

THERMOSALT: Caractérisation et simulation des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des saumures naturelles et industrielles

Les saumures sont des solutions extrêmement enrichies en composés minéraux et salins dissous. Elles peuvent être naturelles (eaux géothermales ou issues de réservoirs pétroliers) ou issues de procédés industriels (majoritairement des usines de dessalement de l'eau de mer).

L'existence de ces saumures et leurs traitements peuvent poser de nombreux problèmes :

- D'un point de vue environnemental : car lors de leurs rejets elles perturbent la faune et la flore locale du fait de leurs compositions chimiques très riches en minéraux et en sels (contexte industriel).
- D'un point de vue de l'exploitation industrielle : car l'extraction de ces saumures depuis les sous-sols profonds est inévitablement accompagnée d'apparition de minéraux dans les installations d'exploitation, générant de coûts de maintenance et, parfois, des arrêts de production ou de réduction de l'exploitation d'un gisement.

Actuellement, les minéraux et autres substances valorisables ne sont pas extraits de ces saumures, car le coût de production serait supérieur à leur valeur sur le marché. Face à la très forte augmentation de la demande en eau douce et à la multiplication des usines de traitement, l'extraction de ces minéraux, non rentable jusqu'à présent, pourrait le devenir dans le futur. Sur le plan géopolitique de l'approvisionnement des filières industrielles en métaux (Lithium, cuivre, magnésium,), la maîtrise du comportement chimique des saumures peut contribuer à la mise en place de certains gisements métallifères par identification des environnements géologiques favorables.

Il est donc nécessaire de **maîtriser le comportement de ce type de saumure lorsqu'elles cristallisent** afin de proposer des procédés économiquement et écologiquement rentables. Ceci permettrait (i) d'anticiper les risques environnementaux majeurs liés à leur exploitation et (ii) d'extraire des substances valorisables et économiquement rentables afin de faire baisser les coûts de production.

Pour atteindre cet objectif, il existe des outils scientifiques permettant de prédire le comportement de ces saumures au cours de leur cristallisation. Ces prédictions sont basées sur des outils de calculs performants qui nécessitent de comparer les résultats à la réalité, c'est-à-dire aux données expérimentales.

Afin de répondre à ces problématiques, le projet de thèse THERMOSALT propose ainsi d'associer deux partenaires ayant une expertise reconnue nationalement dans le domaine de la cristallisation et celui des géosciences :

- Le **laboratoire de Sciences et Méthodes Séparatives (SMS)** de l'Université de Rouen-Normandie, expert en détermination de données expérimentale ayant rapport avec le processus de cristallisation.
- Le **Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM)**, établissement public à caractère industriel et commercial qui est le service géologique national et qui travaille sur le sujet de la valorisation des saumures depuis plus de 20 ans. Cet organisme possède l'expertise pour effectuer des calculs prédictifs en géoscience.

L'objectif du travail de la thèse demandée consiste à continuer à pouvoir répondre à des problématiques environnementales et industrielles, afin de satisfaire les besoins nouveaux et croissants de l'industrie pour le développement de technologies innovantes, la gestion et/ou la valorisation des saumures (que ce soit du domaine pétrolier ou géothermique), le stockage d'énergie (CO₂, H₂ ou autres) dans les aquifères géologiques salins.

Pour répondre à cet objectif majeur, il est sans cesse nécessaire **d'alimenter les modèles thermodynamiques** (théorie de Pitzer) **par des données expérimentales** issues de l'acquisition de

données spécifiques sur les solutions (activité de l'eau, coefficient osmotique, spéciation en solution...) et sur les solides (caractérisation des sels, solubilité, seuil de déliquescence...).

Le(la) doctorant(e) recruté(e) travaillera sur des systèmes chimiques présents dans les saumures naturelles ou industrielles permettant une valorisation des produits dissous, notamment à base de métaux (lithium, cuivre, ...).

Le(la) doctorant(e) sera encadré(e) par les équipes des deux partenaires (lab SMS et BRGM) pour mener à bien ses travaux. Ses objectifs techniques seront :

- de caractériser et d'analyser les équilibres solides-liquide (de précipitation/cristallisation). Des données thermodynamiques pourront être générées en utilisant des méthodes expérimentales déjà existantes ou en développant des prototypes dédiés. Ces expériences seront réalisées au laboratoire SMS.
- d'acquérir des courbes d'isoactivité de l'eau pour les mélanges aqueux les plus solubles et de modéliser, au moyen des codes de calcul dédiés et des bases de données associées, les expériences réalisées. Cette partie, incluant l'approche expérimentale et l'intégration et l'interprétation des données, sera réalisée au BRGM (Orléans).

Bibliographie :

Antoine Burel, Nicolas Couvrat, Séverine Tisse, Yohann Cartigny, Pascal Cardinaël et al. Binary phase diagrams between phenanthrene and two of its impurities: 9,10-dihydroanthracene and carbazole, *European Physical Journal - Special Topics*, EDP Sciences, 2017, 226 (5), pp.869 - 880.

Nicolas Couvrat, Julien Mahieux, Baptiste Fours, Yohann Cartigny, Eric Schenkel et al. Impact of sodium chloride on the expansion of a liquid-liquid miscibility gap in an API/water system. Case study of Brivaracetam. *International Journal of Pharmaceutics*, Elsevier, 2016, 515 (1-2), pp.702 – 707

Lina Yuan, Clevers Simon, Nicolas Couvrat, Yohann Cartigny, Valerie Dupray et al. Precise Urea/Water Eutectic Composition by Temperature-Resolved Second Harmonic Generation, *Chemical Engineering and Technology*, Wiley-VCH Verlag, 2016, 39 (7), pp.1326 – 1332

Clément Brandel, Gabin Gbabode, Yohann Cartigny, Claudette Martin, Géraldine Gouhier et al. Crystal Growth, Structure, and Polymorphic Behavior of an Ionic Liquid: Phthalate Derivative of N-Butyl,N-methylimidazolium Hexafluorophosphate, *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, 2014, 26, pp.4151-4162.

M. Schindler, Nicolas Couvrat, Yohann Cartigny, Clément Brandel, Gérard Coquerel. Synthesis and Characterization of sodium dithionate and its dehydrate, *Chemical Engineering and Technology*, Wiley-VCH Verlag, 2019

Adeline Lach, Laurent André, Arnault Lassin, Mohamed Azaroual, Jean-Paul Serin, and Pierre Cézac. A New Pitzer Parameterization for the Binary NaOH–H₂O and Ternary NaOH–NaCl–H₂O and NaOH–LiOH–H₂O Systems up to NaOH Solid Salt Saturation, from 273.15 to 523.15 K and at Saturated Vapor Pressure. *Journal of Solution Chemistry*, 2015, 44, pp. 1424-1451.

Adeline Lach, Faïza Boulahya, Laurent André, Arnault Lassin, Mohamed Azaroual, Jean-Paul Serin, and Pierre Cézac. Thermal and volumetric properties of complex aqueous electrolyte solutions using the Pitzer formalism – The PhreeSCALE code. *Computers & Geosciences*, 2016, 92, pp. 58-69.

Arnault Lassin, Christomir Christov, Laurent André and Mohamed Azaroual. A thermodynamic model of aqueous electrolyte solution behavior and solid-liquid equilibrium in the Li-H-Na-K-Cl-OH-H₂O system to very high concentrations (40 molal) and from 0 to 250 °C. *American Journal of Science*, 2015, 315, pp. 204-256.