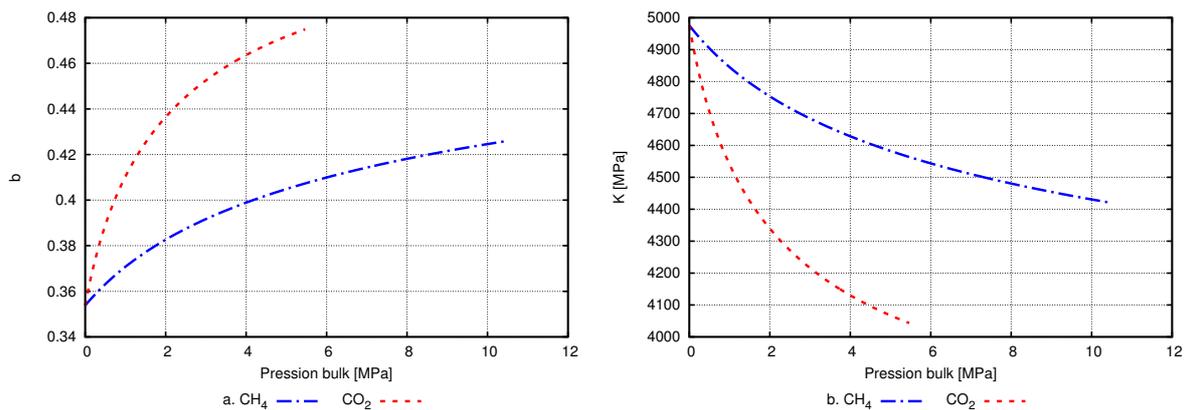


FIGURE 5.14 – Évolutions du coefficient de Biot (a.) et du module d'incompressibilité (b.) du charbon naturel immergé lors de l'adsorption du CH_4 et CO_2 .

Lors des interprétations des variations des propriétés du charbon actif dans la partie 4.3.4.2, il est expliqué que les caractéristiques mécaniques sont dépendantes de la porosité. Seules les évolutions du coefficient de Biot et du module d'incompressibilité sont représentées dans la figure 5.14 pour l'échantillon immergé dans le CO_2 et le CH_4 . L'adsorption de ces gaz induit un gonflement du matériau, entraînant une augmentation de la porosité totale. Le charbon naturel devient alors plus poreux au cours de l'essai. Cela implique donc une augmentation des valeurs du coefficient de Biot. Sur la figure 5.14.a, ce paramètre poromécanique augmente de 34.2% et de 20.4% par rapport aux valeurs initiales lors de l'adsorption du CO_2 et du CH_4 . Ces augmentations ne sont pas négligeables, à l'inverse de celles du charbon actif dans les mêmes conditions expérimentales. En ce qui concerne le module d'incompressibilité, l'évolution de la porosité implique une diminution de ce module. L'adsorption du CO_2 et du CH_4 fait diminuer relativement le module d'incompressibilité de 18.7% et de 11.2% pour un matériau

non-contraint. Grâce au modèle poromécanique étendu à la double porosité, il est possible de quantifier les évolutions des propriétés du charbon lorsqu'il est immergé dans un fluide.

5.5 Limites du modèle et avantages du montage expérimentale pour les milieux hétérogènes.

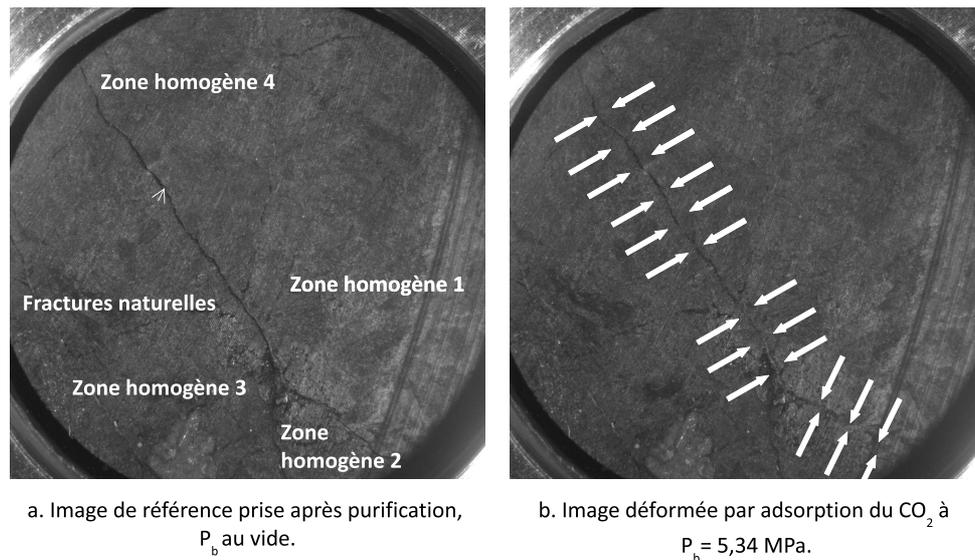


FIGURE 5.15 – Comparaison de l'état de surface avant et après adsorption du CO_2 à $P_b = 5.34$ MPa. L'image a. représente l'état de surface de l'échantillon de charbon naturel après purification. L'image b. montre la surface après l'adsorption du CO_2 . Le gonflement des zones homogènes induit la fermeture des fractures naturelles

Dans la figure 5.15.a, l'image montre l'état de la surface de l'échantillon après purification. Elle est considérée comme l'image de référence avant les injections des gaz. Des fractures naturelles sont présentes sur la surface de l'échantillon et délimitent des zones homogènes comme en témoigne la figure 5.9. Elles imposent donc des conditions limites. L'image de la figure 5.15.b représente l'état de surface du matériau après adsorption du dioxyde de carbone pour une pression de 5.34 MPa. Cette image met en évidence la fermeture des fractures naturelles lors de l'adsorption des gaz. D'un point de vue modélisation, il n'est pas possible de prévoir la diminution du *cleatsystem* avec notre modèle poromécanique car il a été développé pour des matériaux homogènes et isotropes. Ceci constitue la principale limite du modèle. Cependant, grâce à notre montage expérimental développé dans ce travail de thèse, il est possible de visualiser ce phénomène. Cela présente un des avantages de ce dispositif et l'intérêt d'utiliser la DIC. Le logiciel *Icasoft* permet de visualiser le vecteur de déplacement de chaque centre de pattern de la zone de calcul. La figure 5.16 présente le champ des vecteurs de déplacement. Un zoom sur une zone est proposé afin qu'une meilleure représentation soit possible. La partie zoomée considère les zones homogènes 1 et 3 séparées par la faille naturelle centrale. Dans les deux zones homogènes, les vecteurs de déplacement des patterns vont dans le même sens et direction.

5.5. Limites du modèle et avantages du montage expérimentale.

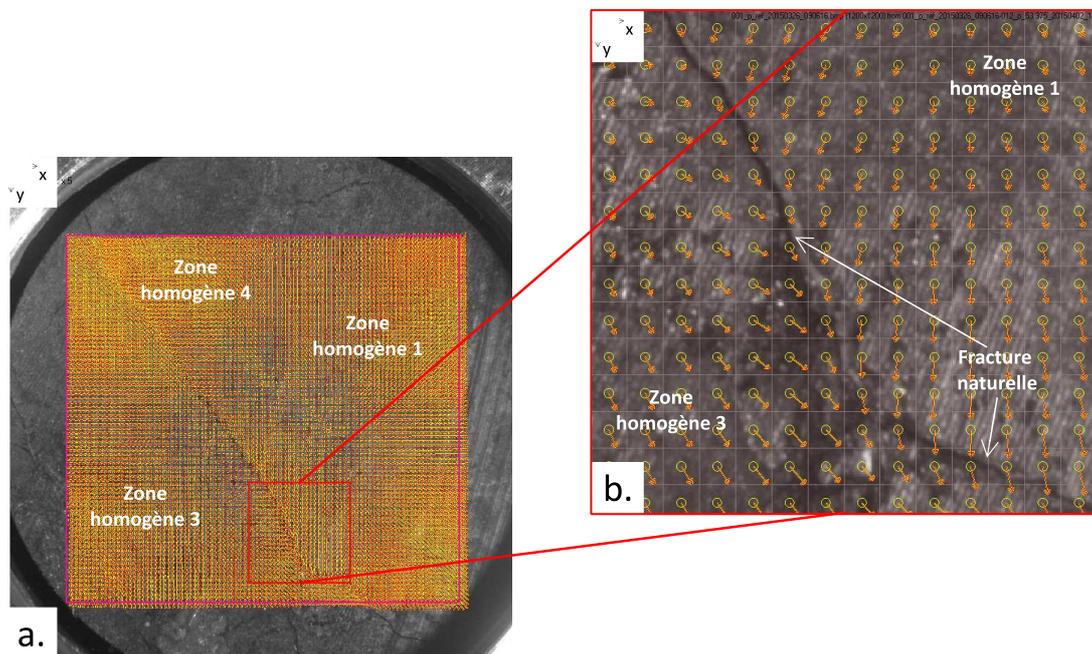


FIGURE 5.16 – Champs des vecteurs de déplacements lors de l’adsorption du CO_2 à $P_b = 5.34MPa$. L’image a. montre le champ des vecteurs de déplacements de la surface de l’échantillon. La carte b. représente un zoom sur une zone pour avoir une meilleure compréhension.

Ces directions et ces sens montrent bien que chaque zone homogène gonfle lors de l’adsorption de gaz. Cependant, les vecteurs des deux zones différentes sont orientés vers la faille naturelle. Le déplacement de chaque pattern montre que le gonflement de la matrice poreuse du charbon vient fermer la fracture. Les résultats du modèle poromécanique qui ont été interprétés pour les zones homogènes de la surface du charbon naturel, prévoient une augmentation de la porosité de transport du charbon naturel lorsqu’il est immergé dans les fluides. Il est nécessaire de rappeler que cette porosité de transport est caractérisée par l’*AutoPore*, donc les tailles de pores supérieures à $200nm$ ne sont pas caractérisées. La porosité de transport caractérisée par le porosimètre à gaz et celle constituée par les failles naturelles sont définies différemment dans ce travail (voir les parties 5.1 et 5.4). L’adsorption de gaz dans les pores d’adsorption induit un gonflement du matériau avec une augmentation de la porosité d’adsorption et de la porosité de transport des zones homogènes. Lors de l’adsorption de gaz dans le charbon naturel immergé, le gonflement des zones homogènes du charbon naturel vient refermer les failles naturelles. Cette observation peut replacer le travail dans l’un des contextes industriels de ce travail. En effet, la chute de production du méthane par injection du dioxyde de carbone est due à l’adsorption de ce dernier gaz dans les pores d’adsorption, impliquant le gonflement de la matrice poreuse. Cela a pour conséquence la fermeture des failles naturelles, et donc une diminution de la perméabilité du charbon.

La technique de corrélation d’image détermine le champ de déplacement des patterns définis sur l’image déformée. A partir du logiciel *Icasoft*, une carte d’exactitude des calculs de déplacement de la corrélation d’image peut être obtenue. Elle permet de visualiser les zones dans lesquelles les calculs des déplacements des patterns sont plus ou moins fiables. Dans la figure

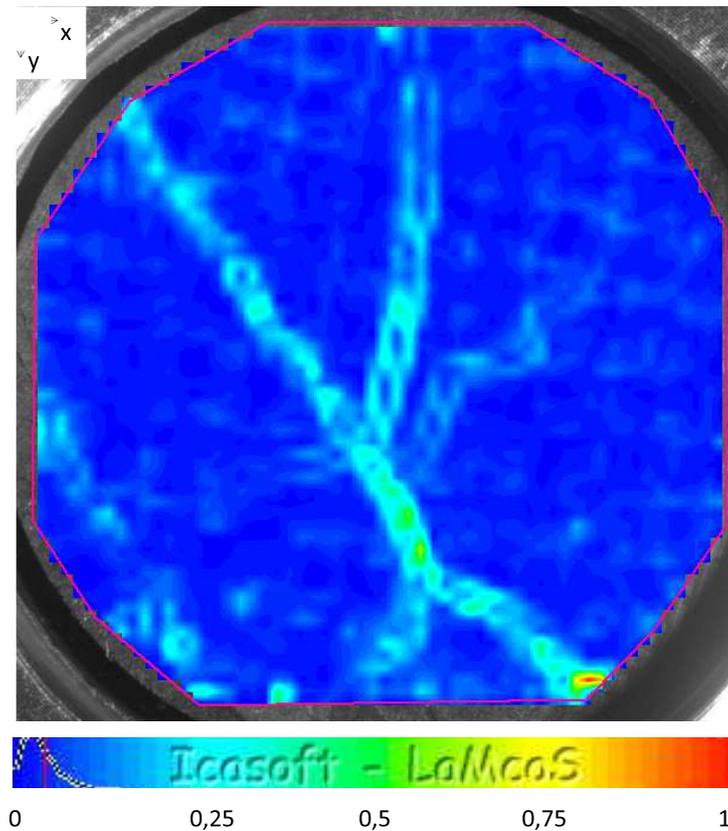


FIGURE 5.17 – Carte de l’exactitude des calculs de la corrélation de la surface de l’échantillon lors de l’adsorption de CO_2 à $P_b = 5.34 MPa$.

5.17, la carte d’exactitude des calculs est représentée lors des calculs du champ de déplacement des patterns lors du gonflement induit par l’adsorption de CO_2 à $P_b = 5.34 MPa$. Les fiabilités des calculs de chaque pattern sont représentées par une échelle de valeurs allant de 0 à 1 : le calcul des déplacements d’un pixel sera fiable pour une valeur proche de 0, réciproquement, un mauvais calcul sera représenté par la valeur proche de 1. Dans la figure 5.17, la carte de l’exactitude des calculs fait apparaître les zones dans lesquelles se situent les failles naturelles. Les calculs sont moins exacts dans les zones des fissures que dans les zones homogènes de la surface du charbon naturel. Le logiciel *Icasoft* a été élaboré afin d’obtenir un champ de déplacement continu complet d’une surface. Or, les macrofissures induisent une discontinuité de la surface de l’échantillon naturel (voire les explications dans la partie 5.1). La technique de corrélation d’image utilisée dans ce travail de thèse n’est pas efficace lorsque le champ de déplacement est discontinu. Ceci constitue la limite de la corrélation classique. Dans la littérature, il existe des moyens d’enrichir la technique de corrélation classique afin de prendre en compte une discontinuité de la surface (Grégoire et al. (2011), Hild et al. (2007)). Cependant, ces algorithmes n’ont pas encore été utilisés dans le cadre de cette thèse.

5.6 Conclusions et discussions.

Dans ce chapitre, notre modèle poromécanique étendu à la double porosité a été appliqué sur un matériau composant les réservoirs naturels : le charbon de mine. Un réseau de failles naturelles est présent sur la surface du matériau délimitant des zones homogènes. Le charbon naturel a la particularité de posséder des échelles de porosités différentes : une porosité d'adsorption ($\phi_\mu = 0.5\%$), une porosité de transport ($\phi_M = 4\%$) et des macrofissures ($\phi_M^M = 11\%$). Les caractérisations des propriétés mécaniques ont été réalisées à l'aide des dispositifs expérimentaux : le module d'incompressibilité du squelette a été établi à l'aide du banc d'essai développé dans le chapitre 3 sur un échantillon d'un charbon naturel ($K_s = (7700 \pm 800)MPa$) et les propriétés élastiques apparentes ont été déterminées sur un autre échantillon du même charbon ($K(\phi) = (5300 \pm 300)MPa$, $G(\phi) = (950 \pm 60)MPa$, $\nu(\phi) = (0.42 \pm 0.01)$). Lorsque le modèle d'homogénéisation est appliqué à partir des paramètres apparents, le module d'incompressibilité du squelette obtenu correspond à celui mesuré, aux incertitudes près. Cependant, le module de cisaillement et le coefficient de poisson restent constants aux incertitudes près. Il est difficile d'affirmer que les propriétés mesurées ou obtenues par homogénéisation soient exactes d'un échantillon de charbon naturel à un autre car ce type de matériau présente une forte hétérogénéité entre deux échantillons différents. Dans la littérature, le coefficient de poisson a été mesuré entre $[0.25 - 0.45]$ pour le même matériau lors d'essais tri-axiaux. De ce fait, un coefficient de poisson du squelette a été estimé à 0.46 pour notre échantillon. A partir de cette estimation et du module d'incompressibilité du squelette mesuré, les propriétés élastiques initiales ont été déterminées à l'aide du modèle d'homogénéisation itératif. Ces valeurs sont cohérentes avec celles mesurées par ultra-son sur un échantillon différent.

Les mesures simultanées d'isothermes d'adsorption et des déformations induites ont été réalisées sur l'échantillon de charbon de mine qui était immergé dans le CO_2 et le CH_4 à $T = 45^\circ C$. Cet échantillon correspond à celui sur lequel la caractérisation du module d'incompressibilité du squelette est caractérisé. La corrélation des images a bien révélé que le réseau des macrofissures délimite des zones homogènes. Un des avantages de la technique de corrélation d'image est de choisir la zone où les calculs de corrélation sont faits. De ce fait, les déformations induites par adsorption ont été déterminées dans les zones homogènes sélectionnées. Le modèle poromécanique a pu donc être appliqué car il a été développé pour un milieu homogène et isotrope. Dans ces zones homogènes, l'adsorption de CO_2 et de CH_4 induit un gonflement volumique de respectif de 2.5% et de 1.3%. Le gonflement de la matrice entraîne une variation de la porosité mise en jeu dans les zones homogènes qui sont la porosité d'adsorption et la porosité de transport. L'adsorption du CO_2 et du CH_4 induit une augmentation relative de la porosité d'adsorption de 540% et de 300%, et une augmentation relative de la porosité de transport de 2.5% et de 1.3%. Cela a des répercussions sur les propriétés mécaniques du milieu homogène, le module d'incompressibilité diminue de 19% et de 11% lors de l'adsorption du CO_2 et du CH_4 .

Le dispositif expérimental a permis de visualiser l'état de surface de l'échantillon lors de l'adsorption de gaz. Un réseau de macrofissures naturelles a été observé avant l'adsorption de CO_2 et du CH_4 . L'adsorption induit les gonflements des zones homogènes qui entraînent la fermeture des macrofissures. D'un point de vue modélisation, le modèle poromécanique ne peut pas calculer cette diminution des failles naturelles, car il ne tient compte que les milieux

homogènes et isotropes. Cependant, grâce à la technique de corrélation d'image, il a été possible d'identifier la fermeture des failles due à l'adsorption de gaz dans les zones homogènes. Le logiciel de corrélation utilisé dans ce travail de thèse a permis de visualiser ces fermetures qui sont les principales causes de la chute de perméabilité du matériau lors de l'adsorption de fluide.

5.7 Bibliographie du chapitre

- Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73 (1), 373–380.
- Chen, G., Yang, J., Liu, Z., 2012. Method for simultaneous measure of sorption and swelling of the block coal under high gas pressure. *Energy & Fuels* 26 (7), 4583–4589.
- Espinoza, D., Vandamme, M., Pereira, J.-M., Dangla, P., Vidal-Gilbert, S., 2014. Measurement and modeling of adsorptive–poromechanical properties of bituminous coal cores exposed to CO₂ : Adsorption, swelling strains, swelling stresses and impact on fracture permeability. *International Journal of Coal Geology* 134, 80–95.
- Gan, H., Nandi, S., Walker, P., 1972. Nature of the porosity in American coals. *Fuel* 51 (4), 272–277.
- Gentzis, T., Deisman, N., Chalaturnyk, R. J., 2007. Geomechanical properties and permeability of coals from the Foothills and Mountain regions of western Canada. *International Journal of Coal Geology* 69 (3), 153–164.
- Grégoire, D., Loh, O., Juster, A., Espinosa, H. D., 2011. In-situ afm experiments with discontinuous dic applied to damage identification in biomaterials. *Experimental mechanics* 51 (4), 591–607.
- Groen, J. C., Peffer, L. A., Pérez-Ramirez, J., 2003. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (1), 1–17.
- Harpalani, S., Schraufnagel, R. A., 1990. Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal. *Fuel* 69 (5), 551–556.
- Haynes, J., 1983. ADSORPTION, SURFACE-AREA AND POROSITY-GREGG, SJ, SING, SW. ROYAL SOC CHEMISTRY THOMAS GRAHAM HOUSE, SCIENCE PARK, MILTON ROAD, CAMBRIDGE, CAMBS, ENGLAND CB4 4WF.
- Hild, F., Réthoré, J., Roux, S., 2007. Measurement and identification techniques for evolving discontinuities. In : IUTAM Symposium on Discretization Methods for Evolving Discontinuities. Springer, pp. 395–412.

-
- Hol, S., Spiers, C. J., 2012. Competition between adsorption-induced swelling and elastic compression of coal at CO₂ pressures up to 100MPa. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (11), 1862–1882.
- Horváth, G., Kawazoe, K., 1983. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16 (6), 470–475.
- Kuila, U., 2013. Measurement and interpretation of porosity and pore-size distribution in mudrocks : The hole story of shales. Colorado School of Mines.
- Linares-Solano, A., Mahajan, O. P., Walker, P. L., 1979. Reactivity of heat-treated coals in steam. *Fuel* 58 (5), 327–332.
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., 2008. Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption* 14 (4-5), 539–556.
- Rouquerol, F., LUCIANI, L., LLEWELLYN, P., DENOYEL, R., ROUQUEROL, J., 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 2 (P1050), p1050–1.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*.

Conclusion Générale.

A travers ce travail de thèse, le couplage entre l'adsorption de gaz et les déformations induites dans les milieux microporeux a été étudié d'un point de vue modélisation et d'un point de vue expérimental. Lors de la production de méthane assisté par injection de CO_2 , le gonflement induit par adsorption dans les pores d'adsorption peut être critique, il a été identifié comme étant la cause de la fermeture de la porosité de transport et donc de la diminution de la perméabilité du milieu solide poreux.

Le premier chapitre de ce mémoire a fixé le cadre dans lequel s'inscrit le sujet de recherche de thèse. Les définitions utiles et un état de l'art actuel ont été présentés dans ce chapitre. Selon le classement de l'IUPAC, les différentes porosités rencontrées dans un milieu poreux ont été répertoriées suivant les échelles considérées : à l'échelle microscopique, la porosité d'adsorption ϕ_μ représente la porosité dans laquelle les molécules de gaz sont piégées, sous forme adsorbées, ϕ_M représente la porosité de transport qui participe au transport du fluide dans le matériau, et ϕ_M^M englobe les microfissures et les macrofissures pilotant la perméabilité du milieu poreux. Des modèles d'homogénéisation permettent de décrire la dépendance des propriétés mécaniques avec la porosité du milieu poreux. Dans ce travail de thèse, le modèle d'homogénéisation a consisté à coupler l'approximation de Mori-Tanaka à un modèle d'homogénéisation itératif permettant de calculer les propriétés élastiques d'un solide fortement poreux ($\phi < 60\%$). Dans ce chapitre, une étude bibliographique a été réalisée concernant la mise en évidence de façon expérimentale du couplage entre l'adsorption et les déformations induites. Il en a résulté que les montages expérimentaux de la littérature mesurent des déformations globales du matériau. Cela a fixé un des objectifs de la thèse qui était de développer un nouveau banc d'essai permettant de mesurer de façon simultanée les déformations plein champ induites par adsorption et de les visualiser sur l'ensemble de la surface d'un échantillon. Dans la littérature, différentes approches théoriques basées sur des simulations moléculaires et sur la théorie de la poromécanique ont été proposées permettant de comprendre le couplage adsorption/gonflement. Cependant, ces modèles non prédictifs possèdent des paramètres ajustables qui sont constants lors du gonflement de la matrice poreuse. D'où le second objectif de la thèse qui a été de développer un modèle poromécanique prévoyant les déformations d'un matériau poreux à partir des isothermes d'adsorption mesurées.

Le deuxième chapitre a été consacré au développement du modèle poromécanique étendu permettant de calculer les gonflements induits par adsorption de gaz en tenant compte de la variation incrémentale de la porosité au cours du gonflement. Tout d'abord, un modèle préliminaire a été proposé dans le cas d'un milieu isotrope, homogène, possédant uniquement une porosité d'adsorption et qui est saturé par un fluide dans les conditions isothermes et réversibles. Dans ce modèle, un schéma incrémental a été introduit où à chaque pas d'incrément, les propriétés mécaniques et le volume poreux ont été adaptés en fonction de la nouvelle porosité. La consistance du modèle a été validée par des mesures expérimentales sur un charbon naturel saturé en CO_2 et CH_4 tirées de la littérature. Les déformations calculées pour un matériau

peu poreux et celles mesurées expérimentalement sont en accord. Le modèle poromécanique à simple porosité semble être cohérent pour un matériau possédant une faible porosité. Ce modèle a été étendu dans le cas où le matériau possède une double porosité : une porosité d'adsorption dans laquelle les molécules de gaz sont adsorbées, et une porosité de transport qui participe au transport des molécules vers la porosité d'adsorption. Le schéma incrémental a donc été adapté avec la double porosité. Le modèle poromécanique étendu à la double porosité a été construit de façon incrémentale en adaptant les différents paramètres suivant le gonflement du matériau. En supposant une séparation des échelles de porosité, les gonflements induits ont été calculés de façon incrémentale à partir des quantités de gaz adsorbées en tenant compte de la variation des porosités.

Dans le troisième chapitre, un nouveau banc d'essai a été développé permettant de mesurer simultanément les isothermes d'adsorption et les déformations induites. Cette nouvelle technique expérimentale a mis en œuvre un montage manométrique mesurant les quantités adsorbées sur un échantillon couplé à un montage caméra permettant d'obtenir les déformations induites en plein champ par corrélation d'images numériques. Ce dispositif a été testé afin de connaître les limites de l'appareillage : pour une pression maximale de gaz maintenue constante de 13 MPa, le temps de manipulation ne doit pas dépasser 10h pour que la mesure soit fiable. La technique manométrique a été validée en comparant des isothermes d'adsorption faites sur un charbon actif saturé en CO_2 et en CH_4 à 30°C avec celles mesurées par une technique différente qui est la gravimétrie. A chaque point des isothermes d'adsorption, une image a été capturée représentant l'état de surface de l'échantillon déformé. A l'aide de la technique de corrélation d'image, les champs des déformations de la surface ont été estimés. L'adsorption de gaz induit un gonflement radial du milieu poreux. Grâce au nouveau montage expérimental, il a été possible de caractériser des propriétés mécaniques telles que le module d'incompressibilité du squelette ou le coefficient de dilatation thermique.

Dans une quatrième partie, le nouveau banc d'essai développé a été utilisé pour tester la consistance du nouveau modèle poromécanique sur un échantillon artificiel, le charbon actif, qui est saturé par du CH_4 (30°C, 0 – 12 MPa) et du CO_2 (45°C, 0 – 5 MPa). Le matériau présente la particularité de posséder à la fois une porosité d'adsorption et une porosité de transport importantes et distinctes, de 30% et 40% respectivement. A l'aide du nouveau montage expérimental et de techniques de caractérisations, les propriétés mécaniques (apparentes et du squelette) et les volumes poreux ont été identifiés. Après une caractérisation complète du matériau, les mesures des isothermes d'adsorption et les déformations induites du charbon actif saturé et immergé dans le CO_2 et CH_4 ont été effectuées. A partir du module d'incompressibilité mesuré expérimentalement, le coefficient de poisson a été estimé par le modèle d'homogénéisation itérative réversible et les déformations calculées par le modèle poromécanique étendu à la double porosité ont été confrontées à celles mesurées expérimentales. Un très bon accord a été obtenu, validant la consistance du modèle développé. L'adsorption de CO_2 et de CH_4 induit des déformations volumiques de l'ordre de 2.3% et de 1.7% pour un matériau immergé. Une fois le modèle validé, il a été utilisé pour estimer la diminution de porosité de transport induite par gonflement de la matrice possédant une porosité d'adsorption lorsque le milieu poreux est contraint extérieurement.

Une fois la cohérence du modèle obtenue, le cinquième et dernier chapitre a été dédié à l'application du modèle sur un matériau composant les réservoirs naturels : le charbon de mine. Ce

solide poreux présente la particularité de posséder trois échelles de porosités différentes : une porosité d'adsorption où le gaz est piégé (0.5%), une porosité de transport (4%) et un réseau de failles naturelles assurant également le transport (11%). La présence des macrofissures naturelles implique une forte hétérogénéité du matériau et elles délimitent des zones homogènes. Un des avantages de la technique de corrélation d'image a été utilisé : les zones homogènes ont été sélectionnées afin de mesurer les déformations induites par adsorption du charbon naturel lorsque ce dernier a été saturé en CO_2 et en CH_4 à $45^\circ C$. De ce fait, le modèle poromécanique développé pour un matériau homogène et isotrope a été appliqué après une caractérisation complète du charbon de mine. Les déformations mesurées sont en accord avec celles calculées par notre modèle. Les déformations volumiques s'élèvent à 2.5% et à 1.3% dans les zones homogènes lors de l'adsorption respectif de CO_2 et de CH_4 . Grâce à notre dispositif expérimental, la fermeture des failles naturelles causée par le gonflement induit par adsorption des zones homogènes a été mise en évidence. Cette fermeture de la porosité de transport est à l'origine de la chute de la perméabilité du charbon lors de la production de CH_4 assistée par injection de CO_2 , comme cela a pu être reporté dans la littérature.

Perspectives.

Ce travail de thèse peut offrir la possibilité d'entreprendre plusieurs perspectives d'un point de vue expérimentale et d'un point de vue modélisation. Le modèle poromécanique étendu à la double porosité prédit un gonflement macroscopique d'un solide poreux saturé en CO_2 et CH_4 qui est en accord avec le gonflement mesuré expérimentalement. Cela a permis d'ouvrir des discussions sur les variations des paramètres du modèle. Les déformations volumiques prédites sont établies à partir des mesures des isothermes d'adsorption et en considérant que les types de porosités soient bien distinctes et séparées : une porosité d'adsorption et une porosité de transport. De plus, les quantités adsorbées en excès sont mesurées pour l'ensemble de l'échantillon, cette mesure est donc macroscopique. Or, dans la littérature, il est connu que la taille des pores jouent un rôle essentiel sur les quantités adsorbées, notamment pour des tailles de pores nanométriques. De ce fait, le modèle théorique doit être étendu afin de prendre en compte la quantité de gaz adsorbée suivant la distribution des tailles de pores de l'échantillon caractérisé (modèle *DFT*). La quantité de gaz adsorbée en excès ne sera plus un paramètre d'entrée du modèle, mais sera déterminée à l'aide de la PSD. Le modèle pourra prédire les quantités adsorbées. Cela aura aussi pour but de s'affranchir du coefficient de confinement du fluide dans les pores d'adsorption qui s'écrit en fonction de la mesure macroscopique des quantités adsorbées en excès : $\chi = \frac{n^{ex}}{n^{tot}}$. Il sera donc possible de prédire l'évolution des tailles des pores sous l'effet de l'adsorption de gaz. Cela permettra aussi de valider ou non les évolutions des différents paramètres composant notre modèle. En effet, d'après notre modèle prédictif, l'adsorption de gaz dans le milieu microporeux induit des pressions effectives dans l'ensemble de la porosité d'adsorption pouvant atteindre jusqu'à $300MPa$ dans le cas de l'adsorption de CO_2 dans le charbon naturel. L'idée de prédire le gonflement macroscopique à l'aide de la PSD confirmera donc les valeurs des pressions effectives dans les différentes tailles de pores. D'un point de vue modélisation, la perspective principale est de rendre le modèle prédictif sans tenir compte des quantités adsorbées mesurées macroscopiquement, mais en faisant intervenir la distribution des tailles de pores de l'échantillon étudié afin de prédire l'état confiné.

D'un point de vue expérimental, les mesures des déformations volumiques induites par adsorption de gaz sur le charbon actif saturé en CO_2 et en CH_4 qui sont réalisées par notre banc d'essai, sont de l'ordre de 2%, ce qui est observable à l'échelle macroscopique. Plusieurs perspectives expérimentales peuvent être envisagées :

- Ce travail de thèse a permis l'obtention d'un nouveau modèle poromécanique permettant de prédire les déformations de gonflement induites par adsorption des gaz purs. Ce modèle a été validé expérimentalement dans le cadre de milieux poreux saturés par des gaz purs. La première perspective est d'adapter le nouveau banc d'essai afin de quantifier l'influence des déformations induites par adsorption de mélanges de gaz sur la porosité de transport et la perméabilité globale du système, afin de se rapprocher de cas réels industriels.
- L'adsorption de CO_2 ou de CH_4 purs induit un gonflement du charbon actif de l'ordre

de 2%. Les contraintes extérieures empêchent ce gonflement macroscopique du matériau. De ce fait, si une pré-fissure dans le milieu homogène poreux est réalisée, cette dernière pourrait se propager sous l'effet de l'adsorption. D'où la deuxième perspective expérimentale qui est de visualiser la fissuration d'un solide poreux contraint sous l'effet de l'adsorption de gaz.

- Lorsque le modèle poromécanique simule les évolutions des paramètres pour un charbon contraint extérieurement, une chute de la porosité de transport est prévue, et donc une chute de perméabilité. Dans les manipulations futures, l'idée est de confirmer cette prévision de façon expérimentale et de visualiser l'évolution de la porosité de transport. Pour cela, le principal besoin est d'aller voir ce qui se passe à l'intérieure de l'échantillon lorsqu'il est immergé dans un fluide adsorbable.

Une représentation en $3D$ de l'échantillon avec le phénomène d'adsorption serait une solution de visualisation de l'ensemble du réseau macroporeux (tailles de pores comprises entre $[1 - 10] \mu m$). La tomographie RX est la technique expérimentale la mieux adaptée. Un couplage entre la technique manométrique et la technique de tomographie RX avec une adaptation d'une cellule d'adsorption pourrait être la solution apportée. A chaque état d'équilibre thermodynamique entre deux points d'adsorption, une analyse RX serait effectuée afin de visualiser en $3D$ l'effet de l'adsorption de gaz sur le réseau des macrofissures. L'évolution du réseau des macrofissures serait quantifiée par corrélation d'images digitales $3D$ par comparaison avec le réseau initial (avant adsorption).

En résumé, ce travail de thèse permet d'approfondir la compréhension du lien entre l'adsorption de gaz avec la perméabilité d'un milieu solide poreux. D'un point de vue modélisation, la principale perspective est de renforcer les évolutions et les valeurs des paramètres obtenues par le modèle poromécanique dans la porosité d'adsorption. D'un point de vue expérimental, plusieurs adaptations du banc d'essai peuvent être envisagées afin de quantifier la diminution de la perméabilité d'un matériau poreux dans les conditions réservoirs.

Annexe A

Études de la purification des charbons.

Avant le début de toute analyse ou caractérisation, l'échantillon doit être purifié afin d'éliminer les impuretés présentes initialement dans l'échantillon. Ceci est d'autant plus important pour du charbon naturel et pour du charbon actif, car les micropores composant ce type de matériau adsorbent toutes les impuretés de l'air. La méthode de purification consiste à chauffer le matériau sous vide. La procédure de purification dépend donc de la température de purification, de la mise sous vide et du temps de purification. Il est possible de laisser purifier un échantillon assez longuement, donc le temps n'est pas le paramètre qui limite le plus la purification dans notre étude. La perte de masse et la déformation permettent de quantifier l'influence du vide et de la température de purification sur l'échantillon. L'effet de la température de purification sur la perte de masse a été réalisé à l'aide du poste de dégazage du laboratoire (*Vackrep*). De plus, l'effet de la mise sous vide à une température donnée sur les déformations de l'échantillon a été mise en évidence à partir du dispositif expérimental développé dans ce travail de thèse. Les différentes études sont développées dans les sections suivantes pour le charbon actif et naturel.

A.1 Effet de la température de purification sur la perte de masse d'un échantillon.

$T[^\circ\text{C}]$	$\Delta m(T1)[\%]$	$\Delta m(T2)[\%]$	$\Delta m(T3)[\%]$	$\langle \Delta m \rangle [\%]$	$\Delta \langle \Delta m \rangle [\%]$
30	9.53	9.65	9.84	9.67	0.15
50	9.61	9.74	9.87	9.74	0.13
70	9.67	9.47	9.71	9.61	0.13
90	9.76	9.89	10.10	9.92	0.17
120	9.88	9.99	10.18	10.02	0.16
150	10.55	9.95	10.14	10.21	0.31
180	10.31	10.34	10.65	10.43	0.19
230	11.04	10.49	10.69	10.74	0.28
300	11.84	11.45	11.59	11.63	0.2

TABLE A.1 – Étude de la perte de masse du charbon actif lors de la purification à différentes températures.

A l'aide du poste de dégazage, il est possible d'étudier l'influence de la température de purification sur la perte de masse d'un échantillon. L'étude consiste à relever la perte de masse du matériau en fonction des températures appliquées. Des morceaux du charbon actif sont placés

dans trois tubes à essai différents. Ce type de charbon a été préféré à cause de sa porosité important. Les masses des échantillons des tubes sont pesées avant purification. Les tubes sont placés dans le poste de dégazage et exposés à des températures variant entre $[30 - 300] ^\circ C$. Le vide est réalisé pendant toute l'expérience. Le temps d'expérience doit être assez long et le même pour chaque température, il est pris à $\approx 24h$. Entre chaque température, les tubes à essai sont pesés afin de déterminer la nouvelle masse de l'échantillon. Le pourcentage de perte de masse est estimé à partir de la relation suivante :

$$\Delta m = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

où m_i représente la masse du matériau avant purification et m_f la masse de l'échantillon après une purification de $24h$ à une température donnée. Les pourcentages de perte de masse des échantillons contenus dans chaque tube sont recueillis dans le tableau A.1.

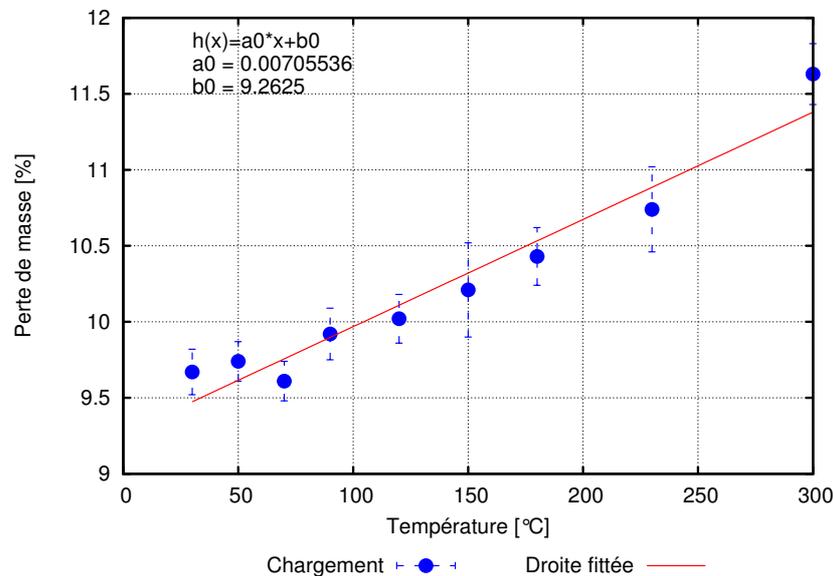


FIGURE A.1 – Courbe représentative de la perte de masse en fonction de la température de purification. Chaque point correspond au pourcentage de la perte de masse de l'échantillon après $24h$ de vide à la température imposée.

La représentation de la moyenne des pertes de masse, $\langle \Delta m \rangle$, en fonction de la température est donnée dans la figure A.1. L'évolution de la perte de masse semble être proportionnelle à la température dans cette gamme de température, aux incertitudes près. Une droite affine d'équation $h(x) = a_0x + b_0$ est ajustée aux points expérimentaux où le coefficient directeur de la droite vaut $a_0 = 0.0071\% \cdot ^\circ C^{-1}$ et l'ordonnée à l'origine est $b_0 = 9.26\%$. Cette dernière valeur correspond au pourcentage de perte de masse de l'échantillon quand il est soumis au vide pendant $24h$, pour $T = 0^\circ C$. Le facteur principal influençant sur la perte de masse est la mise sous vide, car une augmentation de la température de purification de $100^\circ C$ n'entraîne qu'une perte de masse que de 0.7% .

Lors de nos manipulations, le charbon actif est purifié dans la cellule de mesure du dispositif expérimental. Les éléments composant le montage manométrique imposent des limites en terme

de température. En effet, les vannes présentes sont dimensionnées pour un fonctionnement à des températures inférieures à 100°C . Cependant, comme il a été vu dans le paragraphe précédent, la température influe peu sur la perte de masse de l'échantillon. Entre 50°C et 100°C la différence de perte de masse est inférieure à 0.5% (voir la figure A.1). La température de purification choisie est de $\approx 70^{\circ}\text{C}$, elle correspond aux contraintes imposées par les différents éléments constitutifs du montage. La perte de masse du charbon actif soumis au vide pendant 24h à $T = 70^{\circ}\text{C}$ est de 9.76%. Dans les mêmes conditions de purifications, le charbon naturel présente une perte de masse de 4.4%. La différence de ces valeurs peut s'expliquer sur le fait que la porosité du charbon naturel est inférieure à celle du charbon actif.

A.2 Effets de la purification sur la déformation.

Les conditions de la purification ont été établies dans la section précédente. La suite du travail consiste à déterminer les déformations de l'échantillon dues à la purification. Dans ce cadre, un échantillon de charbon actif est placé dans la cellule de mesure de la technique expérimentale développée dans ce travail de thèse. La purification s'effectue suivant différentes étapes afin de quantifier l'influence des paramètres sur la déformation surfacique du matériau :

- Étape 1 : mise sous vide à température ambiante.
- Étape 2 : augmentation la température jusqu'à la température de purification qui est établie à $\approx 70^{\circ}\text{C}$.
- Étape 3 : maintient de la température de purification.
- Étape 4 : mise en température expérimentale.

Il est évident que l'échantillon est soumis au vide à chaque étape de la purification. Dans les parties suivantes, les étapes de la purification du charbon actif et celles du charbon naturel sont développées de façon indépendantes.

A.2.1 Purification du charbon actif.

Les étapes du protocole de purification du charbon actif sont représentées sur le graphique A.2. Dans cette figure, l'évolution de la température imposée et celle des déformations induites sont tracées en fonction du temps.

Lors de l'étape 1, la mise sous vide provoque une contraction de l'échantillon d'environ 0.05% à la température ambiante. Cette déformation est due à la désorption des molécules de gaz piégées dans le matériau. L'augmentation de la température dans l'étape 2 induit une dilatation de la surface du matériau. A cette étape, le charbon est plongé dans un milieu où le vide est réalisé. La déformation est donc uniquement due à la variation de la température. Le tracé de la déformation en fonction de la température lors de la 2^{me} étape est représenté dans la figure A.3. La mesure de cette dilatation en fonction de la température permet de déterminer le coefficient de dilatation thermique du matériau. Cette mesure est développée dans la partie 3.3.3. Pour le charbon actif, le coefficient vaut : $\alpha_T^1 = (14.33 \times 10^{-6})^{\circ}\text{C}^{-1}$. L'étape 3 consiste à maintenir la température de purification pendant $\approx 17\text{h}$. La déformation induite à cette étape est constante. Le temps de maintient de température n'a aucun effet sur la déformation surfacique du charbon actif. Enfin, l'étape 4 correspond à la mise en température expérimentale. Dans le cas de la figure A.2, cette dernière est $T_{exp} = 30^{\circ}\text{C}$. Inversement à l'étape 2, la baisse de la température implique

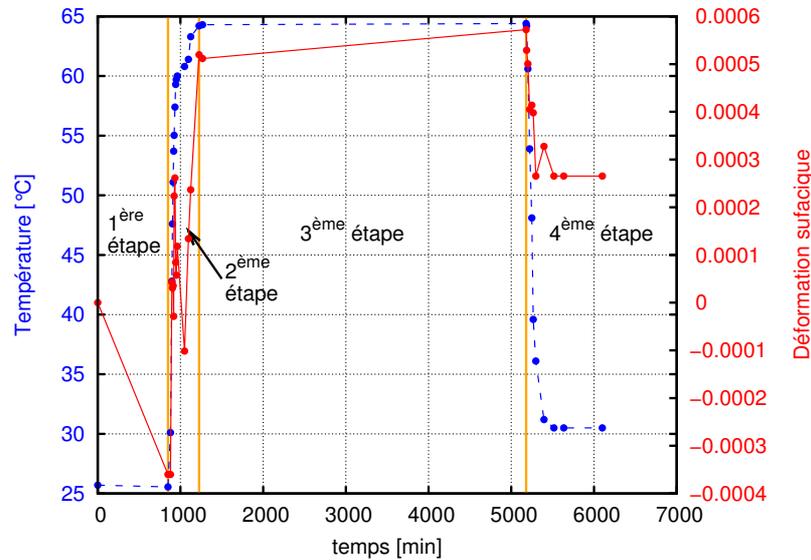


FIGURE A.2 – Étapes de la purification du charbon actif. Graphique représentant les évolutions de la température et des déformations en fonction du temps lors de la purification du charbon actif.

une contraction de l'échantillon. Les conditions expérimentales à cette étape sont identifiables à celles de l'étape 2, à savoir une pression exercée sur le matériau qui est constante et une variation de la température. La contraction est seulement due à la diminution de la température. L'évolution de la déformation suit celle de la température. Lorsque la température devient stable, la déformation l'est aussi. A la fin de la purification, la déformation surfacique n'évolue plus, l'échantillon est donc considéré purifié. Il est aussi possible d'estimer le coefficient de dilatation thermique à cette étape. La droite ajustée reliant linéairement la déformation en fonction de la température (voir figure A.3, 4^{me} étape.) donne directement le coefficient. Il est estimé à $\alpha_T^4 = (7.2 \times 10^{-6})^\circ C^{-1}$. Le coefficient de dilatation établi dans l'étape 2 est le double de celui estimé dans l'étape 4. La différence entre ces deux valeurs vient certainement de la compression de la matrice du matériau (voir explication dans la partie 4.2.3.). Cependant, comme il est indiqué dans la littérature, le coefficient de dilatation thermique d'un charbon est compris entre $[5 - 25] \cdot 10^{-6}^\circ C^{-1}$. Cela place nos mesures dans celles de la littérature.

A.2.2 Purification du charbon naturel.

Les effets de la purification sur le charbon naturel ont été mesurés dans les mêmes conditions. La figure A.4 représente l'évolution de la température et des déformations induites lors des différentes étapes de la purification.

La mise sous vide de l'échantillon de l'étape 1 induit une contraction du matériau. La cinétique des déformations lors de la mise sous vide est beaucoup plus longue pour le charbon naturel. En effet, la déformation surfacique semble atteindre un plateau aux alentours de 2500min. Le temps de diffusion des molécules dans le matériau est la cause de cette longue cinétique par rapport au charbon actif (voir les explications 5.2.1.1). La mise en température de purification

A.3. Conclusion.

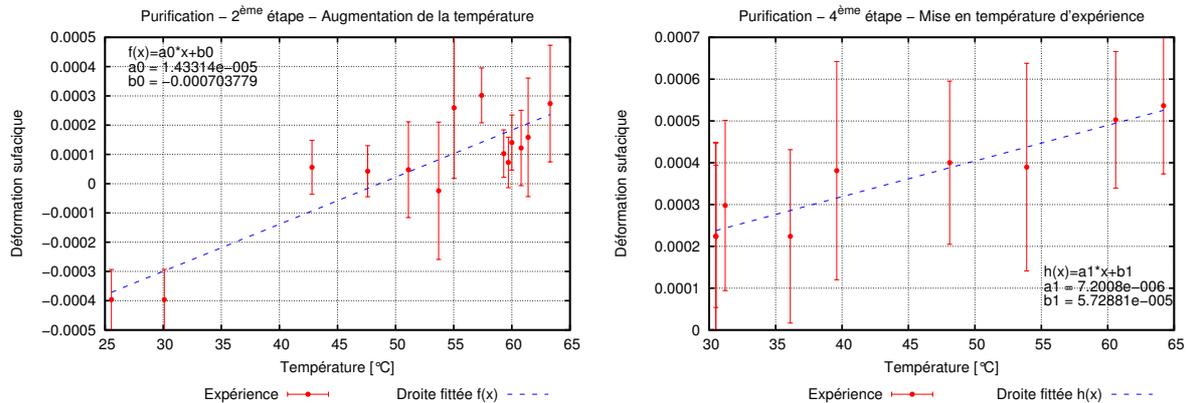


FIGURE A.3 – Évolution de la déformation en fonction de la température de l'étape 2 et de l'étape 4 du protocole de purification du charbon actif.

provoque une dilatation de la surface du matériau. Pour les mêmes raisons que celles explicitées dans la partie précédente, le coefficient de dilatation thermique peut être déterminé à cette étape. La représentation de la déformation surfacique en fonction de la température est donnée dans la figure A.5, 2^{me} étape. L'estimation de sa valeur est présentée dans la section 5.2.2.1 et vaut : $\alpha_T^1 = (25.2 \times 10^{-6})^\circ C^{-1}$. Lors du maintien de la température de purification de l'étape 3, il est remarqué une contraction de la surface de l'échantillon. Cette remarque est le point divergent avec l'étude de purification du charbon actif. A cette étape, le charbon naturel continue à se purifier. Entre les points 3900min et 6500min, la contraction du matériau est environ de 0.04%. Cela rentre dans l'incertitude de la mesure des déformations par DIC. Il est donc supposé que la température de purification n'a plus d'influence sur la déformation surfacique du charbon naturel. Comme sur le charbon actif, l'étape 4 induit une contraction. La déformation suit la diminution de la température. Lorsque celle-ci devient stable, la déformation reste constante impliquant que la purification de l'échantillon est terminée d'un point de vue déformations surfaciques. Le coefficient de dilatation thermique calculé à cette étape de la purification est donné par la droite ajustée de la figure A.5.4^{me} étape. Il est égale à $\alpha_T^4 = (21.4 \times 10^{-6})^\circ C^{-1}$. Les coefficients de dilatation thermique estimés aux étapes 2 et 4 sont sensiblement proches et cohérents par rapport aux valeurs de la littérature.

A.3 Conclusion.

Dans cette annexe, les effets de la purification sur la perte de masse et sur les déformations des charbons ont été étudiés. La première étude consiste à déterminer l'influence de la température et de la pression sur la perte de masse du charbon actif. Un échantillon du matériau est placé dans un milieu sous vide et à des températures imposées. La perte de masse de l'échantillon est mesurée après avoir été soumis à différentes températures pendant $\approx 24h$. La représentation du pourcentage de perte de masse en fonction de la température révèle une relation linéaire entre ces deux paramètres. Le charbon actif perd $0.0071\% \cdot C^{-1}$ lorsqu'il est soumis au vide et une température imposée pendant 24h. Cette valeur représentant le coefficient directeur de la droite

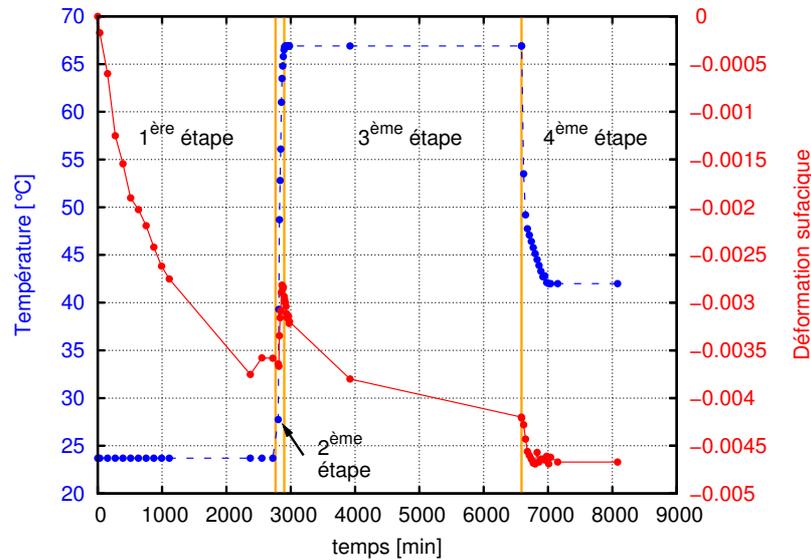


FIGURE A.4 – Étapes de la purification du charbon naturel. Graphique représentant les évolutions de la température et des déformations en fonction du temps lors de la purification du charbon naturel.

est très faible devant l'ordonnée à l'origine. En effet, cette dernière caractéristique vaut 9.26% et correspond au pourcentage de perte de masse de l'échantillon si il serait soumis au vide et à une température de 0°C pendant 24h. Cela veut dire que l'effet du vide est prédominant devant l'augmentation de la température. La perte de masse de l'échantillon induite par la purification est essentiellement due à la mise sous vide. Il est donc possible d'estimer le pourcentage de perte de masse en fonction de la température de purification. Cette dernière est limitée par les éléments composant le dispositif expérimental. En effet, les vannes sont fonctionnelles pour des températures inférieures à 100°C . De ce fait, la température de purification des échantillons de $\approx 70^{\circ}\text{C}$ est choisie. Dans ces conditions, la perte de masse du charbon actif est de l'ordre de 9.76%, tandis que pour le charbon naturel, le pourcentage est 4.4%.

Les conditions de purifications établies, une étude des effets sur les déformations de surface a été effectuée. Cette étude a été réalisée grâce au nouveau montage expérimental. Un échantillon de chaque type de charbon est placé dans la cellule de mesure, puis la déformation surfacique est estimée à partir de la DIC. La purification se réalise en 4 étapes. La première repose sur la mise sous vide de l'échantillon. Cette étape induit une contraction des matériaux, ce qui signifie une désorption des gaz piégés dans les micropores. Le but de la deuxième étape est d'augmenter la température jusqu'à la température de purification. A cette étape, il est possible de déterminer le coefficient de dilatation thermique des matériaux : pour le charbon actif et naturel, les coefficients de dilatation thermique sont estimés, respectivement à $(14.33 \times 10^{-6})^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $(25.2 \times 10^{-6})^{\circ}\text{C}^{-1}$. Ces valeurs sont cohérente à celles relevées dans la littérature. La troisième étape de la purification consiste à maintenir le température de purification. Pour le charbon actif, la déformation reste constante, alors que pour le charbon naturel, une contraction est remarquée. L'augmentation de la température implique que les gaz piégés continuent à se désorber. Pendant

A.3. Conclusion.

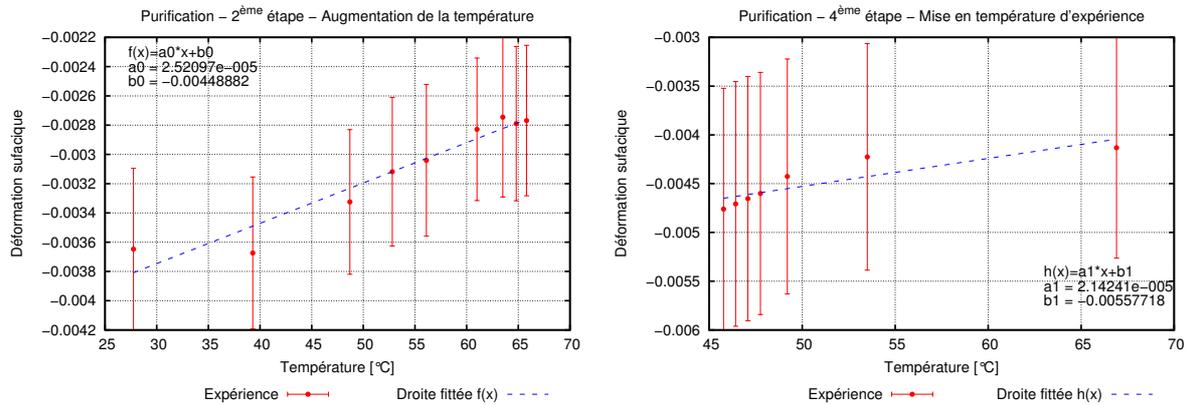


FIGURE A.5 – Évolution de la déformation en fonction de la température de l'étape 2 et de l'étape 4 de la purification du charbon naturel.

la quatrième étape, le température diminue jusqu'à atteindre la température expérimentale. Pour les différents types de matériaux, la déformation surfacique suit l'évolution de la température. Lorsque la température est stabilisée, les échantillons ne se contractent plus. De ce fait, à la fin de cette étape, les échantillons sont considérés purifiés.

Annexe B

Études des cinétiques d'adsorption et des déformations des charbons.

Cette annexe a pour objet l'étude des cinétiques d'adsorption et des déformations induites du charbon actif et naturel. La méthode manométrique repose sur la mesure de la pression et de la température du gaz une fois l'équilibre thermodynamique atteint. Généralement, cet équilibre est supposé atteint lorsque la pression reste stable. Cependant, la régulation thermique du dispositif est réalisée à l'aide d'un fil chauffant alimenté par un régulateur de puissance. La température peut alors osciller légèrement autour de la valeur de consigne, impliquant des oscillations de la pression lorsque l'équilibre thermique est quand même atteint. Le critère d'une pression stable n'est donc pas adapté afin de déterminer l'équilibre.

Cette étude permet d'établir les temps d'équilibre thermique entre chaque point d'adsorption de l'isotherme. La méthode de détermination du temps d'équilibre est très simple : une quantité de matière de gaz connue est injectée dans la cellule de mesure où se trouve l'échantillon, puis la pression et la température sont mesurées, et les images enregistrées dans le même intervalle de temps. Les mesures pression/température permettent de calculer les quantités adsorbées par le charbon en fonction du temps. Par DIC, les déformations radiales surfaciques induites par l'adsorption de gaz sont estimées en fonction du temps. Lorsque les valeurs des quantités de matières adsorbées et des déformations induites n'évoluent plus, alors l'équilibre thermodynamique est considéré comme atteint et le temps d'équilibre est défini comme le temps nécessaire pour d'atteindre les plateaux de stabilisation.

B.1 Cinétiques du charbon actif.

L'étude des cinétiques d'adsorption et de déformation du charbon actif est effectuée à partir de l'étude de l'adsorption CO_2 à $T = 30^\circ C$. Cette étude se déroule en 2 étapes :

- La première consiste à déterminer la cinétique des déformations induites par la sorption de CO_2 . Une dose de gaz est injectée dans la cellule de mesure à une pression d'environ 2 MPa . Les mesures pression/température permettent de déduire les quantités adsorbées connaissant celles injectées.
- La seconde repose sur l'étude de la cinétique des déformations induites par désorption de gaz. A la fin de l'étape 1, le vide est réalisé dans la cellule dosante. En injectant le gaz présent dans la cellule de mesure de l'étape 1, les quantités de matières adsorbées restant dans le charbon peuvent être estimées à partir des mesures pression/température.

Les études complètes sont représentées en fonction du temps dans la figure B.1.a. Il est clair que les courbes de chaque étude suivent une loi cinétique. Les exploitations des courbes sont

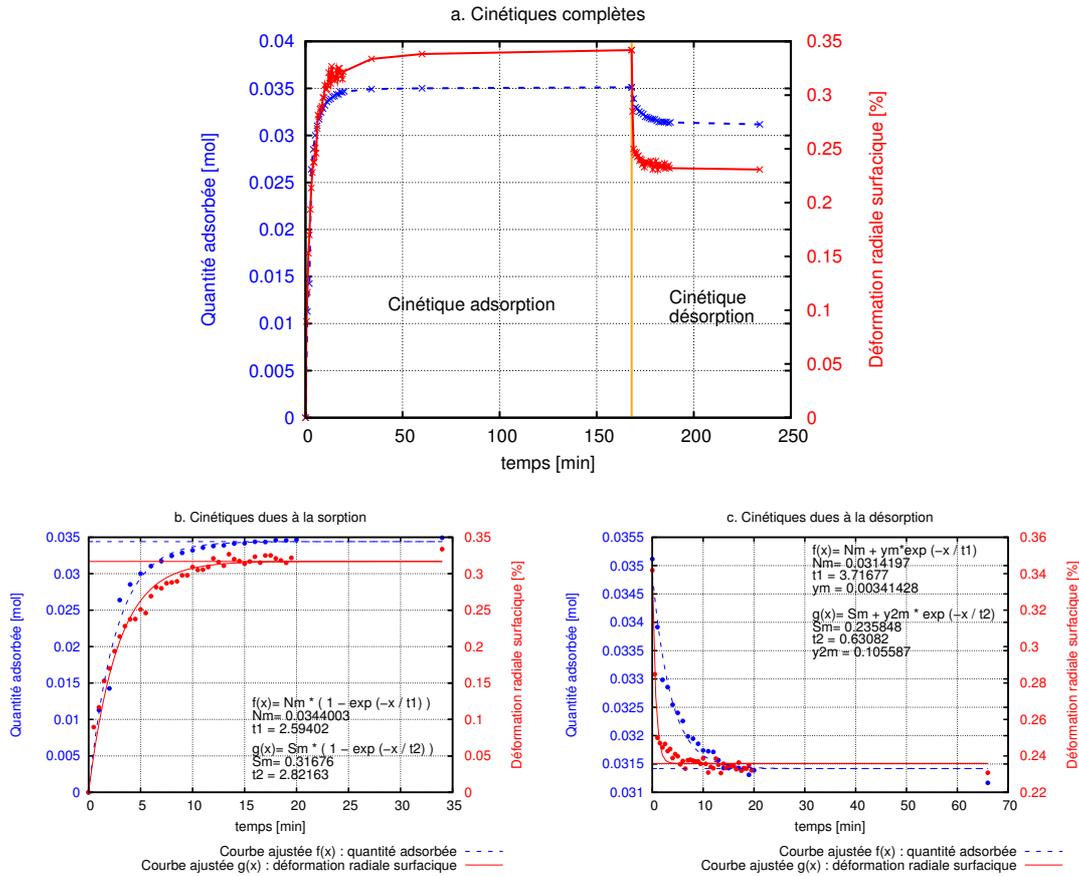


FIGURE B.1 – a : Cinétiques d'adsorption et de déformation complètes du système charbon actif / CO_2 , à $T = 30^\circ C$. b : Cinétiques de sorption de gaz et des déformations induites. c : Cinétiques de désorption de gaz et des déformations induites.

faites dans les parties suivantes.

B.1.1 Cinétiques d'adsorption.

La figure B.1.b. présente les courbes d'adsorption de gaz et des déformations radiales induites en fonction du temps. Les quantités de matières adsorbées induisent bien un gonflement du matériau. Les deux courbes ont la même allure. Les déformations semblent suivre la même évolution que les quantités adsorbées. Les points de chaque mesure peuvent être ajustés par une courbe d'équation générale donnée dans la partie B.1. Cette équation est caractéristique d'une loi cinétique.

$$\alpha(t) = \alpha^M (1 - \exp(-t/t^c)) \quad (B.1)$$

où α correspond à la mesure considérée, à savoir la quantité de matière adsorbée (n_{ads}) ou la déformation radiale surfacique (ϵ_s). α^M est identifiée comme la valeur maximale de la mesure et t_c le temps caractéristique. Les paramètres ajustés des cinétiques de sorption du CO_2 sont recueillis dans le tableau B.1. Les temps caractéristiques des cinétiques sont très proches,

B.2. Cinétiques du charbon naturel.

$t^c = 2.59min$ pour la cinétique de sorption, et $t^c = 2.82min$ pour celle de la déformation induite. Pour le charbon actif, l'adsorption de gaz induit donc un gonflement instantané de l'échantillon.

Les valeurs des quantités adsorbées et des déformations atteignent un plateau à partir de $15min$. A chaque point d'adsorption, le temps d'équilibre correspond donc à $15min$.

Paramètres ajustés	Sorption		Désorption		
	α^M	t^c	β^m	β_1	t^c
Charbon actif :					
Quantité adsorbée, n_{ads}	34.4 mmol	2.59 min	31.4 mmol	3.4 mmol	3.72 min
Déformation, ε_s	0.32 %	2.82 min	0.24 %	0.11 %	0.63 min
Charbon naturel :					
Quantité adsorbée, n_{ads}	10.3 mmol	3.02 min	10.2 mmol	0.7 mmol	50 min
Déformation, ε_s	0.18 %	1.14 min	0.16 %	0.01 %	100 min

TABLE B.1 – Paramètres ajustés des lois cinétiques des quantités adsorbées et des déformations induites sur le charbon actif (à $T = 30^\circ C$) et le charbon naturel (à $T = 45^\circ C$).

B.1.2 Cinétiques de désorption.

Les cinétiques de désorption sont données dans la figure B.1.c. La désorption de gaz implique une contraction du matériau. Les courbes relatives aux cinétiques peuvent être ajustées par l'équation suivante :

$$\beta(t) = \beta^m + \beta_1 \exp(-t/t^c) \quad (\text{B.2})$$

où β^m représente la valeur limite des mesures considérées (n_{ads} ou ε_s) ; β_1 est un coefficient de proportionnalité ; et t_c représente le temps caractéristique. La cinétique de désorption est plus lente que celle des déformations surfacique. Cela se confirme avec les temps caractéristiques ajustés, la cinétique de désorption a un temps caractéristique de $3.72min$, tandis que celle des déformations surfaciques induites est de $0.63min$. Les quantités de gaz adsorbées sont calculées pour tout le volume de l'échantillon. Le calcul de ces quantités donne une information sur l'ensemble du matériau, alors que les déformations mesurées sont uniquement surfaciques. Les molécules de gaz piégées dans les micropores de la surface de l'échantillon se désorbent plus rapidement que celles contenues à l'intérieur. C'est la raison pour laquelle la cinétique des déformations surfaciques induites par désorption est plus rapide. Cependant, comme lors de la sorption, les courbes représentatives de contraction et la désorption de gaz atteignent un plateau pour un temps de $15min$. De plus, le temps caractéristique des quantités de matières adsorbées est plus faible que celui des quantités désorbées. Donc, la désorption des molécules du CO_2 est un processus plus lent que celui lié à l'adsorption.

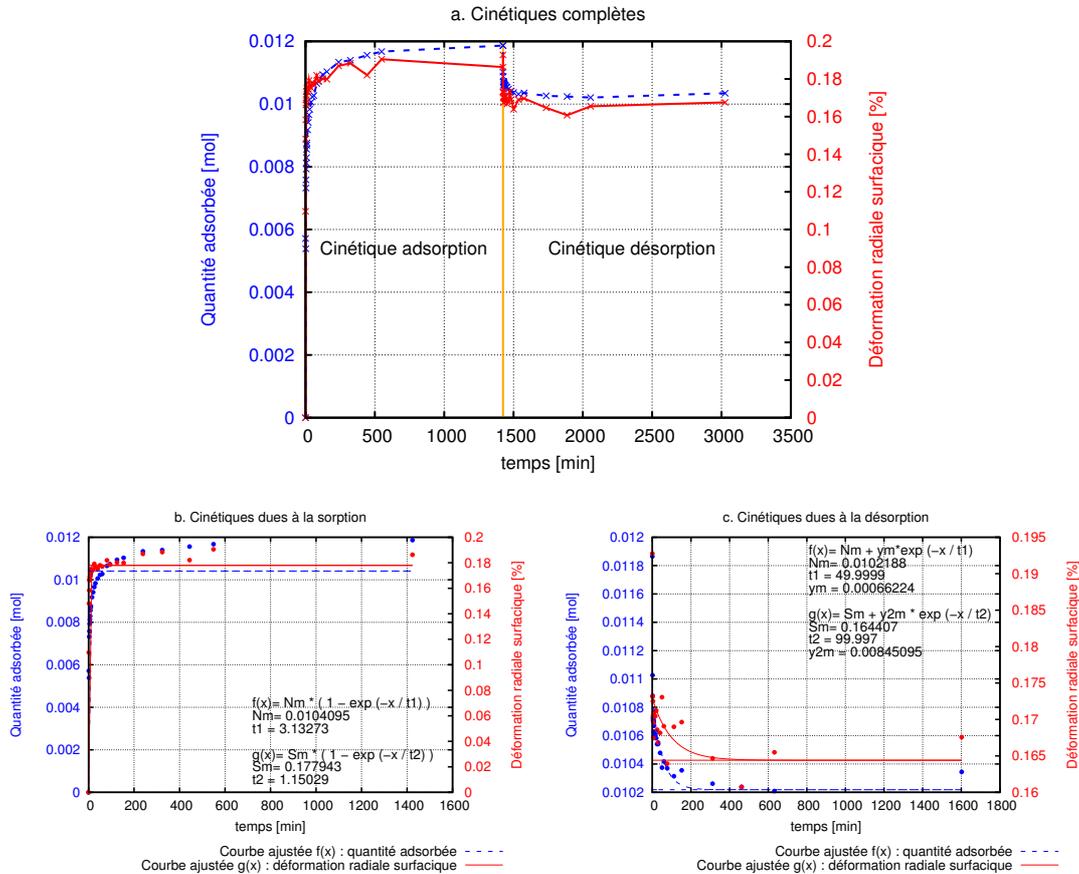


FIGURE B.2 – a : Cinétiques d’adsorption et de déformation complètes du charbon naturel au CO_2 , à $T = 45^\circ C$. b : Cinétiques de sorption de gaz et des déformations induites. c : Cinétiques de désorption de gaz et des déformations induites.

B.2 Cinétiques du charbon naturel.

Les cinétiques de sorption / désorption de gaz induisant les déformations de l’échantillon sont étudiées sur le charbon naturel. La procédure développée dans le paragraphe précédent a été adaptée sur un échantillon de charbon naturel. Le gaz utilisé reste le même, à savoir le CO_2 et la température expérimentale est $T = 45^\circ C$. Cette température est choisie car les expériences menées sur le charbon naturel sont à cette température. Les cinétiques complètes sont données dans la figure B.2.a. et comme dans le paragraphe précédent, chaque cinétique est décrite partie par partie.

B.2.1 Cinétiques d’adsorption.

La figure B.2.b. présente les cinétiques de sorption du CO_2 et des déformations induites. Les points expérimentaux sont ajustés par la courbe ayant pour équation B.1. Les points expérimentaux des cinétiques du charbon naturel ne suivent pas aussi bien les lois cinétiques. Les meilleurs paramètres ajustés sont répertoriés dans le tableau B.1. Cependant, il est à noter que la cinétique

de sorption de gaz est plus lente que celle de la déformation surfacique induite par adsorption. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, les quantités adsorbées correspondent à une information sur tout le volume de l'échantillon, alors que les déformations correspondent à celles de la surface du matériau. Or, le charbon naturel possède une faible porosité de transport. De ce fait, les molécules de gaz ont plus de mal à atteindre les micropores. Le phénomène de diffusion des molécules rentre en compte lors de l'adsorption. Alors que la déformation calculée dans ce travail est induite par adsorption de gaz dans les micropores présents sur la surface. Ces pores captent plus rapidement les molécules de gaz, donc la cinétique de déformation surfacique est plus rapide. La courbe des déformations surfaciques atteint un plateau à environ $50min$, alors que celui lié à l'adsorption est atteint aux alentours de $400min$. Il est difficile de comparer ces valeurs à celles obtenues sur le charbon actif car les températures expérimentales sont différentes, cependant, les ordres de grandeur des valeurs des temps d'équilibre sont plus élevés pour le charbon naturel, cela est dû aux temps de diffusion des molécules de gaz dans l'échantillon.

B.2.2 Cinétiques de désorption.

Les cinétiques de désorption sont représentées dans la figure B.2.c. De la même façon que l'étude de désorption sur le charbon actif, les points expérimentaux sont ajustés par la courbe d'équation B.2. Les paramètres sont donnés dans le tableau B.1. Le temps caractéristique de la désorption de gaz est égal à la moitié de celui lié à la déformation surfacique induite. Contrairement au charbon actif, d'après nos résultats, la cinétique de désorption des quantités adsorbées est plus rapide que celle des déformations surfaciques induites. Les valeurs des déformations sont assez faibles. Cela induit des données expérimentales plutôt dispersées. Cependant, d'après la courbe ajustée, la courbe des déformations atteint un plateau à environ $400min$. Les quantités adsorbées diminuent jusqu'à atteindre une valeur limite à un temps de $200min$.

D'après les études de sorption et de désorption du charbon naturel, le temps d'équilibre des quantités adsorbées est plus long lors de la sorption, alors que les déformations surfaciques induites par cette sorption de gaz s'équilibrent plus rapidement lors de la désorption. Entre chaque point de l'isotherme d'adsorption, le temps d'équilibre est estimé à $400min$, soit $\approx 7h$, que cela soit pour la sorption ou la désorption de gaz.

Le temps d'équilibre est donc assez important, mais pas limitant. Dans la section définissant les limites du montage expérimental (voir 3.1.2), des tests de fuites sont réalisés. Afin d'avoir une bonne précision sur les valeurs des quantités adsorbées mesurées, ces tests révèlent qu'il faut $\approx 10h$ de temps d'expérience pour qu'une fuite soit mesurable à une pression constante de $13 MPa$. Or, les études de cinétique réalisées sur le charbon naturel indiquent un temps d'équilibre thermodynamique de $\approx 7h$.

Une remarque peut être faite. Lors des caractérisations des volumes poreux du charbon naturel par l'*ASAP* ou le *Tristar* (voir paragraphe 5.2.1.1), les temps d'équilibres des premiers points des isothermes d'adsorption sont beaucoup plus longs que les derniers points. Les isothermes sont construites par des incréments de quantités adsorbées. Les incréments des premiers points (à faibles pressions du gaz) sont plus grands que ceux à plus grandes pressions. Plus la pression bulk augmente, plus les incréments des quantités adsorbées diminuent. Donc, plus les isothermes sont décrites par plusieurs incréments, plus les temps d'équilibres diminuent.

B.3 Conclusion.

Les différentes études des cinétiques d'adsorption/déformation ont permis d'identifier les temps d'équilibre thermodynamique. L'étude des cinétiques sorption/désorption du CO_2 à $T = 30^\circ C$ pour le charbon actif impose un temps d'équilibre de $15min$ pour que les quantités de matières adsorbées et les déformations induites restent constantes. Pour le charbon naturel, les quantités adsorbées et les déformations deviennent stables pour un temps d'équilibre de $400min$. L'étude des cinétiques sur le charbon naturel est réalisée avec le CO_2 à $T = 45^\circ C$. Malgré la différence de température expérimentale, les temps d'équilibre diffèrent d'un ordre de grandeur entre les deux types de charbons, cela s'expliquant par le temps de diffusion des molécules dans les matériaux. Le charbon naturel possède une faible porosité de transport, de ce fait, il est peu perméable. Les molécules de gaz mettent plus de temps à atteindre les micropores dans ce cas. Pour le charbon naturel, le temps d'équilibre est donc plus important. La construction de l'isotherme d'adsorption du charbon naturel est beaucoup plus longue. Cependant, d'après les tests de fuites réalisés préalablement, les longs temps d'équilibre ne sont pas préjudiciables sur la précision des grandeurs mesurées.

Annexe C

Prérequis des systèmes de coordonnées.

Dans cette annexe, des prérequis des systèmes de coordonnées sont rappelés afin de calculer les déformations radiales surfaciques de l'échantillon. Dans notre travail, il est nécessaire de calculer les déformations suivant les axes d'un repère considéré. Soit un point $A(x_A, y_A)$ dans le repère des coordonnées cartésiennes à deux dimensions $\mathfrak{R}(\vec{e}_x, \vec{e}_y)$. La représentation du repère est donnée dans la figure C.1. Le logiciel *Icasoft* impose l'orientation des axes (O_x, O_y) . Nous avons donc choisi de présenter les calculs suivant la même orientation des axes. De plus, la DIC déduit un déplacement de patterns sur une surface. C'est la raison pour laquelle un repère à deux dimensions est préféré à un repère à trois dimensions. Cela facilite la compréhension et les calculs.

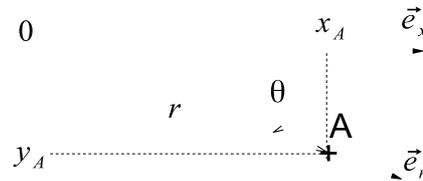


FIGURE C.1 – Schéma représentatif des axes des repères (\vec{e}_x, \vec{e}_y) et $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$

C.1 Définitions des matrices de passage.

Le point A de l'espace est repéré par les deux composantes du vecteur \vec{OA} :

$$\vec{OA}(x_A, y_A) = x_A \vec{e}_x + y_A \vec{e}_y \quad (\text{C.1})$$

(x_A, y_A) sont les coordonnées cartésiennes au point A. Le repère des coordonnées cylindriques $\mathfrak{R}(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ est donné dans la figure C.1. Dans cette base, le point A est repéré par les

composantes (r, θ) . Les composantes cartésiennes et cylindriques sont liées par les relations :

$$\begin{cases} x_A = r \cos(-\theta) = r \cos(\theta) \\ y_A = r \sin(-\theta) = -r \sin(\theta) \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

De plus, au point A , la relation entre les vecteurs unitaires cylindriques $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ et les vecteurs unitaires (\vec{e}_x, \vec{e}_y) s'écrivent :

$$\begin{cases} \vec{e}_r = \cos \theta \vec{e}_x - \sin \theta \vec{e}_y \\ \vec{e}_\theta = \sin \theta \vec{e}_x + \cos \theta \vec{e}_y \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Ces relations peuvent être vues comme des relations matricielles :

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_r \\ \vec{e}_\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

Soit P la matrice de passage du repère cartésien \mathfrak{R} au repère cylindrique \mathfrak{R}' . Or, les deux bases sont orthonormées, ce qui implique $P^{-1} = P^t$ où P^t est la transposée de la matrice P . Dans ce cas, les vecteurs unitaires (\vec{e}_x, \vec{e}_y) peuvent s'écrire en fonction de $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$:

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \end{pmatrix} = P^{-1} \begin{pmatrix} \vec{e}_r \\ \vec{e}_\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{e}_r \\ \vec{e}_\theta \end{pmatrix} \quad (\text{C.5})$$

Ainsi, les matrices de passage d'une base à une autre sont définies. Elles dépendent essentiellement de l'angle θ . Il est possible d'écrire cet angle en fonction de la position du point $A(x_A, y_A)$. En effet, suivant la valeur de x_A l'angle est défini différemment :

- Si $x_A > 0$, alors $\theta = \arctan\left(\frac{y_A}{x_A}\right)$.
- Si $x_A < 0$, alors $\theta = \pi + \arctan\left(\frac{y_A}{x_A}\right)$.

C.2 Calculs des déformations.

Les matrices de déformations sont définies à partir des différentes bases de coordonnées. Elles sont exprimées par la relation suivante :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{cases} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix}_{\mathfrak{R}} = E \\ \begin{pmatrix} \varepsilon_{rr} & \varepsilon_{r\theta} \\ \varepsilon_{r\theta} & \varepsilon_{\theta\theta} \end{pmatrix}_{\mathfrak{R}'} = E' \end{cases} \quad (\text{C.6})$$

A partir des matrices de passage, les relations entre les composantes de chaque base de coordonnées peuvent être calculées. Les composantes des déformations de la matrice de la base \mathfrak{R}' sont déterminées en fonction de celles de la matrice de la base \mathfrak{R} à partir de l'équation :

$$E' = P^{-1}.E.P \quad (\text{C.7})$$

C.3. Conclusion.

Les expressions des composantes s'écrivent donc :

$$\begin{cases} \varepsilon_{rr} &= \varepsilon_{xx} \cos^2 \theta + \varepsilon_{yy} \sin^2 \theta + 2\varepsilon_{xy} \cos \theta \sin \theta \\ \varepsilon_{r\theta} &= (\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}) \sin \theta \cos \theta + \varepsilon_{xy} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \\ \varepsilon_{\theta\theta} &= \varepsilon_{xx} \sin^2 \theta + \varepsilon_{yy} \cos^2 \theta + 2\varepsilon_{xy} \cos \theta \sin \theta \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

Connaissant les déformations suivant les axes du repère \mathfrak{R} , il est possible de déterminer les déformations suivant les axes $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$. Dans notre travail de thèse, la technique de corrélation d'images permet d'obtenir les matrices des champs des déplacements U_x et U_y selon les axes (O_x, O_y) . Les matrices des champs des déformations $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yy}$ peuvent donc être déterminées à partir des déplacements avec les relations suivantes :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial U_x}{\partial x}; \quad \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_x}{\partial y} + \frac{\partial U_y}{\partial x} \right); \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial U_y}{\partial y} \quad (\text{C.9})$$

C.3 Conclusion.

Dans ce mémoire, le système des axes des coordonnées cartésiennes est imposé par celui donné par le logiciel de corrélation d'image. A partir de la base cartésienne, le repère cylindrique est défini. Les vecteurs unitaires dans les coordonnées cartésiennes sont reliés aux vecteurs unitaires cylindriques par les matrices de passage. Connaissant les champs des déplacements dans les coordonnées (O_x, O_y) , les déformations sont déduites dans cette base. A partir des matrices de passage, les déformations radiales et orthoradiales sont déterminées. Il est donc possible de déterminer toutes les déformations suivant les axes des deux repères étudiés. Ces calculs permettent d'identifier quelles sont les déformations différentielles suivant les axes.

Annexe D

Données des valeurs expérimentales.

D.1 Charbon Actif.

D.1.1 Caractérisations des propriétés mécaniques par ultra-son : ondes longitudinales P.

Les signaux des ondes P pour les différentes fréquences sont représentés dans les graphiques suivants :

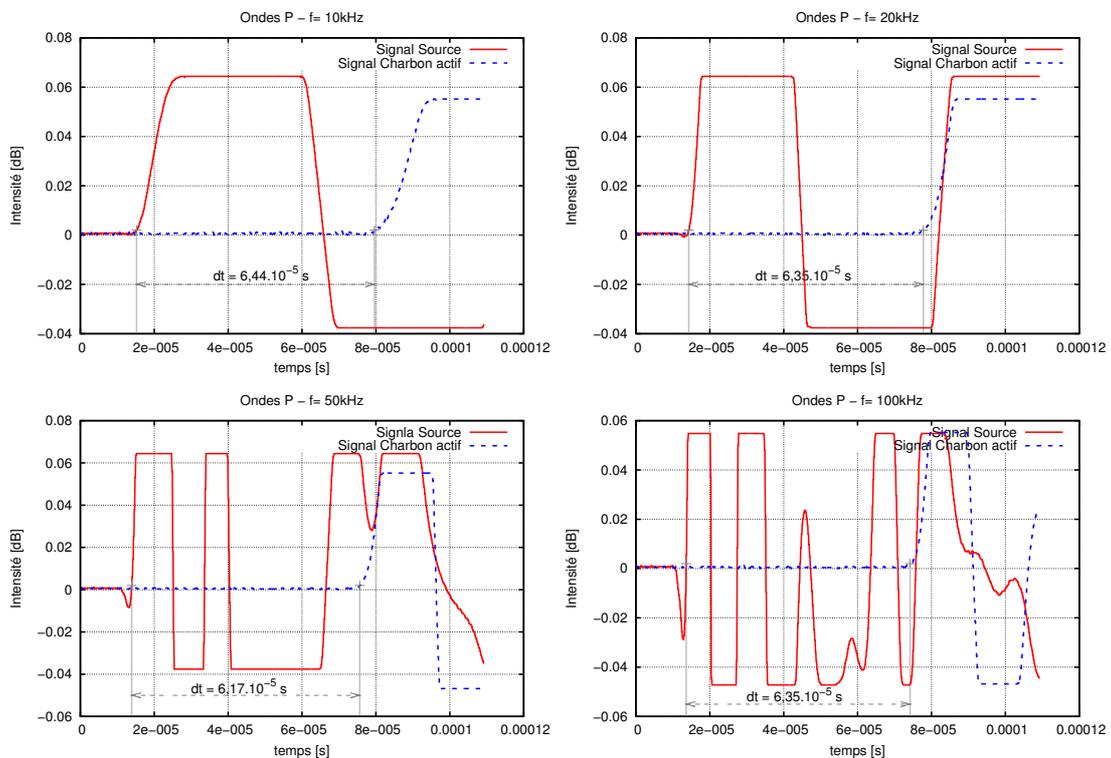
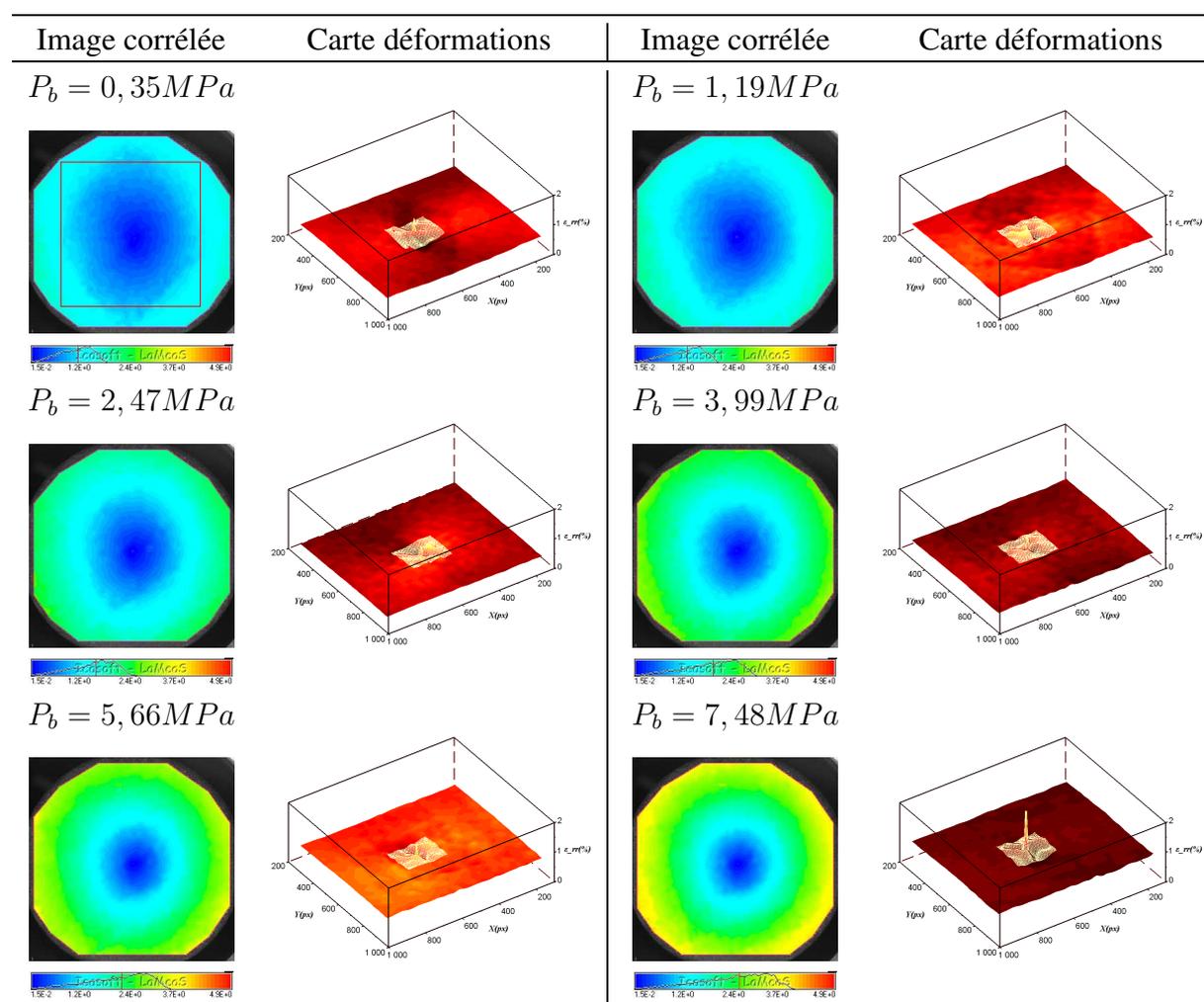


FIGURE D.1 – Caractérisations des propriétés mécaniques du charbon actif par ultra-son, ondes P.

D.1.2 Champs des normes des déplacements et cartes des déformations linéiques lors de l'adsorption des gaz.

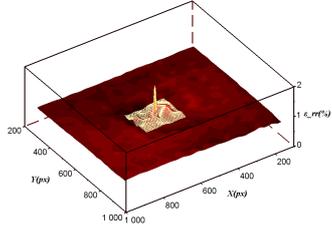
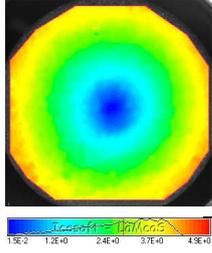
Les différentes images corrélées et les cartes des déformations linéiques sont représentées pour chaque point de pression bulk (P_b) de l'isotherme d'adsorption de CH_4 et de CO_2 sur le charbon actif. Les cartes des déformations sont calculées à partir de la zone centrale de l'image corrélée (carré rouge sur la première image du paragraphe D.1.2.1). Dans les cartes des déformations, le quadrillage blanc correspond au masque où les valeurs des déformations ne sont pas pris en compte car des pics non-physiques peuvent être présents dus aux divergences des calculs des déformations. Les explications sont fournies dans le même paragraphe D.1.2.1. A chaque point de pression, l'image corrélée est située à gauche, tandis que la carte représentant les déformations linéiques surfaciques est à droite.

D.1.2.1 Adsorption de CH_4 .

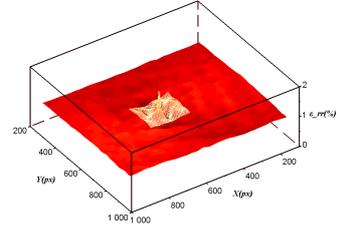
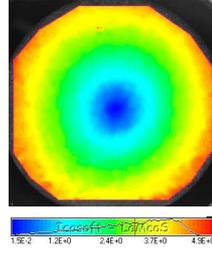


D.1. Charbon Actif.

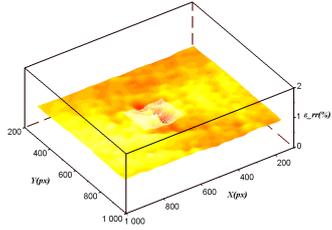
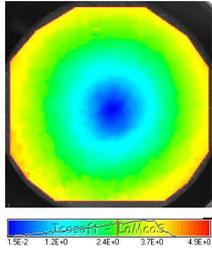
$P_b = 9,35MPa$



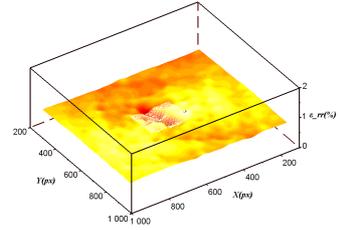
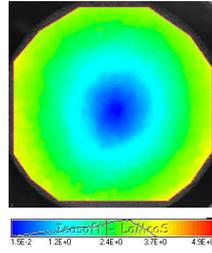
$P_b = 10,59MPa$



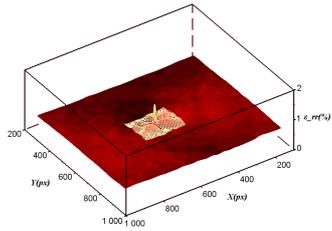
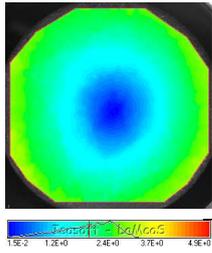
$P_b = 7,28MPa$



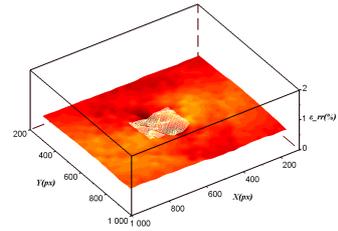
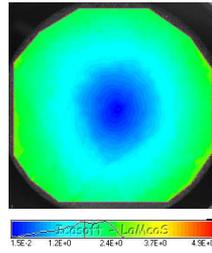
$P_b = 4,97MPa$



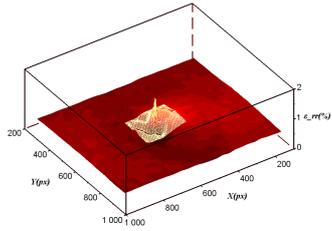
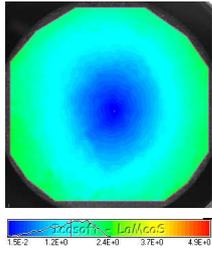
$P_b = 3,16MPa$



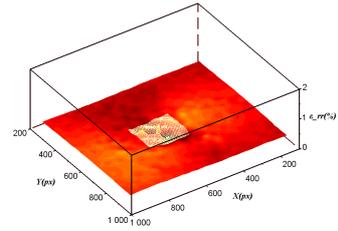
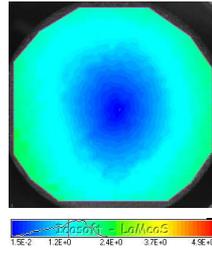
$P_b = 2,25MPa$



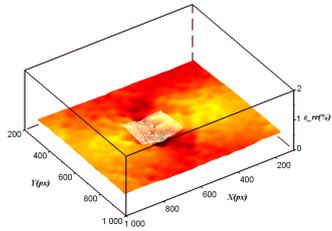
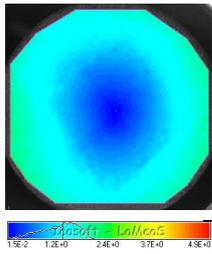
$P_b = 1,47MPa$



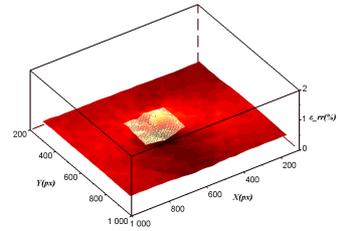
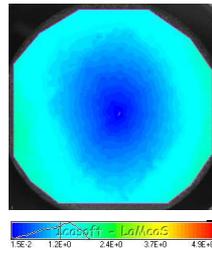
$P_b = 0,95MPa$



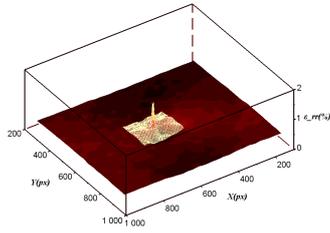
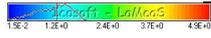
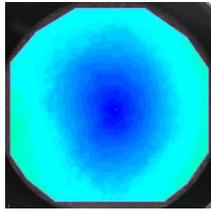
$P_b = 0,59MPa$



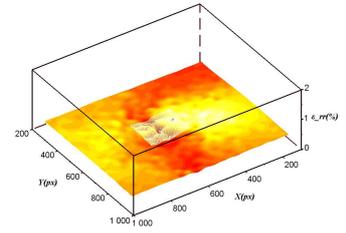
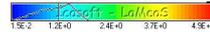
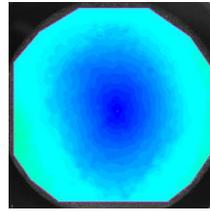
$P_b = 0,34MPa$



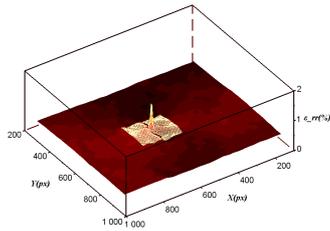
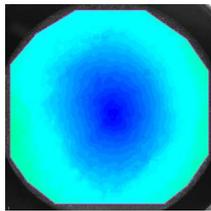
$P_b = 0,18MPa$



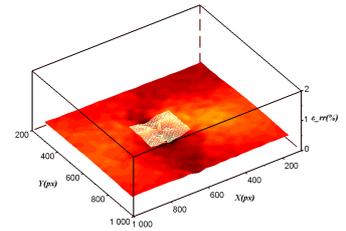
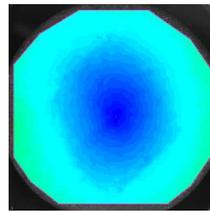
$P_b = 0,06MPa$



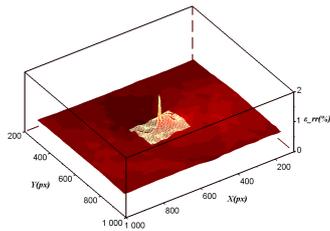
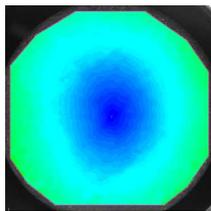
$P_b = 0,5MPa$



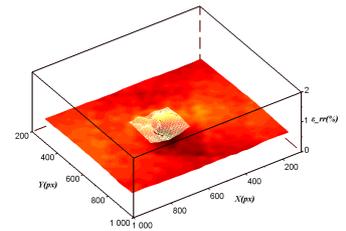
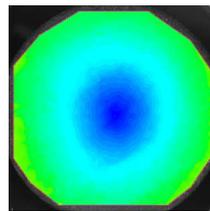
$P_b = 0,65MPa$



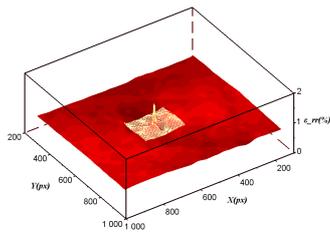
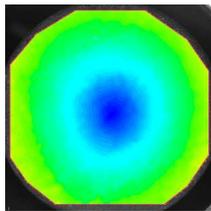
$P_b = 1,73MPa$



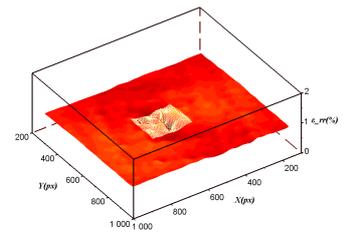
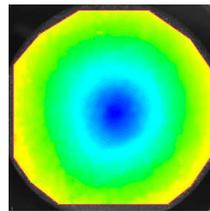
$P_b = 3,15MPa$



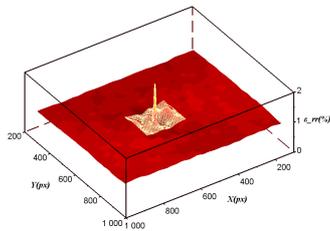
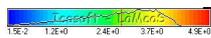
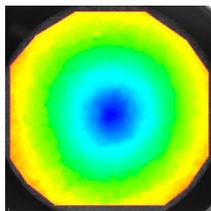
$P_b = 4,81MPa$



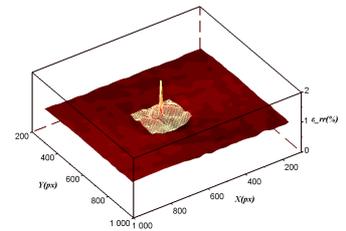
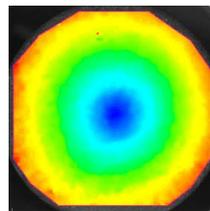
$P_b = 6,69MPa$



$P_b = 8,51MPa$

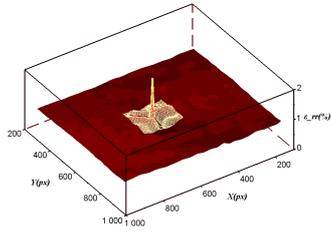
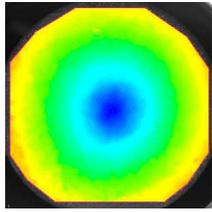


$P_b = 10,32MPa$

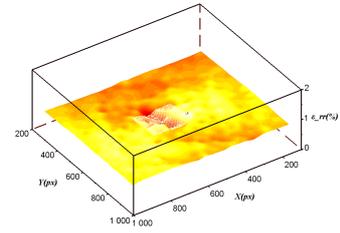
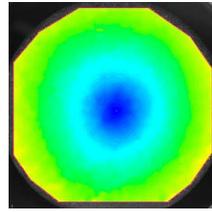


D.1. Charbon Actif.

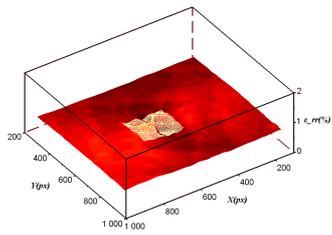
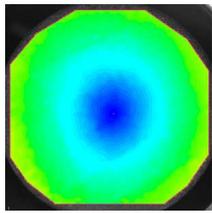
$P_b = 7, 11MPa$



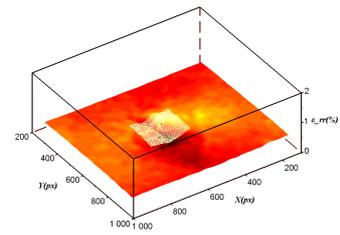
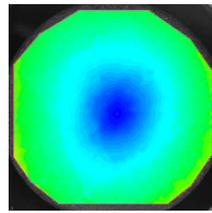
$P_b = 4, 85MPa$



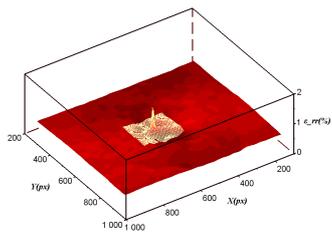
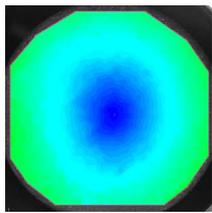
$P_b = 3, 27MPa$



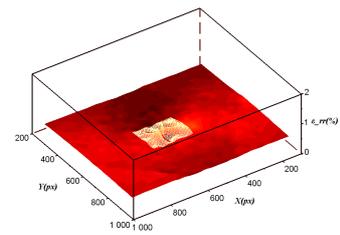
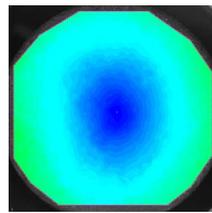
$P_b = 2, 18MPa$



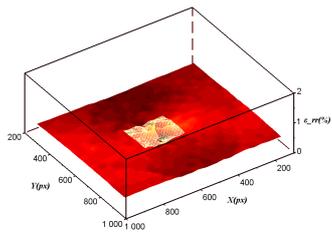
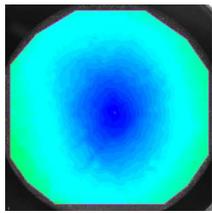
$P_b = 1, 43MPa$



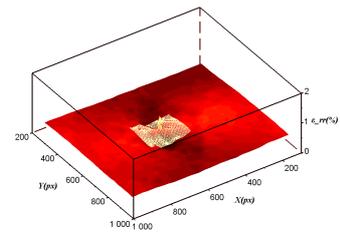
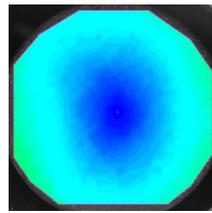
$P_b = 0, 92MPa$



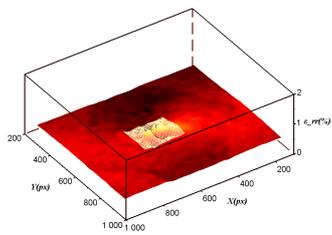
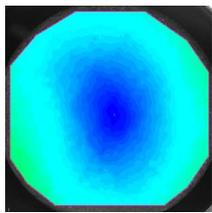
$P_b = 0, 57MPa$



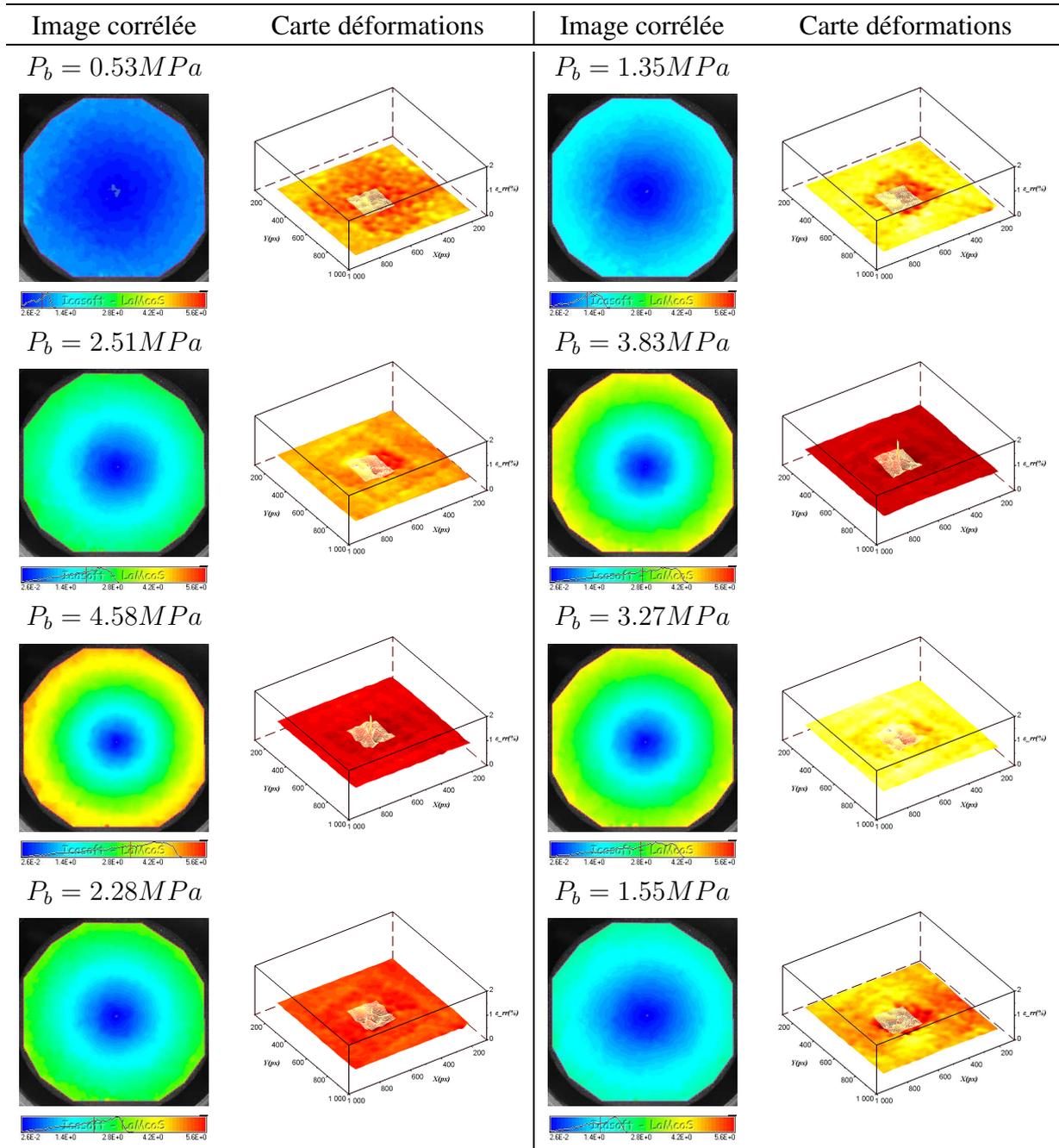
$P_b = 0, 33MPa$



$P_b = 0, 17MPa$

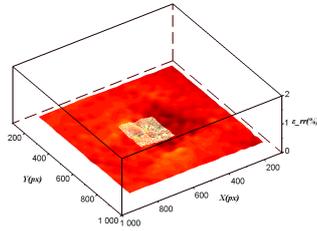
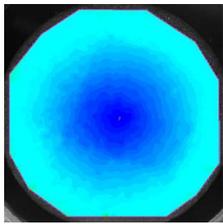


D.1.2.2 Adsorption de CO_2 .

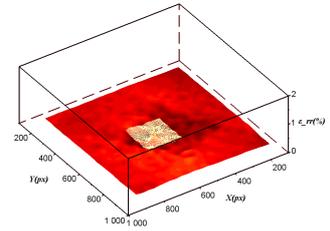
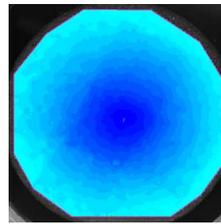


D.1. Charbon Actif.

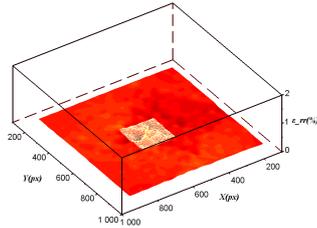
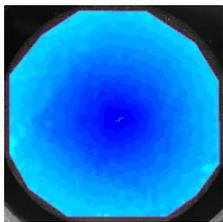
$P_b = 1.04 MPa$



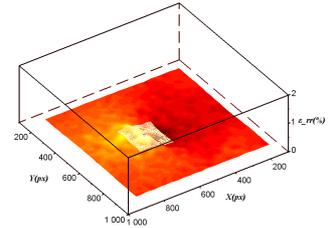
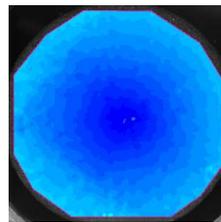
$P_b = 0.68 MPa$



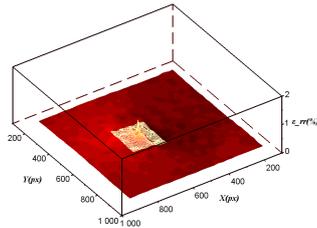
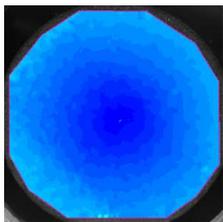
$P_b = 0.43 MPa$



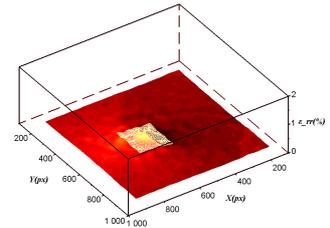
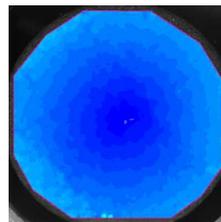
$P_b = 0.25 MPa$



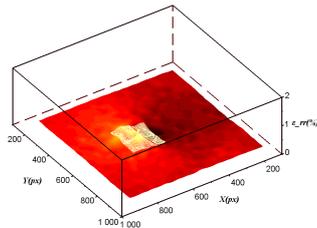
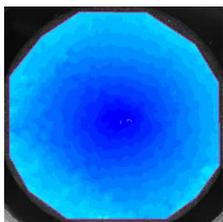
$P_b = 0.13 MPa$



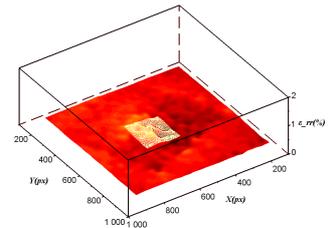
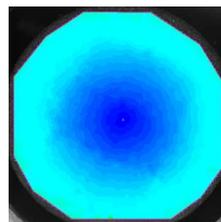
$P_b = 0.05 MPa$



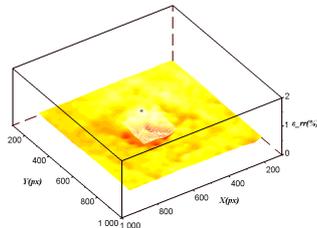
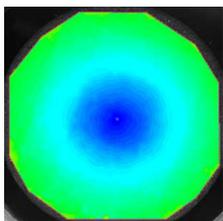
$P_b = 0.47 MPa$



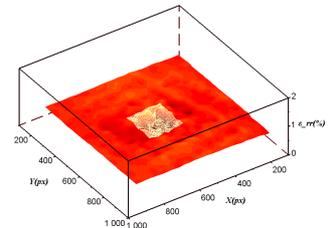
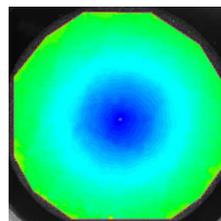
$P_b = 1.3 MPa$



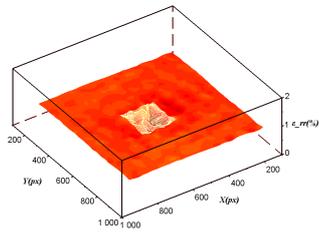
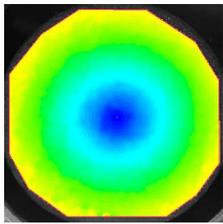
$P_b = 2.47 MPa$



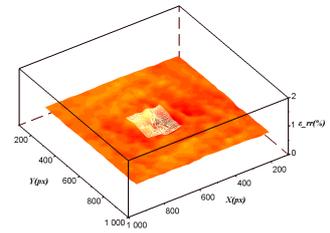
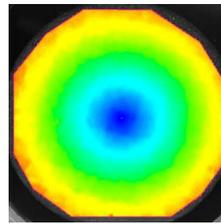
$P_b = 3.83 MPa$



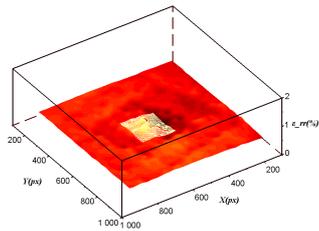
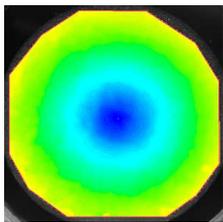
$P_b = 4.61 MPa$



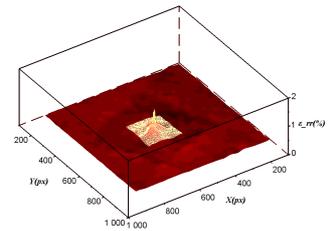
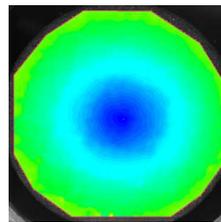
$P_b = 3.30 MPa$



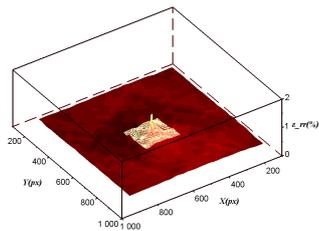
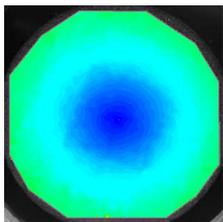
$P_b = 2.30 MPa$



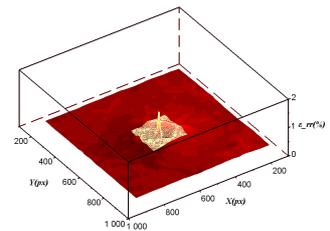
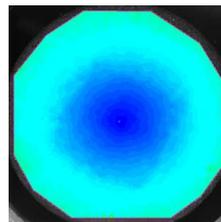
$P_b = 1.57 MPa$



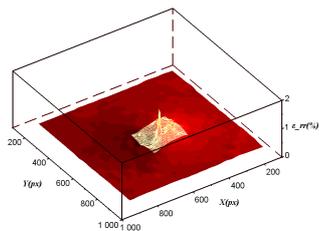
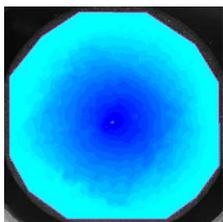
$P_b = 1.05 MPa$



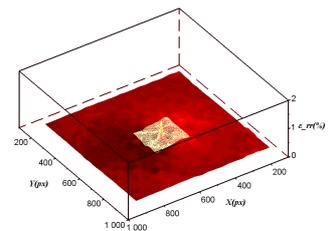
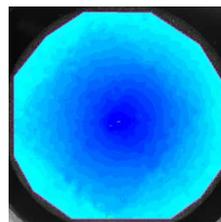
$P_b = 0.68 MPa$



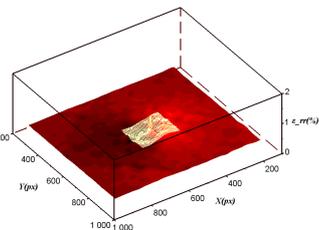
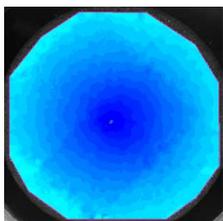
$P_b = 0.43 MPa$



$P_b = 0.26 MPa$



$P_b = 0.13 MPa$



D.1.3 Données expérimentales adsorption/déformations.

Les données expérimentales de l'adsorption de CH_4 et de CO_2 et des déformations induites sont données dans les tableaux situés à la fin de l'annexe (D.3 et D.4) après la compression de la matrice du charbon actif (après le changement de repère), ces valeurs correspondent aux points expérimentaux représentés sur les figures 4.10. Les déformations répertoriées dans les tableaux sont les déformations linéiques moyennées sur la surface ε_{rr} . Pour un matériau homogène et isotrope, les déformations volumiques sont égales à : $\varepsilon_v = 3\varepsilon_{rr}$.

D.2 Charbon Naturel.

D.2.1 Caractérisations des propriétés mécaniques par ultra-son : ondes longitudinales P.

Les signaux des ondes P pour les différentes fréquences sont représentés dans les graphiques suivants :

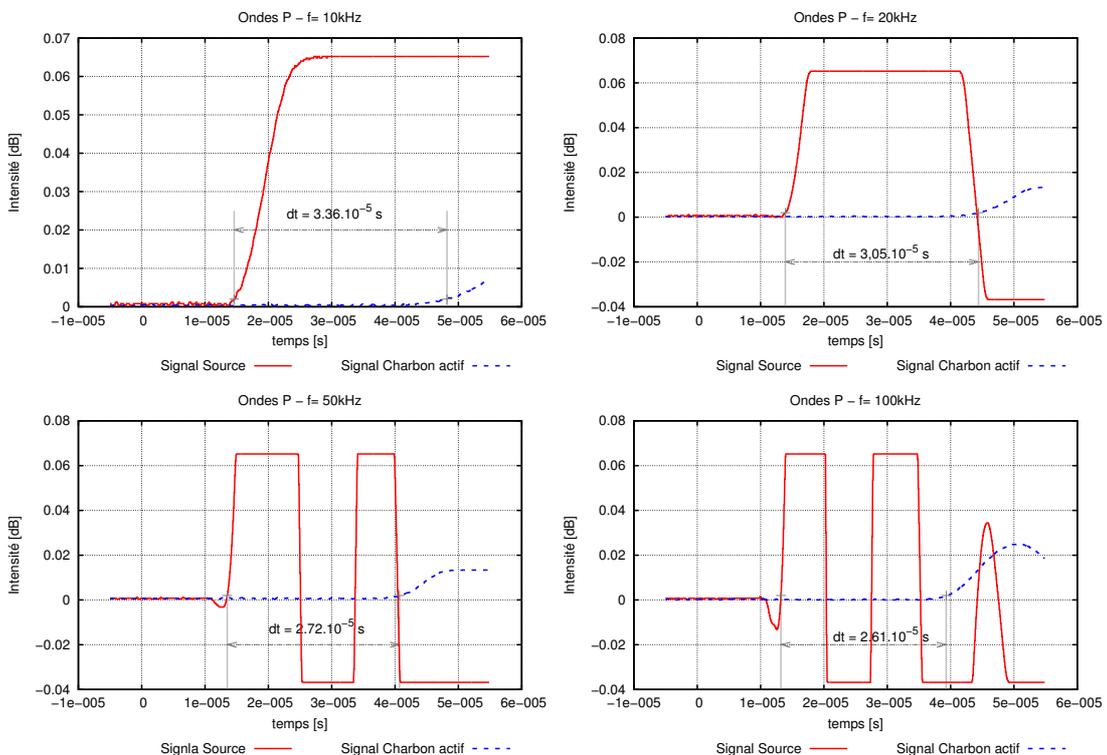
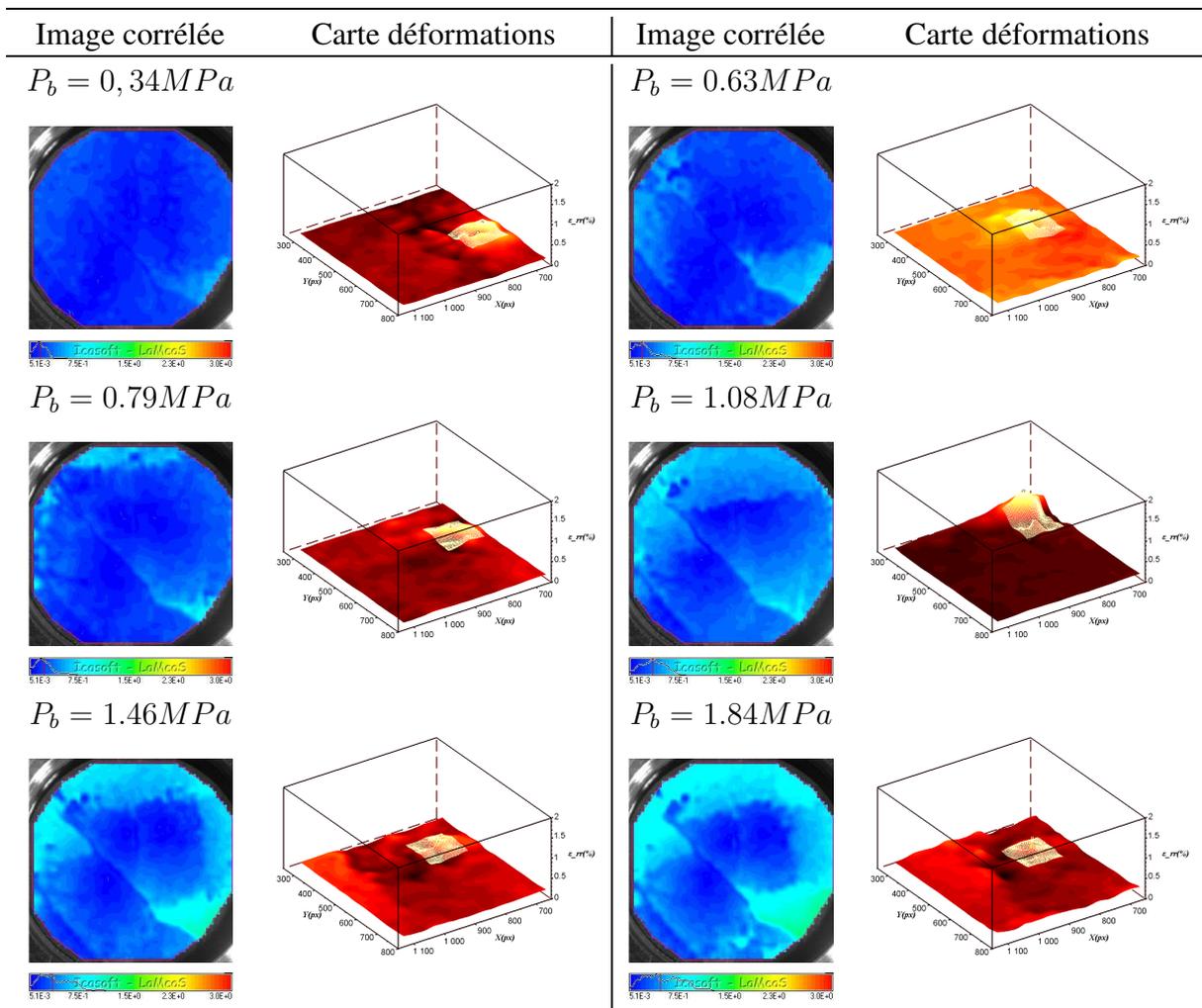


FIGURE D.2 – Caractérisations des propriétés mécaniques du charbon naturel par ultra-son, ondes P.

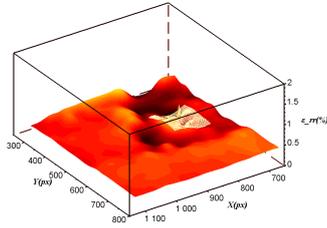
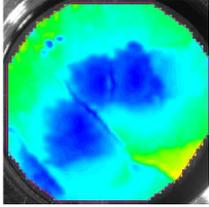
D.2.2 Champs des normes des déplacements et cartes des déformations linéiques lors de l'adsorption des gaz.

De la même manière que pour le charbon actif, les images corrélées et les cartes des déformations sont représentées dans cette section. Dans ce cas, les cartes sont déterminées à partir des déformations de la zone homogène 1 de la surface de l'échantillon (voire explications partie 5.3.2).

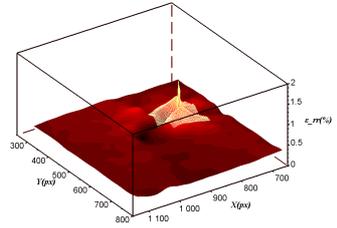
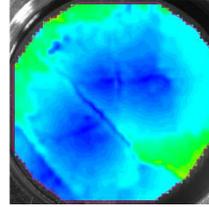
D.2.2.1 Adsorption de CH_4 .



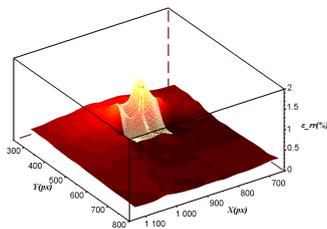
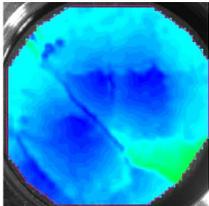
$P_b = 4.84MPa$



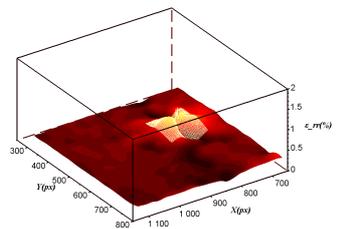
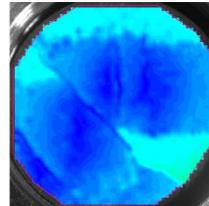
$P_b = 3.26MPa$



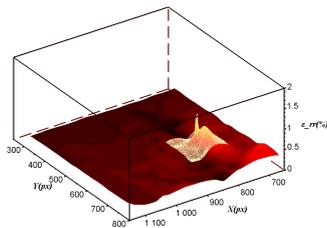
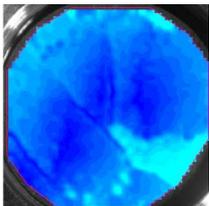
$P_b = 2.20MPa$



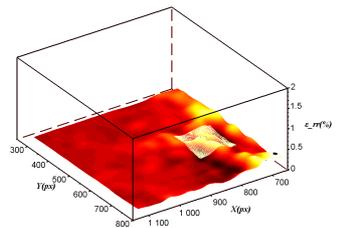
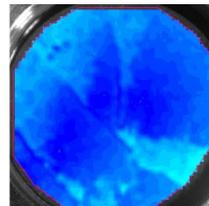
$P_b = 1.47MPa$



$P_b = 0.99MPa$

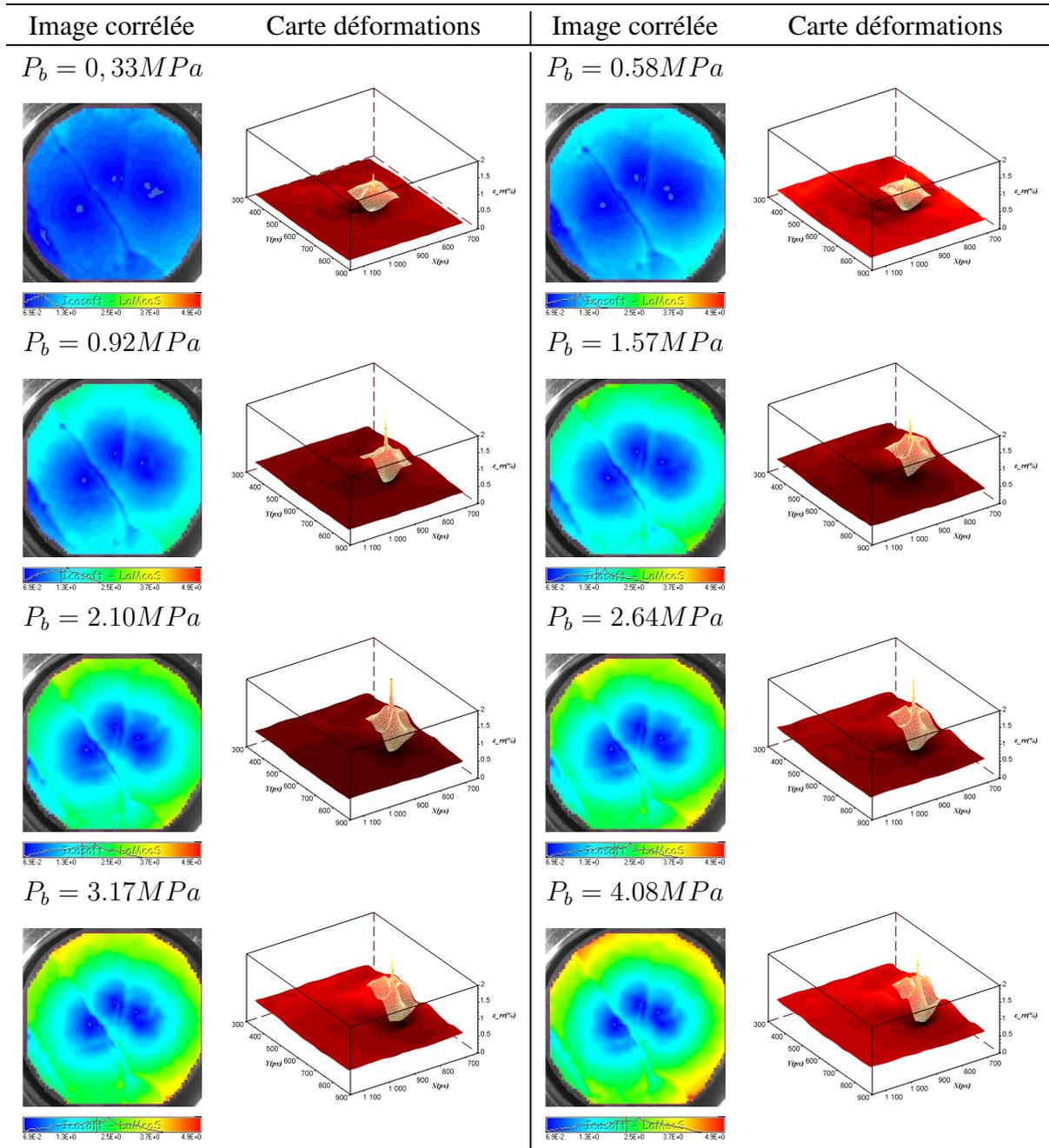


$P_b = 0.66MPa$



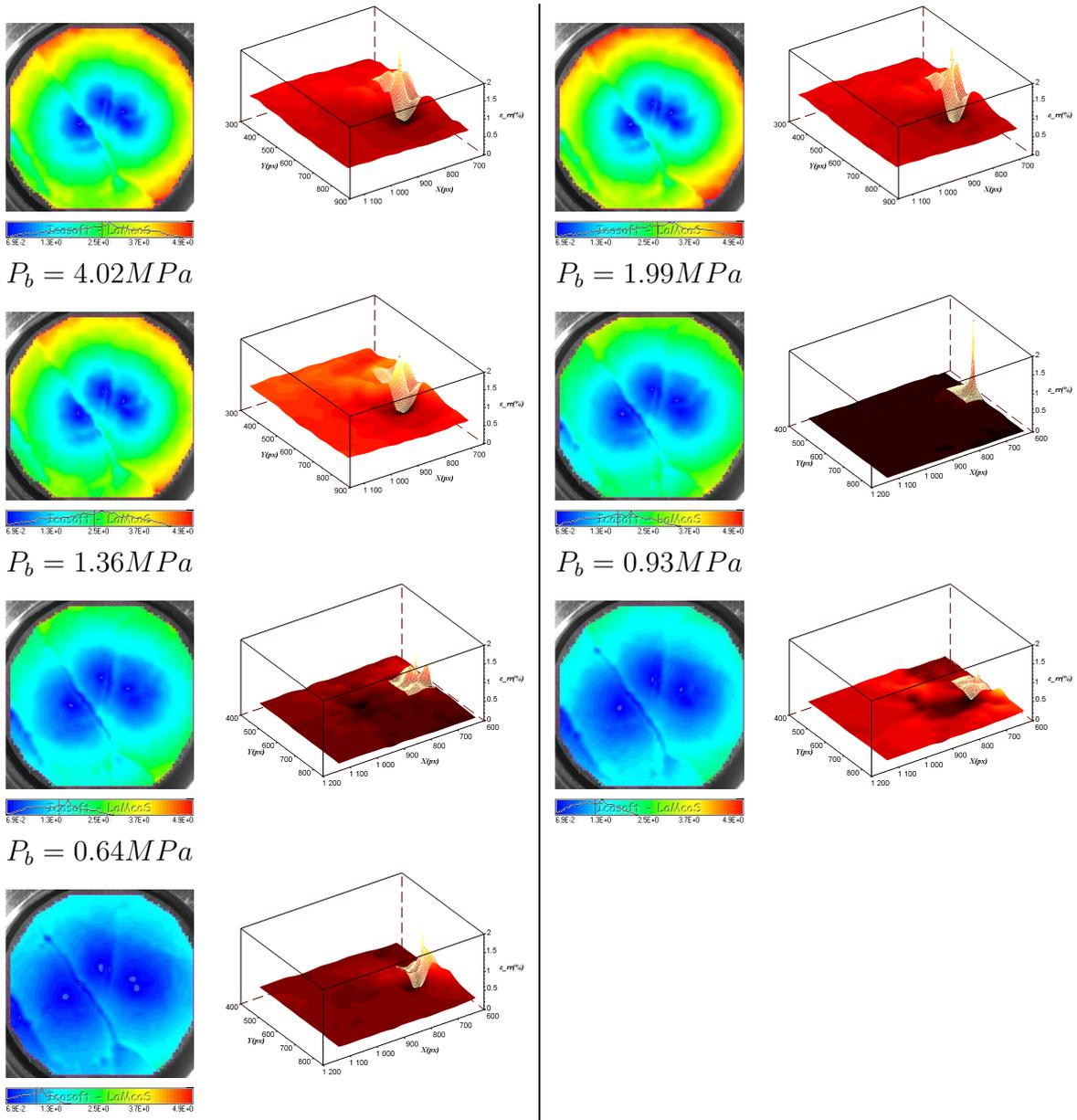
D.2. Charbon Naturel.

D.2.2.2 Adsorption de CO_2 .



$P_b = 4,87MPa$

$P_b = 5,47MPa$



D.2.3 Données expérimentales adsorption/déformations sur le charbon naturel.

Les données expérimentales lors de l'adsorption de CH_4 et de CO_2 sont répertoriées respectivement dans les tableaux D.7 et D.8 à la fin de l'annexe.

D.2. Charbon Naturel.

	$P_b[MPa]$	$\rho_b[g.mL^{-1}]$	$(n^{ex} \pm \Delta n^{ex})[mmol.g^{-1}]$	$(\varepsilon_{rr} \pm \Delta\varepsilon_{rr})[\%]$
CH_4	0,35	0,002	$1,1 \pm 0,3$	$0,042 \pm 0,001$
	1,19	0,008	$2,6 \pm 0,3$	$0,0913 \pm 0,0002$
	2,47	0,016	$3,8 \pm 0,3$	$0,1793 \pm 0,0003$
	3,99	0,027	$4,6 \pm 0,3$	$0,281 \pm 0,001$
	5,66	0,039	$5,2 \pm 0,4$	$0,365 \pm 0,001$
	7,48	0,053	$5,6 \pm 0,4$	$0,451 \pm 0,001$
	9,35	0,068	$5,9 \pm 0,4$	$0,531 \pm 0,001$
	10,59	0,078	$6,2 \pm 0,5$	$0,578 \pm 0,001$
	7,28	0,052	$5,6 \pm 0,5$	$0,480 \pm 0,001$
	4,97	0,034	$4,9 \pm 0,5$	$0,377 \pm 0,001$
	3,36	0,023	$4,2 \pm 0,5$	$0,294 \pm 0,001$
	2,25	0,015	$3,5 \pm 0,5$	$0,227 \pm 0,001$
	1,47	0,010	$2,8 \pm 0,5$	$0,161 \pm 0,001$
	0,95	0,006	$2,1 \pm 0,5$	$0,1132 \pm 0,0002$
	0,59	0,004	$1,5 \pm 0,6$	$0,0853 \pm 0,0003$
	0,34	0,002	$0,9 \pm 0,6$	$0,0540 \pm 0,0002$
	0,18	0,001	$0,5 \pm 0,6$	$0,0479 \pm 0,0002$
	0,06	0,000	$0,1 \pm 0,6$	$0,0406 \pm 0,0004$
	0,50	0,003	$1,3 \pm 0,6$	$0,0590 \pm 0,0002$
	0,65	0,004	$1,6 \pm 0,6$	$0,0666 \pm 0,0002$
	1,73	0,011	$3,0 \pm 0,6$	$0,135 \pm 0,001$
	3,15	0,021	$4,0 \pm 0,6$	$0,233 \pm 0,001$
	4,81	0,033	$4,8 \pm 0,6$	$0,334 \pm 0,001$
	6,69	0,047	$5,4 \pm 0,6$	$0,431 \pm 0,001$
	8,51	0,062	$5,8 \pm 0,7$	$0,502 \pm 0,001$
	10,32	0,076	$6,1 \pm 0,7$	$0,577 \pm 0,001$
	7,11	0,050	$5,5 \pm 0,8$	$0,487 \pm 0,001$
	4,85	0,033	$4,9 \pm 0,8$	$0,385 \pm 0,001$
	3,27	0,022	$4,1 \pm 0,8$	$0,298 \pm 0,001$
	2,18	0,014	$3,4 \pm 0,8$	$0,243 \pm 0,001$
	1,43	0,009	$2,7 \pm 0,8$	$0,171 \pm 0,001$
	0,92	0,006	$2,0 \pm 0,8$	$0,124 \pm 0,001$
0,57	0,004	$1,4 \pm 0,8$	$0,0883 \pm 0,0003$	
0,33	0,002	$0,9 \pm 0,8$	$0,0743 \pm 0,0004$	
0,17	0,001	$0,4 \pm 0,8$	$0,073 \pm 0,001$	

TABLE D.3 – Tableau des données expérimentales lors de l'adsorption de CH_4 sur le charbon actif après changement de repère.

	$P_b[MPa]$	$\rho_b[g.mL^{-1}]$	$(n^{ex} \pm \Delta n^{ex})[mmol.g^{-1}]$	$(\varepsilon_{rr} \pm \Delta\varepsilon_{rr})[\%]$
CO_2	0,53	0,009	$2,478 \pm 0,005$	$0,043 \pm 0,001$
	1,35	0,024	$4,56 \pm 0,01$	$0,194 \pm 0,001$
	2,51	0,047	$6,14 \pm 0,03$	$0,410 \pm 0,001$
	3,83	0,077	$7,15 \pm 0,05$	$0,633 \pm 0,001$
	4,58	0,097	$7,5 \pm 0,1$	$0,757 \pm 0,001$
	3,27	0,064	$6,8 \pm 0,1$	$0,617 \pm 0,001$
	2,28	0,042	$5,9 \pm 0,1$	$0,475 \pm 0,001$
	1,55	0,028	$4,9 \pm 0,1$	$0,298 \pm 0,001$
	1,04	0,018	$3,9 \pm 0,1$	$0,231 \pm 0,001$
	0,68	0,012	$2,9 \pm 0,1$	$0,179 \pm 0,001$
	0,43	0,007	$2,1 \pm 0,1$	$0,128 \pm 0,001$
	0,25	0,004	$1,4 \pm 0,1$	$0,099 \pm 0,001$
	0,13	0,002	$0,7 \pm 0,1$	$0,080 \pm 0,002$
	0,05	0,001	$0,2 \pm 0,1$	$0,063 \pm 0,001$
	0,47	0,008	$2,2 \pm 0,1$	$0,117 \pm 0,002$
	1,30	0,023	$4,3 \pm 0,1$	$0,240 \pm 0,001$
	2,47	0,046	$6,2 \pm 0,1$	$0,441 \pm 0,001$
	3,83	0,077	$7,2 \pm 0,2$	$0,651 \pm 0,001$
	4,61	0,098	$7,5 \pm 0,2$	$0,767 \pm 0,001$
	3,30	0,064	$6,9 \pm 0,2$	$0,629 \pm 0,001$
	2,30	0,043	$5,9 \pm 0,2$	$0,479 \pm 0,001$
	1,57	0,028	$4,9 \pm 0,2$	$0,354 \pm 0,001$
	1,05	0,018	$3,9 \pm 0,2$	$0,277 \pm 0,001$
	0,68	0,012	$2,9 \pm 0,2$	$0,213 \pm 0,001$
	0,43	0,007	$2,1 \pm 0,2$	$0,172 \pm 0,001$
	0,26	0,004	$1,4 \pm 0,2$	$0,150 \pm 0,001$
	0,13	0,002	$0,7 \pm 0,2$	$0,1497 \pm 0,0004$

TABLE D.4 – Tableau des données expérimentales lors de l'adsorption de CO_2 sur le charbon actif après changement de repère.

	$P_b[MPa]$	$\rho_b[g.mL^{-1}]$	$(n^{ex} \pm \Delta n^{ex})[mmol.g^{-1}]$	$(\varepsilon_{rr} \pm \Delta\varepsilon_{rr})[\%]$
CH_4	0,34	0,002	$0,200 \pm 0,001$	$0,072 \pm 0,001$
	0,63	0,004	$0,298 \pm 0,001$	$0,092 \pm 0,001$
	0,79	0,005	$0,351 \pm 0,002$	$0,082 \pm 0,001$
	1,08	0,007	$0,405 \pm 0,003$	$0,117 \pm 0,006$
	1,46	0,009	$0,467 \pm 0,005$	$0,119 \pm 0,001$
	1,84	0,012	$0,528 \pm 0,007$	$0,163 \pm 0,001$
	2,29	0,014	$0,568 \pm 0,009$	$0,196 \pm 0,004$
	2,94	0,019	$0,63 \pm 0,01$	$0,226 \pm 0,007$
	3,67	0,024	$0,70 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,01$
	4,52	0,029	$0,76 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$
	5,39	0,035	$0,81 \pm 0,03$	$0,317 \pm 0,003$
	6,69	0,045	$0,88 \pm 0,03$	$0,350 \pm 0,009$
	8,24	0,056	$0,94 \pm 0,04$	$0,38 \pm 0,01$
	9,60	0,066	$0,98 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,01$
	10,50	0,073	$1,02 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,01$
	7,12	0,048	$0,86 \pm 0,07$	$0,37 \pm 0,01$
	4,84	0,031	$0,80 \pm 0,07$	$0,30 \pm 0,01$
	3,26	0,021	$0,66 \pm 0,08$	$0,270 \pm 0,002$
	2,20	0,014	$0,55 \pm 0,08$	$0,231 \pm 0,004$
	1,47	0,009	$0,43 \pm 0,08$	$0,162 \pm 0,002$
0,99	0,006	$0,35 \pm 0,08$	$0,146 \pm 0,002$	
0,66	0,004	$0,27 \pm 0,08$	$0,103 \pm 0,002$	

TABLE D.7 – Tableau des données expérimentales lors de l'adsorption de CH_4 sur le charbon naturel.

	$P_b[MPa]$	$\rho_b[g.mL^{-1}]$	$(n^{ex} \pm \Delta n^{ex})[mmol.g^{-1}]$	$(\varepsilon_{rr} \pm \Delta\varepsilon_{rr})[\%]$
CO_2	0,33	0,006	$0,579 \pm 0,001$	$0,202 \pm 0,001$
	0,58	0,010	$0,768 \pm 0,001$	$0,273 \pm 0,001$
	0,92	0,016	$0,941 \pm 0,003$	$0,370 \pm 0,002$
	1,57	0,028	$1,176 \pm 0,007$	$0,457 \pm 0,004$
	2,11	0,039	$1,308 \pm 0,009$	$0,53 \pm 0,01$
	2,64	0,050	$1,40 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,01$
	3,17	0,062	$1,48 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,01$
	4,08	0,084	$1,56 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,01$
	4,89	0,107	$1,60 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,01$
	5,47	0,126	$1,61 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,01$
	4,02	0,083	$1,50 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,01$
	2,86	0,055	$1,36 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,01$
	1,99	0,036	$1,22 \pm 0,04$	$0,510 \pm 0,001$
	1,36	0,024	$1,11 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,01$
	0,93	0,016	$0,98 \pm 0,05$	$0,358 \pm 0,003$
	0,64	0,011	$0,86 \pm 0,05$	$0,282 \pm 0,003$

TABLE D.8 – Tableau des données expérimentales lors de l'adsorption de CO_2 sur le charbon naturel.

Bibliographie générale

- Affdl, J., Kardos, J., 1976. The Halpin-Tsai equations : a review. *Polymer Engineering & Science* 16 (5), 344–352.
- Arp, V. D., McCarty, R. D., 1989. Thermophysical properties of Helium-4 from 0. 8 to 1500 K with pressures to 2000 MPa. Tech. rep., National Inst. of Standards and Technology, Boulder, CO (USA).
- Bangham, D., Fakhoury, N., 1928. The Expansion of Charcoal accompanying Sorption of Gases and Vapours. *Nature* 122, 681–682.
- Barboura, S., 2007. Modélisation micromécanique du comportement de milieux poreux non linéaires : Applications aux argiles compactées. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society* 73 (1), 373–380.
- Battistutta, E., Van Hemert, P., Lutynski, M., Bruining, H., Wolf, K.-H., 2010. Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal. *International Journal of Coal Geology* 84 (1), 39–48.
- Bhushan, B., 2010. Springer handbook of nanotechnology. Springer Science & Business Media.
- Biot, M., Willis, D., 1957. The Theory of Consolidation. *J. Appl Elastic Coefficients of the Mech* 24, 594–601.
- Biot, M. A., 1941. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of applied physics* 12 (2), 155–164.
- Bourgeois, E., 1997. Mécanique des milieux poreux en transformation finie : formulation des problemes et méthodes de résolution. Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R. J.-M., Fen-Chong, T., 2012a. Adsorption-induced deformation of microporous materials : coal swelling induced by CO₂–CH₄ competitive adsorption. *Langmuir* 28 (5), 2659–2670.
- Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R.-M., 2012b. Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (4), 606–622.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* 60 (2), 309–319.

- Busch, A., Gensterblum, Y., Krooss, B. M., 2003. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals : pure components and mixtures. *International Journal of Coal Geology* 55 (2), 205–224.
- Bustin, R., 2004. Acid gas sorption by British Columbia coals : implications for permanent disposal of acid gas in deep coal seams and possible co-production of methane. *University of British Columbia, Vancouver*.
- Chekroun, M., Le Marrec, L., Abraham, O., Durand, O., Villain, G., 2009. Analysis of coherent surface wave dispersion and attenuation for non-destructive testing of concrete. *Ultrasonics* 49 (8), 743–751.
- Chen, G., Yang, J., Liu, Z., 2012. Method for simultaneous measure of sorption and swelling of the block coal under high gas pressure. *Energy & Fuels* 26 (7), 4583–4589.
- Coussy, O., 1991. Mécanique des milieux poreux. Editions Technip.
- Coussy, O., 2004. Poromechanics. John Wiley & Sons.
- Cui, X., Bustin, R. M., Chikatamarla, L., 2007. Adsorption-induced coal swelling and stress : Implications for methane production and acid gas sequestration into coal seams. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)* 112 (B10).
- Daïan, J.-F., 2007. Porométrie au mercure Le modèle XDQ. *Université Joseph Fourier*, 1–97.
- Day, S., Duffy, G., Sakurovs, R., Weir, S., 2008a. Effect of coal properties on CO₂ sorption capacity under supercritical conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2 (3), 342–352.
- Day, S., Fry, R., Sakurovs, R., 2008b. Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology* 74 (1), 41–52.
- Denny, P., 2002. Compaction equations : a comparison of the Heckel and Kawakita equations. *Powder Technology* 127 (2), 162–172.
- E.Robertson, 2005. Measurements and modelings of sorption-induced strain and permeability changes in coal. *Idaho National Laboratory* - (-), -.
- Eshelby, J. D., 1957. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. In : Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences. Vol. 241. The Royal Society, pp. 376–396.
- Espinoza, D., Vandamme, M., Dangla, P., Pereira, J.-M., Vidal-Gilbert, S., 2013. A transverse isotropic model for microporous solids : Application to coal matrix adsorption and swelling. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 118 (12), 6113–6123.
- Espinoza, D., Vandamme, M., Pereira, J.-M., Dangla, P., Vidal-Gilbert, S., 2014. Measurement and modeling of adsorptive–poromechanical properties of bituminous coal cores exposed to CO₂ : Adsorption, swelling strains, swelling stresses and impact on fracture permeability. *International Journal of Coal Geology* 134, 80–95.

- Gan, H., Nandi, S., Walker, P., 1972. Nature of the porosity in American coals. *Fuel* 51 (4), 272–277.
- Gensterblum, Y., Van Hemert, P., Billemont, P., Busch, A., Charrière, D., Li, D., Krooss, B., De Weireld, G., Prinz, D., Wolf, K.-H., 2009. European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. I : Activated carbon. *Carbon* 47 (13), 2958–2969.
- Gentzis, T., Deisman, N., Chalaturnyk, R. J., 2007. Geomechanical properties and permeability of coals from the Foothills and Mountain regions of western Canada. *International Journal of Coal Geology* 69 (3), 153–164.
- George, J. S., Barakat, M., 2001. The change in effective stress associated with shrinkage from gas desorption in coal. *International Journal of Coal Geology* 45 (2), 105–113.
- Grégoire, D., 2008. Initiation, propagation, arrêt et redémarrage de fissures sous impact. Ph.D. thesis, INSA de Lyon.
- Grégoire, D., 2014. Endommagement, fissuration et transport dans les milieux poreux peu perméables. Ph.D. thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Grégoire, D., Loh, O., Juster, A., Espinosa, H. D., 2011. In-situ afm experiments with discontinuous dic applied to damage identification in biomaterials. *Experimental mechanics* 51 (4), 591–607.
- Grégoire, D., Maigre, H., Morestin, F., 2009. New experimental techniques for dynamic crack localization. *European Journal of Computational Mechanics/Revue Européenne de Mécanique Numérique* 18 (3-4), 255–283.
- Groen, J. C., Peffer, L. A., Pérez-Ramirez, J., 2003. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (1), 1–17.
- Hahn, C., 1986. Compaction and springback behaviour of spray dried granulates. *Le Journal de Physique Colloques* 47 (C1), C1–91.
- Harpalani, S., Chen, G., 1997. Influence of gas production induced volumetric strain on permeability of coal. *Geotechnical & Geological Engineering* 15 (4), 303–325.
- Harpalani, S., Schraufnagel, R. A., 1990. Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal. *Fuel* 69 (5), 551–556.
- Hashin, Z., 1965. On elastic behaviour of fibre reinforced materials of arbitrary transverse phase geometry. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 13 (3), 119–134.
- Haynes, J., 1983. ADSORPTION, SURFACE-AREA AND POROSITY-GREGG, SJ, SING, SW. ROYAL SOC CHEMISTRY THOMAS GRAHAM HOUSE, SCIENCE PARK, MILTON ROAD, CAMBRIDGE, CAMBS, ENGLAND CB4 4WF.

- Heckel, R., 1961. Density-pressure relationships in powder compaction. *Trans Metall Soc AIME* 221 (4), 671–675.
- Hild, F., Réthoré, J., Roux, S., 2007. Measurement and identification techniques for evolving discontinuities. In : IUTAM Symposium on Discretization Methods for Evolving Discontinuities. Springer, pp. 395–412.
- Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11 (5), 357–372.
- Hol, S., Spiers, C. J., 2012. Competition between adsorption-induced swelling and elastic compression of coal at CO₂ pressures up to 100MPa. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (11), 1862–1882.
- Horváth, G., Kawazoe, K., 1983. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16 (6), 470–475.
- Israelachvili, J. N., 2011. Intermolecular and surface forces : revised third edition. Academic press.
- Kawakita, K., Lüdde, K.-H., 1971. Some considerations on powder compression equations. *Powder technology* 4 (2), 61–68.
- Khaddour, F., 2014. Amélioration de la production de gaz des «Tight Gas Reservoirs». Ph.D. thesis, Pau.
- Khaddour, F., Knorst-Fouran, A., Plantier, F., Piñeiro, M. M., Mendiboure, B., Miqueu, C., 2014. A fully consistent experimental and molecular simulation study of methane adsorption on activated carbon. *Adsorption* 20 (4), 649–656.
- Knorst-Fouran, A., 2010. Contribution à l'étude de propriétés interfaciales d'alcane confinés par simulation moléculaire de type Monte Carlo. Ph.D. thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Kowalczyk, P., Ciach, A., Neimark, A. V., 2008. Adsorption-induced deformation of microporous carbons : Pore size distribution effect. *Langmuir* 24 (13), 6603–6608.
- Krooss, B., Van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H., David, P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* 51 (2), 69–92.
- Kuila, U., 2013. Measurement and interpretation of porosity and pore-size distribution in mudrocks : The hole story of shales. Colorado School of Mines.
- Langmuir, I., 1916. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society* 38 (11), 2221–2295.

- Lastoskie, C., Gubbins, K. E., Quirke, N., 1993. Pore size distribution analysis of microporous carbons : a density functional theory approach. *The journal of physical chemistry* 97 (18), 4786–4796.
- Levine, J. R., 1996. Model study of the influence of matrix shrinkage on absolute permeability of coal bed reservoirs. *Geological Society, London, Special Publications* 109 (1), 197–212.
- Linares-Solano, A., Mahajan, O. P., Walker, P. L., 1979. Reactivity of heat-treated coals in steam. *Fuel* 58 (5), 327–332.
- Long, Y., Palmer, J. C., Coasne, B., Śliwiska-Bartkowiak, M., Gubbins, K. E., 2011. Pressure enhancement in carbon nanopores : a major confinement effect. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (38), 17163–17170.
- Malheiro, C., Mendiboure, B., Plantier, F., Blas, F. J., Miqueu, C., 2014. Density functional theory for the description of spherical non-associating monomers in confined media using the SAFT-VR equation of state and weighted density approximations. *The Journal of chemical physics* 140 (13), 134707.
- Meehan, F., 1927. The expansion of charcoal on sorption of carbon dioxide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 199–207.
- Mguil-Touchal, S., Morestin, F., Brunet, M., 1997. Various experimental applications of digital image correlation method. *CMEM* 97, 45–58.
- Mori, T., Tanaka, K., 1973. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta metallurgica* 21 (5), 571–574.
- Nikoosokhan, S., 2013. Stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon : du matériau au réservoir. *Ph.D. Thesis*.
- Nikoosokhan, S., Brochard, L., Vandamme, M., Dangla, P., Pellenq, R. J.-M., Lecampion, B., Fen-Chong, T., 2012. CO₂ Storage in Coal Seams : Coupling Surface Adsorption and Strain. *Geomechanics in CO Storage Facilities*, 115–132.
- Olivier, J. P., 1995. Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory. *Journal of porous materials* 2 (1), 9–17.
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., 2008. Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption* 14 (4-5), 539–556.
- Pan, Z., Connell, L. D., 2007. A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling. *International Journal of Coal Geology* 69 (4), 243–252.
- Pan, Z., Connell, L. D., Camilleri, M., 2010. Laboratory characterisation of coal reservoir permeability for primary and enhanced coalbed methane recovery. *International Journal of Coal Geology* 82 (3), 252–261.

- Patel, S., Kaushal, A. M., Bansal, A. K., 2006. Compression physics in the formulation development of tablets. *Critical ReviewsTM in Therapeutic Drug Carrier Systems* 23 (1).
- Perrier, L., Grégoire, D., Plantier, F., Pijaudier-Cabot, G., Jun. 2014. Experimental and modeling investigations of adsorption-induced swelling and damage in microporous materials. *Procedia materials science* 3, 1263–1268.
- Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2015. Poromechanics of adsorption-induced swelling in microporous materials : a new poromechanical model taking into account strain effects on adsorption. *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 27 (1-2), 195–209.
- Pijaudier-Cabot, G., Vermorel, R., Miqueu, C., Mendiboure, B., 2011. Revisiting poromechanics in the context of microporous materials. *Comptes Rendus Mécanique* 339 (12), 770–778.
- Pini, R., 2009. Enhanced coal bed methane recovery finalized to carbon dioxide storage. *Ph.D. Thesis*.
- Pini, R., Ottiger, S., Burlini, L., Storti, G., Mazzotti, M., 2009. Role of adsorption and swelling on the dynamics of gas injection in coal. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)* 114 (B4).
- Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., 2006. Density functional theory model of adsorption deformation. *Langmuir* 22 (26), 10864–10868.
- Reucroft, P., Patel, H., 1986. Gas-induced swelling in coal. *Fuel* 65 (6), 816–820.
- Rodts, S., 2001. Etude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP. Ph.D. thesis, Ecole des Ponts ParisTech.
- Rouquerol, F., LUCIANI, L., LLEWELLYN, P., DENOYEL, R., ROUQUEROL, J., 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 2 (P1050), p1050–1.
- Saint-Raymond, O., 1995. Etude de l'influence de la texture et de la structure des produits pharmaceutiques sur leur comprimabilité. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Setzmann, U., Wagner, W., 1991. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20 (6), 1061–1151.
- Sing, K. S., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* 57 (4), 603–619.
- Souriau, D., 2007. Compaction conventionnelle et compaction grande vitesse (CGV) de céramiques : influence du procédé de compactage sur le frittage. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

- Span, R., Wagner, W., 1996. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (6), 1509–1596.
- Starling, K. E., 1994. Compressibility and super compressibility for natural gas and other hydrocarbon gases. Tech. Rep. AGA Report NO.8, Transmission Measurement Committee Report.
- Sutton, M., Mingqi, C., Peters, W., Chao, Y., McNeill, S., 1986. Application of an optimized digital correlation method to planar deformation analysis. *Image and Vision Computing* 4 (3), 143–150.
- Sutton, M., Wolters, W., Peters, W., Ranson, W., McNeill, S., 1983. Determination of displacements using an improved digital correlation method. *Image and vision computing* 1 (3), 133–139.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*.
- van Bergen, F., Pagnier, H., Krzystolik, P., 2006. Field experiment of enhanced coalbed methane-CO₂ in the upper Silesian basin of Poland. *Environmental Geosciences* 13 (3), 201–224.
- van Hemert, P., Bruining, H., Rudolph, E. S. J., Wolf, K.-H. A., Maas, J. G., 2009. Improved manometric setup for the accurate determination of supercritical carbon dioxide sorption. *Review of Scientific Instruments* 80 (3), 035103.
- Vandamme, M., Brochard, L., Lecampion, B., Coussy, O., 2010. Adsorption and strain : the CO₂-induced swelling of coal. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58 (10), 1489–1505.
- Vermorel, R., Pijaudier-Cabot, G., 2014. Enhanced continuum poromechanics to account for adsorption induced swelling of saturated isotropic microporous materials. *European Journal of Mechanics-A/Solids* 44, 148–156.
- Willis, J., 1980. Elasticity Theory of Composites. Tech. rep., DTIC Document.