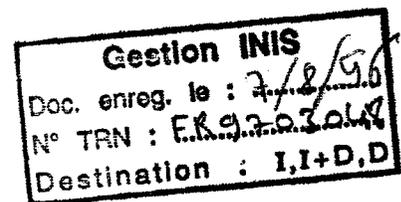


UNIVERSITÉ D'ORLÉANS
Centre de recherche sur la matière divisée
CNRS

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
École nationale supérieure
du pétrole et des moteurs

MASTER

THÈSE



PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS
Spécialité CHIMIE PHYSIQUE

PAR
YIDAN LI

RECEIVED
JUL 10 1998
OSTI

Sujet de la thèse :

**FILTRATIONS STATIQUES ET DYNAMIQUES
DE DIFFÉRENTS SYSTÈMES
ARGILE, ÉLECTROLYTES, POLYMÈRE**

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

al

Soutenue 19 avril 1996 devant le jury composé de :

M.	P. GRAVELLE	Président
Mme	C. ALLAIN	Rapporteur
Mme	C. CHENU	Rapporteur
M.	J.-F. ARGILLIER	Examineur
Mme	J. DURRIEU	Examineur
Mme	E. ROSENBERG	Examineur
M.	J.-C. TOURAY	Examineur
M.	H. VAN DAMME	Examineur

THÈSE

PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS
Spécialité CHIMIE PHYSIQUE

PAR
YIDAN LI

Sujet de la thèse :

**FILTRATIONS STATIQUES ET DYNAMIQUES
DE DIFFÉRENTS SYSTÈMES
ARGILE, ÉLECTROLYTES, POLYMÈRE**

Soutenue 19 avril 1996 devant le jury composé de :

<i>M.</i>	<i>P. GRAVELLE</i>	<i>Président</i>
<i>Mme</i>	<i>C. ALLAIN</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme</i>	<i>C. CHENU</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M.</i>	<i>J.-F. ARGILLIER</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme</i>	<i>J. DURRIEU</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme</i>	<i>E. ROSENBERG</i>	<i>Examineur</i>
<i>M.</i>	<i>J.-C. TOURAY</i>	<i>Examineur</i>
<i>M.</i>	<i>H. VAN DAMME</i>	<i>Examineur</i>

献给

培育我的祖国
我以我为中国人而感到骄傲和自豪。

抚育我成长并为之付出全部心血的我的外祖父母及父母双亲
我希望用我的人生业绩报答您们对我的深情和厚望。

伴随我六年国外生活的亲爱的伴侣
他对我始终如一的全力支持,帮助和鼓励将永远激励我不停地拼搏,奋斗,向上。

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont apporté leur contribution à cette thèse.

Cette thèse a été réalisée à l'Institut Français du Pétrole dans les divisions Chimie appliquée, Biotechnologie et Matériaux et Physico-Chimie Appliquée et Analyses. Je remercie à ce titre Madame J. Lecourtier qui est à l'origine du sujet de cette thèse et Messieurs A. Rojey et R. Boulet de la confiance qu'ils m'ont témoignée en m'y accueillant.

Madame E. Rosenberg et Monsieur J. F. Argillier ont dirigé cette thèse avec beaucoup d'efficacité. Leur soutien scientifique, leur conseils avisés et leur disponibilité ont été déterminants dans ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur J. Alfenore et Mme J. Durrieu de ELF qui sont également à l'origine de ce sujet pour leur excellent accueil à PAU lors des expériences de filtration dynamique et le soutien financier de ELF.

Je tiens également à remercier Monsieur H. Van Damme pour l'honneur qu'il m'a fait de suivre cette étude, pour sa compétence et ses conseils précieux.

Mes remerciements vont aussi à Madame C. Allain qui a accepté d'être rapporteur et Monsieur D. Senis pour leur aide dans l'interprétation des résultats de filtration dynamique.

Je suis également reconnaissante envers Madame C. Chenu pour accepter d'être rapporteur et Messieurs P. Gravelle et J.C. Touray pour accepter de participer au jury de ce travail.

Je remercie également Madame A. Audibert pour son intérêt et ses conseils avisés.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur J. Montès de ELF pour l'aide qu'il m'a apportée dans les expériences de filtrations dynamiques à Pau.

Je remercie tout particulièrement Madame F. Lasquellec pour sa participation efficace et amicale dans la mise en oeuvre des expériences de microscopie électronique à balayage et Madame M-C. Lynch et Monsieur P. Dascotte pour leur coopération active et sympathique dans l'utilisation des appareillages de microscopie électronique.

J'exprime mes remerciements à toute l'équipe des fluides de forage, A. Rivereau, P. Leminter, J. Marsot, E. Ruaux, L. Rousseau, G. Duriez qui m'ont appris les premières notions concernant les fluides de forage.

Je souhaite par ailleurs remercier tous les autres personnes qui ont collaboré à cette étude en particulier Mesdames Boussard, Couronneau, Michelot, Dos Santos, Rebours, Cappe et Messieurs Lamy, Longeron, Bennoit, Zinsner.

Enfin, j'adresse mes remerciements aux secrétaires Mesdames Y. Gachet, M. Henry, G. Mongardien, S. Chenu et J. Vigier pour l'ensemble des services qu'elles m'ont aimablement rendus.

TABLE DE MATIERE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 GENERALITES DU SYSTEME EAU - ARGILE

1.1 - Minéralogie des argiles: les smectites	7
1.2 - Les interactions argile-eau.....	10
1.2.1 - Forces entre surfaces chargées (la double couche diffuse).....	10
1.2.2 - Théorie DLVO.....	14
1.3 - L'organisation du système argile - eau.....	16
1.3.1 - Le régime dilué	16
1.3.2 - Le régime semi - dilué.....	17
1.3.3 - Le régime concentré.....	24
1.3.4 - Schéma général (Van Damme 1995)	24
1.3.5 - Stabilité des suspensions de Montmorillonite	25

CHAPITRE 2 CARACTERISATION DES POLYMERES

2.1 - Propriétés des polymères en solution.....	27
2.1.1 - Polymères neutres en solution.....	27
2.1.1.1 - Notion de qualité de solvant.....	27
2.1.1.2 - Conformation d'une chaîne.....	28
2.1.1.3 - Régimes de concentration.....	28
2.1.2 - Polyélectrolytes en solution	29
2.1.2.1 - Définition	30
2.1.2.2 - Description	30
2.1.2.3 - Flexibilité des polymères.....	32

2.2 - Adsorption des polymères	33
2.2.1 - Caractérisation de la couche adsorbée.....	34
2.2.2 - Interaction polymère-minéral.....	35
2.2.3 - Cas particulier de l'argile	36
2.2.4 - Influence des divers paramètres sur l'adsorption.....	37
2.2.4.1 - Influence de la masse moléculaire.....	37
2.2.4.2 - Influence de la force ionique.....	38
2.2.4.3 - Influence de la concentration en solide.....	38
2.2.4.4 - Influence de la surface accessible.....	39

CHAPITRE 3 PROPRIETES DE FILTRATION DES FLUIDES DE FORAGE

3.1 - Les fluides de forage.....	41
3.1.1 - Les rôles des fluides de forage.....	41
3.1.2 - Composition des fluides de forage.....	44
3.1.2.1 - Les fluides à base d'huile.....	44
3.1.2.2 - Les fluides à base d'eau.....	44
3.2 - Les propriétés de filtration des fluides forage	45
3.2.1 - Description des mécanismes de filtration.....	45
3.2.2 - Filtration statique	48
3.2.2.1 - Loi de filtration.....	48
3.2.2.2 - Influence de la pression.....	48
3.2.2.3 - Influence de la température	49
3.2.2.3 - Caractérisation du cake.....	50
3.2.3 - Filtration dynamique.....	51
3.3 - Filtration en endommagement des formations.....	55

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 4 SYSTEMES ETUDIES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4.1 - Argiles.....	61
4.1.1 - Caractérisation de la montmorillonite Greenbond	61
4.1.2 - La montmorillonite Greenbond échangée K+.....	62

4.2 - Polymères.....	63
4.2.1 - Structure des polymères.....	63
4.2.2 - Caractérisation des polymères.....	64
4.2.3 - Préparation des solutions de polymères.....	65
4.2.4 - Viscosité des solutions de polymères.....	65
4.3 - Suspension constituée d'argile, de polymère et éventuellement d'électrolytes.....	70
4.3.1 - Préparation des fluides.....	70
4.3.2 - Adsorption et rétention des polymères.....	71
4.4 - Expérience de filtration.....	72
4.4.1 - Filtration statique sur filtre.....	72
4.4.2 - Filtration statique sur roche.....	73
4.4.3 - Le filtre-presse dynamique.....	73
4.5 - Mesures des propriétés rhéologiques des suspensions.....	76
4.6. - Application de la microscopie électronique à l'étude texturale de suspension et des cakes d'argiles.....	79
4.6.1 - Echange de l'eau par des solvant organiques.....	79
4.6.2 - Congélation de l'échantillon.....	79
4.6.3 - Elimination de l'eau.....	80
4.6.4 - Comparaison des méthodes.....	81
4.6.5 - Mode de préparation des cakes pour l'observation en microscopie électronique.....	81
4.7 - Application de la microscopie électronique à transmission (MET).....	83

CHAPITRE 5 FILTRATION STATIQUE

5.1 - Influence de la concentration en argile.....	88
5.1.1 - Propriétés de filtration.....	89
5.1.2 - Epaisseur et teneur en eau des cakes.....	89
5.1.3 - Observation de la texture des cakes au MEB.....	89
5.2 - Modélisation de la filtration.....	90

5.3 - Filtration de suspensions d'argile et d'électrolytes: influence de la nature de l'électrolyte.....	92
5.3.1 - Propriétés de filtration.....	92
5.3.2 - Mesure de l'épaisseur, de la teneur en eau et de la perméabilité des cakes.....	96
5.3.3 - Etude de la texture des cakes au MEB.....	97
5.3.3.1 - Systèmes GB, GB+ NaCl, KCl ou CaCl ₂	97
5.3.3.2 - Autres systèmes.....	98
5.3.3.3 - Conclusions partielles.....	99
5.3.4 - Etude de la structure des parois des pores (MET)	100
5.3.4.1 - Observations	100
5.3.4.2 - Discussion.....	101
5.3.5 - Influence de la pression de filtration	102
5.3.5.1 - Courbes de filtration.....	102
5.3.5.2 - Texture des cakes formés à haute pression	104
5.3.6 - Etude du coefficient de résilience des cakes.....	104
5.3.6.1 - Définition	104
5.3.6.2 - Résultats.....	105
5.3.6.3 - Influence de la force ionique de la solution de filtration	106
5.3.7 - Modèle d'interprétation.....	108
5.4 - Filtration de suspensions d'argile, électrolytes et polymères influence de la présence de polymères	110
5.4.1 - Propriétés de filtration.....	110
5.4.2 - Epaisseur et teneur en eau des cakes.....	113
5.4.3 - Adsorption et rétention des polymères.....	113
5.4.3.1 - Quantité de polymère adsorbé sur l'argile	115
5.4.3.2 - Concentration de polymère dans le filtrat.....	117
5.4.4 - Etude de la texture des cakes (photos faites par MEB)	120
5.4.5 - Influence de la pression	121
5.4.6 - Perméabilité et coefficient de résilience des cakes.....	122
5.5 - Influence de la température.....	124
5.5.1 - Suspensions d'argile seule	124
5.5.1.1 - Mesures rhéologiques.....	124
5.5.1.2 - Propriétés de filtration.....	126
5.5.1.3 - Etude de la texture des cakes.....	127
5.5.2 - Etude d'un système argile + polymère en température.....	128

5.5.2.1 - Propriété de filtration.....	128
5.5.2.2 - Etude de la texture des cakes après vieillesissement	130
5.6 - Propriété de filtration sur tranches de roche.....	131
5.7 - Etude de la texture des cakes externes et des cakes internes	133
5.7.1 - Cake GB.....	133
5.7.2 - Systèmes GB + polymères.....	134

CHAPITRE 6 FILTRATION DYNAMIQUE

6.1 - Influence de la vitesse de cisaillement sur les propriétés de filtration- filtrations sur filtre papier	155
6.1.1 - Exemple type: cas du système Greenbond + NaCl.....	156
6.1.1.1 - Description des résultats: observation des différents régimes de filtration.....	156
6.1.1.2 - Interprétation.....	158
6.1.2 - Système argile + PAC.....	166
6.1.2.1 - Propriétés de filtration.....	166
6.1.2.2 - Mesures des épaisseurs de cake.....	167
6.1.3 - Systèmes: argile + sels et argile + STP + sels.....	170
6.1.3.1 - Propriétés de filtration.....	170
6.1.3.2 - Effet de la pression sur la filtration dynamique.....	174
6.1.3.3 - Epaisseur et perméabilité des cakes: comparaison statique-dynamique	174
6.1.3.4 - Effet de cisaillement sur la texture et la structure des cakes (photos faites par MEB et MET)	177
6.2 - Filtration dynamique sur roche.....	180
6.2.1 - Influence de la vitesse de cisaillement sur les propriétés de filtration.....	180
6.2.2 - Effet du cisaillement sur la texture des cakes externes et des cakes internes.....	181
6.2.3 - Epaisseur du cake interne.....	181

CONCLUSION

INTRODUCTION

Au cours des opérations de forage, le fluide dépose sur les parois du puits par filtration un dépôt appelé "cake", dont le rôle est essentiellement de protéger les parois en évitant une possible invasion de la formation par le fluide de forage. Les caractéristiques et en particulier la perméabilité de ce cake sont donc des éléments déterminants pour assurer le succès des opérations de forage et ultérieurement, la pérennité des puits.

Des études récentes (LOEBER) ont montré que, dans des conditions de filtration statique de fluides de forage à base d'eau, la structure de ces cakes et par suite leurs propriétés de filtration dépendent directement du mode d'association particules d'argiles/polymères constituant le fluide de forage, cette association étant elle-même fonction de la nature et de la concentration des électrolytes présents.

D'autres facteurs, sur lesquels on ne dispose actuellement que de peu de résultats expérimentaux, jouent également un rôle important dans les propriétés de filtration et la tenue d'un cake. Il s'agit d'une part, des paramètres opératoires:

- les conditions de filtration, qui sont statiques lors des arrêts de circulation du fluide dans le puits et dynamiques lorsque le fluide est en circulation;
- l'effet de la pression et de la température qui dépendent de la profondeur du puits.

et d'autre part la nature du milieu filtrant (nature minéralogique, porosité, perméabilité, fluides en place ...).

Les travaux de recherche menés dans le cadre de cette thèse de doctorat ont donc pour objectif:

- d'établir des relations entre la composition de la suspension, ses propriétés de filtration et la texture des cakes formés. Ce travail vient en continuité du travail de thèse de L. Loeber soutenu en 1992. On cherchera en particulier à comparer les conditions de filtration statiques et dynamiques;
- d'étudier l'influence de la pression et de la température sur la structure des cakes et les propriétés de filtration;
- de visualiser le cake externe et le cake interne pour mieux caractériser la pénétration des fluides dans la formation.

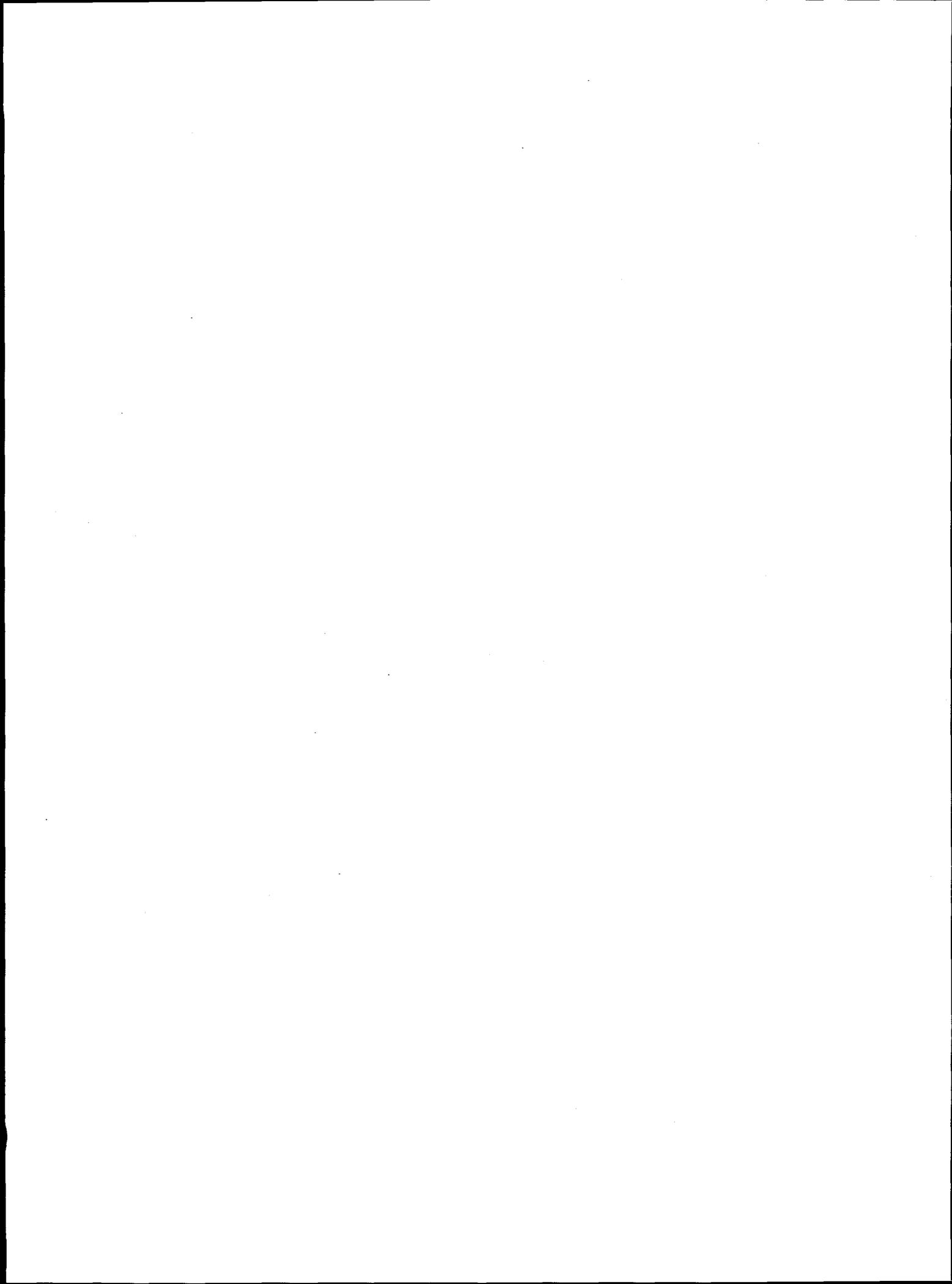
Nous avons choisi de travailler sur des fluides modèles contenant:

- de la montmorillonite du Wyoming
- des électrolytes (NaCl, KCl et CaCl₂)
- des polymères hydrosolubles de structure chimique et de conformation différente: une carboxyméthylcellulose et un ter polymère synthétique sulfoné utilisé pour les puits haute température.

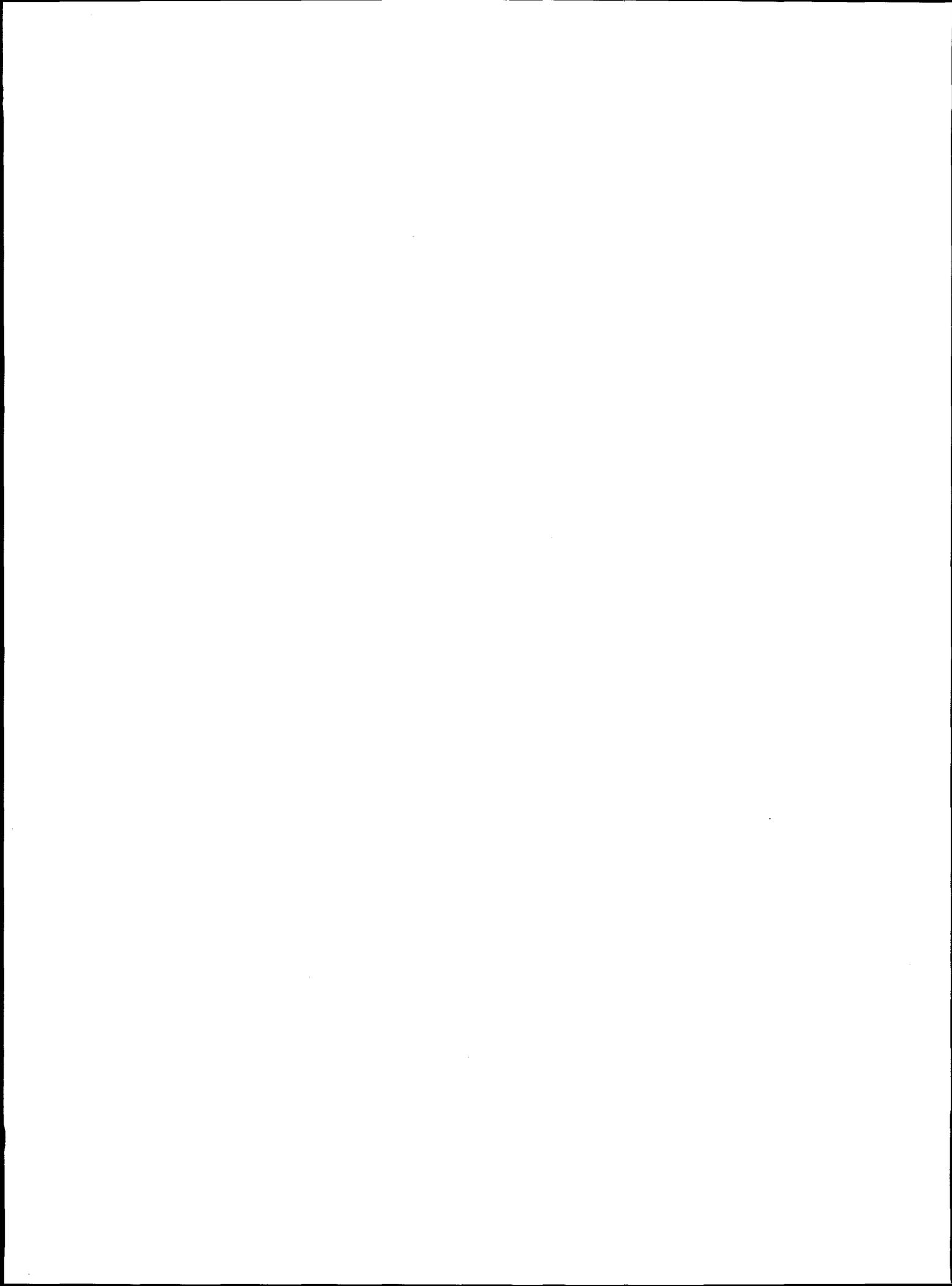
Les mesures de rhéologie, de filtration statique et de filtration dynamique permettent de caractériser les propriétés macroscopiques des fluides modèles choisis. La visualisation à une échelle inférieure au micron de la texture des cakes formés à partir de ces différents fluides est possible grâce à la mise en oeuvre de la microscopie électronique à balayage couplée à un système cryogénique et de la microscopie électronique à transmission. L'analyse comparative des résultats obtenus à l'aide de ces différentes techniques permet d'établir des corrélations entre les propriétés de filtration des suspensions et la microstructure des cakes.

Les trois premiers chapitres de ce mémoire constituent une revue bibliographique et concernent respectivement l'organisation des systèmes eau-argile, les caractéristiques des polymères hydrosolubles et les propriétés de filtration de boues de forage à base d'eau. Le quatrième chapitre décrit les systèmes étudiés et les méthodes utilisées pour caractériser les propriétés de filtration et les cakes obtenus. Dans le cinquième chapitre nous étudions le comportement en filtration statique des différentes suspensions et nous nous attachons à mettre en évidence l'influence de la nature de l'électrolyte

et du polymère dans différentes conditions de pression et température. Enfin dans le dernier chapitre nous décrivons les résultats obtenus dans des conditions dynamiques et montrons l'importance de l'état d'agrégation de la suspension de départ sur les propriétés de filtration.



ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LE SYSTEME EAU - ARGILE

L'interprétation des propriétés des boues de forage à base d'eau nécessite une bonne connaissance des argiles et de leur comportement dans des conditions opérationnelles variées.

De très nombreuses études ont déjà porté sur l'incidence des phénomènes d'hydratation d'argiles pures ou en présence d'électrolytes, et leurs conséquences sur le gonflement, la dispersion ou la floculation du système.

Il a paru intéressant de rappeler rapidement sans prétendre être exhaustif, les résultats essentiels décrits dans la littérature.

1.1 - Minéralogie des argiles: les smectites

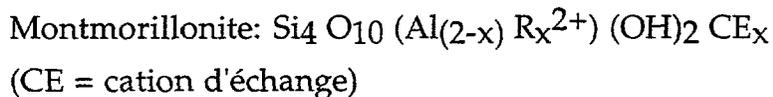
Une description précise de la minéralogie des argiles est réalisée dans l'ouvrage de Caillère et al (1982). Nous limiterons de ce fait les développements à quelques éléments de cristallographie.

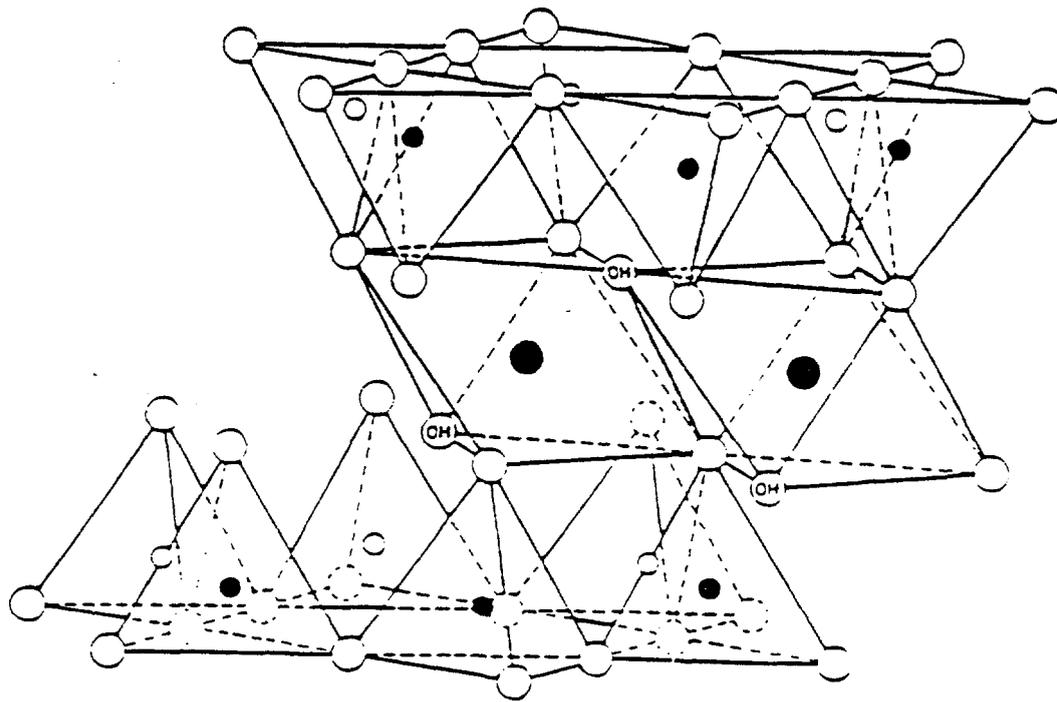
Les argiles sont des phyllosilicates. La caractéristique essentielle de ces minéraux est une couche bidimensionnelle continue de tétraèdres d'atomes oxygène coordonnant des atomes de Si et, dans laquelle des oxygènes ou des hydroxyles (OH) coordonnent des cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Li^{+} . La structure formée en liant une couche octaédrique à une couche tétraédrique est appelée un feuillet 1:1 et son épaisseur est d'environ 0.7 nm. En liant une couche tétraédrique de chaque côté d'une couche octaédrique, on forme un feuillet 2:1, son épaisseur est d'environ 0.9 nm (Figure 1.1). On distingue les argiles dioctaédriques, dans lesquelles 2 sites octaédriques sur trois sont

occupés par des cations trivalents et les argiles trioctaédriques, dans lesquelles tous les sites octaédriques (3 sur 3) sont occupés par des cations divalents. Cette composition idéale, qui fournit dans les deux cas 6 charges pour 3 sites octaédriques assure l'électroneutralité.

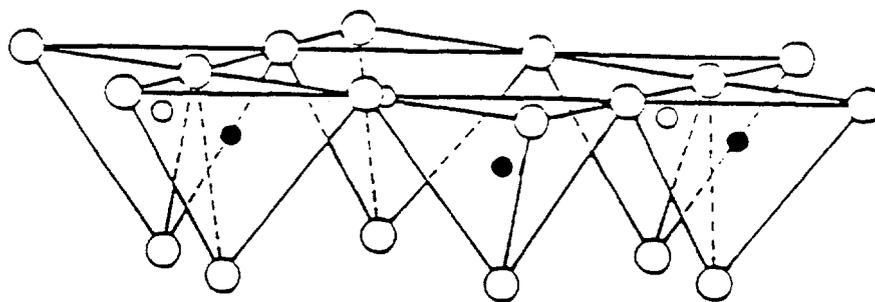
Suite à des substitutions ioniques isomorphiques dans le réseau, les feuillets 1:1 et 2:1 ne sont pas électriquement neutres, mais présentent une charge négative. Dans les argiles de type smectites, l'électroneutralité est préservée par des espèces interfoliaires, qui peuvent être des cations hydratés. L'unité structurale est donc constituée par l'ensemble feuillet-cations interfoliaires (Figure 1.1). Ces espèces interfoliaires sont échangeables et donnent lieu à une importante caractéristique des smectites: la capacité d'échange cationique.

Les argiles qui nous intéressent tout particulièrement appartiennent à la famille des smectites et sont des montmorillonites (dioctaédriques). Les formules structurales type pour une demi-maille de ces composés s'écrivent:





Cations échangeables



○ Oxygènes (OH) Hydroxiles ● Aluminium, fer, magnésium
○ et ● Silice, occasionellement aluminium

Figure 1.1 Structure des feuillets de smectite (d'après Caillère et al., 1982)

1.2 - Les interactions argile-eau

Les forces physicochimiques contrôlant les relations entre les particules argileuses sont essentiellement d'ordre électrostatique. Différents types de forces agissent sur les feuillets:

- les forces de répulsion qui s'exercent à l'échelle atomique, à courte distance et indépendamment de l'orientation des atomes.

- les liaisons covalentes (partage de paires d'électrons entre des atomes): qui s'exercent à courte distance et sont très directionnelles.

- les interactions électrostatiques:

- liaisons ioniques: attraction des charges positives et négatives et répulsion des charges identiques, s'exerçant à longue distance,

- liaisons hydrogène, forces d'attraction covalentes qui relient des atomes riches en électrons aux atomes hydrogène.

- les forces de van der Waals, forces d'attraction entre dipôles (asymétrie électrique des atomes ou molécules), qui s'exercent à des distances intermédiaires et dépendent de l'orientation des dipôles.

Les principales équations qui traitent en détail des interactions entre surfaces chargées dans un liquide sont présentées dans les ouvrages de Israelachvili (1991) et de J. Lyklema (1992).

1.2.1 - Forces entre surfaces chargées (la double couche diffuse)

Considérons deux surfaces planes chargées par une distance D , l'axe x étant orienté perpendiculairement à l'interface (Figure 1.2). Les conditions choisies sont telles qu'à mi-distance entre les plans ($x=0$), la valeur du potentiel électrostatique est $\Psi_0 = 0$ et la densité du nombre d'ions est ρ_0 .

La distribution de contre-ions ponctuels formant un nuage diffus, thermiquement agité mais globalement retenu par une surface chargée de signe opposé située à une distance x dans un continuum diélectrique, peut se calculer en tenant compte de la distribution de Boltzmann des ions dans le potentiel:

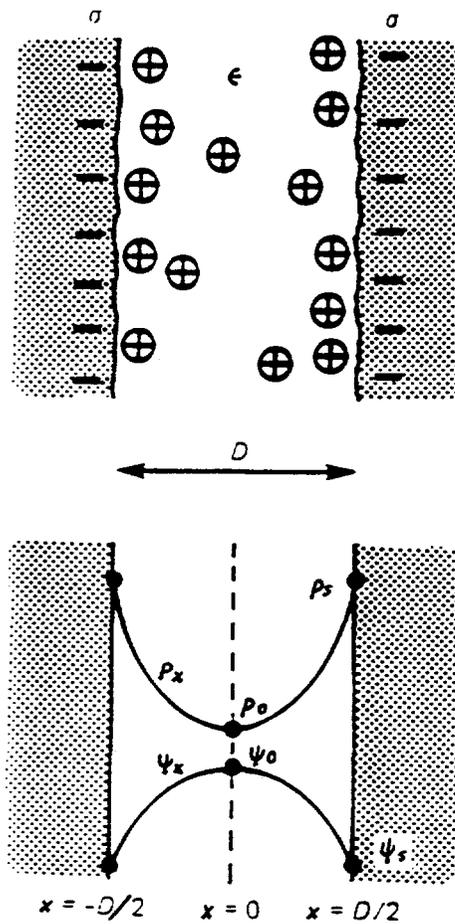


Figure 1.2 Evolution du potentiel électrostatique Ψ_x et de la densité du nombre d'ions ρ_x , entre deux surfaces planes chargées négativement (densité de charge σ) placées dans de l'eau pure (d'après Israelachvili, 1985).

$$\rho_i = \rho_{i0} \exp(-z_i e \Psi_x / kT) \quad (1)$$

où Ψ_x est le potentiel électrique à distance x de la surface, e la charge de l'électron, ρ_{i0} la concentration en ions i à distance infinie de la surface, z_i la valence de ces ions, k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

et de l'équation de Poisson qui relie le potentiel à la charge volumique locale

$$\Delta\Psi = d^2\Psi / dx^2 = -(1 / \epsilon_0\epsilon_r) \Sigma z_i e \rho_i \quad (2)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide et ϵ_r la permittivité diélectrique relative de l'eau.

La combinaison de ces deux équations donne l'équation de Poisson - Boltzmann qui, dans le cas unidimensionnel d'un nuage ionique face à une surface plane, se réduit à:

$$d^2\Psi / dx^2 = - (1 / \epsilon_0 \epsilon_r) \sum z_i e \rho_{i0} \exp(-z_i e \Psi_x / kT) \quad (3)$$

La résolution de cette équation donne le potentiel Ψ , le champ électrique $d\Psi/dx$, et les concentrations ioniques ρ_i . C'est la démarche adoptée par Gouy (1910) et Chapman (1913) pour établir le modèle de la double couche diffuse en solution diluée. Deux conditions aux limites sont utilisées pour résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann. La première est que le champ électrique $E_0 = (d\Psi/dx)_0$ est nul à distance infinie de la surface. La seconde est la condition d'électroneutralité, qui exige que la charge totale des ions dans l'espace interparticulaire doit être égale et de signe opposé à la charge de la surface. Cette intégration permet de relier la densité surfacique de charge, σ_s , à la dérivée du potentiel en surface, $(d\Psi/dx)_s$, c'est à dire au champ électrique superficiel:

$$\sigma_s = \epsilon_0 \epsilon_r (d\Psi/dx)_s = \epsilon_0 \epsilon_r E_s \quad (4)$$

Pour de faibles potentiels ($z_i e \Psi_x / kT \ll 1$), c'est à dire pour une énergie électrostatique beaucoup plus faible que l'énergie thermique, le potentiel est une simple fonction exponentielle décroissante de la distance, $\Psi_x = \Psi_0 \exp(-x/\lambda_D)$ avec une longueur de décroissance caractéristique λ_D appelée longueur de Debye, telle que:

$$\lambda_D^2 = (e^2 / \epsilon_0 \epsilon_r kT) \sum z_i^2 \rho_{i0} \quad (5)$$

qui est donc fonction de la concentration en sel. La longueur de Debye est de l'ordre de 100 nm pour un électrolyte 1:1 à une concentration de 10^{-5} M. Elle n'est plus que de 10 nm à 10^{-3} M. D'autre part, pour une smectite donnée, s_0 est une constante et Ψ_0 varie en fonction de la force ionique. Par exemple, pour une charge surfacique de -0.1 C m^{-2} (un électron pour 1.6 nm^2) dans une solution d'électrolyte 1:1 à 25°C , le potentiel de surface est de -0.13 V

dans une solution 0.1 M, -0.24 V dans une solution 10^{-3} M et de -0,35 V dans une solution 10^{-5} M (van Olphen, 1977).

Dans le cas de deux surfaces planes parallèles séparées par une distance D, l'une des conditions aux limites est que, pour des raisons de symétrie, le champ électrique $E_0 = (d\Psi/dx)_0$ est nul dans le plan médian d'abscisse $x = 0$. On obtient pour la densité de contre-ions en surface:

$$\rho_{is} = \rho_{io}(D) + \sigma_s / 2 \epsilon_0 \epsilon_r kT \quad (6)$$

où $\rho_{io}(D)$ est cette fois la concentration en contre-ions dans le plan médian.

La présence d'un excès de contre-ions dans l'espace interparticulaire, provoqué par le rapprochement des deux surfaces à une distance D, génère une force de gonflement d'origine entropique: la pression osmotique. La pression répulsive nette, c'est à dire la différence de pression osmotique entre l'espace interlamellaire et la solution saline à distance infinie des particules est donnée par l'équation de van't Hoff:

$$P_D(D) = kT \Sigma (\rho_{io}(D) - \rho_{io}) \quad (7)$$

A l'équilibre, cette pression est constante dans tout l'espace interlamellaire et c'est elle qui s'exerce sur les surfaces. Elle peut également être exprimée en fonction des concentrations en surface, à l'aide de la relation (7):

$$P_D(D) = kT \Sigma (\rho_{is}(D) - \rho_{is}(inf)) \quad (8)$$

La pression répulsive est donc directement reliée à l'augmentation des concentrations superficielles en contre-ions lorsque les particules se rapprochent. C'est une relation de base, connue sous le terme de théorème des valeurs de contact. L'énergie de répulsion, U_R , entre les deux plaquettes est obtenue par intégration de P(D) de l'infini à D.

1.2.2 - Théorie DLVO

On considère que l'énergie potentielle d'interaction totale DLVO est la somme des termes de l'énergie d'interaction attractive de van der Waals et de l'énergie d'interaction répulsive due aux doubles couches diffuses.

L'interaction de van der Waals prenant en compte l'interaction dipôle permanent - dipôle permanent (Kesson), l'interaction dipôle permanent - dipôle induit (Debye) et l'interaction dipôle induit - dipôle induit (London) entre une paire d'atomes, est inversement proportionnelle à la distance interatomique à la puissance 6. Cette interaction est additive entre tous les atomes des deux particules qui interagissent. Cette sommation convertit la dépendance en r^{-6} par rapport à la distance interatomique en une dépendance en D^{-2} par rapport à la distance interparticulaire. Pour l'application aux argiles, le calcul du potentiel attractif de van der Waals par unité de surface, U_A , a notamment été effectué pour deux particules planes d'épaisseur t à une distance D l'une de l'autre (van Olphen, 1977).

$$U_A = (H/48\pi) [D^{-2} + (D+2t)^{-2} - 2(D+t)^{-2}] \quad (9)$$

où H est la constante de Hamaker qui dépend de la polarisabilité des atomes, de leur nombre par unité de volume et de la fréquence orbitale de leurs électrons de valence (Hamaker, 1937). Dans le cas des argiles, H n'est pas très sensible à la nature précise de l'argile et est de l'ordre de 10^{-20} J (Novich et Ring, 1984).

La figure 1.3 schématise l'énergie d'interaction obtenue en fonction de la distance entre surfaces. L'allure dépend des paramètres de la double couche et de la constante de Hamaker. L'interaction de Van der Waals reste identique quelque soit la force ionique du milieu, c'est donc le terme de répulsion électrique qui module la stabilité du système. Ainsi une augmentation de la force ionique du milieu ou de la valence des contre-ions abaisse la barrière d'énergie du système. Lorsque sa valeur absolue devient comparable à l'agitation thermique, le minimum primaire est accessible et la dispersion devient instable.

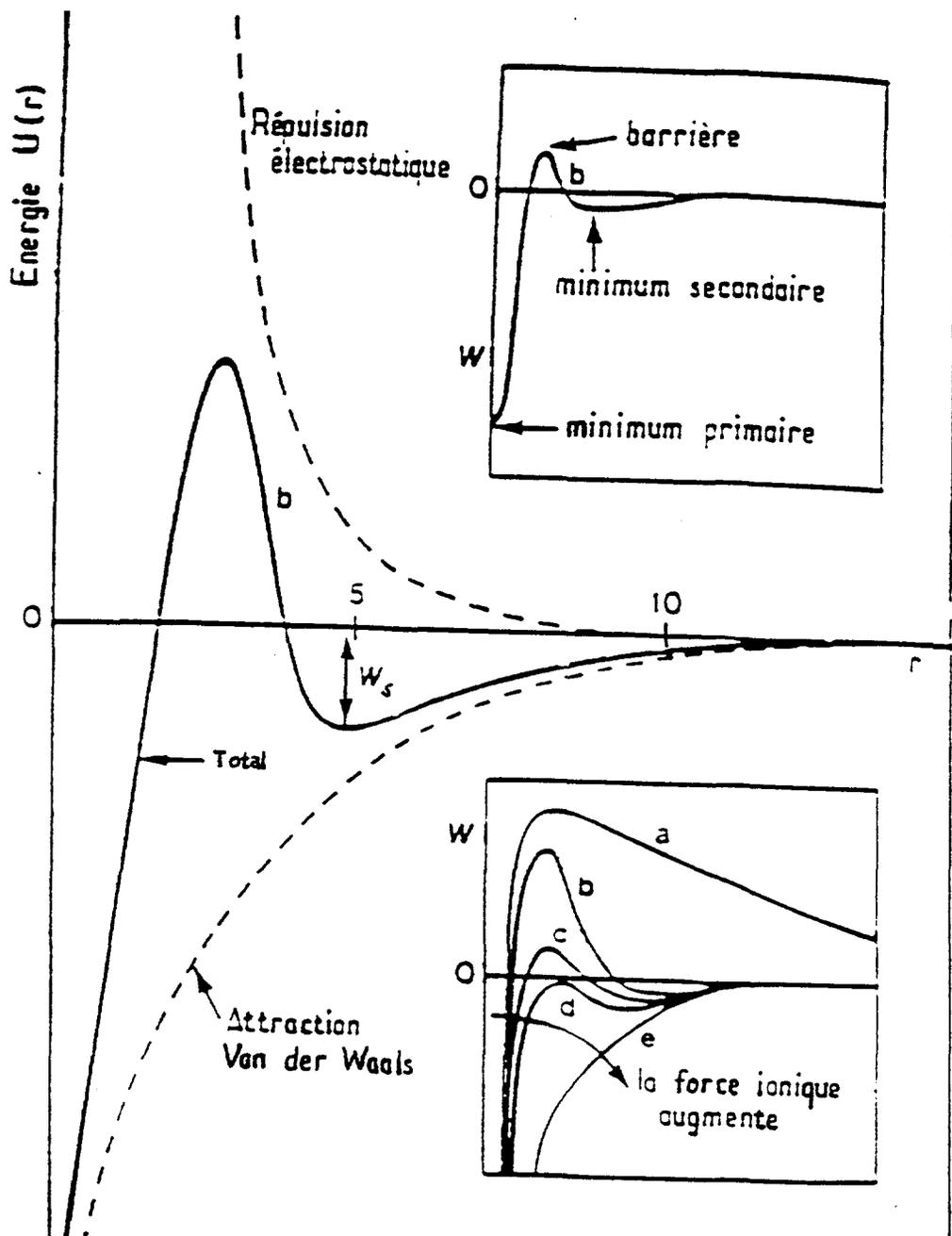


Figure 1.3 Représentation schématique des différents potentiels DLVO en fonction de la distance de séparation des surfaces. Le potentiel total évolue avec la force ionique du milieu (d'après Israelachvili, 1991):

- (a) les surfaces se repoussent: la dispersion est "stable"
- (b) faible attraction due au minimum secondaire: la dispersion demeure néanmoins "stable" tant que la barrière d'énergie est grande devant $k.T$.
- (c) minimum secondaire important: les particules colloïdales s'agrègent rapidement
- (d) et (e): la dispersion est instable

1.3 - L'organisation du système argile - eau

Les premières recherches se sont orientées vers une caractérisation locale des suspensions, visant principalement à déterminer l'état d'agrégation du système.

Dans le cas des argiles la notion de particules est délicate, toutefois en première approximation on peut considérer qu'une particule d'argile idéale est constituée d'un empilement de feuillets disposés face-face. Dès lors, la taille d'une particule se définit à la fois par son extension latérale et par son épaisseur (Tessier, 1984).

La description qui suit est inspirée d'un rapport récent de Van Damme (1994). On distinguera un régime dilué dans lequel les objets sont isolés les uns des autres, un régime semi-dilué dans lequel ils arrivent au contact et s'enchevêtrent ou se recouvrent partiellement et enfin un régime concentré où ils sont totalement enchevêtrés et/ou empilés. Cette classification s'applique parfaitement aux smectites.

1.3.1 - Le régime dilué

Une montmorillonite sodique en suspension même très diluée (fractions volumiques inférieures à 10^{-2} , typiquement) dans de l'eau ou une solution à très faible force ionique n'est que rarement formée de feuillets élémentaires indépendants. Le plus souvent, les feuillets s'agrègent en plaquettes formés de quelques feuillets parallèles séparés par une distance égale à quelques diamètres de molécules d'eau. De tels paquets ont été appelés "quasi-cristaux" (Aylmore et Quirk, 1971).

L'extension à des cations autres que le sodium a donné lieu à une abondante littérature (Banin et Lahav, 1968; Shainberg et Otoh, 1968; Shomer et Mingelgrin, 1978; Cebula et al, 1978 et 1980; Schramm et Kwak, 1982). Tous ces travaux indiquent une augmentation du nombre de feuillets par particule avec la nature du contre-ions, selon la série (Hiementz, 1986), $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Les conclusions de Schramm et Kwak (1982), révèlent en particulier que le nombre de feuillet par particule, évolue au sein de cette série de 7 (Ca^{2+}) à 1 feuillet (Li^+) pour des suspensions aqueuses de montmorillonite.

Un autre type d'assemblage apparaît dans les suspensions diluées de montmorillonites saturées par des cations monovalents: ce sont des domaines organisés de petite taille dans lesquels les feuillets sont également parallèles les uns aux autres, mais séparés par des distances beaucoup plus grandes que dans le cas des "quasi-cristaux". Ces assemblages sont appelés tactoïdes (Blackmore et Miller, 1961).

1.3.2 - Le régime semi - dilué

C'est le régime qui commence lorsque les volumes exclus des objets (feuillets individuels, "quasi-cristaux" ou cristallites) commencent à se recouvrir.

Le premier modèle proposé pour décrire le régime dans lequel les particules de smectites commencent à entrer en contact pour former un réseau connecté est le modèle du château de cartes (van Olphen, 1963). La justification du modèle revient à considérer que les bords des feuillets, présente une charge positive, suite à des ruptures de liaisons Si-O et Al-O. Dans ces conditions, l'interaction électrostatique entre le bord des feuillets chargé positivement et la base des feuillets chargée négativement, donne naissance à une structure en château de cartes. Le contact bord-face n'est en fait qu'un des modes possibles. La combinaison de ces associations laisse alors prévoir différentes configurations (Figure 1.4).

L'hypothèse du château de cartes comme mode principal d'organisation pour la formation de gels de smectites a servi de cadre d'interprétation à de nombreuses études du même type. Cependant, il existe des arguments qui tendent à montrer que, à force ionique faible, la double couche principale - celle des surfaces basales - "déborde" largement sur les faces latérales (Secor et Radke, 1985) et qui vont donc à l'encontre du modèle de van Olphen. Néanmoins, la nomenclature même (BF, FF et BB) a continué à être utilisée pour décrire la structure des suspensions.

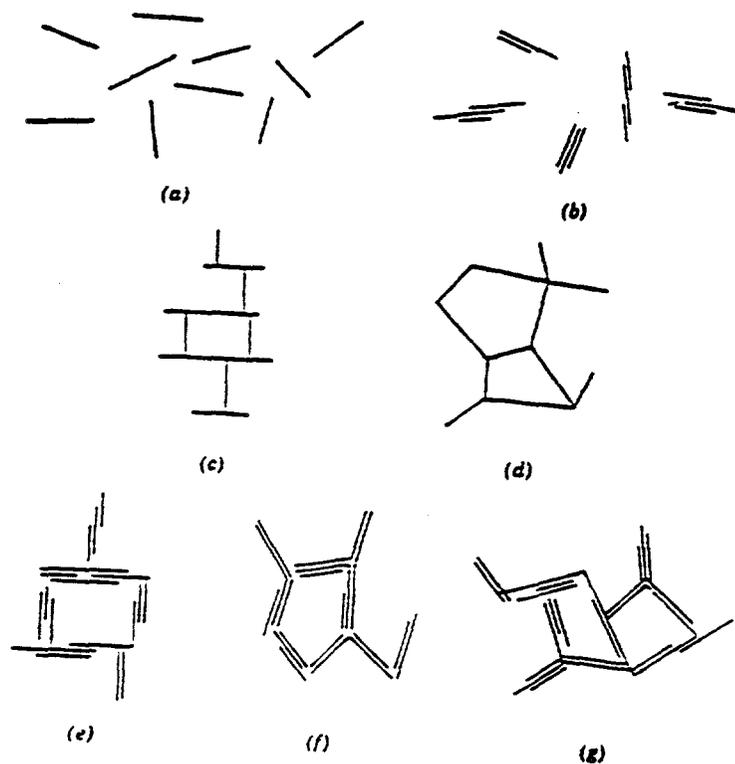


Figure 1.4 Associations des feuillets d'argile selon le formalisme de Van Olphen (d'après Van Olphen, 1977):

- (a) dispersé-défloculé
- (b) agrégé-défloculé
- (c) et (d) flocculé-dispersé
- (e), (f) et (g) flocculé-agrégé

Les études de Pons et coll (1981)(Figure 1.5) donnent une vision différente et plus conforme du système. L'exploitation des résultats de diffusion des rayons X aux petits angles conduit à la description d'un système hétérogène formé de feuillets isolés et de "particules" formées d'un nombre variable de feuillets parallèles. Ce nombre est faible (4 à 5) et les distances interfoliaires au sein des "particules" sont élevées (8nm) dans le cas des suspensions semi-diluées de montmorillonite-Na. Il est plus important (40) et les distances interfoliaires au sein des "particules" sont plus faibles dans les smectites-Ca. L'addition de sel aux suspensions de montmorillonite-Na ou une diminution de leur teneur en eau réduit les distances interfoliaires et augmente le nombre de feuillets par "particules".

L'étude de la distribution des distances interfoliaires dans les "particules" montre que la structure est en général un mélange de structure de type

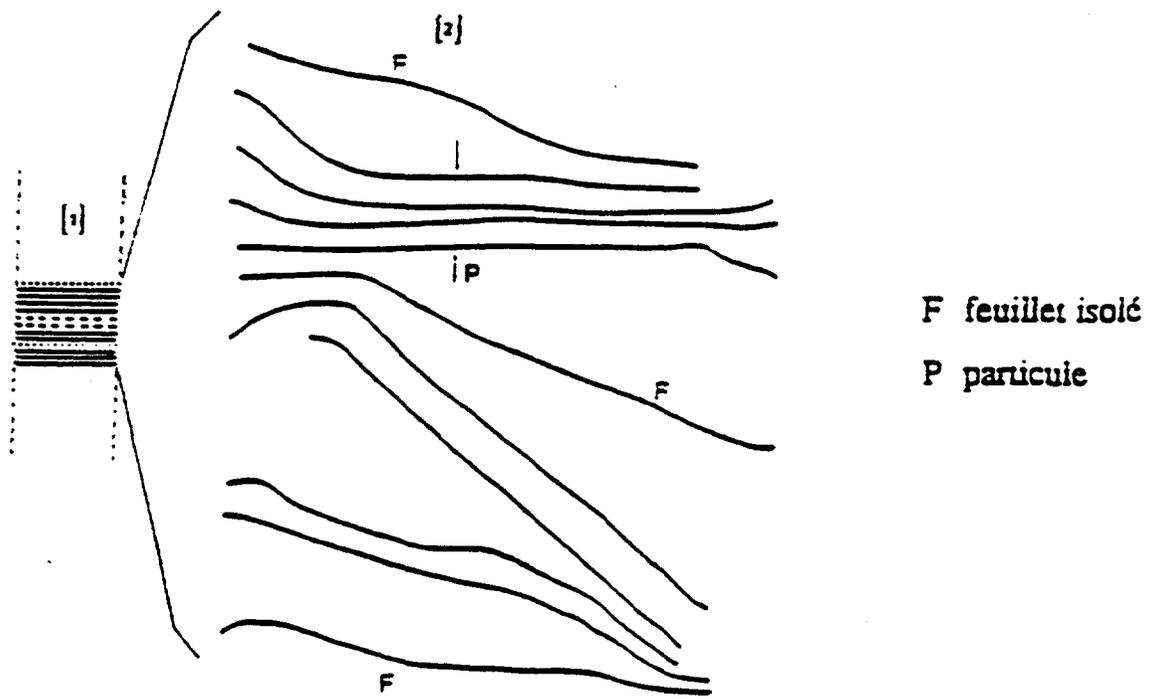


Figure 1.5 Représentation schématique d'un gel de montmorillonite sodique (17% poids) à température ambiante, formé par le gonflement d'une particule observée à -10°C (D'après Pons et al., 1981).

tactoïde, avec des distances interfoliaires correspondant à des répulsions de doubles couches, supérieures à 4 nm (en fait, le système peut présenter une distribution plus ou moins large de distances de ce type), et d'empilements de type "quasi-cristaux", avec des distances interfoliaires correspondant à des états hydratés, toujours inférieurs à 2 nm. Aucune distance intermédiaire entre ces deux limites n'est observée, ce qui montre la coupure nette entre le domaine des forces d'hydratation et le domaine des forces osmotiques de double couche.

Les travaux réalisés par Tessier et Quirck, (1979); Tessier et Pedro, (1982) et Tessier, (1984,1990,1991) sur l'observation de la structure des suspensions semi - diluées de smectites par des techniques de microscopie électronique à transmission ont vérifié et complété le modèle proposé par Pons.

A une échelle supérieure (micrométrique et au delà), la microscopie à balayage révèle une structure alvéolaire. Le système est formé de pores lenticulaires, d'autant plus aplatis que la teneur en eau est faible. La plus grande dimension des pores est de l'ordre du micromètre. Les parois des

pores, étudiées en détail par microscopie à transmission sur coupe ultramince, sont en général formées de plusieurs feuillets, mais ce sont surtout des zones de chevauchement et d'enchevêtrement, à la jonction des pores, qui possèdent une structure analogue à celle des "particules" révélées par la DPAX, même si la microscopie révèle systématiquement des structures plus "comprimées" que la DPAX (ceci est attribué aux échanges de solvant utilisés dans la préparation des échantillons)(Figure 1.6). Touret et al (1990) - figure 1.7 - complètent le schéma en proposant un enchaînement hiérarchique de particules, d'agrégats et d'association d'agrégats avec, selon la même séquence, une porosité lenticulaire, une porosité interparticulaire au sein de l'agrégat et enfin une porosité micrométrique interagrégats. Aucune association de type bord-face n'a observée dans ces diverses études.

L'élément essentiel qui permet au système de réaliser cette structure en pores lenticulaires, sans associations bord-face, est la flexibilité des feuillets et de leurs paquets. Compte tenu de l'extension latérale très grande des feuillets (-mm), un même feuillet peut se trouver imbriqué dans un empilement dense à un endroit et se retrouver à une distance beaucoup plus grande de ses voisins à un autre. Pour intégrer cette composante, Van Damme et al (1985) (Figure 1.8) proposent un modèle de réseau lenticulaire connecté, formé par agrégation aléatoire de feuillets. Ce type de structure pourrait posséder une structure autosimilaire à courte échelle (l'épaisseur des parois) et une longueur caractéristique (pseudopériodicité des pores) à plus grande échelle.

Une étude récente des suspensions de montmorillonite sodique par diffusion des rayons X aux très petits angles (Morvan, 1993; Morvan et al, 1994), dans un domaine des vecteurs de diffusion capables d'explorer les grandes distances (de l'ordre du micron), aboutit à la conclusion que le système peut être décrit comme un milieu biphasique constitué de poches d'eau au sein d'une matrice constituée d'un mélange argile-eau. Cette représentation correspond bien à celle issue des études évoquées plus haut (Figure 1.9).

Notons qu'il faut rester prudent dans la confrontation des résultats de diffusion des rayons X aux petits angles et ceux de microscopie électronique à transmission. En effet cette dernière méthode nécessite une préparation

d'échantillon particulière et les distances interfoliaires réelles ne sont pas nécessairement maintenues. Pour cette raison, il est possible que les niveaux de porosité observés soient inférieurs à ce qu'ils sont réellement.

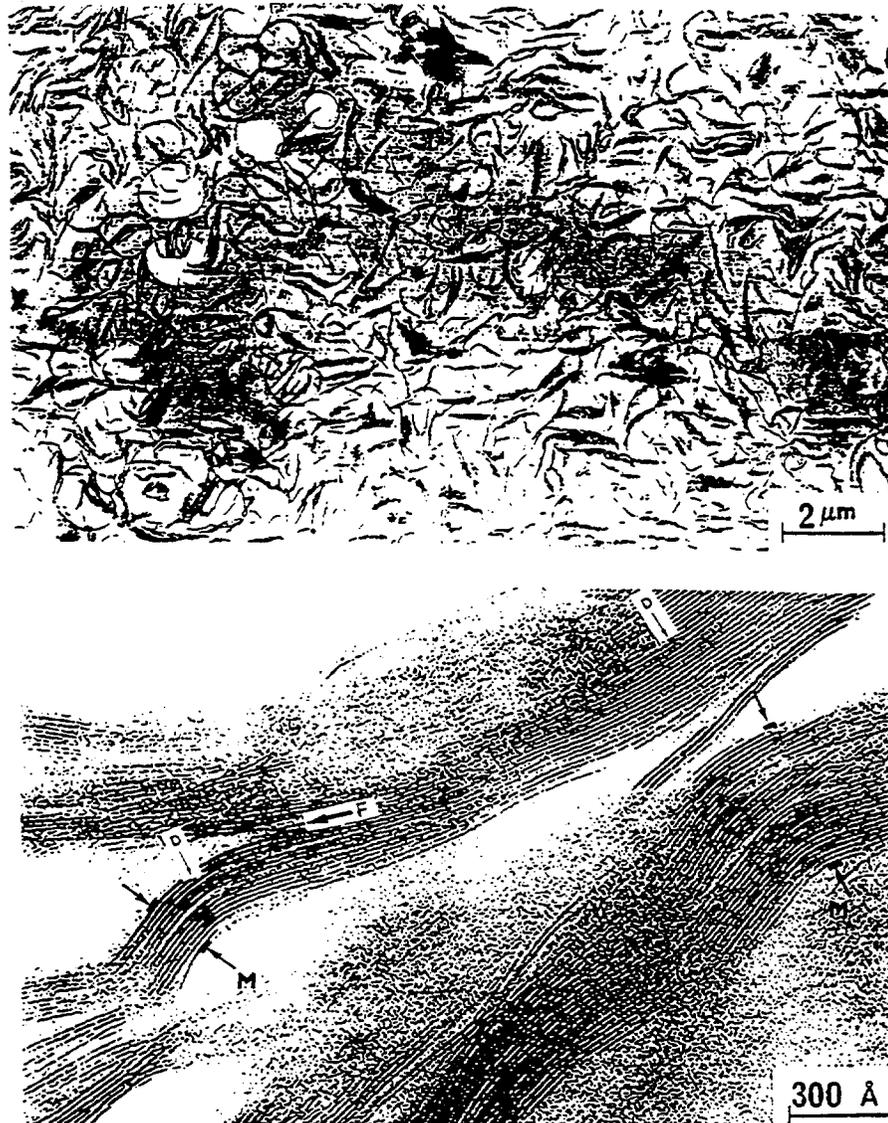


Figure 1.6 Clichés de microscopie par transmission à deux grandissements de coupes ultraminesces (après échange de solvant et inclusion) d'échantillons de boue de montmorillonite calcique - eau à une contrainte de 0.03 bar, ce qui correspond à une activité de l'eau $a_w = P/P_0 = 0,99995$ et des rayons de courbure de ménisques eau - air en surface de la masse de boue de 50 μm (Gaboriau, Clinard et Tessier 1991)

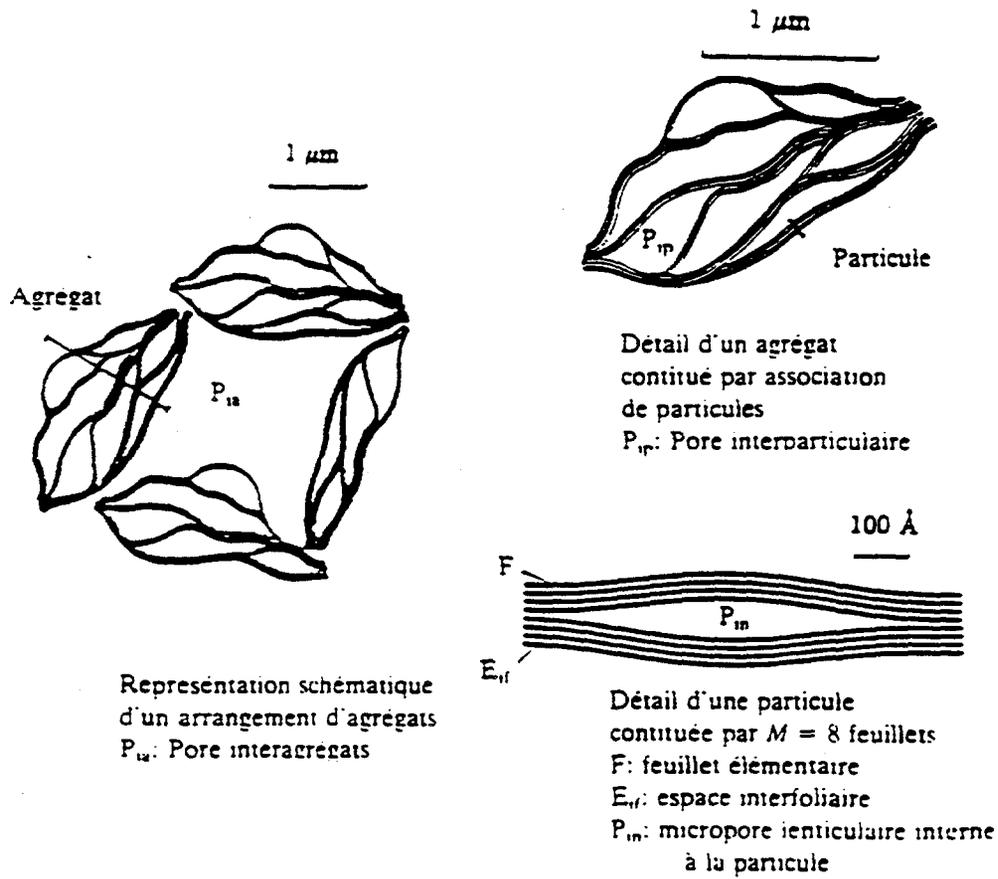


Figure 1.7 Représentation schématique des différents type de pores et d'unités structurales (d'après Touret, 1988).

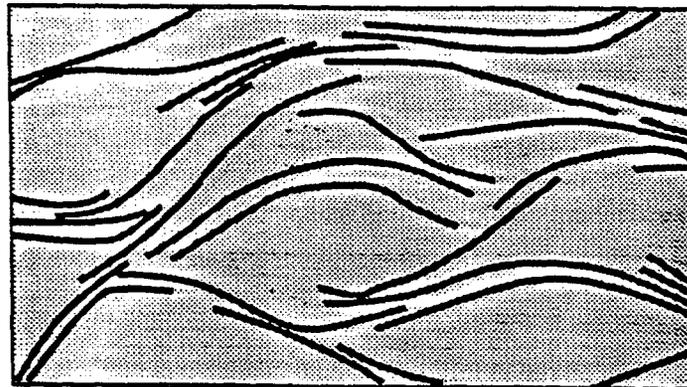


Figure 1.8 Arrangement des feuillets dans une suspension aqueuse de montmorillonite sodique. L'eau s'introduit par osmose entre les feuillets d'argile et il se forme un réseau continu (d'après Van Damme et al., 1985).

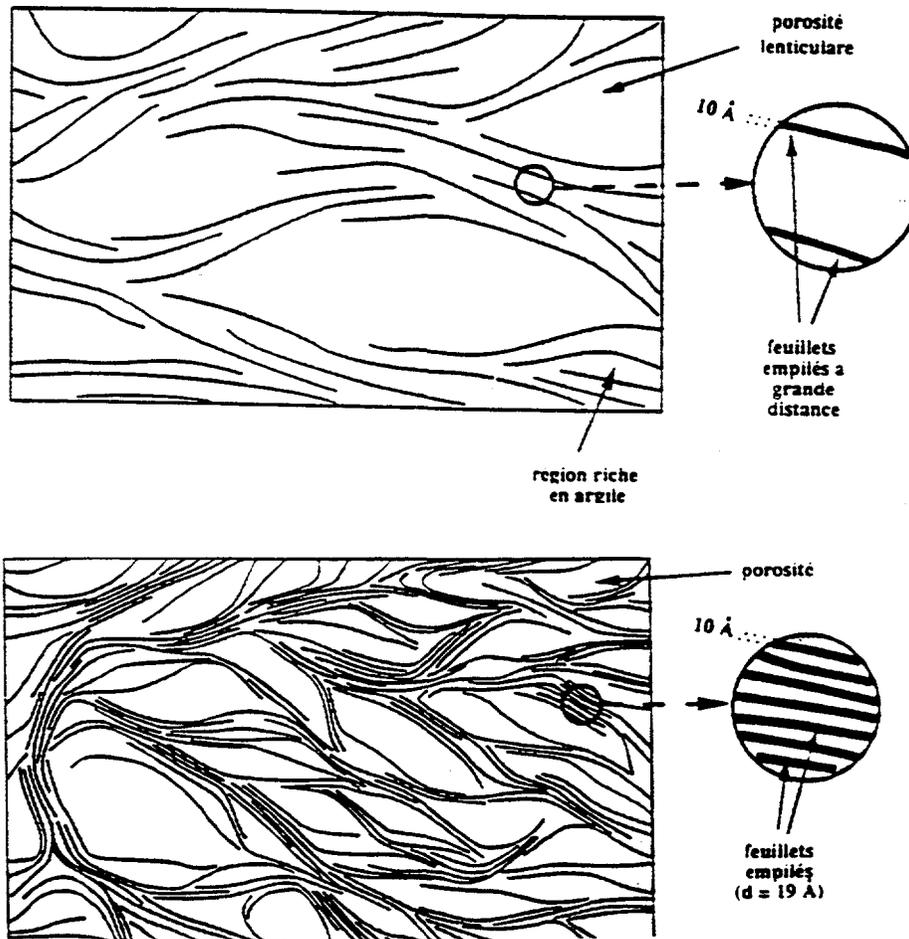


Figure 1.9 En haut: cliché de microscopie par transmission d'une coupe ultramince (après échange de solvant et inclusion) d'un échantillon de boue de montmorillonite - Na en régime semi - dilué. Le grandissement est intermédiaire entre ceux de la planche précédente (Tessier, non publié). Au milieu et en bas: schéma de la structure de boues de montmorillonite - Na et - Ca en régime semi - dilué, d'après les courbes de diffusion des rayons X aux petits angles (Morvant, 1993).

1.3.3 - Le régime concentré

L'extraction ou l'expulsion de quantités d'eau croissantes d'une suspension de smectite-Na ou Ca écrase le système de pores. Ceux-ci deviennent de plus en plus anisotropes et l'orientation moyenne des feuillets tend à s'aligner, tandis qu'en même temps, l'épaisseur des "particules" augmente. Ceci implique nécessairement un enchevêtrement croissant et un glissement latéral de feuillets ou de paquets de feuillets les uns sur les autres (Tessier, 1992). Cet enchevêtrement se poursuit jusqu'au point où les mouvements se bloquent par les forces de friction: c'est le point d'entrée d'air. Le système ne peut plus perdre d'eau en se contractant tout en restant saturé d'eau. Un ménisque apparaît. Plus les parois de pores sont minces et donc flexibles (montmorillonite-Na à très faible force ionique), plus la concentration et l'augmentation de compacité peuvent se poursuivre. Plus les parois sont épaisses et rigides (montmorillonite-Na en présence de sel ou montmorillonite-Ca), plus le blocage et le point d'entrée d'air apparaissent précocement.

Le régime concentré des argiles à plaquettes rigides neutres ou faiblement chargées (kaolinites et illites) représente la poursuite de cette logique jusqu'à son terme. Quand un système d'objets de ce type se concentre, il se forme spontanément des domaines dans lesquels les objets sont grossièrement alignés les uns aux autres, à très courte distance (Tessier, 1984), par des effets de volume exclu. Le système ressemble à un château de cartes effondré ou partiellement effondré.

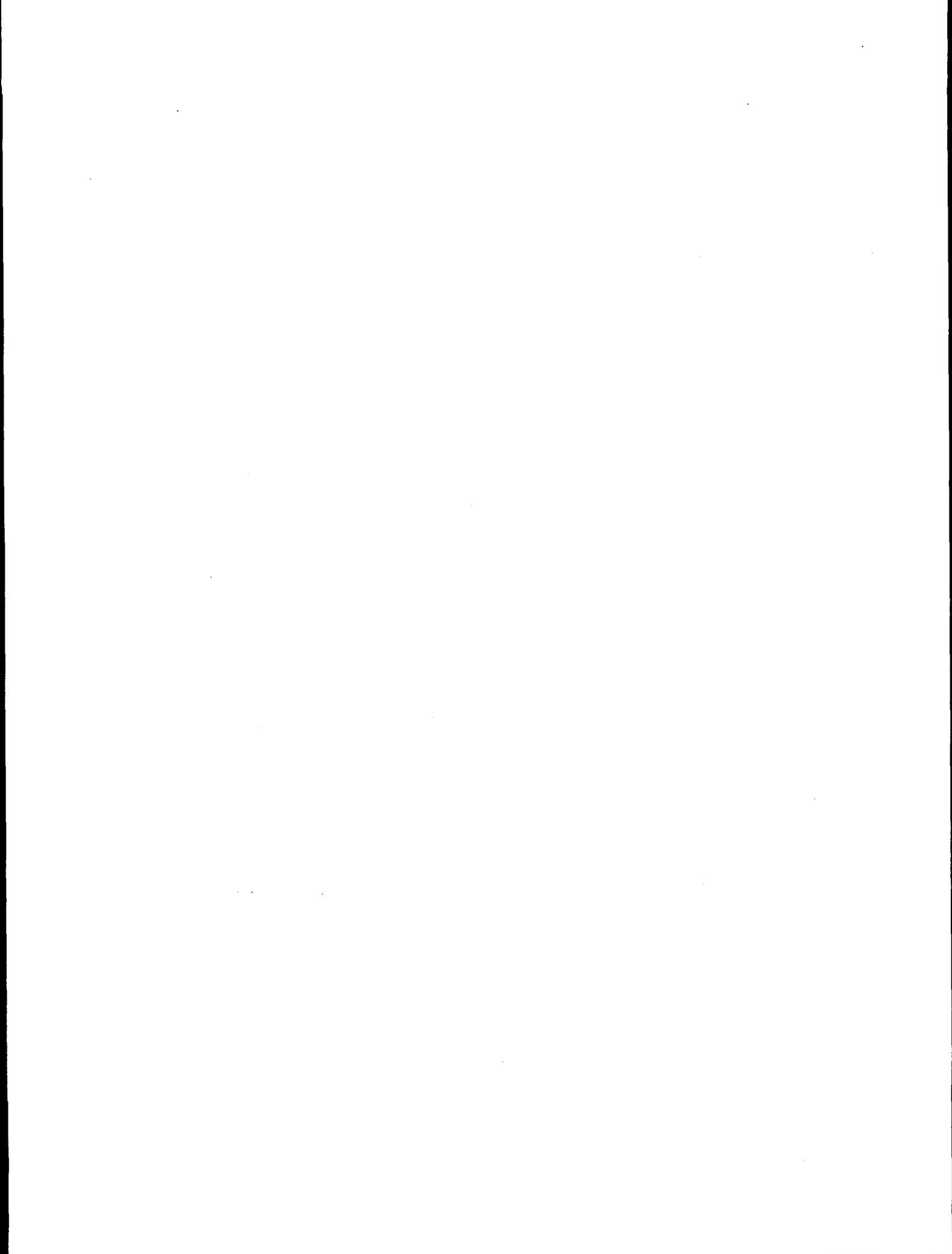
1.3.4 - Schéma général (Van Damme 1995)

A partir de ces deux états extrêmes: d'une part, un réseau lenticulaire connecté de feuillets très minces et très déformables, enchevêtrés à certains "noeuds" (typique de la Montmorillonite Na) et, d'autre part, un ensemble de domaines orientés de plaquettes rigides (typique des illites et kaolinites), Van Damme propose un schéma général d'organisation basé sur l'idée d'une continuité entre ces deux états. Dans une étude très complète basée sur des mesures de surface spécifique accessible à l'azote, surface spécifique externe dans l'eau mesurée par RMN, rétention en eau sous contrainte, viscosité, seuil d'écoulement d'une série de montmorillonites échangées par plus de vingt cations différents, Ben Ohoud et Van Damme montrent

que l'on peut observer tous les états intermédiaires entre le réseau alvéolaire flexible et le château effondré de cartes rigides (Ben Ohoud et Van Damme, 1989; Van Damme et Ben Ohoud, 1990). Le paramètre qui contrôle cette évolution continue est la capacité du cation à générer des empilements hydratés ("quasi-cristaux") épais et donc rigides, capacité qui dépend de la charge électrique et de la taille de la sphère d'hydratation. Moins les "quasi-cristaux" sont épais, plus ils peuvent se déformer, moins il faut d'argile pour faire un réseau connecté. Inversement, plus les "quasi-cristaux" sont épais, plus il se comportent comme des plaquettes rigides qui n'ont que des zones de contact limitées et forment un assemblage fragile. La relation entre l'épaisseur des empilements (dans le domaine nanométrique) et leur rayons de courbure (dans le domaine micrométrique) est continue (Van Damme, 1993).

1.3.5 - Stabilité des suspensions de Montmorillonite

Une modification de la nature et de la concentration en électrolyte dans la suspension d'argile se traduit par le phénomène de "coagulation" qui résulte de la réduction des forces de double couche électrique entre particules. La règle de Schulze-Hardy stipule que la stabilité d'une suspension colloïdale dépend essentiellement de la valence des cations en solution. La concentration critique de coagulation marquant la limite de stabilité de la suspension varierait comme l'inverse de la puissance sixième de la valence des ions en solution. De ce fait, le chlorure de calcium a un pouvoir flocculant bien supérieur à celui du chlorure de sodium.



CHAPITRE 2

CARACTERISATION DES POLYMERES

Un polymère est une molécule formée d'une succession d'unités structurales semblables (monomères) reliées entre elles par liaisons chimiques. Le degré de polymérisation N indique le nombre de répétition du motif élémentaire, ce nombre pouvant varier de quelques unités (on parle alors d'oligomères) jusqu'à plusieurs dizaines de milliers pour les polymères de grandes masses. Les polymères présentent des structures géométriques et des propriétés physico-chimiques très variées. Nous proposons dans ce chapitre de décrire les principales propriétés des polymères en solution ou adsorbés à une interface solide-liquide. Un exposé complet de ces propriétés dépasse le cadre de ce chapitre mais une description détaillée peut être trouvée dans les ouvrages de référence (P.J. Flory, 1953; C. Tanford, 1968; H. Yamakawa, 1971; Herman, 1972; P.G. de Gennes, 1979; M. Doi, S.F. Edwards, 1986 et J. des Cloiseaux, G. Jannink, 1987).

2.1 - Propriétés des polymères en solution

2.1.1 - Polymères neutres en solution

2.1.1.1 - Notion de qualité de solvant

Suivant leur nature chimique, les polymères se dissolvent plus ou moins bien dans différents solvants, qui sont dits "bons ou mauvais solvants". En bon solvant les monomères ont une plus grande affinité pour le solvant que pour eux-mêmes: en préférant s'entourer de solvant, ils se repoussent à

courte distance. Autour de chaque monomère il existe un volume inaccessible aux autres monomères, appelé volume exclu. On parle de solvant θ lorsque les interactions monomères-monomères et monomères-solvant sont compensées de telle sorte que le volume exclu est nul. Dans un mauvais solvant, la chaîne de polymère a tendance à exclure le maximum de solvant (chaîne collapsée). Le volume exclu est négatif, la solution démixe et le polymère précipite.

2.1.1.2 - Conformation d'une chaîne

Une chaîne de polymère étant constituée d'un grand nombre de monomères, elle présente de nombreuses possibilités de configurations dans l'espace, explorée dans le temps sous l'effet du mouvement brownien. La taille moyenne d'une macromolécule en régime dilué est caractérisée par un rayon de giration R_g . On peut montrer que R_g varie suivant une loi de puissance en fonction de N .

$$R_g \propto a.N^{\nu}$$

où a est la taille d'un monomère et ν est un exposant qui appartient à l'intervalle $1/2 < \nu < 1$ appelé exposant de volume exclu. La valeur $\nu = 1/2$ correspond à la chaîne gaussienne et $\nu = 1$ au cas d'une chaîne complètement étirée. En bon solvant on montre (P.G. de Gennes 1972) que $\nu = \frac{3}{5}$.

Le gonflement de la chaîne lorsqu'on passe du solvant θ au bon solvant est souvent caractérisé par un facteur d'expansion $\alpha > 1$ défini par :

$$\alpha = \frac{R_g}{R_{g\theta}} \propto N^{\nu-1/2} \propto N^{0.1}$$

Ce gonflement peut être observé expérimentalement par diffusion de lumière ou par mesure viscosimétrique.

2.1.1.3 - Régimes de concentration

Dans le régime des faibles concentrations, appelé régime dilué, les chaînes sont suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas avoir

d'interaction entre elles. La limite de ce régime est atteinte lorsque la fraction volumique occupée par les chaînes dans le solvant $\phi_{ch} = \frac{c}{N} \frac{4}{3} \pi R_g^3$, où c représente le nombre de monomères par unité de volume, devient voisine de 1. Les chaînes commencent à se recouvrir spatialement et à s'interpénétrer. Les propriétés de la solution dépend alors étroitement de la concentration.

On définit une concentration de premier recouvrement c^* par :

$$c^* \frac{4}{3} \frac{\pi R_g^3}{N} = 1$$

Lorsque la concentration est supérieure à c^* , on peut considérer que les macromolécules sont enchevêtrées. La solution est alors dite semi-diluée. Le régime semi-dilué correspond à des concentrations c telles que :

$$c^* a^3 \ll ca^3 \ll 1$$

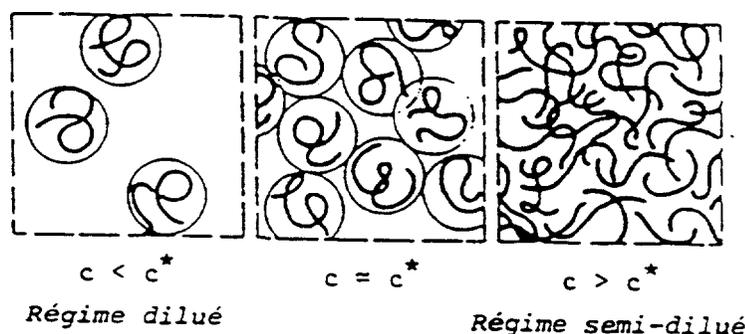


Figure 2.1 Régime de concentration d'une solution de polymère en bon solvant (d'après P.G. de Gennes, 1979).

2.1.2 - Polyélectrolytes en solution

Dans les paragraphes précédents la chaîne de polymère était supposée flexible. En fait, suivant la nature chimique du polymère on peut trouver des structures très variées, allant de la chaîne infiniment flexible ($\nu = 0.5$ en

solvant θ) à la chaîne complètement étirée sous forme d'un bâtonnet ($n=1$). Les polyélectrolytes permettent d'explorer toute la gamme des flexibilités. (S.A. Rice, M. Nagasawa, 1961; B. Seville, 1972; et A.R. Khokhlov, K.A. Khachaturian, 1982).

2.1.2.1 - Définition

Un polyélectrolyte est une macromolécule possédant des fonctions ionisables. Placée en solution aqueuse, une partie des fonctions s'ionise et les répulsions entre charges de même signe provoquent une expansion de la chaîne. Par suite, tout facteur qui modifie l'ionisation entraîne un changement de conformation de la chaîne.

En particulier, les répulsions électrostatiques dépendent de la force ionique de la solution. Pour une concentration en sel élevée, les répulsions sont écrantées; la macromolécule conserve sa configuration en pelote sphérique et la solution a des propriétés similaires à celle du polymère non chargé. Pour des forces ioniques plus faibles, la molécule prend une forme plus expansée correspondant à une rigidification locale de la chaîne. A la limite, pour une concentration en sel proche de zéro et une masse moléculaire faible, la macromolécule tend vers la forme d'un bâtonnet rigide.

2.1.2.2 - Description

Dans le cas général obtenu pour des salinités intermédiaires les conformations adoptées par une chaîne de polyélectrolytes en solution sont définies par la fonction de partition Q .

$$Q = \sum_i \sum_j \exp -(\Delta G_0 + \Delta G_{el}) / k_B^T$$

avec :

ΔG_0 l'énergie libre d'origine entropique

ΔG_{el} la contribution qui tient compte des interactions électrostatiques entre monomères.

La somme est calculée sur toutes les conformations i et sur toutes les distributions ioniques j .

Il existe plusieurs théories décrivant l'extension d'un polyélectrolyte en solution qui diffèrent suivant l'expression de ΔG_{el} et la méthode d'évaluation de l'intégrale.

Parmi elles, signalons le modèle de chaîne vermiculaire ou de chaîne à longueur de persistance (worm like chain). La rigidité locale de la chaîne est matérialisée par une longueur caractéristique q appelée longueur de persistance, qui augmente lorsque la force ionique du milieu diminue.

Odjik (1977) et Fixman et Skolnic (1977) proposent de décomposer cette longueur de persistance sous la forme :

$$q = q_i + q_e$$

où :

- q_i est la longueur de persistance intrinsèque du polyélectrolyte (liée à la flexibilité du squelette) et dépend de la structure chimique de la molécule.

- q_e est la longueur de persistance électrostatique liée aux répulsions électrostatiques entre les groupements chargés situés sur les chaînes de polymère et dépend de la densité de charge du polymère et de la force ionique. q_e peut être exprimée (T. Odjik, 1978) par l'équation :

$$q_e = \frac{Q_B}{4K^2b^2}$$

où b est la distance moyenne entre deux groupements ionisés, $1/K$ la longueur d'écran de Debye, Q_B la longueur de Bjerrum.

$$Q_B = \frac{e^2}{\epsilon_0 k_B T} \frac{1}{K} = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T}{8\pi \cdot 10^{-3} e^2 Z^2 N_A C_s} \right)$$

avec

- Z: la charge de l'ion
- N_A : le nombre d'Avogadro
- C_s : la concentration en sel
- k_B : constante de Boltzmann

On montre finalement que la longueur de persistance est inversement proportionnelle à la concentration en sel :

$$q_e \propto \frac{1}{C_s}$$

La longueur de persistance q permet de distinguer les polymères flexibles des polymères rigides.

2.1.2.3 - Flexibilité des polymères

- Polymère flexible

Pour un polymère chargé flexible caractérisé par $q_e > q_i$, le comportement en solution dépend de la force ionique :

- aux faibles forces ioniques, les répulsions électrostatiques entre les segments chargés entraînent l'extension des chaînes en solution.

- aux plus fortes forces ioniques, l'augmentation de la force ionique réduit ces répulsions, la flexibilité du polymère augmente, les dimensions du polymère diminuent et la viscosité chute fortement.

Les polymères anioniques flexibles porteurs de groupements carboxylates sont particulièrement sensibles aux cations divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Ceux-ci sont en effet susceptibles de se fixer sur les groupes chargés du polymère en provoquant une déshydratation. Cette déshydratation peut provoquer dans certaines conditions une précipitation du polymère: ce phénomène est très dépendant du rapport entre les concentrations en ions monovalents et divalents de la solution (Mguyen, 1976). L'introduction de groupements sulfonés permet un meilleur comportement vis-à-vis des ions divalents car l'interaction $\text{SO}_3^- - \text{M}^{2+}$ est beaucoup plus faible (McCormick 1986). Le motif AMPS, de par sa taille, permet d'éloigner le groupement chargé de la chaîne principale et confère plus de mobilité aux chaînes de polymère. Il présente de plus, un faible $p_k a$ (~ 3.5), est ainsi beaucoup plus stable sous forme anionique que le groupement carboxylate ($p_k a \sim 4.7$) et a moins tendance à fixer le calcium.

- Polymère rigide

Pour les polymères rigides, la composante q_i est largement supérieure à q_e , ce qui explique la quasi-insensibilité aux électrolytes. On observe pratiquement une indépendance de leur pouvoir viscosifiant vis-à-vis de la force ionique du milieu. La stabilité en présence d'ions divalents dépend du type et de la charge des groupements, portés sur les chaînes de polymères.

- Cas intermédiaire

Intermédiaire entre le comportement flexible et rigide, il existe toute une gamme de polymères, polymères cellulosiques ou polymères composés de groupements encombrants, qui ont un comportement intermédiaire, caractérisé par une rigidité intrinsèque de la chaîne du même ordre de grandeur que la rigidité apportée par les répulsions électrostatiques ; on parle alors de polymères semi-flexibles.

2.2 - Adsorption des polymères

L'adsorption des polymères à l'interface solide/liquide est associée à des problèmes variés tels que la stabilisation colloïdale, la floculation, l'adhésion, la lubrification, etc. La structure des couches de polymères adsorbés de même que la quantité de polymère adsorbée jouent un rôle crucial dans ces processus. L'adsorption des polyélectrolytes sur les surfaces minérales est généralement différente de celle des polymères non chargés, la différence principale étant liée à l'intervention de forces électrostatiques à longue portée entre le polyélectrolyte et la surface.

Une description détaillée des interactions entre chaînes de polymères et surface solide, dépasse le cadre de cette présentation. C'est pourquoi on s'affranchira des développements mathématiques, pour ne citer que les principaux paramètres régissant l'interaction entre des chaînes de polymère avec une surface solide.

2.2.1 - Caractérisation de la couche adsorbée

De façon à évaluer la distribution des segments de polymères à l'interface, il est nécessaire de présenter une image physique de cette couche. On admet généralement qu'une molécule de polymère adsorbée se présente comme une série de trains, de boucles et de têtes. Les trains sont des segments de polymères directement en contact avec la surface, les boucles sont les parties de la chaîne qui séparent deux trains successifs, et finalement les têtes sont les bouts de la chaîne de polymère qui ne sont reliés à la surface que par une extrémité (Figure 2.2).

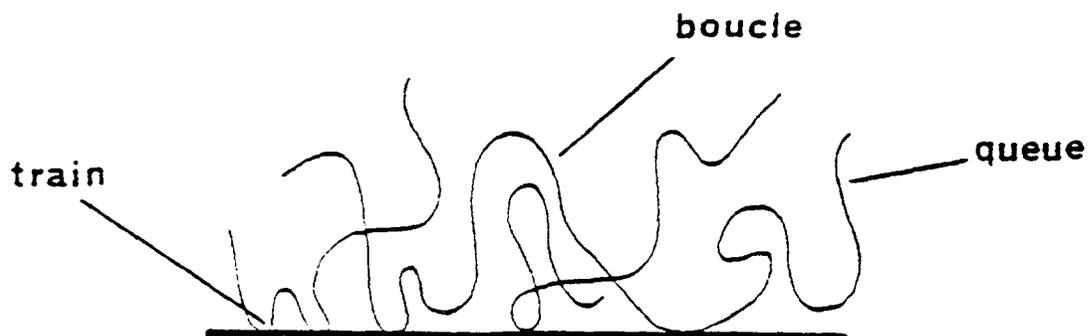


Figure 2.2 Conformation d'une macromolécule adsorbée

Plusieurs types d'interactions doivent être prises en compte pour décrire le processus d'adsorption du polymère à la surface d'une particule minérale. Ainsi, les interactions segment-surface, segment-solvant et segment-segment apportent leur contribution à la thermodynamique du processus. D'autres changements sont aussi à considérer si l'on désire obtenir une image globale du système, il s'agit notamment :

- du changement de conformation du polymère après son adsorption à l'interface.
- du changement de conformation d'une molécule adsorbée induit par l'adsorption de nouvelles molécules à l'interface.
- des phénomènes d'échange associés à l'adsorption préférentielle des molécules de poids moléculaires élevés.
- du changement du taux d'ionisation de la surface minérale et du polymère liée à une augmentation de la densité globale de charges au voisinage de la surface.

Il convient également de souligner que dans la plupart des situations, l'adsorption d'un polymère sur une surface minérale est limitée par le temps d'accès d'une macromolécule vers la surface ; cet accès est contrôlé, suivant le système considéré, soit par la diffusion du polymère soit par la convection.

On est donc bien loin d'une connaissance précise des phénomènes et les descriptions théoriques ne sont pas complètes, d'autant plus que certains états observés sont peut être métastables (Cohen Stuart, 1988). Signalons à cet effet que les descriptions mathématiques de l'adsorption de polyélectrolyte proposés par Hesselink (1977) mais surtout Van der Schee et al (1984, 1985), s'inspirent de théories développées dans le cas de polymères neutres respectivement par Hovee (1978), Scheutjens et Fleer (1979).

2.2.2 - Interaction polymère-minéral

L'addition d'un polymère à une suspension de particules minérales peut conduire selon la nature des interactions impliquées et la structure du polymère étudié soit à une stabilisation de ces particules soit inversement à une floculation de celles-ci. Schématiquement, lorsque le polymère s'absorbe à la surface, il peut y avoir stabilisation stérique lorsque le recouvrement de la surface des particules par le polymère prévient l'approche des particules et/ou stabilisation électrostatique lorsque les répulsions électrostatiques empêche les particules de s'agréger. Par contre si une même macromolécule peut ponter plusieurs particules minérales, on observera alors une floculation du système. Le phénomène est en fait régi par différents paramètres comme en particulier le rapport entre la taille des particules et celles des macromolécules, la fraction volumique en particules et la densité de segments de polymère adsorbé sur la surface des particules.

2.2.3 - Cas particulier de l'argile

L'adsorption des polymères sur les argiles est un processus complexe car la présence des sites d'absorption préférentielle conduit à une densité d'adsorption différente sur les faces basales et sur les faces latérales ((Lee et al, 1991); Pefferkorn et al, (1987); Bottero et al, (1988); Stead, (1989); Nabzar, (1984)). Ainsi, Lee et al. (1991) ont déterminé la densité d'adsorption du polyacrylamide neutre et hydrolysé sur chacune des faces de la kaolinite en utilisant des échantillons qui possèdent un pourcentage différent de surface latérale/ surface basale et ont pu montrer que ce polymère s'absorbe plus sur les surfaces basales que sur les surfaces latérales de la kaolinite.

Le comportement d'un polyélectrolyte anionique en présence d'une argile de type smectite est à ne pas en douter plus complexe. On s'éloigne en effet de ces systèmes modèles "inertes", dans la mesure où l'organisation de particules de smectites gonflantes en suspension est très complexe et la densité de charge d'une smectite est élevée ($\sigma = 0.12 \text{ C.m}^{-2}$, pour une montmorillonite de Wyoming). La littérature est d'ailleurs pauvre en ce domaine.

L'évolution de l'adsorption de polyélectrolytes anioniques sur les argiles en fonction de la salinité est semblable à celles obtenues avec la plupart des minéraux à savoir une augmentation de la densité d'adsorption du polymère lorsque la salinité du milieu augmente; cet effet est dû à l'écrantage des répulsions électrostatiques entre le polymère et la surface minérale par les contre-ions de la solution. Dans le cas des polymères non-ioniques l'adsorption est indépendante de la salinité du milieu et résulte entre autre des forces attractives de van der Waals et de liaisons hydrogènes spécifiques entre le polymère et le minéral.

Il est important de noter que les argiles sont floculées de façon importante dans les milieux de forte salinité (Chow 1991; Melton 1977; Pennel 1991) et que cette floculation peut modifier de façon appréciable la surface accessible du minéral. L'addition de polymère à la suspension de minéral peut également modifier cette surface accessible et selon la concentration de polymère ajoutée, nous pourrions assister soit à une floculation soit à une défloculation de la suspension du minéral.

2.2.4 - Influence des divers paramètres sur l'adsorption

2.2.4.1 - Influence de la masse moléculaire

En général, l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée augmente avec la masse moléculaire du polymère (Hoeve, 1966). Dans le cas des polymères neutres, on observe une augmentation de la quantité adsorbée et également de la capacité à flocculer les particules lorsque leur masse moléculaire croît ou lorsque la qualité du solvant diminue (Bottero et al. 1988, Al Marhoun, 1988). Au delà d'une valeur d'environ 1.10^6 , l'adsorption devient indépendante de la masse moléculaire.

Comme l'illustre la figure 2.3, l'effet de la masse moléculaire du polymère sur l'adsorption est très prononcé pour des solutions de force ionique élevée, mais apparaît peu influente dans le cas de faible force ionique (Papenhuijzen et al, 1985).

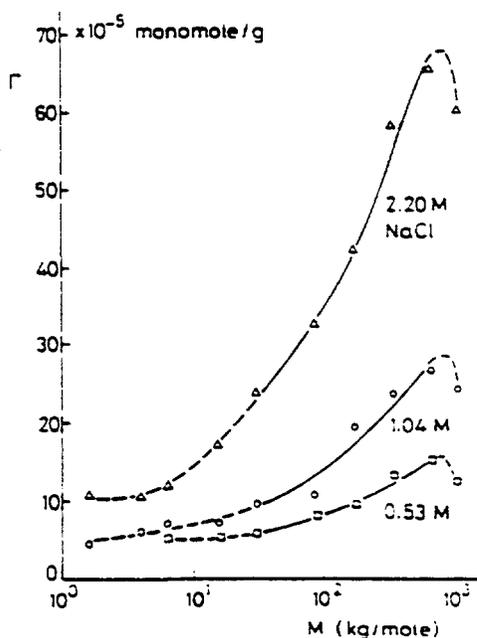


Figure 2.3 Adsorption de polystyrènes sulfonates de différentes masses moléculaires sur des cristaux de polyoxyméthylène. Influence de la concentration en chlorure de sodium sur la quantité de polymère adsorbé (d'après Papenhuijzen et al., 1985).

2.2.4.2 - Influence de la force ionique

Dans le cas général la force ionique a une influence à trois niveaux:

- la conformation de la chaîne du polyélectrolyte
- la surface accessible de l'argile
- l'énergie d'interaction entre le polymère et la surface du minéral

L'addition de sel, ou la diminution du pH dans le cas de polyélectrolytes faibles, réduit l'extension des chaînes macromoléculaires par diminution des répulsions électrostatiques entre les groupements chargés; un polyion se comporte à forte salinité comme un polymère neutre et il a alors les mêmes propriétés d'adsorption et par suite de stabilisation/déstabilisation des suspensions. Lorsque les chaînes s'étirent les possibilités de pontages interparticulaires dans une suspension donnée augmentent dans des conditions où les répulsions polymères/particules ne sont pas trop importantes. On favorise alors la floculation de la suspension.

Lorsque polymères et surfaces sont chargés de même signe, par exemple négativement, l'augmentation de la force ionique augmente généralement la quantité de polymère adsorbée. Dans le cas d'un polymère et d'une surface de signe opposé, l'effet est inverse. Ces résultats s'expliquent par l'écrantage des interactions électrostatiques (répulsives, ou attractives) lorsque la concentration en électrolytes augmente. Cet effet s'atténue pour des concentrations en électrolytes importantes (typiquement $> 0,5$ mol/l). Au delà, l'adsorption risque d'augmenter par un effet de diminution de la qualité du solvant.

Toutefois, dans le même temps, lorsque la force ionique augmente, la surface du minéral accessible au polymère peut diminuer (cas des montmorillonites) et la valeur d'adsorption atteint rapidement une valeur plateau (Audibert et al, 1991 St Raphaël).

2.2.4.3 - Influence de la concentration en solide

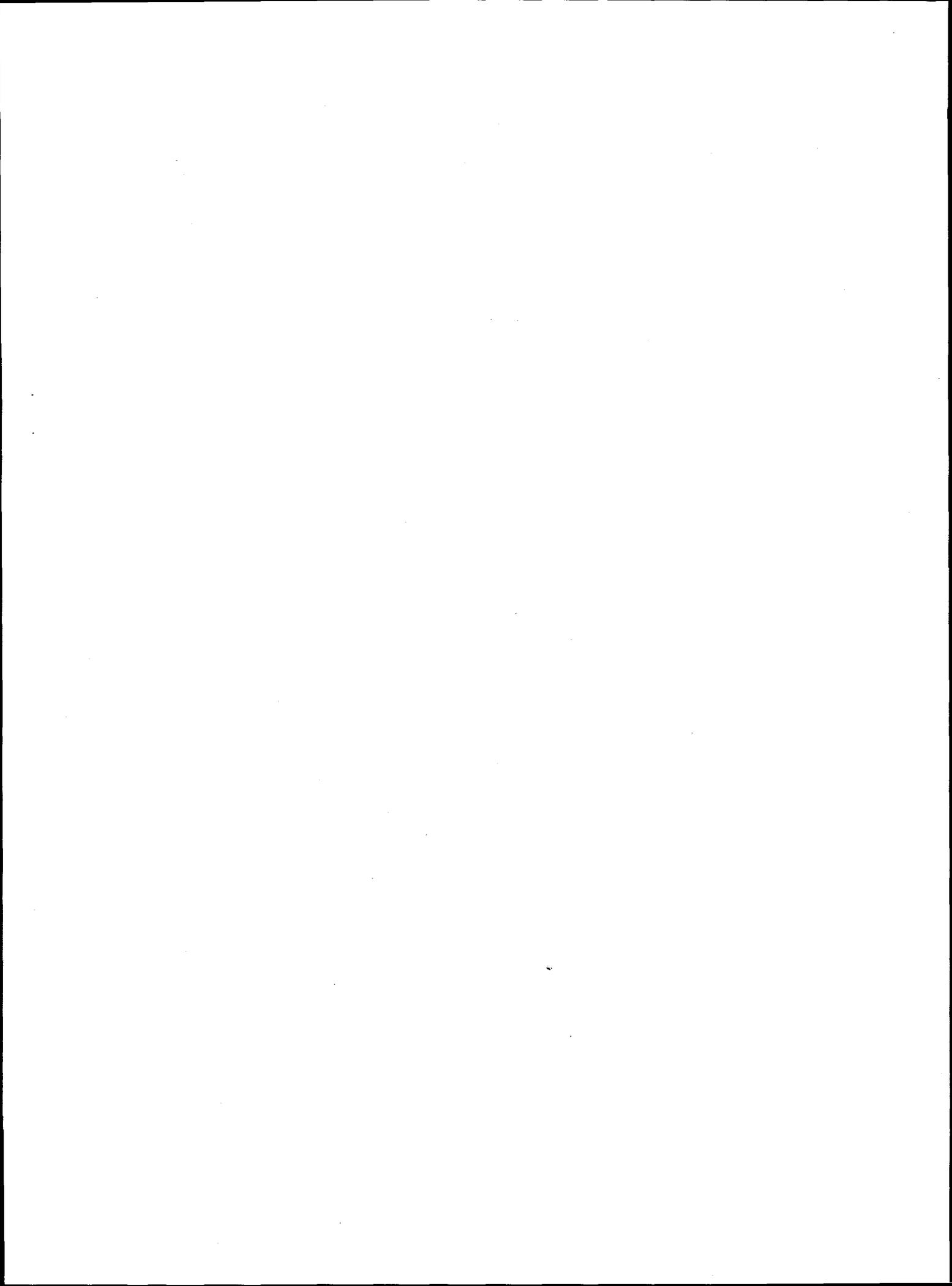
Le rapport solide/liquide est un paramètre important lors des mesures d'adsorption de polymères sur des poudres. En effet, si une chaîne de polymères peut se fixer sur deux ou plusieurs particules d'argiles, on

observe une floculation des particules par pontage interparticulaire (Napper, 1983) et une diminution de la surface accessible aux autres macromolécules au cours de l'adsorption (IFP, St Raphaël). Les valeurs de quantité adsorbée sont en général extrapolées à rapport solide/liquide nul.

2.2.4.4 - Influence de la surface accessible

Dans le cas des suspensions de montmorillonite, la surface accessible au polymère dépend de la nature des cations compensateurs de charges (voir chapitre 1) qui déterminent l'état de gonflement de l'argile et donc la distance interfoliaire. Plus le cation est hydraté, plus le polymère peut avoir accès à une grande partie de la surface de l'argile. Toutefois, à force ionique élevée, quelle que soit la nature du cation, comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie d'interaction entre les feuillets est trop forte pour que le polymère puisse pénétrer dans les tactoïdes : il ne s'adsorbe que sur les surfaces externes. Si la concentration en sel augmente, l'adsorption des polymères diminue du fait d'une diminution de la surface d'argile accessible liée à l'agrégation des particules entre elles.

Il ressort de cette présentation que chaque système est en fait un cas particulier où les densités de charge, de la surface solide et du polyion, sont des critères de premier ordre. En ce sens, il est difficile de se prononcer à l'avance sur les phénomènes qui prévalent lorsqu'une solution de polyélectrolyte anionique est introduite dans une suspension aqueuse de smectite.



CHAPITRE 3

PROPRIETES DE FILTRATION DES FLUIDES DE FORAGE

3.1 - Les fluides de forage

Les fluides de forage ont un rôle très important pour assurer le succès technique et économique d'une opération de forage d'un puits pétrolier. La figure 3.1 représente le cycle du fluide lors du forage : le fluide est préparé dans des bacs à boues, il est injecté à l'intérieur des tiges jusqu'à l'outil d'où il remonte dans l'annulaire, chargé des déblais formés au front de taille. A la sortie du puits, il subit différents traitements (tamisage, dilution, ajout de produit) de façon à éliminer les déblais transportés et à réajuster ses caractéristiques physico-chimiques à leurs valeurs initiales. Il est ensuite recyclé.

3.1.1 - Les rôles des fluides de forage

Les fonctions des fluides de forage sont donc les suivantes :

- La remontée des déblais

Pour éviter les problèmes de coincement du train de tige et le bourrage des outils qui retardent la progression du forage, le fluide remontant dans l'espace annulaire doit emporter les déblais de la formation forée du front de taille jusqu'à la surface. L'efficacité de ce charriage dépend de la vitesse du fluide et de ses propriétés rhéologiques.

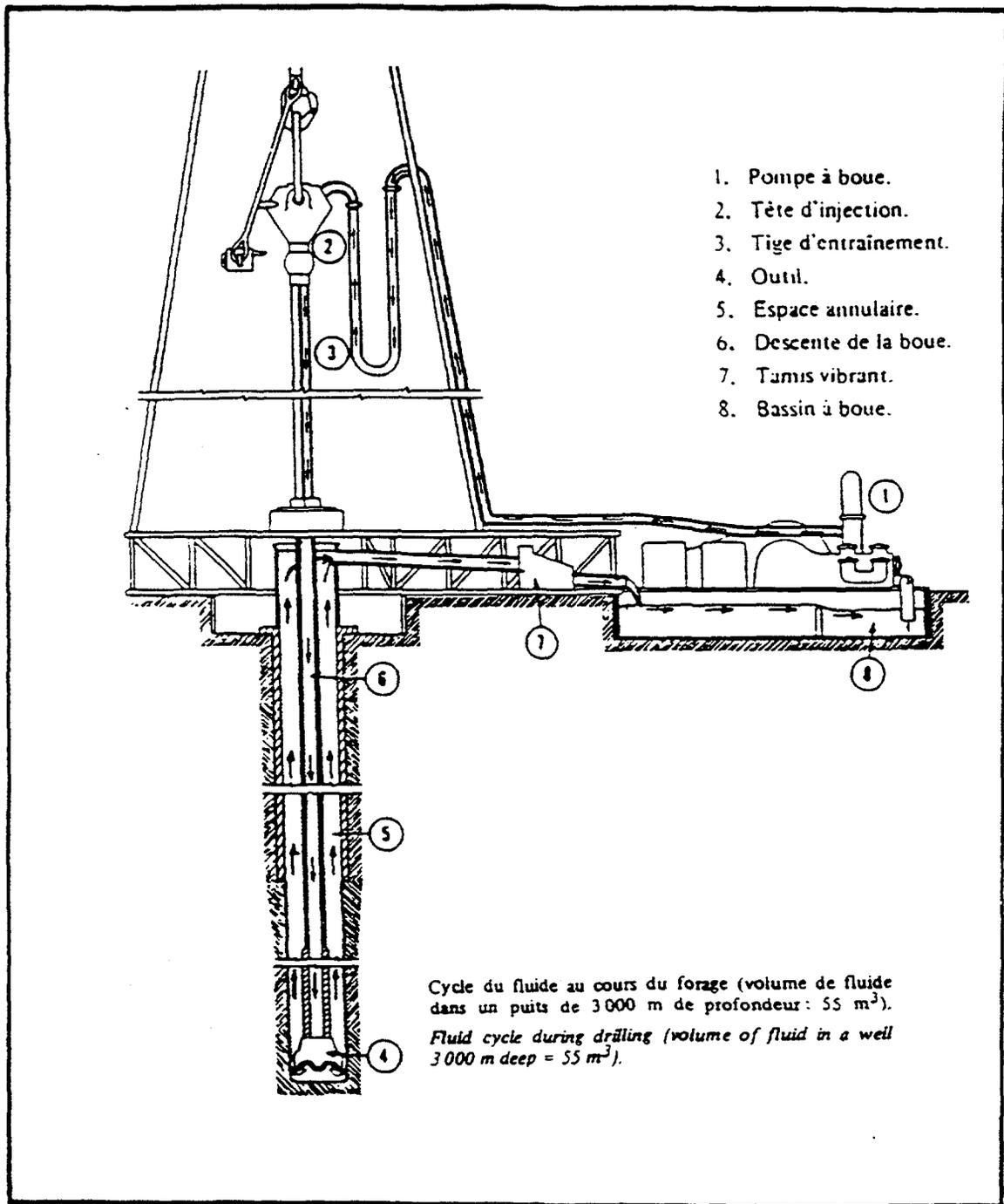


Figure 3.1 Le cycle du fluide lors du forage

- Le maintien des déblais en suspension

Lors d'un arrêt du forage, lors par exemple de l'addition d'une tige ou du remplacement de l'outil, il faut empêcher la sédimentation des déblais pour permettre le redémarrage sans coincement. C'est par la nature thixotrope du fluide, qui se gélifie au repos, que l'on pourra empêcher la sédimentation.

- Refroidir l'outil et diminuer les frottements de la garniture de forage

Le fluide de forage joue le rôle de lubrifiant et de liquide de refroidissement.

- Maintien des parois du puits

En raison de la différence entre la pression hydrostatique du fluide dans le puits et la pression des fluides dans la formation il se dépose sur les parois du puits par filtration un dépôt appelé cake dont le rôle est de protéger les parois du puits et de limiter l'invasion de la formation par le filtrat du fluide de forage. La composition du fluide doit être telle que la perméabilité du cake soit la plus faible possible pour éviter l'invasion du réservoir par ce fluide.

- Le contrôle des fluides des formations traversées

La pression hydrostatique imposée par le fluide de forage permet le contrôle de la venue dans le puits des fluides des formations forées.

- La transmission de la puissance au moteur de fond

Dans certains cas (forage dévié, forage à l'outil diamant...) on utilise un moteur de fond mu par le débit de boue injecté dans le train de tige.

- La remontée des informations géologiques

Afin de recueillir des informations géologiques sur les formations traversées, les déblais sont analysés en surface. L'évolution physico-chimique du fluide (température, pH, taux de chlorure...) fait aussi partie des mesures de diagrapies instantanés qui renseignent le foreur sur le déroulement du forage.

3.1.2 - Composition des fluides de forage

Les fluides de forage sont des fluides complexes classés en deux grands types de boues selon leur constitution de base.

3.1.2.1 - Les fluides à base d'huile

Ce sont des émulsions inverses dont la phase continue est une huile de base (60 à 90% en volume) et la phase dispersée de l'eau. Différents constituants sont ajoutés comme des agents viscosifiants (argiles oléophiles ou polymères organosolubles), des additifs pour contrôler la filtration, des agents émulsionnants (systèmes de tensio-actifs), des alourdissants... Ces fluides ont des propriétés remarquables, en particulier bonne stabilité thermique, insensibilité aux contaminants habituels, faible activité vis à vis des argiles réactives mais sont chers et polluants. En raison de l'évolution des législations relatives à la protection de l'environnement qui devient de plus en plus stricte, on tend aujourd'hui à remplacer ces fluides par des fluides à base d'huile non toxiques comme les huiles végétales ou les alpha-oléophines ou par des fluides à base d'eau.

3.1.2.2 - Les fluides à base d'eau

Ils sont constitués d'eau, d'argile (20 à 60 g/l), et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés nécessaires au bon déroulement des opérations de forage. Moins chers, moins polluants, ils ont cependant l'inconvénient d'être difficilement utilisables au delà de 160°C du fait de la dégradation chimique des additifs polymères qui les composent. Les fluides doivent tout d'abord avoir de bonnes propriétés de transport et de capacité suspensive des particules solides. Or on sait que la vitesse de chute d'une particule solide dans un liquide est d'autant plus faible que la viscosité est plus élevée. En outre, lors des arrêts de circulation, les fluides doivent "gélifier" pour éviter que les particules ne retombent. Dans cette optique, on utilise plusieurs produits. Les argiles gonflantes sont d'excellents viscosifiants et forment des fluides à seuil d'écoulement au delà d'une fraction volumique critique. L'argile la plus utilisée dans le forage est la bentonite. Généralement l'argile est utilisée en combinaison avec des polymères hydrosolubles viscosifiants comme le xanthane. Des réducteurs de filtrat rentrent également dans la composition de la boue. Ce sont des

carboxyméthylcelluloses ou des polymères synthétiques de poids moléculaires voisins du million. La nature des électrolytes et leur concentration dans les formulations de fluides à l'eau sont choisies en prenant en compte les caractéristiques de la formation (activité de l'eau des formations argileuses, dissolution des formations salines). Pour créer une pression hydrostatique suffisante pour contrôler les pressions de fond du puits, des produits alourdissants sont ajoutés à la formulation. Le plus utilisé est le sulfate de barium ($BaSO_4$: la barite) de densité moyenne 4.3. Sont aussi utilisés : l'hématite, la sidérite, la galène et le carbonate de calcium. Dans le cas de fluides fortement densifiés, des polymères dispersants de bas poids moléculaires comme les polyacrylates ou polymères sulfonés sont ajoutés.

3.2 - Les propriétés de filtration des fluides forage

3.2.1 - Description des mécanismes de filtration

La filtration du fluide de forage se produit sous l'effet de la pression différentielle (différence entre la pression du fluide et la pression de la formation) lorsque le fluide se trouve au contact d'une paroi poreuse et perméable. La pression dans le puits étant généralement toujours supérieure à celle de la formation, du filtrat pénètre dans la formation tandis que les solides présents dans la boue sont déposés et forment un cake. Deux types de filtration ont lieu pendant le forage: la filtration statique pendant l'arrêt de la circulation du fluide, et la filtration dynamique lorsque le fluide est en circulation. Les propriétés de filtration des fluides de forage sont classiquement évaluées par des tests statiques normalisés API et rarement à l'aide d'un filtre presse dynamique.

La filtration du fluide de forage au travers des parois du puits peut avoir des conséquences importantes, d'une part sur le déroulement des opérations (stabilité des parois du puits, avancement de l'outil, coincement de la garniture par pression différentielle, en particulier dans les zones inclinées) et d'autre part lorsque l'on atteint le réservoir sur l'endommagement des zones productrices. Dans les deux cas, l'augmentation de la durée du forage ou la diminution de la productivité comporte des incidences économiques très défavorables.

En fait, les phénomènes de filtration sont très complexes car ils mettent en jeu de nombreux paramètres:

- paramètres choisis avec plus ou moins de degrés de liberté, tel que :
 - caractéristiques du fluide de forage,
 - géométrie de la garniture,
 - paramètres de forage (poids sur l'outil, vitesse de rotation, débit, ...);

- paramètres imposés:
 - caractéristiques des formations (perméabilité, porosité, nature des fluides en place, pression, température, ...).
 - temps de contact fluide/roche dépendant des conditions de forage (circulation, arrêt de forage)

La figure 3.2 (Deltour J.E. 1968) illustre le phénomène de filtration qui s'établit dans un puits au cours du forage avec formation du cake interne et du cake externe. En général au cours de la vie d'un puits se succèdent des phases de filtration dynamique lorsque la boue est en circulation et des phases de filtration statique lors des arrêts de circulation. La différence essentielle entre le cake "statique" et le cake "dynamique" semble résider dans la difficulté de dépôt des particules dans des conditions dynamiques et l'érosion que les couches externes du cake peuvent subir. Ces paramètres dépendent d'une part des conditions de circulation du fluide de forage dans l'annulaire, en particulier du régime d'écoulement (laminaire ou turbulent) et des taux de cisaillement développés (fonction de la vitesse annulaire et des géométries du puits et de la garniture) et d'autre part de la résistance au cisaillement de la partie supérieure du cake.

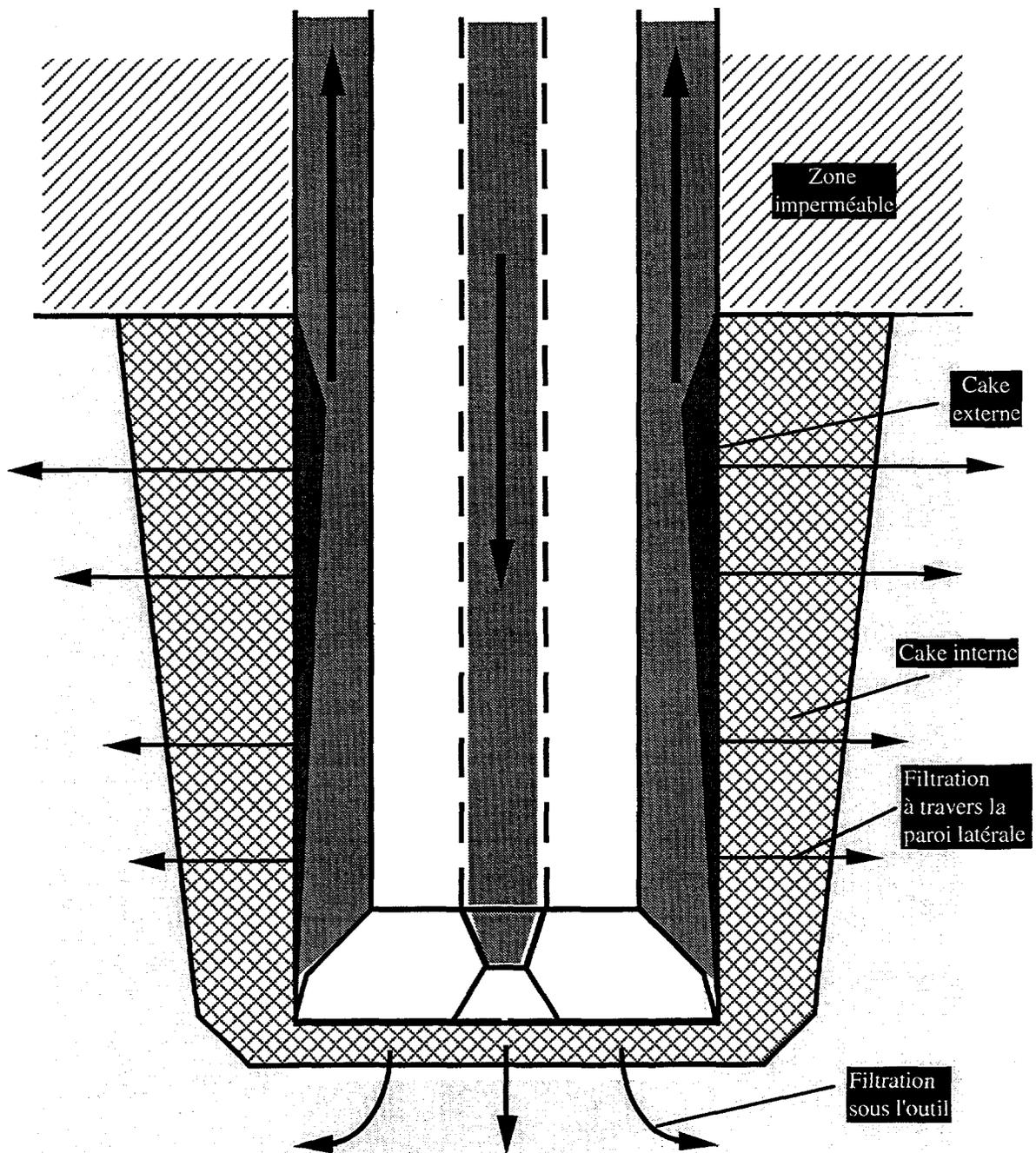


Figure 3.2 Filtration du fluide à travers la paroi d'un puits en cours de forage.

3.2.2 - Filtration statique

3.2.2.1 - Loi de filtration

Lors de la filtration statique, le cake s'épaissit continuellement au cours du processus. D'après la loi de Darcy, la vitesse de filtration à travers un cake de filtration est donnée en première approximation par (Engelhardt 1953) :

$$\frac{dV}{dt} = k \frac{\Delta P A}{\eta e} \quad (3.1)$$

avec

- ΔP : pression (bar).
- A: surface (cm²).
- η : viscosité (cP).
- V: volume filtré pendant un temps t (cm³).
- e: épaisseur du cake après un temps t (cm).
- t: temps (sec).
- k: perméabilité du cake (1 darcy = 1µm²)

Moyennant différentes hypothèses, en particulier que la perméabilité du cake k et le volume spécifique du cake (i.e. le volume de cake formé par unité de volume filtré) restent constants au cours de la filtration, l'intégration de l'équation précédente montre que le volume filtré et l'épaisseur du cake augmentent linéairement avec la racine carrée du temps. Nous reviendrons plus en détail sur ces propriétés dans le chapitre 5.

Notons que nombreux résultats expérimentaux confirment ces hypothèses. (Sharma et al 1991; Sherwood et al 1991).

3.2.2.2 - Influence de la pression

Il est connu depuis longtemps que les cakes d'argiles sont compressibles ce qui se manifeste par de faibles variations des volumes filtrés avec la différence de pression appliquée.

Outmans (1963) propose la relation selon laquelle le volume de filtrat V_f est proportionnel à $P^{-\nu+1}$: des travaux expérimentaux ont montré que le

facteur v , lié à la compressibilité du cake, était voisin de 1 (compris entre 0,7 et 0,9). La pression a donc peu d'influence sur V_f .

Dewan et Chenevert (1993) déduisent une expression dans laquelle la perméabilité du cake est proportionnelle la pression à la puissance 0.9. Les auteurs en déduisent que la porosité du cake décroît légèrement avec la pression. La porosité moyenne déduite de la différence de masse entre le poids humide et le poids sec, décroît en effet de 85% à 75%. Cependant, cette méthode de mesure est peu précise car l'exacte définition de la surface du cake est difficile. D'après Outmans (1963), ni la porosité ni la perméabilité du cake ne doit être constante dans l'épaisseur du cake. Les deux doivent être maximum à la surface du cake où la pression entre les particules solides est moindre, et doivent être minimum à proximité du filtre. Cependant, Guhmans montre que la porosité moyenne et la perméabilité moyenne restent constantes quand le cake croit, pour une pression donnée.

Bezemer (1966) et Ferguson (1954) ont aussi montré qu'une augmentation de la pression de filtration n'a pas d'effet sur le taux de filtration; les auteurs expliquent cela par une diminution de la perméabilité du cake lorsque la pression de filtration augmente.

Notons que dans le cas d'un fluide à base d'huile, la pression peut modifier sensiblement la viscosité de l'huile et donc modifier les volumes filtrés.

3.2.2.3 - Influence de la température

L'accroissement de température peut augmenter le débit de filtration pour plusieurs raisons :

- par suite de la réduction de la viscosité du filtrat. On notera, par exemple, les valeurs suivantes de la viscosité de l'eau :

à 20 °C : 1,005 mPa.s

à 100 °C : 0,284 mPa.s

- par suite de la modification des équilibres électrochimiques qui régissent le degré de floculation et d'agrégation des particules en suspension et influent sur la perméabilité du cake. Ainsi Schremp et Johnson (1952)

concluent en l'impossibilité d'extrapoler les taux de filtration à haute température, à partir de mesures effectuées à basse température (Schremp 1952);

- par suite de la dégradation d'un ou de plusieurs composants du fluide de forage. De nombreux polymères réducteurs de filtrat, commencent à se dégrader de façon sensible à des températures de l'ordre de 120 °C.

3.2.2.3 - Caractérisation du cake

La relation entre l'épaisseur du cake statique et le volume de filtrat varie selon le fluide. Elle dépend entre autre de la teneur en solide du cake et de la quantité de liquide retenue dans le cake. La porosité du cake est fonction de la granulométrie des particules et de leur mode d'association.

La perméabilité du cake est un paramètre fondamental: très rapidement le processus de filtration dans la formation est contrôlé par la perméabilité du cake, au moins si elle est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle de la formation ce qui est généralement le cas. Des mesures effectuées sur des cakes de boue de différentes origines (chantiers et laboratoires), formés sous une pression de 0,7 MPa, ont conduit à des valeurs comprises entre $0,3 \cdot 10^{-3}$ et $250 \cdot 10^{-3}$ mD. La perméabilité est fonction de la forme, des dimensions des particules déposées et de leur mode d'association. Elle aurait tendance à décroître si le diamètre moyen est plus faible ou si la distribution de la répartition granulométrique est plus large. Les éléments colloïdaux présents en suspension jouent donc un rôle important. La floculation et l'agrégation entraînent un accroissement de la perméabilité. Inversement, la défloculation par addition d'un agent dispersant approprié entraîne sa diminution. De façon simplifiée, Gray (1980) propose les ordres de grandeurs suivants :

Boue d'origine	Perméabilité du cake (mD)
Floculée	10^{-2}
A l'eau sans défloculant	10^{-3}
A l'eau douce avec défloculant	10^{-4}

3.2.3 - Filtration dynamique

La filtration dynamique est un cas plus complexe que la filtration statique. Pendant longtemps et encore aujourd'hui la compréhension et la modélisation des propriétés de filtration restent empiriques. De nombreuses études ont cependant été réalisées et différents modèles ont été proposés. Nous proposons dans la suite de décrire les principales études réalisées sur ce sujet.

Les différentes études:

La plupart des auteurs , Fordham et al (1988), Peden, J. M. (1984), Arthur, K.G. (1988), Outmans (1963) et Vaussard (1986) , Sharma (1992, 1993) , Chenevert (1993), ont montré à partir de leur expériences que dans les premiers stades de la filtration, le volume de filtrat augmente avec la racine carrée du temps et qu'il augmente ensuite linéairement avec le temps c'est à dire que le taux de filtration devient constant. Dewan et Chenevert (1993) ont par la suite mis en évidence en observant plus précisément les courbes que le taux de filtration à l'équilibre n'est pas parfaitement constant mais décroît avec le temps de l'ordre de 20% sur 20 heures de filtration.

Bezemer (1966); Fordham et al (1988); et Dewan et Chenevert (1993) ont observé expérimentalement une relation linéaire entre le taux de cisaillement à la surface du cake et le taux de filtration à l'équilibre. Mais pour un taux de cisaillement donné, leurs données ne concordent pas. Ce fait est interprété par la disparité dans les équipements de filtration utilisés, par les différentes hypothèses faites pour calculer le taux de cisaillement, ou encore par la rhéologie de la boue qui n'est pas forcément reproductible d'une expérience à l'autre.

Différents mécanismes ont été proposés pour interpréter ces résultats:

- un processus continu de dépôt et d'érosion

Ce mécanisme a été proposé par Vaussard(1986) et repris par Peng et Peden (1992) . Selon ces auteurs , la formation du cake résulte de deux phénomènes antagonistes: le dépôt de solide et l'érosion du cake, facilitée si

l'arrangement et l'imbrication des particules solides se fait avec difficulté .
Le cake qui en résulte est fragile et peu efficace vis à vis de la filtration.

- une accumulation irréversible, à la surface du cake, des seules particules soumises à un flux minimum dépendant du taux de cisaillement. Deux modèles ont été proposés: le modèle de Pearson et Sherwood (1988) basé sur un équilibre entre convection et diffusion, et le modèle de Di Jiao et Sharma (1992, 1993) basé sur l'idée d'un tri granulométrique.

L'hypothèse d'une modification de la répartition granulométrique à l'intérieur du cake a été pour la première fois émise par Prokop (1952). L'auteur fait alors une analogie entre le cake et le dépôt recouvrant le fond des rivières. Dans ce dernier cas, il montre qu'en dessous d'une dimension critique de 0.5mm , les particules les plus larges sont déplacées avec plus de facilité que les plus petites. Sharma et al ont par la suite montré à partir de leurs expériences qu'il existe une force hydrodynamique tangentielle au delà de laquelle les particules ne peuvent plus se déposer. Cette force critique tangentielle dépend de la contrainte de cisaillement, du flux de filtrat instantané, de la perméabilité du cake et du diamètre des particules en suspension. Leur modèle est basé sur l'équilibre des forces agissant sur une particule en suspension.

Pendant la filtration dynamique, la force permettant l'approche de la particule à la surface du cake est une force hydrodynamique normale résultant du flux de filtrat à travers le milieu filtrant. Dans une première approximation l'équation de Stokes peut être utilisée pour calculer cette force normale. Pour les petites particules (1 à 5 microns) et à faible nombre de Reynolds, cette force s'exprime sous la forme:

$$F_y = \alpha 6\pi \eta^* a U_y = \alpha \frac{6\pi \eta^* a q}{A(1-\phi)} \quad (3.2)$$

où F_y : force hydrodynamique imposée par le fluide agit normalement sur la cake.

α : est un facteur de forme tenant compte de la non sphéricité des particules.

a : le rayon des particules.

η^* : la viscosité effective de la suspension.

U_y : le flux de filtrat.

q : le taux de filtration instantané

- A: la surface filtrante
 ϕ : la fraction volumique de solide en suspension

La force responsable du refoulement de la particule hors de la surface est la force tangentielle F_x générée par le cisaillement et décrite par une équation proposée par O'Neill, M.E. (1968):

$$F_x = \alpha 32.02 \eta^* a^2 \left(\frac{\tau_w}{c}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

- où τ_w : la contrainte de cisaillement
 c: une constante de consistance

A tout instant de la filtration, les particules de taille R pourront se déposer sur la surface si la force normale F_y et la force tangentielle F_x agissant sur la particule satisfont l'inégalité:

$$F_x < f F_y$$

où f est un coefficient de friction caractéristique du système.

En tenant compte des équations (3.2) et (3.3), nous obtenons une taille limite de particule susceptible de se déposer :

$$R < 0.588 f \frac{q}{A(1-\phi)} \left(\frac{c}{\tau_w}\right)^{\frac{1}{n}}$$

Tandis que les particules se déposent et que l'épaisseur du cake augmente, q décroît, des particules de plus en plus petites peuvent déposer à la surface. Par la suite, le taux de filtration devient si faible qu'il n'existe plus dans la suspension de particules susceptibles de se déposer et le cake ne peut plus s'épaissir.

Ce modèle de croissance conduit à une structure de cake dans laquelle la taille moyenne des particules décroît depuis le filtre vers la surface externe du cake. On montre que l'épaisseur du cake est une fonction du taux de cisaillement, et de la perméabilité du cake.

• Irréversibilité du processus d'adhésion

Beaucoup d'expérimentateurs ont observé qu'il est très difficile, voire impossible, d'établir un régime d'équilibre après une période de filtration statique, et ont abouti à la conclusion qu'une fois formé un cake est très difficile à éroder. De tels effets devraient varier en fonction de la distribution en taille des particules, de leur capacité d'échange, de la salinité du fluide et autres facteurs. Fordham et al ont observé qu'un cake de bentonite ne s'érode pas tandis qu'un cake chargé de barite s'abrase.

Forham et al ont observé expérimentalement qu'au delà du temps critique l'accroissement du taux de cisaillement n'a pas d'effet sur le taux de filtration, c'est à dire qu'aucune particule n'est refoulée vers la suspension. Les auteurs en ont conclu qu'une fois que la particule a été déposée à la surface, aucune force de cisaillement ne peut l'en détacher. Cette fixation irréversible est liée à la nature colloïdale de l'argile.

Quand la particule se dépose, les forces de surface et les forces hydrodynamiques agissent simultanément sur la particule. Toutefois les échelles sur lesquelles ces forces agissent différent de plusieurs ordres de grandeurs. Les forces de surface deviennent dominantes lorsque les particules sont à une distance de l'ordre de 50 nm de la surface. A ces faibles distances de séparation, les forces hydrodynamiques deviennent négligeables. Ainsi, le dépôt des particules est contrôlé par les forces hydrodynamiques tandis que l'adhésion à la surface du cake est plutôt contrôlé par les forces de surface. Une fois que la particule est déposée, les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques agissent sur la particule. Les calculs des auteurs les amènent à conclure que la force tangentielle nécessaire pour s'opposer aux forces d'attraction doit dépasser $4 \cdot 10^{-8}$ N dans le cas d'une suspension de bentonite seule alors que la force tangentielle calculée pour cette même suspension pour un taux de cisaillement de 130 s^{-1} est de l'ordre de 10^{-11} N. La force tangentielle est 4000 fois plus faible que les forces attractives de surface. Pour une suspension flocculée cette valeur est encore plus grande.

3.3 - Filtration en endommagement des formations

La connaissance des causes et de l'importance du phénomène de colmatage des bords d'un puits par la boue de forage présente un intérêt évident. Elle doit permettre en effet, dans la mesure du possible, de prévenir un endommagement catastrophique par le choix d'un fluide adéquat et de conditions de mise en oeuvre convenables. Elle doit permettre aussi, si nécessaire, de déterminer le procédé de stimulation le plus adapté en écartant des techniques dispendieuses et, le cas échéant, sans objet. Une littérature importante et à base, principalement, d'études expérimentales a été publiée sur ce thème. Nous rappelons ici que, concernant le colmatage, les facteurs à prendre en compte sont liés :

- à la roche (perméabilité, porosité, répartition des pores, nature minéralogique, mouillabilité, etc.);
- aux fluides qu'elle contient (nature, propriétés chimiques, caractéristiques physico-chimiques, pression et température de couche, etc.);
- à la boue elle-même (composition, caractéristiques rhéologiques) et à ses éléments de filtration, au cake (épaisseur, perméabilité, résistance mécanique, grosseur des particules etc.) et au filtrat (nature, propriétés chimiques et physico-chimiques).

Lorsque le fluide de forage se trouve en contact avec une surface nouvellement forée, il pénètre immédiatement dans celle-ci. Puis, la pénétration est limitée, certains pores étant obstrués par des particules en suspension dans le fluide et celles résultant du broyage de la roche par l'outil (c'est-à-dire lors de la formation du cake interne). Cette obstruction dépend des dimensions relatives du pore et de la particule:

- si cette dernière est plus grande que l'ouverture du pore, elle est balayée par le courant de fluide de forage;
- si elle est petite par rapport à l'ouverture, elle pénètre librement dans le pore; si elle possède une certaine dimension critique, elle s'agglutine à d'autres particules dans le goulot d'étranglement que constitue l'entrée du pore et l'obstrue.

Il est évident que la formation du cake interne dépend des caractéristiques du milieu filtrant. Pour réaliser une obstruction efficace du milieu poreux, la boue doit contenir :

- des particules de dimensions comprises entre :
 - une valeur légèrement inférieure à l'ouverture des pores les plus larges,
 - une valeur égale à environ le tiers de cette ouverture;
- des particules plus petites, atteignant le domaine colloïdal, susceptibles de boucher les pores les plus fins et les interstices entre les fractions les plus grossières déjà déposées.

L'obstruction du milieu poreux est d'autant plus rapide que la concentration en particules susceptibles de la provoquer est plus élevée. A titre indicatif, les données suivantes sont proposées par la littérature (Gray 1980) :

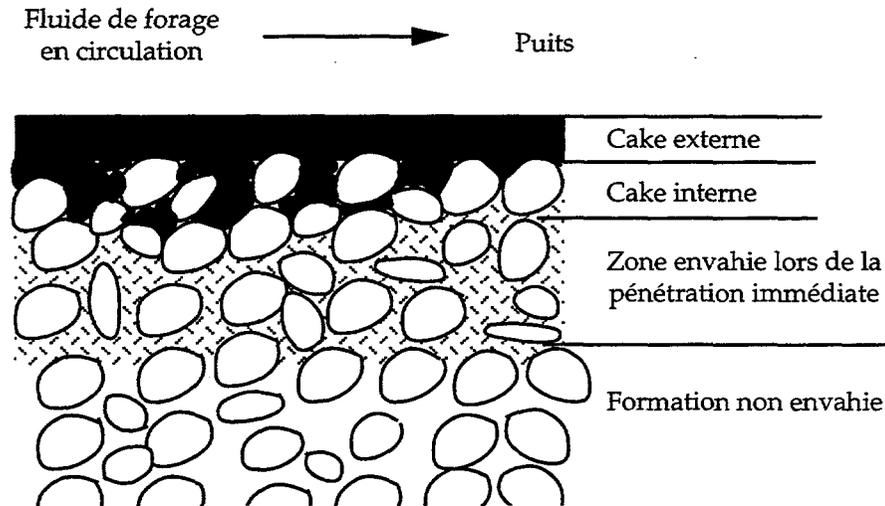
Milieu filtrant	Diamètre des particule provoquant l'obstruction (μm)	Concentration en particules limitant la pénétration immédiate à 2,5 cm (kg/m^3)
Roche consolidée $< 100 \text{ mD}$	< 2	
Roche consolidée $0,1 < K < 1 \text{ D}$	10	2,85
Sable non consolidé $1 < K < 10 \text{ D}$	74	14 à 28

Une fois l'obstruction amorcée, les éléments les plus fins sont, à leur tour, retenus. Seule la phase liquide envahit la formation, tandis que la phase solide se dépose à l'extérieur, le long de la paroi, en constituant le cake externe.

Comme le montre la figure suivante, différentes zones peuvent être distinguées du puits vers la formation :

- le cake externe, qui tapisse la paroi;
- le cake interne, qui s'étend sur une épaisseur équivalent à quelques diamètres de grain;
- la zone envahie par le filtrat lors de la pénétration immédiate .

D'après les travaux de Krueger et Vogel (1962), la diminution de perméabilité par les fines particules ne serait pas sensible lors de la pénétration initiale, mais le deviendrait après quelques heures, probablement par suite de leur migration provoquant un blocage des pores (Gray 1980).



Un des paramètres critiques pour la prédiction de l'invasion de la formation par la boue est la perméabilité du cake, et sa variation avec la pression. D'après leurs expériences de filtration dynamique sur roche réalisées avec des boues à base d'eau, Di jiao et M.M.Sharma (1992 et 1993), montrent que:

- la formation d'un cake de faible perméabilité sur la paroi est importante pour prévenir une invasion de la formation par les particules solides et le filtrat et obtenir un minimum d'endommagement.

- l'épaisseur du cake externe dépend de la viscosité de la suspension, du taux de cisaillement et de la perméabilité de la roche.

- au tout début de la filtration, avant que le cake ne soit formé, le filtrat est contrôlé par la perméabilité de la roche. La force F_y responsable de l'approche et de l'adhésion des particules à la surface est fonction de la vitesse de filtration. Si le milieu filtrant a une très faible perméabilité, il est possible que le taux de filtration soit si faible qu'aucune particule ne puisse se déposer. Dans ce cas, aucun cake externe ne sera formé et le flux de filtrat sera directement contrôlé par le milieu filtrant. On peut donc définir la perméabilité critique de la roche k^* en dessous de laquelle aucun cake externe ne peut être formé pour un taux de cisaillement donné. En général, cette perméabilité critique se situe entre 0.1 et 1 md.

$$k^* = \frac{m \eta \tau^n}{A \Delta P}$$

De la même façon, quand la perméabilité de la roche est très grande, il n'y a pas non plus formation de cake externe.

La perméabilité critique est considérablement réduite quand la pression différentielle augmente. Cela peut être particulièrement utile si l'on veut limiter l'invasion d'un milieu par les particules solides.

Il existe également une pression différentielle critique en dessous de laquelle aucun cake ne se forme ce qui résulte en une invasion plus profonde du milieu par les particules solides et par le filtrat. Cette influence est marquée pour les roches de faible perméabilité ($k < 1$ md). Lors des opérations de forage, un ΔP juste supérieur au ΔP critique peut assurer une formation de cake externe et résulter en une invasion minimale de la formation par le fluide.

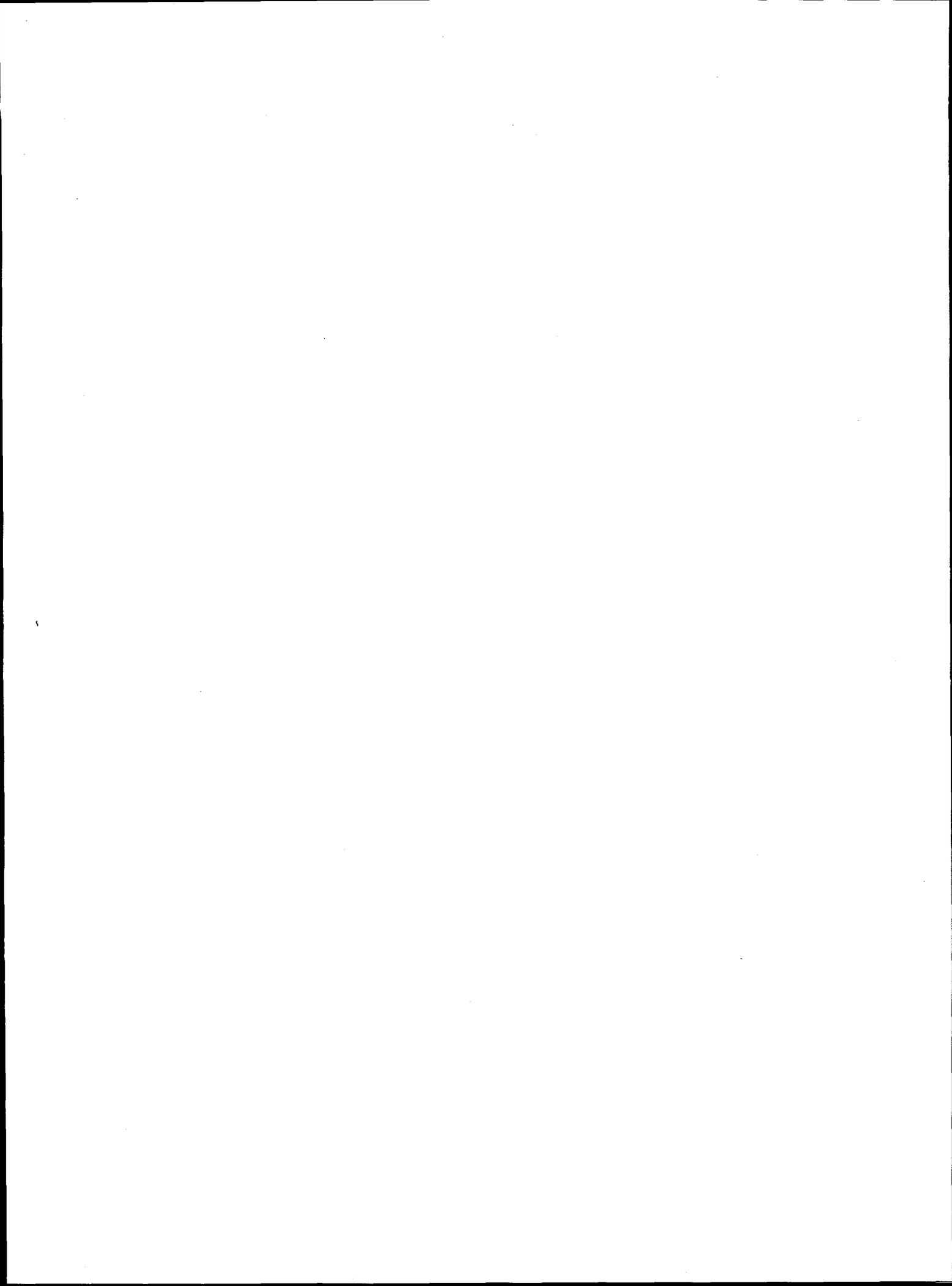
Conclusion

De l'ensemble des publications relatives à la filtration dynamique des fluides de forage, il ressort que la complexité des systèmes et la diversité des moyens mis en oeuvre ne permettent pas d'aboutir à des conclusions générales et donnent à chaque étude un caractère quasi-spécifique dépendant des conditions in situ. Nous nous sommes donc placés pour ce travail, dans un cadre plus restreint de fluides modèles correspondant à différents états initiaux bien caractérisés, afin d'apporter notre contribution à la résolution de points qui nous ont parus insuffisamment traités à savoir:

- l'influence de l'état d'agrégation de la suspension de départ, de la taille et de la forme des particules sur les propriétés de filtration en conditions dynamiques.
- la perméabilité comparée d'un cake formé en statique et en dynamique
- la comparaison du mode d'action de polymères réducteurs de filtrat en statique et dynamiques.

Par ailleurs, les données bibliographiques concernant la filtration dans les roches réservoirs, nous ont permis de définir la gamme de perméabilité adaptée pour pouvoir visualiser le cake interne formé et en comparer la texture à celle du cake externe.

**SYSTEMES ETUDIES ET
TECHNIQUES EXPERIMENTALES**



CHAPITRE 4

SYSTEMES ETUDIES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4.1 - Argiles

Les argiles couramment utilisées dans la formulation des fluides de forage contiennent des quantités non négligeables de quartz, de feldspaths, de carbonates, d'oxydes de fer ou de titane et autres impuretés. De nombreuses études à caractère fondamental sur les argiles sont effectuées avec des argiles purifiées, échangées et de granulométrie inférieure à 2 microns. Ces purifications, qui nécessitent des traitements longs entraînant une grande perte de matière, sont très coûteuses et difficilement extrapolables à l'échelle du chantier de forage. Pour rester proche des conditions d'application et en raison des grandes quantités d'argile utilisées, il n'était pas possible de travailler avec des argiles échangées. Nous avons donc choisi une argile commerciale, non purifiée mais assez propre et bien caractérisée. Il s'agit d'une montmorillonite du Wyoming commercialisée par la société CKS, la Greenbond.

4.1.1 - Caractérisation de la montmorillonite Greenbond

L'analyse qualitative par fluorescence X a permis de mettre en évidence la présence des éléments Al, Ca, Fe, K, Mg et Si. L'analyse quantitative de ces éléments a ensuite été réalisée après dilution en phase solide de l'échantillon. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1. Ces résultats sont très voisins de ceux obtenus par L. Loeber sur la même argile (1992).

Elément (% poids)	Si 26,68	Al 9,27	Fe 2,45	Mg 1,43	Ca 0,52	K 0,40
Oxyde (% poids)	SiO ₂ 57,2	Al ₂ O ₃ 17,5	Fe ₂ O ₃ 3,5	MgO 2,4	CaO 0,7	K ₂ O 0,5

Tableau 4.1 Pourcentage en poids des éléments présents dans la Greenbond brute

On note la présence des éléments S, Ti et Sr à l'état de traces.

La Greenbond brute a une capacité d'échange cationique CEC égale à 78 meq/100 g mesurée à la cobalthexamine. La répartition des cations échangeables est de 74% sodique, 26% calcique.

4.1.2 - La montmorillonite Greenbond échangée K⁺

L'échange est conduit de la manière suivante: on commence par préparer une suspension à 15 g/l d'argile brute dans l'eau distillée et on laisse la suspension sous agitation pendant 24 heures afin de permettre le gonflement de l'argile. Ensuite, on centrifuge la suspension avec une centrifugeuse (SORVALL RC 5 de la société Du Pont de Nemours, dont la vitesse d'accélération est de 366 g, c'est-à-dire 1500 trs/min avec un bol GSA) pendant 20 minutes puis on récupère le culot que l'on disperse dans une solution de KCl à 1 mole/l. On laisse sous agitation pendant 24 heures. On centrifuge alors la suspension, on récupère le culot et on le disperse à nouveau dans une solution de KCl à 1 mole/l que l'on remet sous agitation pendant 24 heures avant une nouvelle centrifugation. Cet échange est effectué 5 fois.

Le rinçage se fait à l'eau distillée. La suspension d'argile est centrifugée pour éliminer l'excès de sel, le culot de centrifugation est remis en suspension dans de l'eau distillée. Ce processus est effectué au moins 7 fois jusqu'à mesurer une conductivité proche de zéro dans le liquide surnageant.

4.2 - Polymères

Deux types de polymères très utilisés dans les fluides de forage ont été étudiés dans le cadre de cette thèse. Il s'agit du:

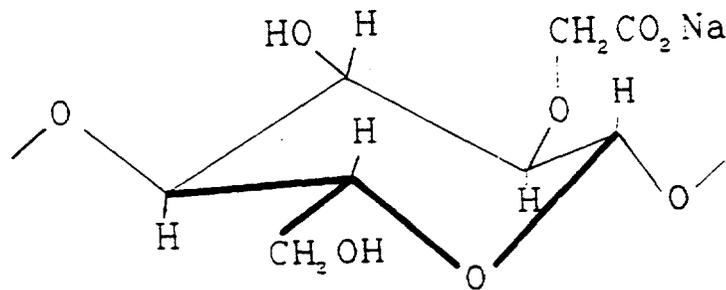
- PAC: polymère anionique cellulosique de type carboxyméthylcellulose.

- STP: ter-polymère synthétique anionique de type acrylamido méthylpropane- sulfonate de sodium (NaAMPS) / vinylamide/ acrylamide.

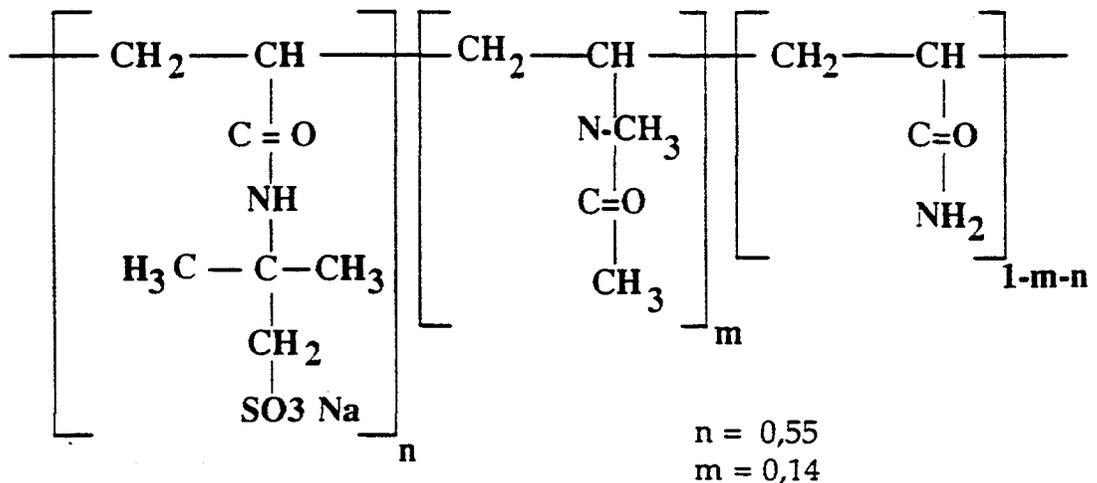
4.2.1 - Structure des polymères

La structure chimique des deux polymères est représentée ci-contre.

- Carboxyméthylcellulose (PAC)



- Polyacrylamides sulfonés (STP)



4.2.2 - Caractérisation des polymères

- Le PAC

Le PAC a été fourni par la société AQUALON. La masse moléculaire et la polydispersité du polymère a été mesurée par un couplage diffusion de lumière multiangle et chromatographie par perméation de gel (Muller 1994). On trouve $M_w = 1,9 \cdot 10^6$ g/mol et $M_w/M_n = 1,4$. Le degré de substitution DS a été déterminé par potentiométrie; il est voisin de 1 (Gautier DEA 1988). La régularité de substitution en groupements carboxyliques a été caractérisée par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C : le PAC est substitué de façon très homogène (Gautier 1988). Une analyse par diffraction X montre que l'échantillon contient du NaCl. La quantité totale de sodium présente dans l'échantillon de PAC en poudre est de 8,75 % en poids (AA) : ce pourcentage inclut le sodium correspondant au résidu de NaCl présent dans la poudre et aux contre-ions Na^+ des groupements chargés de la macromolécule.

Le rapport de la masse totale d'un motif du PAC à la masse de carbone mesurée est de 2,5. Le dosage du carbone par un analyseur de carbone total (COT) a cependant mis en évidence une perte de 17 % en carbone par rapport à la valeur attendue (déduite de la masse de polymère mis en solution). Cela est probablement dû à la présence d'impuretés organiques (glycolates de sodium) et de chlorure de sodium et à l'humidité résiduelle de la poudre de polymère.

- Le STP

Les polymères sulfonés ont été plus récemment proposés pour les applications pétrolières avec l'objectif d'élargir le domaine d'utilisation des polyacrylamides par l'introduction de groupements sulfonates, sels d'acide fort, qui protègent les chaînes vis-à-vis de l'hydrolyse et de l'interaction avec le calcium.

Le polymère STP est synthétisé par Hoescht et commercialisé sous forme de poudre. La structure exacte du STP a été déterminée par dosage potentiométrique des fonctions sulfonates et par RMN ^1H . Sa masse

moléculaire déterminée par diffusion de lumière aux petits angles est de $2.2 \cdot 10^6$.

Ce produit est beaucoup plus stable en température que les polyacrylamides du fait de l'introduction des motifs sulfonés qui, par leur encombrement stérique, protègent les chaînes de l'hydrolyse. De plus, la présence de groupements vinylamides entraîne une plus grande rigidité des chaînes et une meilleure stabilité vis-à-vis de la température. Il a été ainsi montré qu'à 170°C , en l'absence d'oxygène, la dégradation n'entraîne qu'une chute de masse moléculaire de moitié (Audibert, 1995). Dans des conditions similaires, un polymère de type CMC ou polyacrylamide est totalement dégradé.

Le rapport de la masse de polymère sur la masse de carbone déduite de la structure du polymère est de 2.46.

4.2.3 - Préparation des solutions de polymères

Les polymères en poudre sont dispersés dans l'eau distillée dans un vortex créé à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est laissée ensuite sous une faible agitation pendant environ 24 heures de façon à laisser la solution s'homogénéiser. Cette solution constitue la solution mère. On obtiendra la salinité finale désirée par double dilution dans une solution d'électrolyte de concentration choisie.

Les concentrations des solutions de polymères sont mesurées à l'aide de l'analyseur de carbone Dohrman DC90 durant des phases de pyrolyse et oxydation dans un four à haute température (maximum 1000°C). L'étalonnage de ces appareils se fait par injection de solutions d'hydrogénéophthalate de potassium de concentrations connues. Les mesures sont obtenues avec une précision de 2%.

4.2.4 - Viscosité des solutions de polymères

La viscosité relative des solutions de polymères est mesurée à l'aide d'un viscosimètre à faible gradient de cisaillement Low Shear Contraves 30. La gamme des gradients de cisaillement varie de $0,1$ à 100 sec^{-1} . A partir des mesures de viscosité relative à différentes concentrations en polymère, on

peut tracer la variation de la viscosité spécifique réduite (η_r-1/C) en fonction de la concentration C qui, dans le régime dilué, est bien décrite par la loi de Huggins,

$$\eta_r = 1 + C[\eta] + k' C^2[\eta]^2$$

La constante de Huggins, k' donne des informations sur la qualité du solvant et sur la tendance à l'agrégation des macromolécules de polymères entre elles. La viscosité intrinsèque (ordonnée à l'origine) donne des indications sur le volume hydrodynamique occupé par les chaînes de polymères isolées.

Ces courbes ont été tracées pour les deux polymères en présence de NaCl et KCl 0,5 mol/l (figure 4.1 et 4.2). On peut en déduire les deux paramètres , viscosité intrinsèque et constante d'Huggins qui sont regroupés dans le tableau 4.2.

Polymère 3 g/l	Sel 0,5 M/l	η cm ³ /g	k'
STP	NaCl	370	0,32
STP	KCl	381	0,35
PAC	NaCl	1490	1,0
PAC	KCl	1530	1,1

Tableau 4.2 Comportement de polymères en présence de sels

Nous observons que :

- La viscosité intrinsèque du PAC est plus élevée que celle de STP quels que soient les électrolytes. Ceci montre, alors que la masse moléculaire du PAC est à peine plus faible que celle du STP, que le volume hydrodynamique occupé par une chaîne de PAC est plus important que celui occupé par une chaîne de STP. Ceci traduit une plus grande rigidité du polymère cellulosique PAC par rapport au polymère synthétique STP, et ce malgré la présence de groupements d'AMPS encombrants.

- La constante d'Huggins k' est de l'ordre de 0,4 pour le STP en présence des deux électrolytes alors qu'elle est égale à 1 pour le PAC dans les mêmes conditions de salinité. Ceci indique que le STP est en très bon solvant dans ces deux solutions d'électrolytes alors que les chaînes de PAC ont une tendance significative à s'agréger. Cette différence de comportement sera très importante pour expliquer les résultats de filtration.

- Pour un même polymère, on ne note pas de différences significatives de propriétés entre NaCl et KCl. Ceci indique qu'il n'y a pas d'interaction spécifique entre les anions portés par les chaînes de polymère, carboxylates (PAC) ou sulfonates (STP) et les cations monovalents Na^+ ou K^+ .

Les deux polymères étant des polyélectrolytes, le volume hydrodynamique occupé par une chaîne et la viscosité des solutions sont fonction de la force ionique. Des caractérisations complémentaires ont été effectuées dans des solutions de force ioniques plus faibles. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.3.

Polymère	NaCl g/l	η cm^3/g	k'	R_z nm
PAC	1	2150		120
"	30	1400		
STP	20	320	0,3	55

Tableau 4.3 Influence d'électrolytes sur les caractéristiques des solutions de polymères

Nous avons également mesuré les caractéristiques précédentes en présence de CaCl_2 pour ces deux polymères. Nous observons une précipitation du PAC. Cela s'explique par le fait qu'en présence d'ions divalents, les fonctions carboxyliques présentes sur la chaîne sont susceptibles de fixer les ions divalents provoquant une précipitation par pontage intermoléculaire, à partir de liaisons entre les ions Ca^{2+} et les groupes $-\text{COO}^-$ appartenant à différentes chaînes de polymère. Au contraire, les groupements sulfonates

sont des sels d'acide fort, peu sensibles aux cations divalents. La solution de STP en présence d'ions Ca^{2+} reste homogène.

Nous avons mesuré les courbes d'écoulement des polymères à 3 g/l en présence ou non de sels à l'aide d'un viscosimètre Haake (figure 4.3). Cet appareil est peu précis pour mesurer des viscosités inférieures à 5 mPa.s. On peut toutefois mettre en évidence le comportement rhéofluidifiant des solutions de polymère, confirmer l'obtention de viscosités plus importantes avec le PAC par rapport au STP et la diminution des viscosités en présence de sels. Cet effet a pu être mesuré avec le PAC mais pas avec le STP en raison de sa viscosité trop faible. Une forte chute de viscosité a été observée dans la solution PAC + CaCl_2 qui s'explique par la précipitation d'une partie des chaînes de PAC.

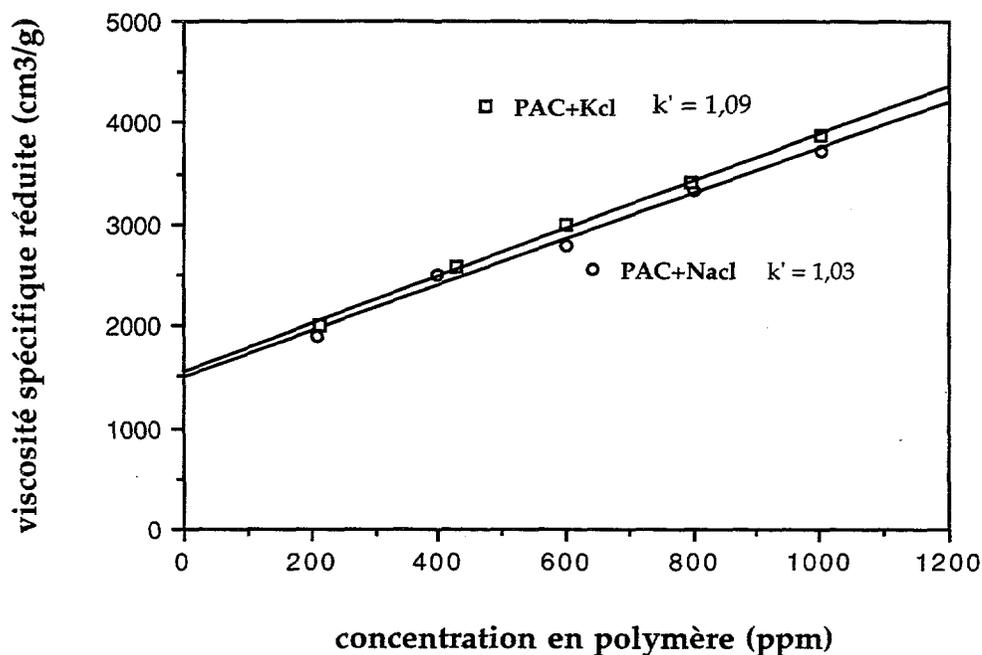


Figure 4.1 Viscosité intrinsèque des solutions de PAC en présence d'électrolyte

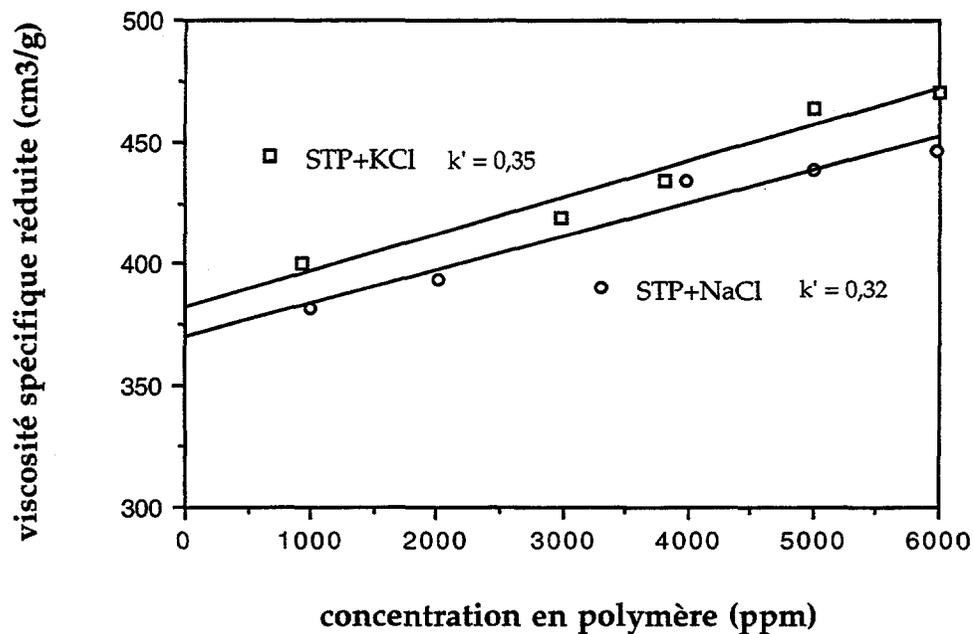


Figure 4.2 Viscosité intrinsèque des solutions de STP en présence d'électrolytes

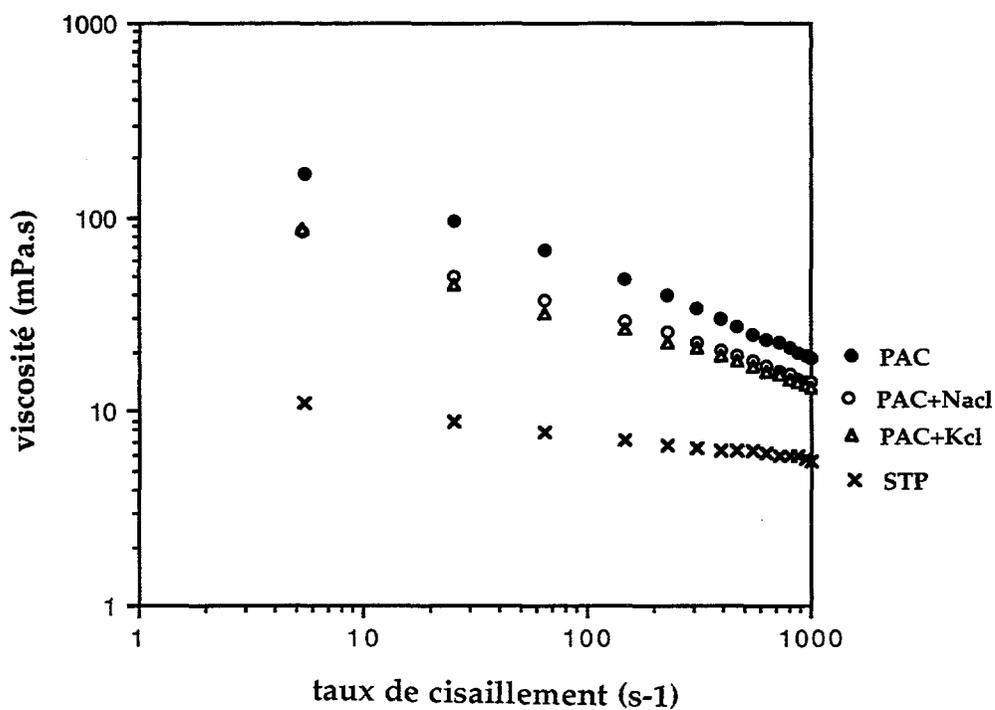


Figure 4.3 Viscosité de polymères en présence de sels

4.3 - Suspension constituée d'argile, de polymère et éventuellement d'électrolytes

4.3.1 - Préparation des fluides

Les résultats obtenus par Lana LOEBER (1993) ont montré que le mode de préparation des fluides modèles (mélanges eau/argiles/électrolytes/polymère) a une influence considérable sur leur stabilité dans le temps et leur comportement rhéologique. Il importe que le même mode de préparation soit systématiquement utilisé afin d'obtenir des fluides reproductibles.

Nous avons pratiquement toujours travaillé avec des suspensions qui contiennent en fin du cycle de préparation, 30 g/l d'argile, 3 g/l de polymère et 0.5 mole/l de sel.

Pour les suspensions simples (argile + électrolyte ou argile + polymère), la poudre de montmorillonite Greenbond est mise en suspension dans l'eau distillée à une concentration de 60 g/l pendant 24 heures. La solution de polymère ou la solution saline est préparée à une concentration double de la concentration finale (6g/l pour le polymère ou 1mol/l pour les sels). Les deux solutions sont alors mélangées dans des proportions 1:1 en volume.

Pour une suspension argile+polymère+sel, la poudre de montmorillonite Greenbond est mise en suspension dans de l'eau distillée à une concentration de 75 g/l pendant 24 heures. Parallèlement, le polymère est mis en solution dans de l'eau distillée pendant 24 heures à une concentration égale à deux fois et demi la concentration finale (7,5 g/l) puis on le mélange avec la suspension de montmorillonite Greenbond dans des proportions 1:1 en volume en agitant pendant 2 heures. Après 22 heures de repos, on ajoute la solution saline préparée à une concentration égale à 5 fois la concentration finale i.e. 2,5 mol/l dans des proportions 4:1 (suspension mélangée : solution saline) en agitant pendant 2 heures puis on la laisse au repos pendant 22 heures.

4.3.2 - Adsorption et rétention des polymères

Lorsqu'un polymère de concentration C_0 est mis en présence de l'argile, une partie du polymère s'adsorbe sur la surface de l'argile; cette quantité adsorbée est Q_a . Il reste en solution du polymère à une concentration C_l (polymère libre). Lors de la filtration, une partie du polymère est piégée dans le cake (Q_c) et on récupère dans le filtrat du polymère à une concentration C_f .

Les différentes concentrations des polymères sont mesurées de la façon suivante:

- La concentration initiale du polymère mis en présence de l'argile est connue (aux alentours de 3 g/l) et est mesurée précisément par l'analyseur de carbone Dohrman, DC80. On laisse en contact sous faible agitation la solution de polymère et la suspension d'argile pendant 24 heures.

- La concentration en polymère libre dans la suspension est mesurée dans le surnageant par l'analyseur de carbone Dohrman, DC80 après une centrifugation de la suspension pendant 1 heure.

- On peut alors déterminer la quantité de polymère adsorbée en mg/g à partir de la différence de concentration polymère libre-polymère initial et de la quantité d'argile en suspension..

- On mesure la concentration en polymère dans le filtrat en fonction du temps et on peut définir une quantité de polymère retenue dans le cake.

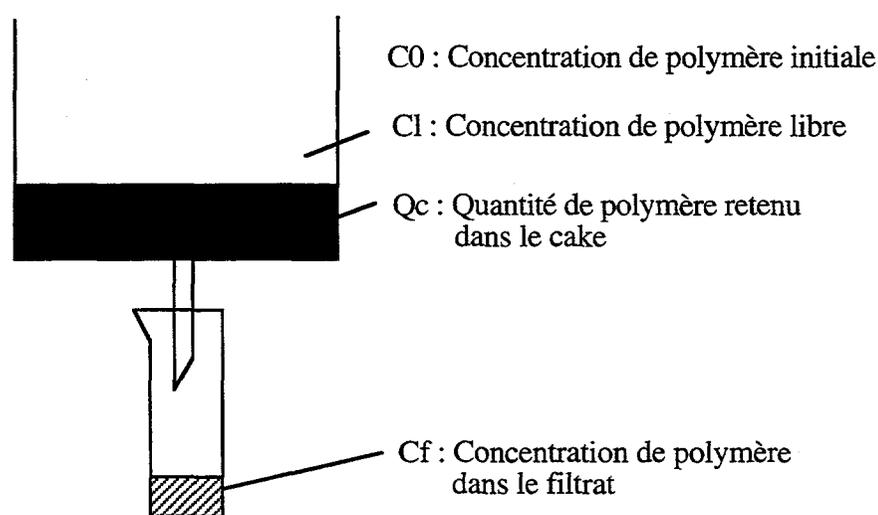


Figure 4.4 Polymère adsorbé, retenu ou filtré

4.4 - Expérience de filtration

4.4.1 - Filtration statique sur filtre

Expérimentalement on utilise un filtre presse BAROID pour caractériser les propriétés de filtration d'un fluide de forage sur papier filtre (figure 4.5). Les conditions opératoires suivent les normes API (7bars, 30 minutes de filtration).

Le filtre presse haute pression haute température (HP/HT) se compose essentiellement d'une enceinte chauffante thermostatée, d'une cellule de filtration, d'une unité de pression, d'une unité de contre-pression nécessaire pour collecter le filtrat au delà de 100°C, d'un thermomètre et de joints résistant à l'huile. Ces cellules de filtration ont par rapport aux filtre-presses statiques, une surface réduite de moitié (22.9 cm²).

Le papier filtre que nous choisissons pour la filtration statique et dynamique est de type Baroïd. Sa texture au MEB est représentée sur la planche 4.1.

La filtration statique sur filtre est une expérience courte, normalisée et reproductible, car la qualité du filtre est constante.

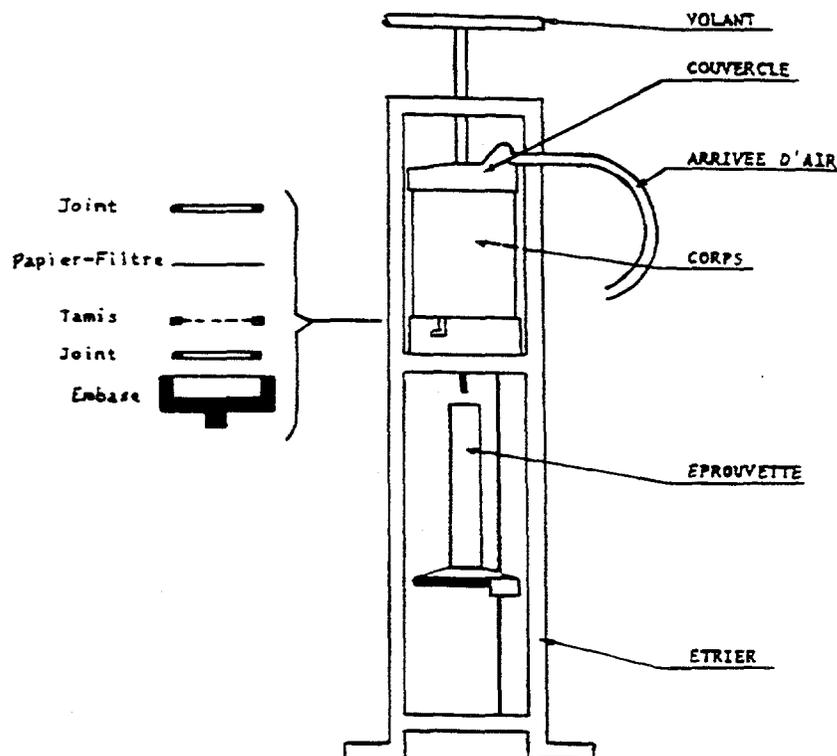


Figure 4.5 Filtre presse API

4.4.2 - Filtration statique sur roche

Pour observer la filtration statique sur roche, nous avons mis au point un support métallique pouvant être installé à l'intérieur de la cellule de filtration API permettant la substitution du filtre par une tranche de roche.

Les échantillons de roche perméable que nous avons choisis pour la filtration sur roche en statique comme en dynamique sont des grès de Fontainebleau. Ces grès ont la propriété de ne pas contenir d'argile. Nous avons utilisé des grès dont l'ordre de grandeur de la perméabilité à l'air est $K_g = 350 \text{ mD}$. La structure du grès observée au MEB est montrée sur la planche 4.2.

En statique, on utilise un disque de même dimension (33 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur) que celui utilisé en dynamique dans une cellule de type HASSLER afin de comparer les deux régimes de filtration. La surface filtrante est de 5.72 cm^2 .

4.4.3 - Le filtre-presse dynamique

Le filtre presse dynamique utilisé est un appareil conçu par ELF et localisé à Pau (Figure 4.6). Cet appareil permet de simuler la filtration de boues de forage au droit d'une zone perméable dans des conditions dynamiques de pression et de température correspondantes à celles rencontrées dans un puits de forage. Il permet de travailler avec des carottes de milieu naturel. L'échantillon est disposé dans une cellule de type HASSLER et le passage de la boue le long de la paroi est empêché par une gaine en VITON qui épouse la forme de l'échantillon sous l'effet d'une pression de sertissage. Cette cellule impose l'utilisation de carottes cylindriques de diamètre maximal (33mm) et de longueur comprise entre 30 et 60mm. Pour réaliser la filtration dynamique sur papier filtre, nous avons mis au point une cellule porte-filtre cylindrique de même diamètre et de même longueur que les carottes de roche. Un système d'agitation cône-plan produit un gradient de cisaillement constant sur la surface des échantillons.

Une difficulté de l'appareillage réside dans le fait que sa mise en œuvre est assez lourde, et nous avons rencontré des problèmes liés à la reproductibilité de la perméabilité et de la porosité des milieux naturels.

C'est pourquoi nous avons doublé nos essais par une filtration dynamique sur papier filtre pour les différentes suspensions étudiées.

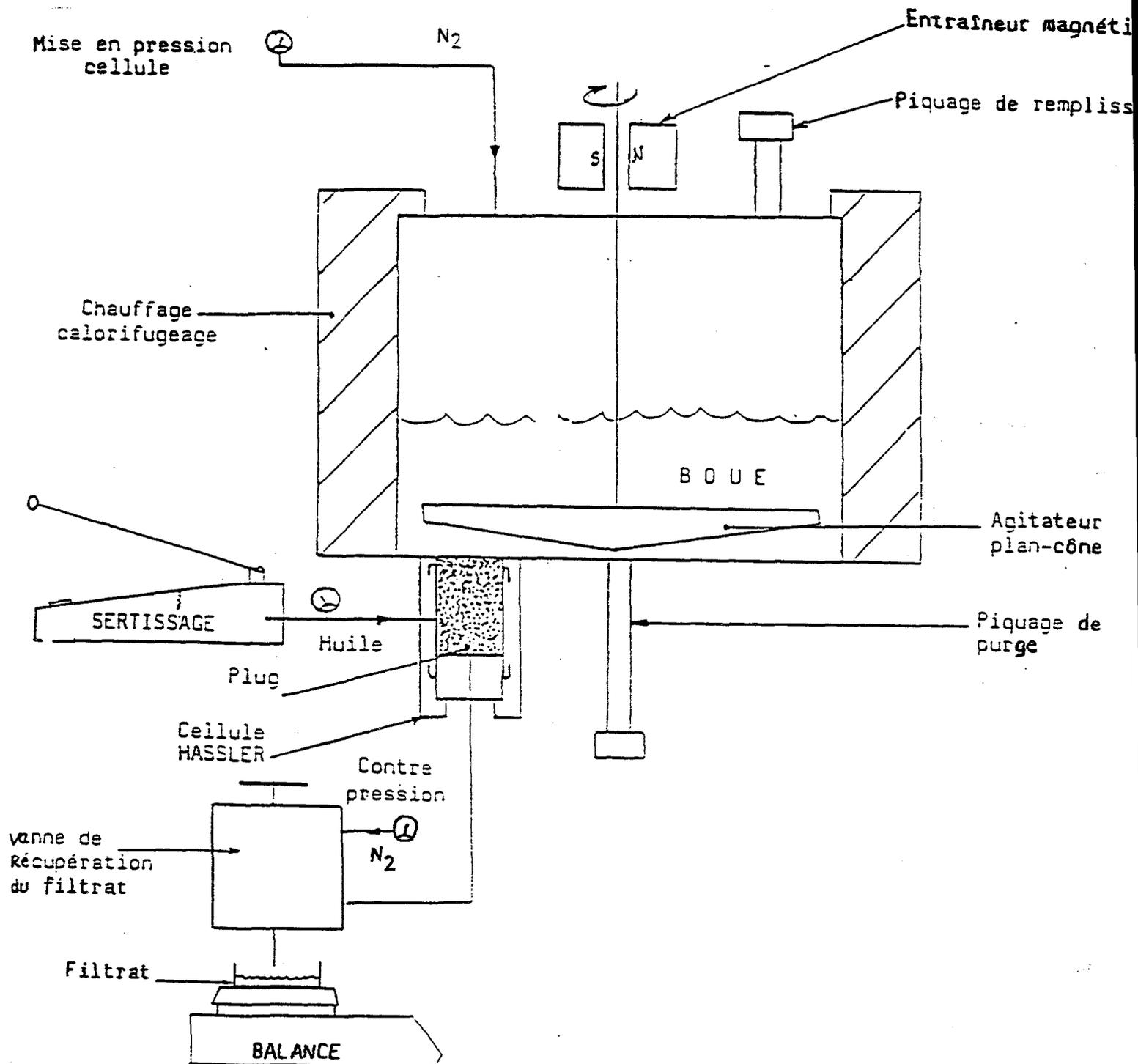


Figure 4.6 Filtre presse dynamique



Planche 4.1 Image MEB du papier filtre Baroïd

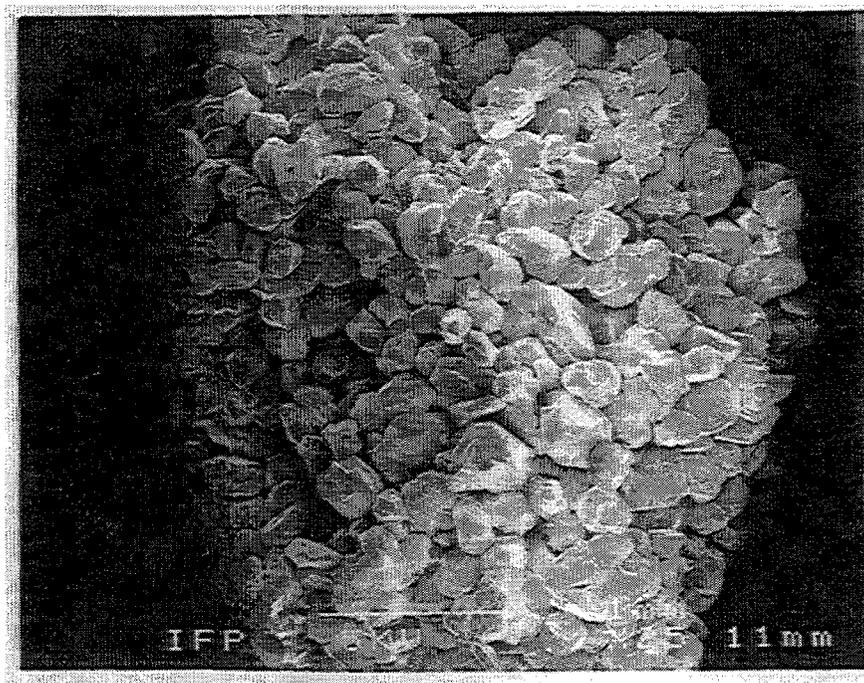


Planche 4.2 Image MEB d'un grès de Fontainebleau

Notons que la surface filtrante sur filtre en dynamique est de 27 millimètres. Les volumes filtrés devront être multipliés par un facteur 4,31 $(5,4/2,7)^2$ avant d'être comparés aux volumes HP/HT.

Afin de faciliter la préparation des cakes pour l'observation en microscopie électronique lors des expériences en dynamique sur tranche de roche, on met quelques points de colle sur la périphérie d'un disque de même diamètre que la carotte et d'épaisseur 3 mm que l'on positionne sur une carotte de hauteur de 27 mm pour que l'ensemble de cet échantillon respecte les conditions habituelles.

Pour éliminer le volume mort existant dans les tubings, nous avons d'abord saturé le chemin parcouru par le filtrat par de l'eau distillée avant de commencer les filtrations dynamiques sur roche et sur papier. Un test typique consiste, après avoir saturé tous les volumes morts, à placer la boue dans la cellule, la dégazer, mettre le cône en rotation à la vitesse désirée puis appliquer la différence de pression. On ouvre alors la vanne permettant de commencer la filtration et on enregistre automatiquement le poids de filtrat mesuré à l'aide d'une balance en fonction du temps. En même temps, nous avons également noté à la main le volume filtré pour vérifier l'enregistrement. La durée de filtration est typiquement de 2 heures et les taux de cisaillement étudiés varient de 50 à 400 s^{-1} . Les différences de pression appliquées sont 7 bars ou 50 bars. Après la filtration, nous avons récupéré le cake et l'avons conservé dans une petite boîte en verre étanche contenant dans son fond un coton imbibé de filtrat pour maintenir une humidité constante dans la boîte et éviter ainsi le dessèchement du cake. Afin d'éviter le contact direct du cake avec le filtrat, le cake est déposé sur un support poreux hydrophobe.

4.5 - Mesures des propriétés rhéologiques des suspensions

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre à gradients imposés HAAKE à cylindres coaxiaux (modèle MV). Cet appareil permet d'atteindre une gamme de taux de cisaillement compris entre 5 et 1000 s^{-1} dans des conditions de température contrôlée $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le cycle de mesures est le suivant: après une agitation de deux minutes, on effectue en 4 minutes les mesures pour des valeurs croissantes du taux de

cisaillement de 0 à 1000 s^{-1} puis, également en 4 minutes, les mesures pour des valeurs décroissantes de 1000 à 0 s^{-1} .

Les figures 4.9 et 4.10 montrent les rhéogrammes obtenus pour toutes les suspensions.

Les principales conclusions que l'on peut tirer de ces courbes sont:

- toutes les suspensions étudiées ont un comportement rhéofluidifiant.

- en l'absence de polymère, la sensibilité au cisaillement est augmentée par ajout de sel. Elle est très élevée pour le système GB+KCl, y compris aux forts gradients de cisaillement, alors qu'elle diminue fortement aux forts gradients pour le système GB+CaCl₂.

- le PAC apporte sa propre contribution à la viscosité contrairement au STP.

- les systèmes GB+polymères ont un comportement rhéofluidifiant moins marqué que GB seul surtout à bas gradient de cisaillement. Cet effet est particulièrement important pour le système GB+STP. Le comportement rhéofluidifiant résulte d'une combinaison de deux effets, une orientation des particules ou des agglomérats anisotropes et une destruction d'agrégats lâches. Dans le cas de la suspension GB+STP, le faible comportement rhéofluidifiant s'explique par une bonne dispersion des particules en suspension.

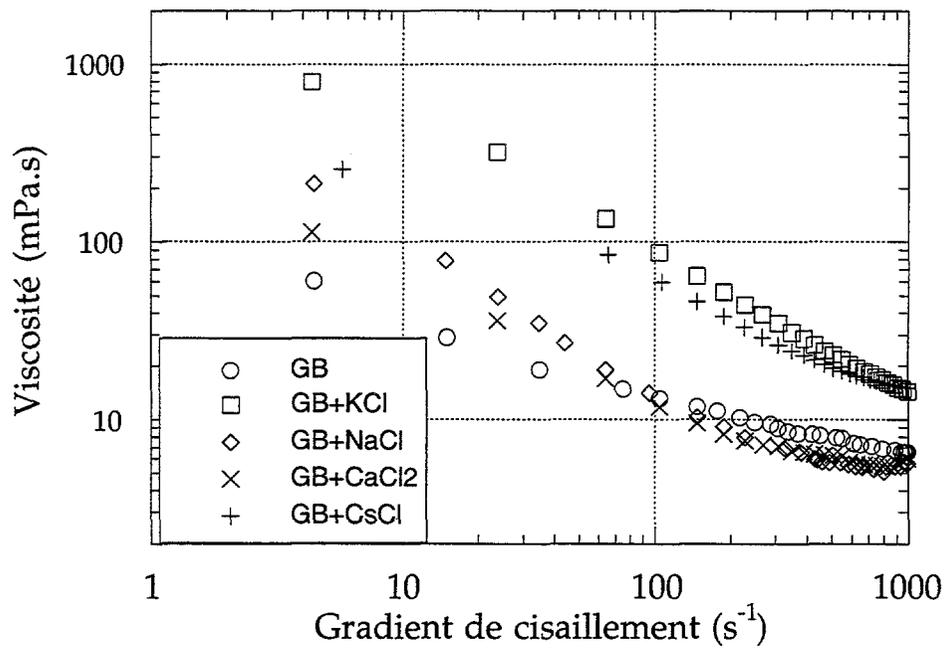


Figure 4.9 Rhéogrammes des suspensions GB+sels

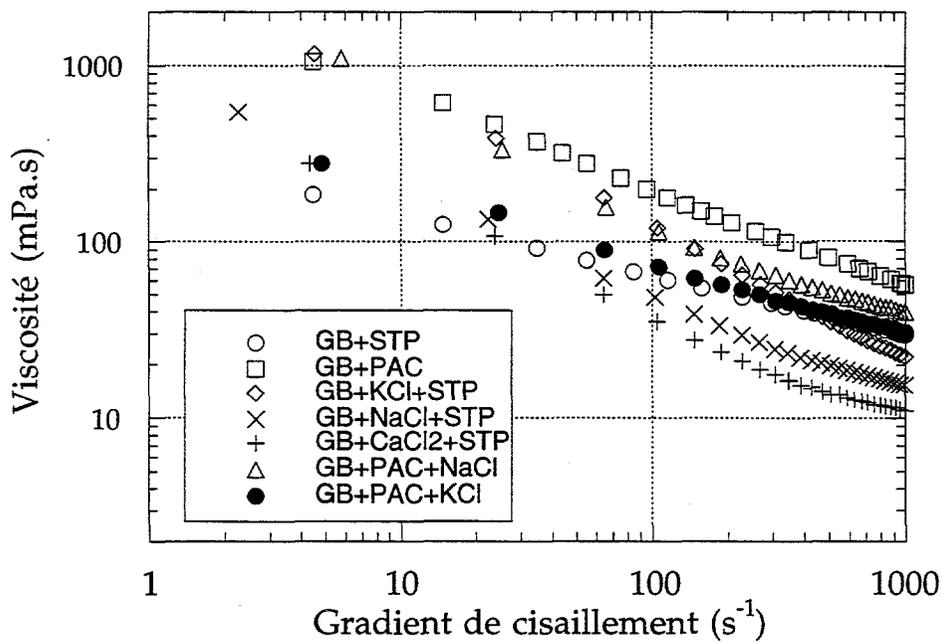


Figure 4.10 Rhéogrammes des suspensions GB+polymères+sels

4.6. - Application de la microscopie électronique à l'étude texturale de suspension et des cakes d'argiles

Les microscopes électroniques fonctionnent sous un vide secondaire (de l'ordre de 10^{-6} mbar) qui interdisent l'introduction directe de phases liquides. Pour observer la microstructure de systèmes contenant une grande quantité d'eau, des méthodes particulières de préparation doivent être appliquées afin d'éliminer l'eau sans modifier l'organisation initiale. La tension de surface de l'eau est de 73 dynes/cm et dans un milieu poreux, les pressions capillaires engendrées par la présence du ménisque air/eau peuvent atteindre 160 bars dans des pores de quelque nanomètres de diamètre. Elles conduisent donc dans le cas de matériaux microporeux déformables tels que les pâtes d'argiles, à de fortes rétractions ou à un écrasement de la structure initiale. L'application de méthodes de préparation particulières est donc très importante pour la préservation de la structure. Dans ce qui suit nous rappelons les différentes méthodes de préparation possibles.

4.6.1 - Echange de l'eau par des solvant organiques

Les échanges progressifs de l'eau par un solvant organique de plus faible tension de surface peuvent être utilisés pour diminuer les effets de tension de surface. On applique également le remplacement de l'eau par un composé tel que CO_2 que l'on évapore au point critique pour lequel il n'y a plus d'interface entre la vapeur et le liquide et donc plus d'effet de tension superficielle au passage d'un état à l'autre.

4.6.2 - Congélation de l'échantillon

La congélation présente l'avantage de ne pas introduire de nouveaux éléments dans l'échantillon. Elle donne la possibilité de fracturer l'échantillon à coeur et d'obtenir un plan de fracture qui ne correspond pas à un plan de faiblesse de la structure.

Mais pour tirer partie de ces avantages, la congélation doit être réalisée de manière à éviter toute cristallisation de l'eau. D'une part, la croissance de cristaux de glace engendre des variations de volume (jusqu'à 9% du volume d'après Wagner (1990) pouvant résulter en une déformation des pores et, d'autre part, elle conduit irréversiblement à une ségrégation solvant/soluté

par exclusion des substances dispersées ou dissoutes à l'interface des cristaux de glace (Robards 1985). La vitesse et la température de congélation sont déterminantes dans le processus de croissance des cristaux de glace.

Les procédés les plus connus sont la congélation par trempe dans un réfrigérant liquide à pression ambiante, la congélation sous pression et la congélation par pulvérisation.

Différents réfrigérants peuvent être utilisés. Le critère essentiel est une température de fusion la plus basse possible et une différence bien marquée entre sa température de fusion et sa température d'ébullition. Parmi les réfrigérants utilisés, on a choisi l'azote pâteux. L'azote pâteux à son point d'équilibre n'est pas un bon réfrigérant car son point d'équilibre et son point d'ébullition sont trop proches. Soumis à un vide primaire, il atteint son point triple et sa température chute (63K). Si un objet est plongé dans cet azote, dit pâteux, la chaleur dégagée par l'échantillon fait remonter la température jusqu'à son point d'équilibre au lieu de le mettre en ébullition, ce qui évite la formation d'un film de gaz isolant à la surface de l'échantillon.

Les taux de refroidissement sont influencés par les dimensions de l'échantillon. Il faut limiter la taille de l'échantillon à 1mm pour minimiser les artefacts de congélation.

4.6.3 - Elimination de l'eau

L'élimination de l'eau est réalisée après congélation par passage direct de son état solide à son état vapeur sous vide et à froid, sous contrôle de la température. On distingue la lyophilisation si cette opération est conduite sur l'échantillon tout entier, et la sublimation de surface si elle est conduite sur les premières couches de surface seulement. Dans tous les cas, l'échantillon est maintenu sous vide à une température variable, suivant le matériau entre -80°C et -110°C.

4.6.4 - Comparaison des méthodes

Aucune de ces méthodes de préparation ne préserve intégralement l'organisation initiale du système. Dans le cas d'un échange par solvant, le risque est surtout de détruire la cohésion interparticulaire (Tessier 1987). Quand une méthode de préparation par congélation est utilisée, le risque est d'observer un niveau de porosité supérieur à ce qu'il est réellement. Mais la structure des parois de pores est en général préservée. Les travaux de Lana Loeber 1992 ont montré une bonne corrélation entre la texture des cakes observée par cette méthode et les propriétés de filtration des suspensions correspondantes. Nous avons donc choisi d'appliquer cette technique de préparation à la caractérisation des cakes formés.

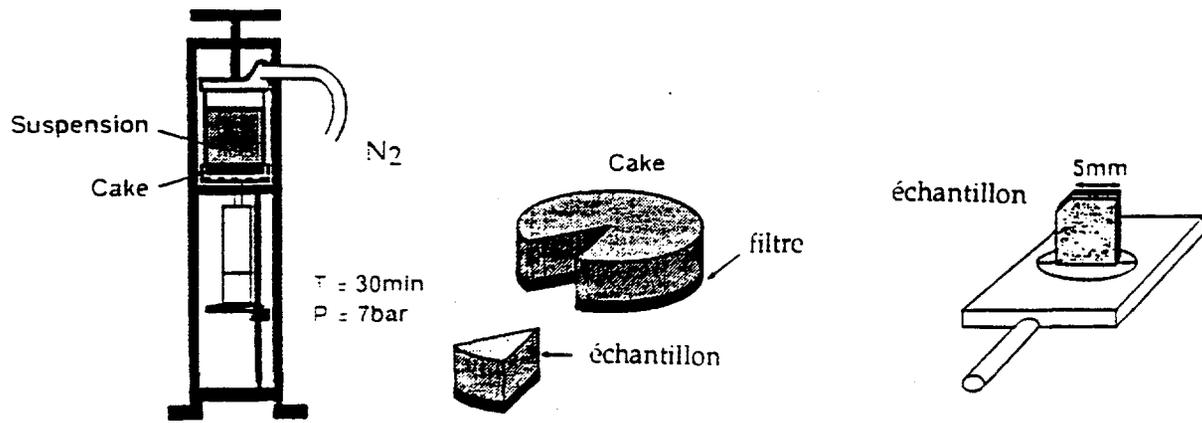
4.6.5 - Mode de préparation des cakes pour l'observation en microscopie électronique

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage associée à une préparation par congélation avec un lyophilisateur pour visualiser la texture des cakes.

Le protocole opératoire est expliqué ci-dessous (Figure 4.11) :

- fixation d'un petit prélèvement sur un porte-échantillon;
- trempe dans de l'azote pâteux;
- transfert dans de l'azote pâteux vers le lyophilisateur où l'échantillon, maintenu à la température de l'azote liquide et sous un vide secondaire de 10^{-5} torr, est fracturé de manière à exposer une surface propre, dépourvue de condensation;
- la sublimation de l'eau solide est ensuite réalisée à température programmée selon la séquence suivante (Figure 4.12):

PREPARATION



CONGELATION - LYOPHILISATION

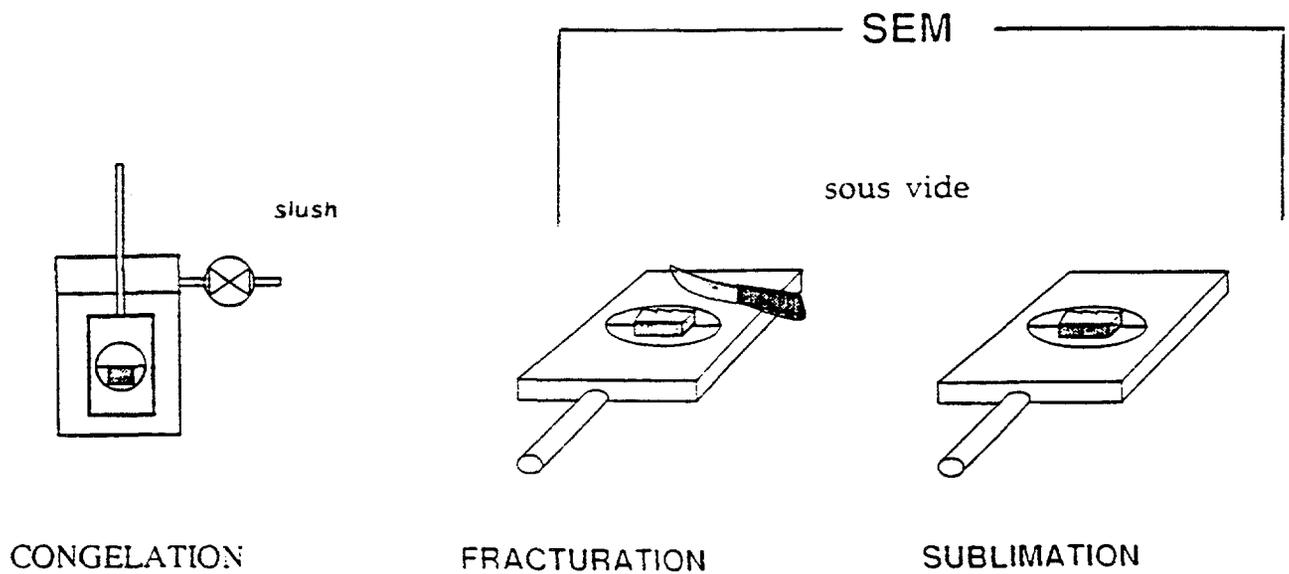


Figure 4.11 Mode de préparation des échantillons au cryo-MEB

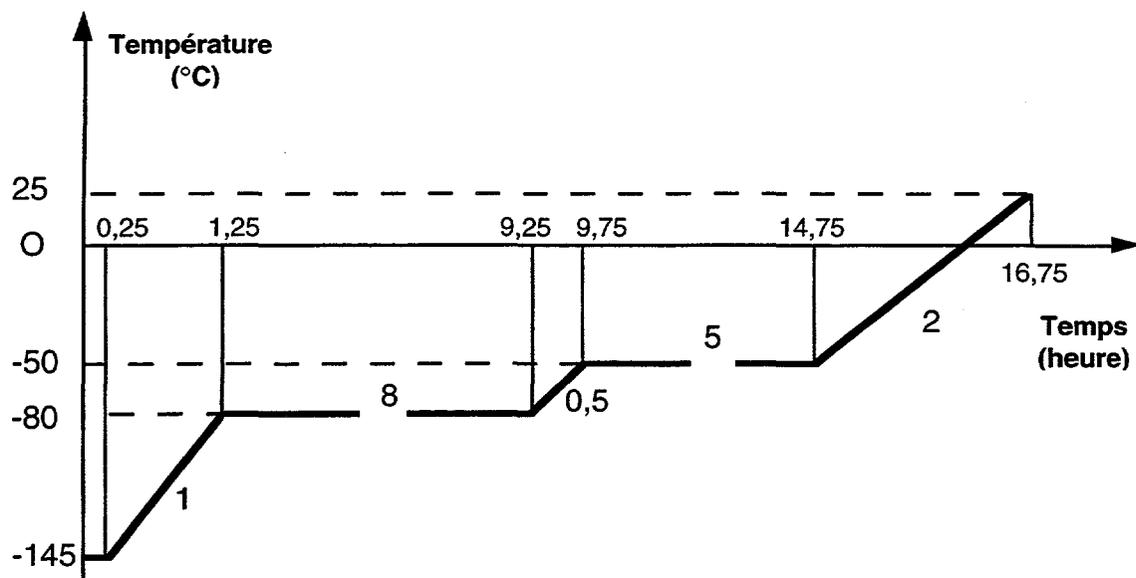


Figure 4.12 Protocole de sublimation en température programmée

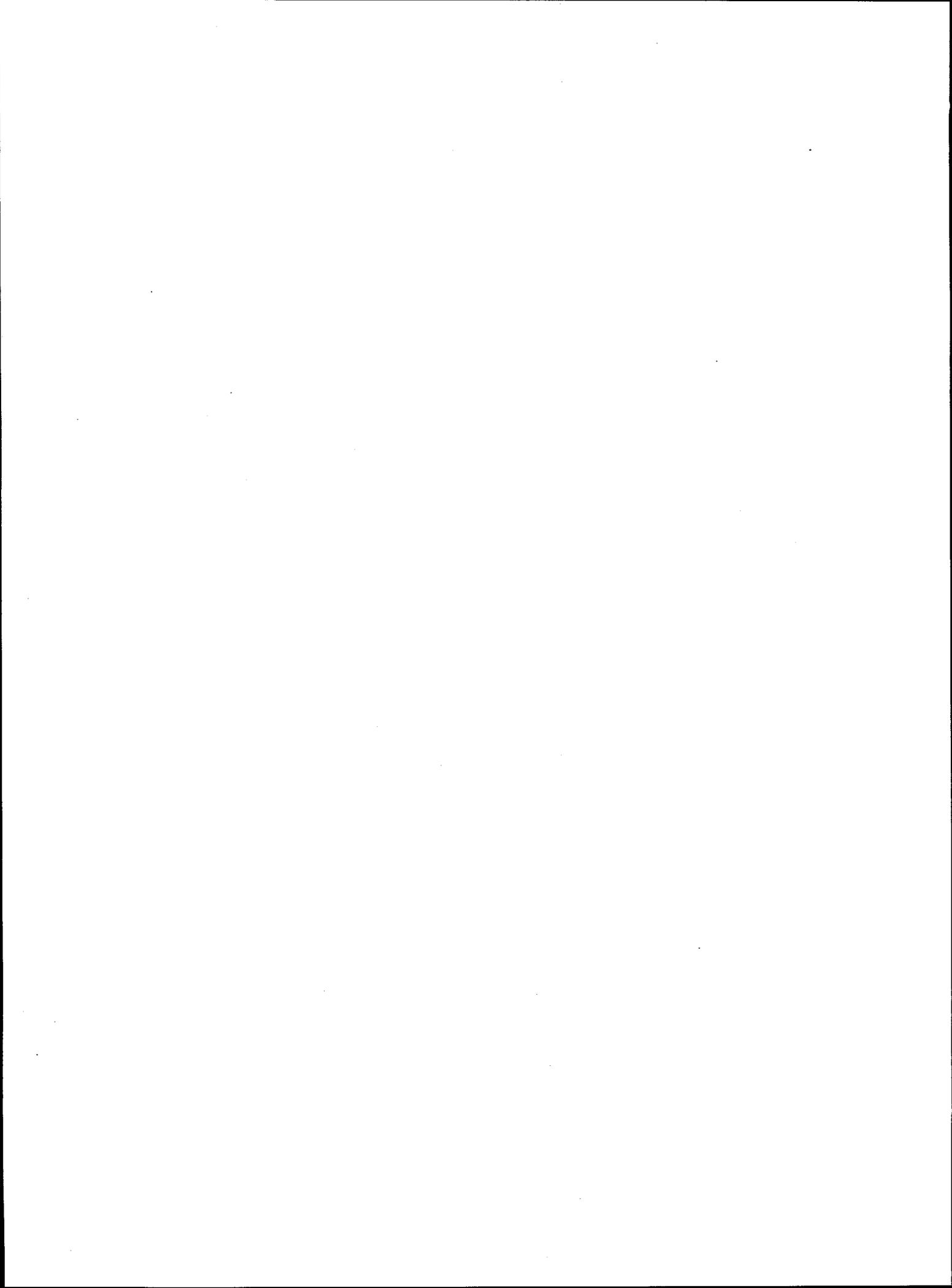
Ces conditions ont été vérifiées à l'aide d'un accessoire cryogénique monté sur le microscope électronique permettant le contrôle en continu de la sublimation.

- L'échantillon lyophilisé est ensuite observé au microscope électronique à balayage (JEOL JSM6300F).

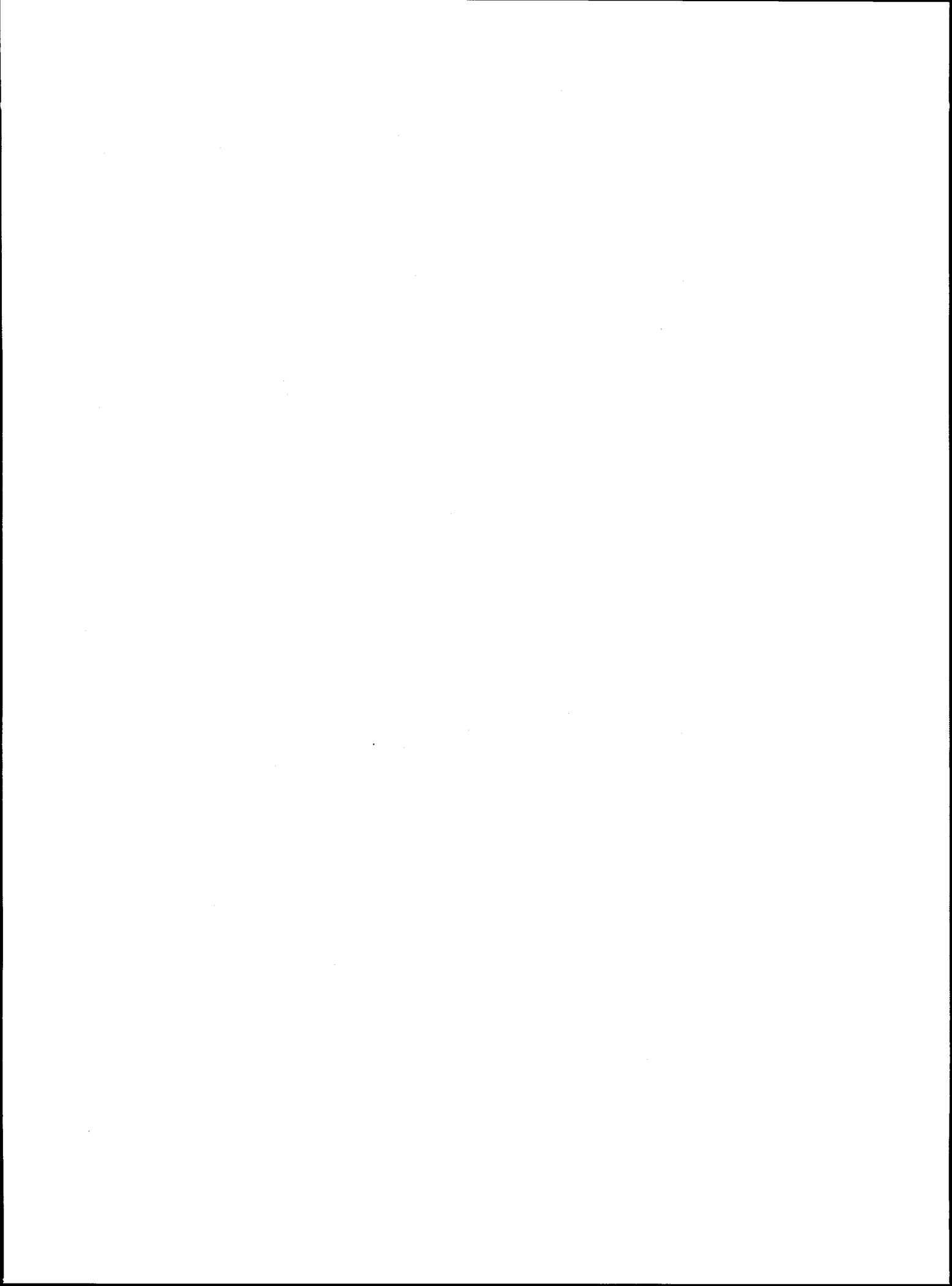
4.7 - Application de la microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à balayage apparaît comme la seule méthode permettant d'obtenir des informations sur la texture du cake et son homogénéité tandis que la microscopie électronique à transmission à haute résolution apparaît particulièrement adaptée à la description de la particule élémentaire et de son environnement proche. Cette méthode sera utilisée pour compléter les informations obtenues par microscopie électronique à balayage.

L'observation est faite sur une coupe mince réalisée à l'ultramicrotome après enrobage d'un petit prélèvement de l'échantillon lyophilisé.



RESULTATS ET DISCUSSIONS



CHAPITRE 5

FILTRATIONS STATIQUES

Dans cette partie nous étudions la filtration statique de fluides de forage modèles constitués de différentes suspensions aqueuses d'argiles, d'électrolytes et de polymères.

Les objectifs de l'étude sont de décrire les propriétés de filtration de ces suspensions à température ambiante et dans des conditions de température et de pression élevées représentatives des conditions de puits, de déterminer l'ensemble des caractéristiques du cake construit par filtration statique (texture, perméabilité ...) et de les relier à la composition de la suspension de départ (concentration initiale en argile, nature de l'électrolyte et du polymère).

La filtration statique sur papier filtre est une expérience normalisée (API). L'intérêt du papier filtre est de permettre d'obtenir des résultats répétables en s'affranchissant de l'hétérogénéité de la roche. Nous avons cependant complété ces expériences par des mesures de filtration sur roche afin d'étudier l'invasion de la roche par la boue et le filtrat et de visualiser la formation du cake interne.

La filtration statique est représentative d'une situation particulière de l'opération de forage qui correspond à l'arrêt de la circulation du fluide. Elle constitue par ailleurs un point de comparaison intéressant pour l'étude de la filtration dynamique des mêmes systèmes.

Différents électrolytes ont été étudiés: deux sels monovalents les chlorures de sodium et potassium et un sel divalent le chlorure de calcium. Ces trois

sels sont classiquement utilisés dans les formulations des fluides de forage, et certains sont potentiellement présents dans la formation forée. Nous étudierons à la fois la filtration dans des conditions de salinité données et l'influence de l'écoulement d'un filtrat salin dans un cake déjà formé. Le potassium est connu pour ses propriétés d'inhibition du gonflement des argiles et est donc utilisé pour protéger les parois du puits. Ses propriétés sont liées à la taille du cation hydraté K^+ qui lui permet d'occuper les cages des couches octaédriques des feuillets de montmorillonite. Des essais de filtration complémentaires ont été réalisés avec du césium, qui n'est pas utilisé en forage mais est connu pour sa faculté de déshydrater les argiles, supérieure à celle du potassium.

En raison des très grandes quantités d'argile nécessaires pour les essais de filtration, il n'était pas envisageable de travailler uniquement sur des argiles échangées et purifiées. Nous avons donc préparé les suspensions de départ à partir d'une argile brute (Montmorillonite Greenbond). Nous avons cependant vérifié sur quelques essais les propriétés de filtration de l'argile montmorillonite échangée au potassium et montré que dans des conditions de forte salinité, le comportement de l'argile échangée est comparable à celui de l'argile brute.

Partie A: FILTRATION SUR FILTRE PAPIER

5.1 - Influence de la concentration en argile

Avant d'étudier l'influence de la présence d'électrolytes et de polymère nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration en argile en suspension sur les propriétés de filtration et la texture du cake. Les différentes concentrations d'argile dans l'eau distillée sont: 3, 30, 45 et 60 g/l qui correspondent à des fractions volumiques respectives de 0.13, 1.30, 1.96 et 2.60 %. L'objectif est double: d'une part déterminer si la fraction volumique d'argile dans le cake est fonction de la fraction volumique d'argile en suspension et comparer les textures des cakes, et d'autre part étudier la loi de variation des volumes filtrés en fonction du temps.

5.1.1 - Propriétés de filtration

Les suspensions ont été filtrées en statique dans une cellule API pendant 30 minutes . Les courbes représentant le volume filtré en fonction de la racine carrée du temps sont indiquées sur la figure 5.1. Les volumes sont ramenés à une surface de filtration correspondant aux cellules HP/HT, soit 22.9 cm². On observe d'une part que le volume filtré croît linéairement avec la racine carrée du temps et d'autre part que le volume filtré augmente lorsque la concentration d'argile diminue. Ces résultats seront interprétés dans le paragraphe suivant.

5.1.2 - Epaisseur et teneur en eau des cakes

Dans le tableau 5.1 sont regroupées les valeurs des épaisseurs de cake mesurées après démontage de la cellule ainsi que la teneur en eau du cake. Y sont d'autre part rappelés les volumes filtrés après 30 minutes.

Concentration de la suspension de GB (g/l)	Epaisseur du cake (mm)	Teneur en eau du cake (%)	Filtrat 30 min 7 bars (ml)
3	1,0	89	46,0
30	2,0	86	13,5
45	2,5	86	11,5
60	3,0	87	9,0

Tableau 5.1 Influence de la concentration de la suspension d'argile sur les paramètres de filtration

L'épaisseur du cake augmente avec la concentration alors que la teneur en eau reste à peu près constante.

5.1.3. - Observation de la texture des cakes au MEB

La planche 5.1 présente le cake obtenu pour une concentration initiale de 30 g/l. La surface de coupe observée est un plan perpendiculaire au filtre. Sur l'ensemble de l'épaisseur, on observe une grande homogénéité du cake, excepté sur les bords.

Les agrandissements présentés sur la planche 5.2 montrent que le cake a une structure alvéolaire avec une taille de pore de 1 à 2 μm . Les pores ont une forme irrégulière mais isotrope. Chaque paroi de pores est constituée d'un enchevêtrement tridimensionnel de particules souples, de petite taille (extension latérale inférieure au micron) et de faible épaisseur. La texture a un aspect "échevelé" que nous attribuons aux fortes répulsions électrostatiques entre particules .

Les photos obtenues pour les différentes concentrations initiales en argile dans la suspension montrent des structures de cakes très voisines, aussi bien en ce qui concerne l'arrangement des feuillets au niveau des parois de pores qu'au niveau de la taille des pores (Planche 5.3).

5.2 - Modélisation de la filtration

Rappelons les mécanismes de la filtration. Au début de la filtration la différence de pression qui constitue la force motrice est appliquée à travers le filtre seul puisque le cake n'est pas encore formé. L'écoulement est alors régi par la loi de Darcy qui s'écrit :

$$Q = k_f \frac{A \Delta P}{\eta e_f}$$

où k_f est la perméabilité du filtre, e_f l'épaisseur du filtre, A la surface de filtration, η la viscosité du filtrat et ΔP la pression différentielle. L'équation peut être écrite sous la forme :

$$Q = \frac{A \Delta P}{\eta R_f}$$

où R_f est appelé résistance du filtre: $R_f = e_f/k_f$

Lorsque le cake commence à se former par dépôt de particules lors de la filtration, la résistance du milieu filtrant devient la somme de celle du filtre R_f supposée constante et celle du cake R qui augmente avec le temps . On a:

$$Q = \frac{A \Delta P}{\eta (R + R_f)} = \frac{A \Delta P}{\eta (e/k + e_f/k_f)}$$

où k est la perméabilité du cake et e l'épaisseur du cake.

Avec les suspensions de Montmorillonite et le type de filtres en cellulose utilisé, très rapidement la résistance du filtre devient négligeable devant celle du cake et la loi de Darcy se résume alors à:

$$Q = \frac{dV}{dt} = k \frac{A \Delta P}{\eta e}$$

L'équation de conservation de la masse, en supposant qu'aucune particule ne passe à travers le filtre s'écrit:

$$V \phi_s = A e (\phi_c - \phi_s)$$

où ϕ_c est la fraction volumique de particules dans le cake et ϕ_s la fraction volumique de particules dans la suspension.

On définit le paramètre b ou volume spécifique du cake comme le volume de cake déposé par unité de volume filtré.

$$b = \frac{V_{\text{cake}}}{V} = \frac{e A}{V} = \frac{\phi_s}{\phi_c - \phi_s}$$

L'équation de Darcy peut alors s'écrire:

$$Q = \frac{dV}{dt} = k \frac{A^2 \Delta P}{\eta b V}$$

L'observation de la texture des cakes par cryo-MEB nous permet de supposer que la perméabilité et le volume spécifique du cake reste constants tout au long de la filtration ce qui nous autorise à intégrer l'équation précédente sous la forme:

$$V = A \left(\frac{2 k \Delta P t}{\eta b} \right)^{1/2}$$

On en déduit que l'épaisseur de cake varie selon l'équation:

$$e = \left(\frac{2 k \Delta P t b}{\eta} \right)^{1/2}$$

On peut aussi en déduire la vitesse de filtration U:

$$U = \frac{Q}{A} = \frac{dV}{A dt} = \left(\frac{\Delta P k}{2 \eta b t} \right)^{1/2}$$

On déduit de ces équations que:

- le volume filtré varie avec la racine carrée du temps et, par conséquent, la vitesse de filtration varie avec l'inverse de la racine carrée du temps.
- l'épaisseur du cake varie avec la racine carrée du temps.

Influence de la concentration en argile

A partir des courbes expérimentales $V = f(\sqrt{t})$ on peut déduire la valeur du rapport $\frac{k}{b}$ pour chaque concentration en argile. La figure 5.2 représente l'évolution de ce rapport en fonction de la fraction volumique en argile dans la suspension. On observe que $\frac{k}{b}$ varie linéairement avec $\frac{1}{\phi_s}$. Comme la fraction volumique d'argile dans le cake est supérieure à celle dans la suspension (au moins pour les faibles concentrations en argile) le volume spécifique du cake b est proportionnel à la fraction volumique d'argile dans la suspension de départ. On déduit de ces résultats que la perméabilité du cake ne dépend pas de la concentration en argile. Ceci est à relier avec les textures similaires des cakes observées par cryomicroscopie.

5.3 - Filtration de suspensions d'argile et d'électrolytes: influence de la nature de l'électrolyte

5.3.1 - Propriétés de filtration

L'évolution des volumes filtrés au cours du temps pour des suspensions contenant initialement 30 g/l d'argile GB et 0.5 mole/l d'électrolyte (NaCl, KCl et CaCl₂) est présentée sur la figure 5.3. Y est aussi adjointe la courbe GB + CsCl. Les différentes suspensions ont été filtrées sous un ΔP de 7 bars à travers un papier filtre "Baroïd" dans une cellule de filtration statique API

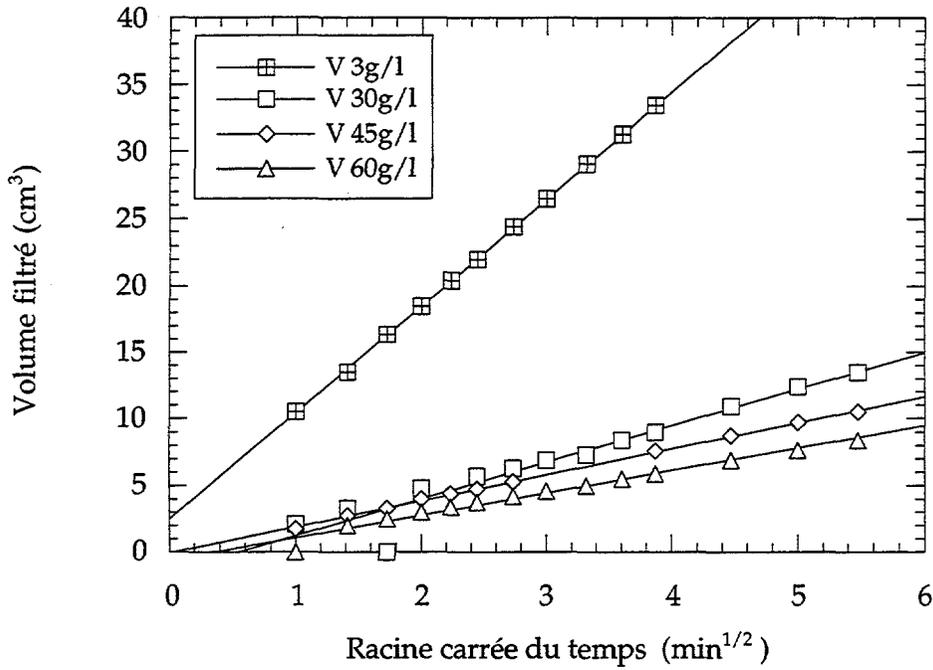


Figure 5.1: Evolution des volumes filtrés en statique de suspensions GB de différentes concentrations en fonction de la racine carrée du temps

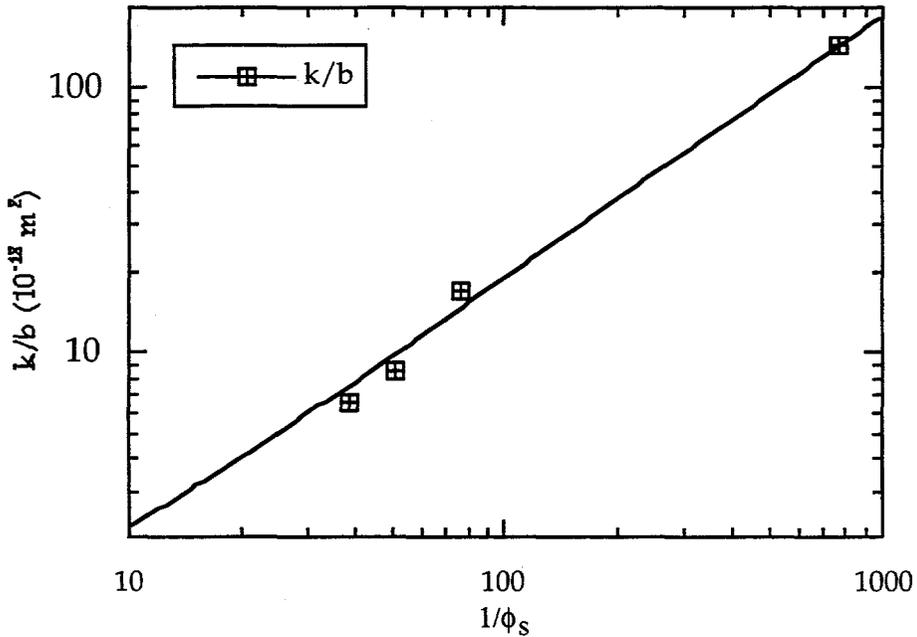


Figure 5.2: Relation entre le rapport k/b et l'inverse de la fraction volumique en argile dans la suspension.

pendant 30 minutes. Tous les essais de filtration ont été effectués au moins deux fois pour vérifier la répétabilité de la mesure.

Nous constatons pour toutes les suspensions étudiées:

- Une variation linéaire du volume filtré en fonction de la racine carrée du temps.

- Une augmentation du filtrat lorsque l'on ajoute du sel. Le classement des systèmes par ordre de volume filtré croissant est le suivant:



L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 5.2.

Suspension	Sels	V filtré HP/HT 30min (cm ³)	Epaisseur du cake (mm)	Masse eau/masse solide	Teneur en eau du cake (%)
GB 30 g/l	0.5 Mole/l				
GB	-	14,5	2,0	7,3	88
GB échangée K ⁺	-	22,0	2,5	/	/
GB	NaCl	25,3	3,5	7,3	88
GB	KCl	63,5	8,0	6,7	87
GB échangée K ⁺	KCl	75,0	7,0	/	/
GB	CaCl ₂	44,0	5,5	4,0	80
GB	CaCl ₂ (0,25M)	46,0	5,5	/	/
GB	CsCl	123,0	20,0	/	/

Tableau 5.2 Influence de la nature de l'électrolyte sur les caractéristiques des filtrations de systèmes argile+sels.

Nous avons également étudié les propriétés de filtration de la suspension dans CaCl₂ à 0.25 mole/l pour ramener la suspension à une force ionique comparable à celle obtenue à 0.5 mole/l avec des électrolytes monovalents. Les résultats regroupés dans le tableau 5.2 montrent que les volumes filtrés

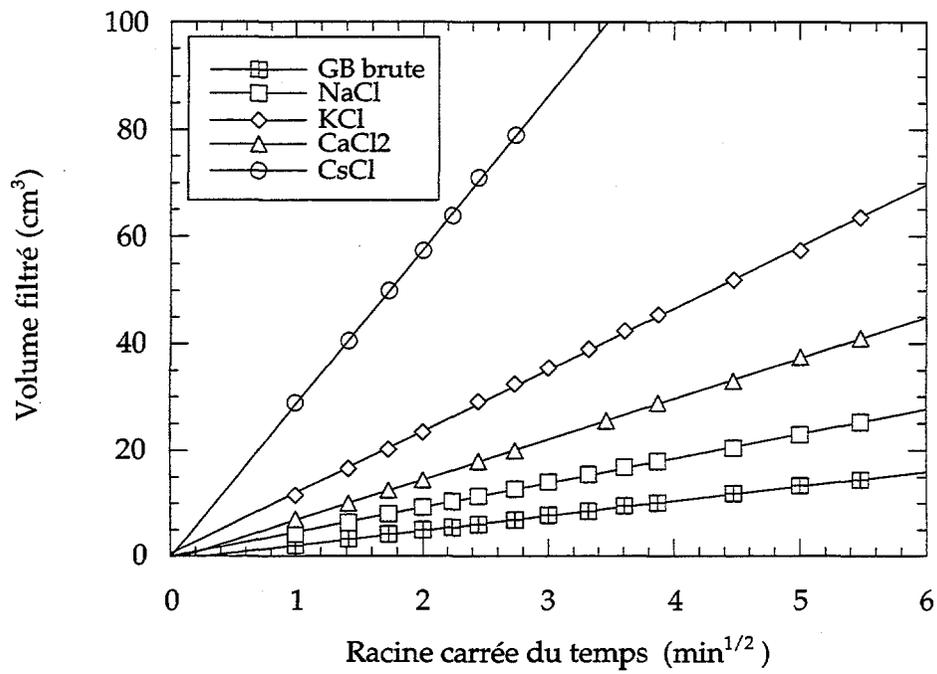


Figure 5.3 Courbes de filtration des systèmes GB + sels

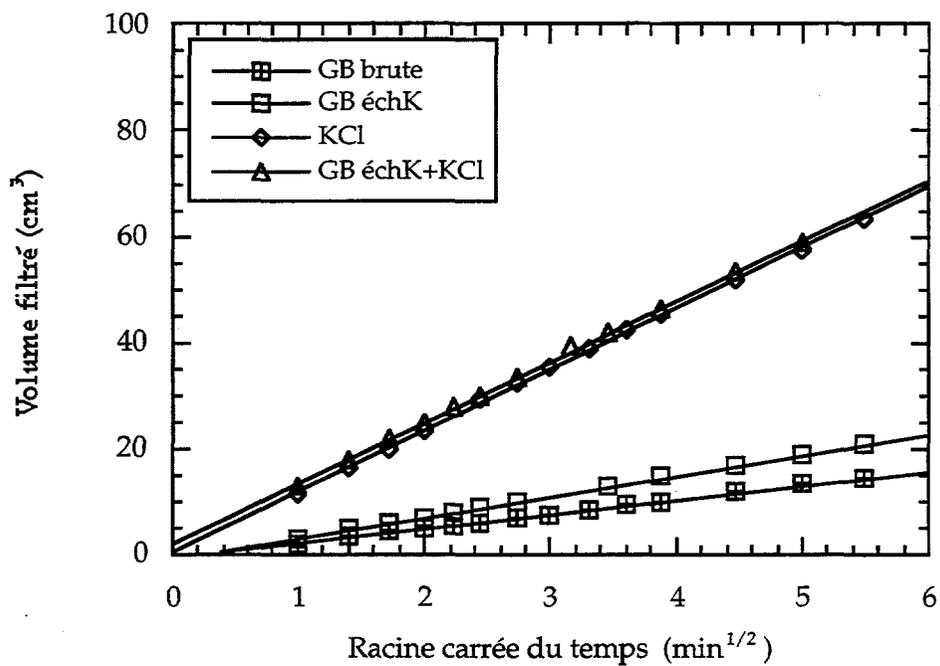


Figure 5.4 Courbes de filtration des systèmes GB et GB échangée K⁺

sont identiques en présence de CaCl_2 0.25 ou 0.5 M. A ces niveaux de concentrations, la force ionique est donc telle que la longueur d'écrantage des interactions électrostatiques de Debye est déjà très faible.

La figure 5.4 représente les courbes de filtration pour l'argile échangée K^+ . On peut remarquer qu'en présence de KCl à 0.5 mol/l, les propriétés de filtration sont identiques pour la suspension Greenbond brute et la suspension Greenbond échangée K^+ . Le comportement rhéologique de ces deux suspensions étant également comparable, il apparaît clairement qu'en présence de telles quantités de sels, il n'est pas nécessaire de travailler sur des argiles échangées.

5.3.2 - Mesure de l'épaisseur, de la teneur en eau et de la perméabilité des cakes

L'épaisseur et la teneur en eau du cake pour les diverses suspensions ont été mesurées après 30 minutes de filtration et démontage de la cellule de filtration. Les mesures des volumes de filtrat, de l'épaisseur et de la teneur en eau des cakes pour les différents systèmes sont regroupées dans le tableau 5.2.

Les principales conclusions que l'on peut tirer de ce tableau sont que:

- l'épaisseur des cakes augmente avec les volumes filtrés.
- la teneur en eau des cakes est du même ordre de grandeur pour tous les cakes (de l'ordre de 90%) sauf pour le cake GB + CaCl_2 pour lequel on mesure une teneur en eau de 80%, significativement plus faible. Le taux de dépôt est donc plus élevé pour cette suspension.

A partir des pentes m des droites $V = f(\sqrt{t})$ et de la mesure des épaisseurs des cakes e_{30} , on peut calculer la perméabilité du cake. En effet on a:

$$k = \frac{m^2 \eta e_{30}}{2 A \Delta P V_{30}}$$

Les résultats sont indiqués dans le tableau 5.3 suivant. Ces mesures sont peu précises ($\pm 20\%$) en raison de l'imprécision de mesures des épaisseurs de cakes (± 0.4 mm) mais tout de même intéressantes d'un point de vue

indicatif. L'ordre est le même que celui donné par les volumes filtrés. Les perméabilités calculées laissent prévoir à partir de l'équation de Kozeny-Carman des tailles de seuils de pores de quelques nm seulement.

Suspension GB 30 g/l	Sels 0,5 Mole/l	V spécifique $b = e_{30} A / V_{30}$	Perméabilité K (μD)
GB	-	0,315	5,5
GB échangée K ⁺	-	0,275	10,0
GB	NaCl	0,316	15,5
GB	KCl	0,288	88,0
GB	CaCl ₂	0,286	37,5

Tableau 5.3 Calcul de la perméabilité des cakes GB + sels

5.3.3 - Etude de la texture des cakes au MEB

5.3.3.1 - Systèmes GB, GB+ NaCl, KCl ou CaCl₂

Les observations des cakes par cryoMEB sont présentées sur la planche 5.4

- Cake Greenbond seule

Ce cake a déjà été décrit dans la partie précédente. Rappelons que sa structure est alvéolaire avec une taille de pore de 1 à 2 μm . Chaque paroi de pores est constituée d'un enchevêtrement tridimensionnel de particules très souples, de petite taille (extension latérale inférieure au micron) et de faible épaisseur.

- Cake Greenbond + NaCl

On observe la même structure alvéolaire. La texture du cake est encore isotrope et la taille de pore comparable. Les particules constituant les parois de pores sont plus rigides mais leur épaisseur reste faible à l'échelle du MEB.

- Cake Greenbond + CaCl₂

Les parois de pores sont constituées de particules très épaisses, d'aspect fuselé. La taille des pores est de l'ordre du micron c'est à dire légèrement plus faible que celle observée dans les deux cakes précédents. Cette observation est cohérente avec le fait que ce cake a une plus faible teneur en eau. A proximité du filtre on observe une zone peu épaisse sur laquelle le cake paraît plus agrégé que dans le reste de la matrice.

- Cake Greenbond + KCl

Ce cake est hétérogène. On distingue deux parties (Planche 5.5):

- La partie éloignée du filtre est isotrope, de texture comparable à celle du cake GB + NaCl. La rigidité des particules est encore accentuée.

- La partie proche du filtre, sur une épaisseur d'environ 50 à 100 μm (c'est à dire environ 2% de l'épaisseur totale) présente une orientation très marquée des particules parallèlement au filtre. Au niveau de cette zone, les particules ont la forme de plaques très épaisses et très allongées (en moyenne 2 à 3 μm de long sur 1 μm de large).

5.3.3.2 - Autres systèmes

- Cake Greenbond échangée au potassium K⁺ (Planche 5.6)

On retrouve la structure "échevelée" déjà observée dans le cake Greenbond brute que l'on attribue à l'effet de répulsions électrostatiques entre particules. Par contre les particules sont plus rigides et associées de façon plus désordonnée. On ne trouve pas dans ce cas la zone orientée près du filtre.

- Cake Greenbond échangée au potassium K⁺ + KCl (planche 5.6)

La texture est identique à celle du cake GB brute + KCl.

- Cake Greenbond + CsCl (Planche 5.7)

Ce cake est très hétérogène, et de nombreux flocculats sont observés. La porosité inter-agrégats est très importante et explique les volumes filtrés importants obtenus.

5.3.3.3 - Conclusions partielles

Les principales conclusions que l'on peut tirer de ces observations sont:

- la porosité observée semble directement corrélée à la teneur en eau des cakes et donc au taux de dépôt de particules solides pendant la filtration. Cette porosité est de type alvéolaire avec une taille de pores de l'ordre de 1 à 2 microns.

- la perméabilité de cakes n'est pas directement reliée à la porosité alvéolaire observée, car dans tous les cas, on observe une taille de pore voisine malgré des variations de volumes filtrés parfois très fortes. C'est donc la connectivité des particules d'argile dans les parois de ces pores qui détermine en majeure partie la perméabilité.

- différents types de texture ont été mis en évidence:

- * les cakes Greenbond brute et Greenbond échangée au potassium sont des réseaux alvéolaires connectés dont les parois sont constituées de particules très minces et très souples. Le chevauchement des particules dans la zone d'enchevêtrement est étroit et le nombre de contact entre particules très élevé ce qui donne au cake un aspect "échevelé". Cet aspect traduit la forte répulsion entre particules et l'état de dispersion élevé de la suspension de départ. Cette texture n'est en effet observée qu'en l'absence de sels.

- * les cakes Greenbond + NaCl et GB +KCl ont en dehors de la zone proche du filtre une texture assez voisine alors que leurs propriétés de filtration sont très différentes. Les particules constituant les parois de pores apparaissent plus rigides qu'en l'absence de sels.

- * le cake CaCl₂ a un aspect plus agrégé et une porosité plus faible que les autres cakes.

* enfin, sur les cakes GB + KCl et , de façon moins marquée GB + CaCl₂, on observe une zone hétérogène à proximité du filtre dans laquelle les particules ont une taille beaucoup plus élevée que la moyenne. Sur le cake GB + KCl ces particules sont très nettement orientées parallèlement au filtre. Cette zone a une faible épaisseur, négligeable par rapport à l'épaisseur totale du cake. Comme par ailleurs les propriétés de filtration n'évoluent pas au cours du temps et suivent une loi en racine carrée du temps qui montre que le cake s'épaissit continuellement avec une perméabilité constante, nous pensons que cette zone résulte d'une sédimentation qui a lieu avant la mise en place du ΔP dans la cellule. Cette zone n'influence donc pas les propriétés de filtration mais témoigne d'une distribution bimodale des tailles de particules dans la suspension.

5.3.4 - Etude de la structure des parois des pores (MET)

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour décrire plus en détail la morphologie, la taille et l'association des particules au niveau des parois de pore. Les préparations ont été réalisées à partir des cakes lyophilisés observés au MEB, par enrobage d'une petite portion du cake et coupe à l'ultramicrotome. Les particules d'argiles, vues sur chant, apparaissent comme une superposition de feuillets minces. Le nombre de feuillets et leur organisation dans la particule varie en fonction de la composition de la suspension de départ.

5.3.4.1 - Observations

Quatre cakes ont été observés:

- Cake Greenbond seule (Planche 5.8)

La taille moyenne des particules est de l'ordre de 0.17 micron. Chaque particule est constituée d'un empilement d'une quinzaine de feuillets. On retrouve la forme souple des particules et on met en évidence une association préférentielle de type face-face. Ce mode d'association permet une excellente connectivité des feuillets. La construction 3D à partir de liaisons face-face n'est possible que grâce à une grande déformabilité des particules.

- Cake Greenbond + NaCl (Planche 5.9)

Les particules sont constituées d'une trentaine de feuillets (épaisseur de l'ordre de 0.03 micron). La longueur des particules reste du même ordre de grandeur (0.20 micron). Les particules sont moins flexibles et l'association des particules est toujours de type face-face.

- Cake Greenbond + CaCl₂ (Planche 5.10)

Les particules sont les plus longues et les plus épaisses parmi toutes celles observées (extension latérale de l'ordre de 0.5 microns, épaisseur de l'ordre de 0.07 micron). Elles ont une forme fuselée avec une porosité interne parfois importante. Les particules apparaissent plus minces sur leurs extrémités. Les associations entre particules sont de type face-face.

- Cake Greenbond + KCl (Planche 5.11)

Les particules sont constituées d'une cinquantaine de feuillets épais (0.075 micron) et courts (0.1 micron) et leur association (bord-bord et face-face) génère une microporosité importante de l'ordre de 10 à 20nm (Planche 5.11c).

5.3.4.2 - Discussion

Les observations effectuées en microscopie en transmission complètent les précédentes en apportant une information sur l'épaisseur, sur l'extension latérale des particules élémentaires d'argiles et sur le mode d'association de ces particules à courte distance. La perméabilité du cake est contrôlée par la quantité et la qualité des liaisons entre particules d'argile. Les liaisons de type face-face sont observées essentiellement dans le système GB, GB + NaCl et GB + CaCl₂. La quantité de ces liaisons diminue quand on passe de GB à GB + NaCl puis GB + CaCl₂. Les particules d'argile formées en présence de KCl ont une morphologie particulière, en plaques épaisses et rigides de faibles dimensions et associées de façon discontinue par des liaisons face-face ou bord-bord (planche 5.11c). Ces liaisons faibles fragilisent le cake et lui confèrent une mauvaise perméabilité

5.3.5 - Influence de la pression de filtration

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la pression différentielle sur les propriétés de filtration et sur la texture des cakes obtenus.

5.3.5.1 - Courbes de filtration

Les suspensions GB+électrolytes ont été filtrées sur papier filtre dans une cellule de filtration statique HP/HT à différentes pressions 2, 7, 50 bars pendant 30 minutes. Les résultats sont indiqués sur la figure 5.5.

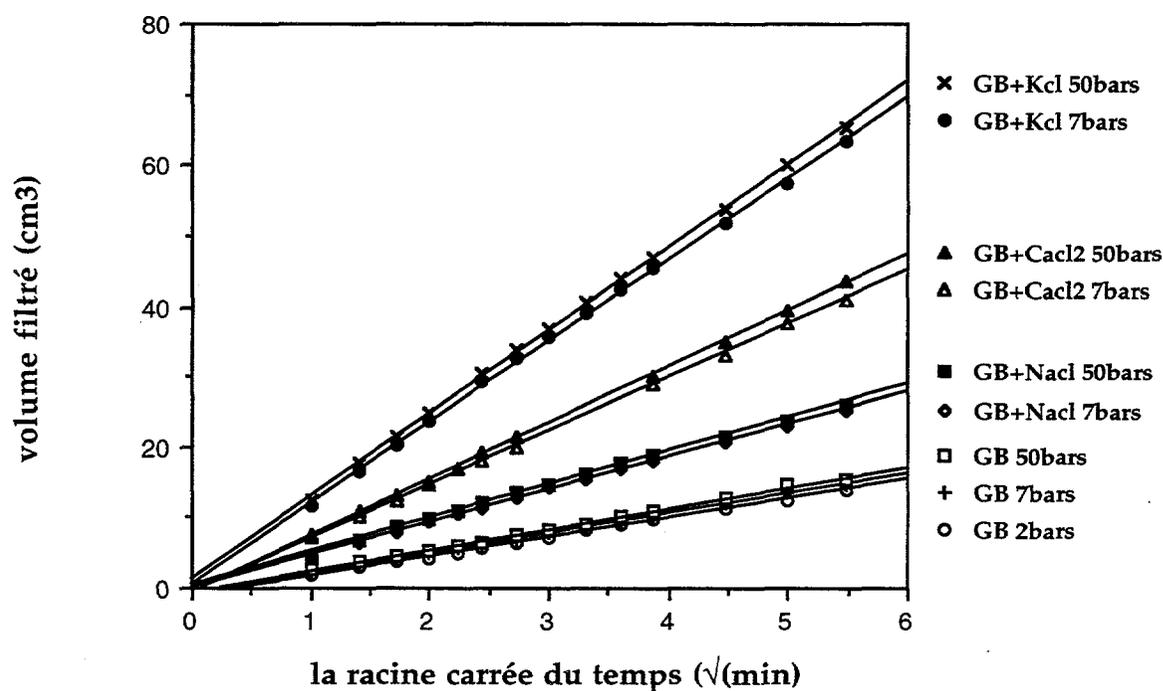


Figure 5.5 Effet de la pression différentielle sur les courbes de filtration

On observe pour tous les systèmes:

- Une variation linéaire du volume filtré en fonction de la racine carrée du temps, et ce quelle que soit la pression.
- Une très faible augmentation du volume du filtrat avec la pression.

D'après les lois de filtration (voir paragraphe 5.2), les deux seuls paramètres susceptibles de varier avec la pression sont l'épaisseur (ou le taux de dépôt)

et la perméabilité du cake. Les volumes filtrés et les épaisseurs de cake haute pression mesurées après démontage de la cellule sont regroupés dans le tableau 5.4. Nous constatons que l'épaisseur du cake obtenu à 50 bars correspond pratiquement à celle d'un cake formé à 7 bars. En supposant dans un premier temps l'épaisseur mesurée comme représentative de l'épaisseur "in situ" du cake soumis à ΔP , nous avons cherché à quantifier les variations de perméabilité en mesurant la perméabilité à l'eau d'un cake de Greenbond à une pression identique à la pression de filtration. Dans un premier temps, la suspension a été filtrée dans une cellule HP/HT à la pression considérée pendant 30 minutes. La cellule a ensuite été démontée et la suspension remplacée par de l'eau distillée. Enfin, nous avons suivi l'évolution des volumes filtrés au cours du temps à une pression identique à la pression de formation du cake. Le calcul de la perméabilité du cake est basé sur l'application de la loi de Darcy.

Les résultats rassemblés dans le tableau 5.4 sont conformes à notre attente: on observe une diminution de la perméabilité du cake quand la pression augmente.

Pression	2 bars	7 bars	50 bars
Paramètre			
Volume filtré (30min) (ml)	14,0	15,5	16,0
Epaisseur du cake (mm)	2,0	2,0	2,0
Perméabilité (10^{-6} darcy)	18,88	5,31	0,78

Tableau 5.4 Perméabilité de cakes Greenbond formés à différentes pressions

Notons qu'à l'inverse des mesures de volumes filtrés qui sont réalisées sous ΔP , les mesures d'épaisseur sont effectuées après retour à la pression atmosphérique, c'est-à-dire sans ΔP appliquée. Si les cakes relaxent lors du retour à la pression atmosphérique, la mesure d'épaisseur du cake n'est pas forcément représentative de l'épaisseur du cake "sous pression". Notons que dans ce cas l'épaisseur utilisée dans le calcul est nécessairement surestimée, ce qui se traduit par une surestimation de la perméabilité. Si l'épaisseur du cake sous pression est plus faible, alors la perméabilité du

cake sous pression est en réalité encore plus faible que celle présentée dans le tableau 5.4.

5.3.5.2 - Texture des cakes formés à haute pression

Les observations cryo-MEB montrent que les cakes obtenus à forte pression (50 bars) ont une texture comparable à celle des cakes obtenus à 7 bars (Planche 5.12). La taille des pores est légèrement plus faible à haute pression pour un cake Greenbond et les cakes Greenbond + sels. L'étude de la texture du cake ne permet pas d'expliquer les différences de perméabilité observées. En fait, ces observations se rapportent comme les mesures d'épaisseurs à une mesure "ex situ" faite après démontage de la cellule de filtration. Ces observations pourront s'expliquer par une relaxation du cake lors du retour à la pression atmosphérique. Les résultats qui suivent ont pour objet de mettre en évidence et de quantifier ce phénomène de relaxation des cakes soumis à des cycles de pression.

5.3.6 - Etude du coefficient de résilience des cakes

5.3.6.1 - Définition

Comme il existe un effet réel de la pression mais qui n'est pas facilement mesurable par des techniques qui nécessitent le démontage de la cellule de filtration (mesure d'épaisseur, étude de la texture des cakes), nous avons mesuré les perméabilités des cakes à l'eau sous pression suivant la séquence: 7 bars, 50 bars, puis de nouveau 7 bars, 50 bars; puis de nouveau 7 bars, 50 bars. La suspension est filtrée dans une cellule HP/HT à 7 bars pendant 30 minutes. La cellule est ensuite démontée et la suspension remplacée par de l'eau distillée. La perméabilité du cake à l'eau est calculée à toutes les pressions correspondantes à la séquence décrite précédemment par application de la loi de Darcy. Le temps de filtration de l'eau à chaque pression est de 30 minutes et on observe dans tous les cas une variation linéaire du volume filtré avec le temps.

Le cycle à haute pression n'a pas pu être réalisé pour tous les cakes car le démontage de la cellule haute pression implique un renversement de cette cellule. Dans le cas de cakes épais et fragiles comme les cakes GB + CaCl₂ ou GB + KCl, il était fastidieux voire impossible de réaliser le cycle 7-50-7 bars sans endommager le cake. C'est pourquoi nous avons pour certains cakes

utilisé non pas un cycle 7-50-7 bars mais un cycle à plus basse pression 2-7-2 bars réalisable dans une cellule API.

Nous définissons un coefficient appelé "coefficient de résilience" d'un cake comme le rapport des perméabilités mesurées à la deuxième pression de 7 bars par la perméabilité mesurée à la première pression de 7 bars:

$$C_R = \frac{k_{(7\text{bars } 2)}}{k_{(7\text{bars } 1)}} \quad C_R: \text{coefficient de résilience}$$

5.3.6.2 - Résultats

Lorsque cela était possible, nous avons mesuré le coefficient de résilience selon les deux cycles de pressions et observé que le paramètre mesuré était sensiblement le même pour les deux cycles. Nous avons pu ainsi comparer quantitativement l'ensemble des cakes étudiés.

Les résultats mettent clairement en évidence une relaxation des cakes variable suivant la composition de la suspension de départ (cf. tableau 5.5):

- pour le système Greenbond brute, le coefficient de résilience est de 82%. Dans ce cake, les particules sont soumises à des forces de répulsion électrostatiques importantes, et la déformation du réseau d'argile sous une contrainte de pression entraîne peu de modification dans le nombre de contacts entre particules mais essentiellement une réduction de l'espace interparticulaire. Le cake conserve à peu près le même état d'organisation après relâchement de la contrainte.

- pour les systèmes Greenbond + sels, le coefficient de résilience des cakes diminue (54% et 64% respectivement en présence de NaCl et CaCl₂). En présence de sels, les charges de surface des particules d'argile sont écrantées et le contact entre particules est donc favorisé sous une contrainte de pression. La chute de perméabilité correspond dans ce cas non seulement à une réduction de l'espace interparticulaire mais aussi à une augmentation du nombre de contacts interparticulaires. Les liaisons formées étant irréversibles, l'état du cake après relâchement de la contrainte est différent de l'état initial. Le cake GB + NaCl peut être assimilé à un réseau alvéolaire à parois minces donc hautement déformable. La probabilité de contact entre

particules est plus élevée que dans le cas du cake GB + CaCl₂ dont les parois épaisses lui confèrent une plus grande résistance à la pression.

- En présence de KCl, la diminution de perméabilité est très marquée (coefficient de résilience de seulement 20%). La forme tridimensionnelle des particules et leur mode d'association les rend peu déformables. Lorsqu'elles sont soumises à une force de pression, elles s'agrègent de manière irréversible. Cette déformation se fait dans le sens d'une diminution de la perméabilité.

Ainsi, la résistance d'un cake vis à vis de la pression est variable suivant la composition initiale de la suspension. La structure du cake est très stable en l'absence de sels tandis qu'elle évolue dans le sens d'une diminution de perméabilité plus forte en présence de sels sous l'effet de la pression.

Suspension		Perméabilité K (10 ⁻⁶ darcy)		Coefficient de résilience CR (%)	
GB 30 g/l	Sels 0.5 M	2 bars	7 bars	2-7-2 bars	7-50-7 bars
GB	/	14.3	4.5	85	82
GB	NaCl	32.6	13.4	51	54
GB	KCl	198.2	66.2	20	/
GB	CaCl ₂	137.3	43.7	64	/

Tableau 5.5 Coefficient de résilience des cakes GB + sels

5.3.6.3 - Influence de la force ionique de la solution de filtration

Afin de confirmer que la circulation de l'eau ne modifiait pas l'équilibre ionique du cake initialement formé, nous avons décidé de renouveler les mesures de perméabilité des cakes, mais avec des solutions en équilibre ionique avec le cake en remplaçant l'eau pure par des solutions de composition ionique équivalente à celle du filtrat. Pour cela, l'analyse des filtrats correspondant aux différents systèmes étudiés a été effectuée. Nous avons distingué trois phases dans la filtration qui sont respectivement le

début, le milieu et la fin de la filtration, car il était possible que la concentration en ions dans le filtrat varie dans le temps. En fait, les résultats d'analyse montrent qu'il existe très peu de variation des concentrations ioniques dans le filtrat au cours du temps pendant la filtration. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.6 et nous montrent que l'évolution de la perméabilité des cakes à leurs filtrats respectifs est comparable à celle de la perméabilité à l'eau pure et qu'il existe donc peu de changement en ce qui concerne le coefficient de résilience des cakes.

Composition du cake	CYCLE DE MESURE DE LA PERMEABILITE (10^{-6} darcy)						Elasticité P(3)/P(1)	
		7B (1)	50B (2)	7B (3)	50B (4)	7B (5)		50B (6)
Greenbond	Eau	4.4	0.8	3.6	0.7	3.5	0.7	82%
	Filtrat	3.9	0.7	3.3	0.6	3.2	0.6	85%
	NaCl	6.9	1.3	Le cake est détruit à 50B				
GB + NaCl	Eau	13.4	1.8	7.3	1.3	6.0		54%
	Filtrat	14.6	2.2	8.7	1.5	6.5		59%
	NaCl	18.6	3.5	14.3	Le cake est détruit à 50B			77%
GB + KCl	Eau	66.2	Difficulté pour mesurer car le cake n'adhère pas au filtre					
	Filtrat	70.0						
	KCl	99.8						

Tableau 5.6 Mesure de la perméabilité des cakes selon des cycles à 7 et 50 bars.

Nous nous sommes enfin intéressés au comportement des cakes dans l'hypothèse d'un changement important de la force ionique dans la suspension. Ceci peut arriver lors des opérations de forages lorsque l'on traverse par exemple une zone de sels. L'objectif est ici de déterminer si la perméabilité du cake, sa tenue, sa compressibilité et son élasticité sont modifiés par la filtration d'une solution saline étrangère. Les résultats regroupés dans le tableau 5.6 montrent que:

- La filtration de solutions de NaCl ou KCl 0.5 mole/l aux travers de cakes déjà formés augmente leur perméabilité.

- Par filtration d'une solution de NaCl, le cake Greenbond brute est détruit dès la première application d'une pression de 50 bars et le cake Greenbond + NaCl est également fissuré dès la deuxième application d'une pression de 50 bars.

Les cakes formés sont donc très sensibles à la filtration d'une solution saline de forte concentration. Leur perméabilité augmente par suite de la coagulation des particules constituant le cake (écrantage des charges de surface des particules d'argiles disposées à des distances faibles les unes des autres) et le réseau s'effondre sous une pression de 50 bars.

5.3.7 - Modèle d'interprétation

A partir de l'ensemble des résultats obtenus, nous pouvons proposer un schéma descriptif (schéma 5.1) qui permet de décrire l'ensemble des propriétés observées.

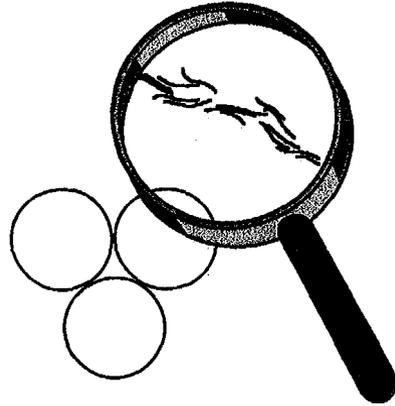
En l'absence de sels, les particules d'argile sont minces et flexibles et le cake peut être assimilé à un réseau alvéolaire à parois minces, hautement déformable. La porosité alvéolaire ne contrôle pas la perméabilité du cake. C'est la porosité interparticulaire dans les parois de pores qui déterminent les propriétés de filtration du cake. Chaque paroi est constituée de l'association de petites particules chargées qui se repoussent mutuellement. Lorsqu'il est soumis à une forte pression différentielle, ce cake voit sa perméabilité chuter du fait de la réduction des distances interparticulaires. Sa relaxation après relâchement de la contrainte de pression est importante car les forces de répulsion électrostatique entre parois sont telles qu'aucun nouveau contact irréversible n'a pu s'établir entre particules. Ce cake a donc une excellente résistance à la pression.

En présence de sels, le cake a également une structure alvéolaire homogène et c'est à nouveau la texture des parois de pores qui déterminent la perméabilité du cake. Les forces de répulsion électrostatique entre particules sont plus faibles car les charges de surface sont écrantées. Il en résulte que le nombre de feuilletts par particule augmente, que l'épaisseur des particules augmente et que leur flexibilité diminue en conséquence. Dans le cas GB + NaCl, ces modifications se font à taux de dépôt constant. Ceci résulte en une taille de pores légèrement plus grande que celle observée dans GB brute. Dans le cas de GB + CaCl₂, le taux de dépôt est plus élevé et ces

Influence des électrolytes

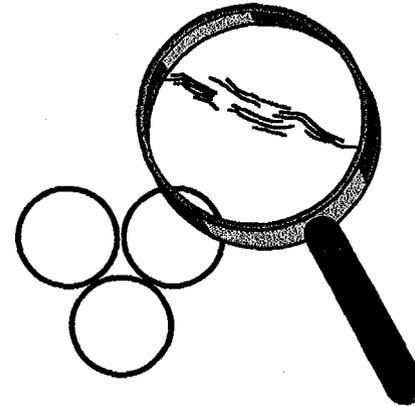
GB brute

Bulles sphériques à parois minces



GB + NaCl

Bulles sphériques à parois minces



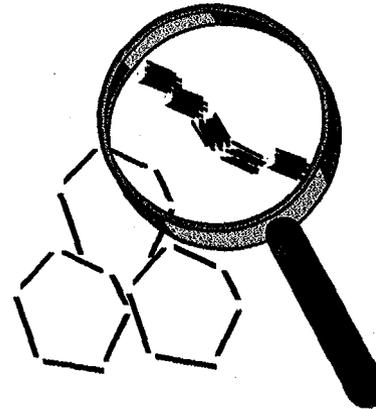
GB + CaCl2

Bulles sphériques à parois épaisses



GB + KCl

Système à facettes . Empilement de briques



modifications s'accompagnent d'une réduction de la porosité. Dans les deux cas, le nombre de particules constituant les parois de pores diminue par rapport à GB brute. Le nombre de contact entre particules est donc plus faible ce qui induit une plus forte perméabilité.

Lorsque ces cakes sont soumis à une forte pression différentielle, leur perméabilité chute du fait de la diminution des distances interparticulaires. Les forces de répulsions électrostatiques étant plus faibles qu'en l'absence de sels, l'approche des particules peut aller jusqu'à la mise en contact de particules avec formation de liaisons irréversibles (la barrière de potentiel de la théorie DLVO est très faible dans un milieu de force ionique 0.5 mole/l). Ceci a pour effet de diminuer la perméabilité du cake de façon irréversible. Après relâchement de la contrainte de pression, le cake a une perméabilité plus faible. Le nombre de liaisons formées sous pression est d'autant plus important que le système est dans sa globalité plus déformable. Ainsi, le cake GB + CaCl₂ qui est un système à parois épaisses peu déformable est moins sensible à la pression que le système GB + NaCl à parois minces. En présence de K⁺, le cake peut être décrit par un empilement de petites briques associées entre elles par des liaisons faibles. Le nombre de contacts entre particules est élevé mais la qualité des connexions mauvaise. Le cake est ainsi très facilement déformable, et de façon fortement irréversible. L'arrangement de ces petites briques est, d'un point de vue simplement géométrique, très discontinu et génère une porosité plus importante et une résistance à la compression moindre. Lorsque le ΔP est appliqué, la vitesse normale de filtration est très élevée et l'empilement est tridimensionnel alors que dans le cas d'une simple sédimentation, les briques se positionneraient à plat les unes sur les autres; c'est d'ailleurs ce que nous observons à proximité du filtre, dans la zone construite avant la mise sous pression.

L'apport des différentes méthodes de caractérisation à la connaissance du système peut être résumée de la manière suivante:

- la microscopie électronique à transmission permet la caractérisation des particules élémentaires (ou quasi cristaux) et de leur mode d'association à courte distance.

- la microscopie à balayage donne une idée de l'état d'agrégation dans le cake lui même représentatif de l'état d'agrégation dans la suspension. La taille des parois de pores, supérieure à la taille d'une particule élémentaire

indique que les particules sont déjà très agrégées en suspension formant des agrégats lâches dans le cas des suspensions GB, GB + NaCl et GB + KCl et des agrégats plus compacts dans le cas du système GB + CaCl₂.

- les mesures de perméabilité ou de filtration donnent une information sur la connexité du réseau formé et la taille des seuils de pores correspondants.

- enfin, la définition et la mesure de coefficients de relaxation des cakes permettent de décrire la tenue mécanique du cake soumis à une pression différentielle élevée.

5.4 - Filtration de suspensions d'argile, électrolytes et polymères.

Influence de la présence de polymères

L'objectif de cette partie est d'étudier le rôle joué par des polymères hydrosolubles anioniques sur les propriétés de filtration et les caractéristiques des cakes (perméabilité, élasticité...).

5.4.1 - Propriétés de filtration

L'influence sur le volume filtré d'un ajout de polymère anionique, PAC ou STP à 3 g/l a été étudiée sur les différents systèmes GB (30 g/l) en présence ou non d'électrolytes (NaCl, KCl, et CaCl₂ 0.5 mole/l).

Notons déjà que pour tous les systèmes on observe une variation linéaire du volume filtré en fonction de la racine carrée du temps.

- **Système GB + STP+ Sels**

L'influence de la présence de STP et des différentes électrolytes sur le filtrat d'une suspension de Greenbond est présentée sur la figure 5.6. Nous observons que l'addition de STP à la suspension GB produit une diminution du volume de filtrat. De même, en présence de sels, on observe en présence de STP une diminution très nette du volume filtré par rapport à la même suspension sans polymère. En particulier, on peut remarquer que le volume filtré à partir d'une suspension GB + STP+ NaCl est inférieur à celui d'une suspension GB + STP.

- Système GB + PAC + Sels

Les courbes de filtration présentées sur la figure 5.7 montrent, en présence de PAC, une évolution des volumes filtrés en fonction de la salinité semblable à celle observée en présence de STP. Par contre, l'effet réducteur de filtrat du PAC est encore plus prononcé que pour le STP. En particulier, la augmentation de perméabilité liée à l'effet agglomérant des particules d'argile par le sel est compensé intégralement par le PAC à la fois en présence de NaCl et de KCl.

L'ensemble des résultats regroupés sur la figure 5.8 permettent de comparer les performances des deux polymères en tant que réducteur de filtrat. Ils montrent que:

- pour une même concentration en polymère, en l'absence de sels ou en présence de NaCl et KCl, le filtrat est plus élevé dans les suspensions contenant du STP; l'écart est très marqué en présence de KCl.

- les deux polymères se comportent différemment en présence d'ions divalents Ca^{2+} . C'est le seul cas pour lequel le filtrat obtenu avec le PAC est supérieur à celui obtenu avec le STP. Les solutions de PAC ont des propriétés fortement modifiées en présence de cations divalents. On observe dès la mise en contact des deux préparations, une précipitation de la suspension, alors que dans les mêmes conditions, la suspension Greenbond + STP + CaCl_2 reste homogène. Cette précipitation du PAC en présence de CaCl_2 est due aux fortes interactions entre les groupements COO^- portées par les chaînes de PAC avec les ions Ca^{2+} . Dans les conditions décrites ci dessus, l'effet agglomérant ou flocculant des ions calcium vis à vis des particules d'argile reste dominant et ceci quelque soit le polymère ajouté .

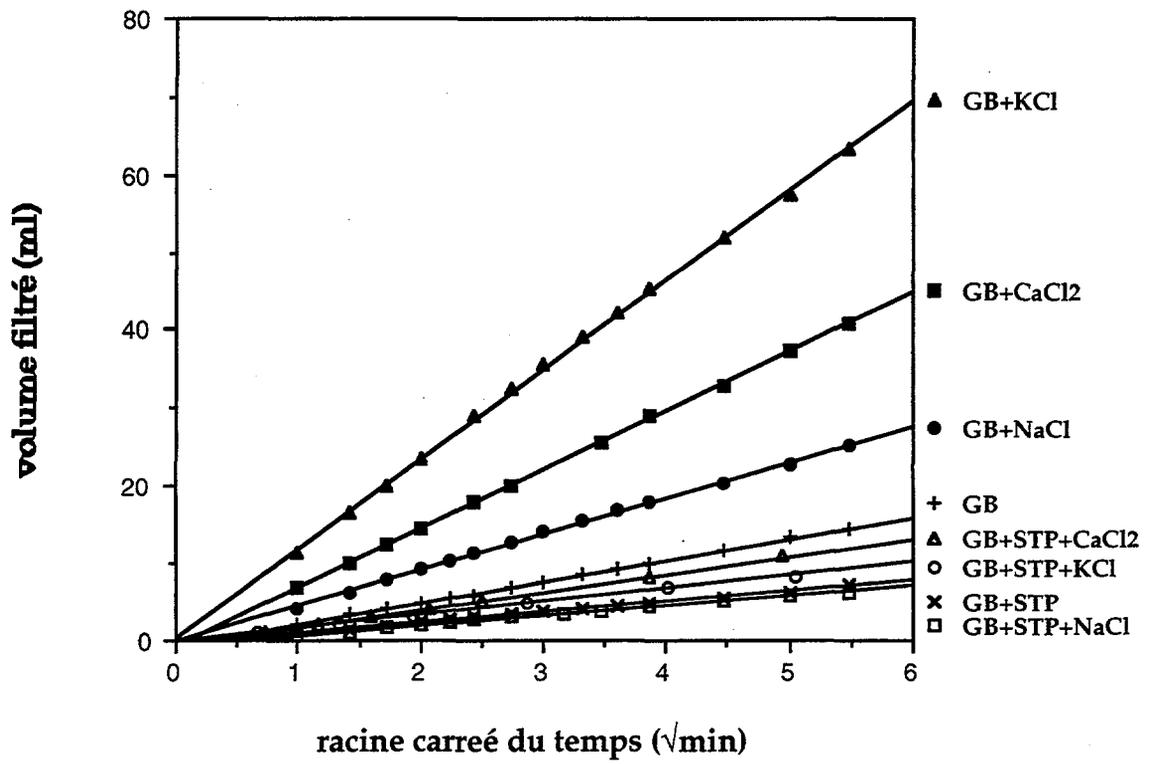


Figure 5.6: Courbes de filtration des systèmes GB+sels+STP

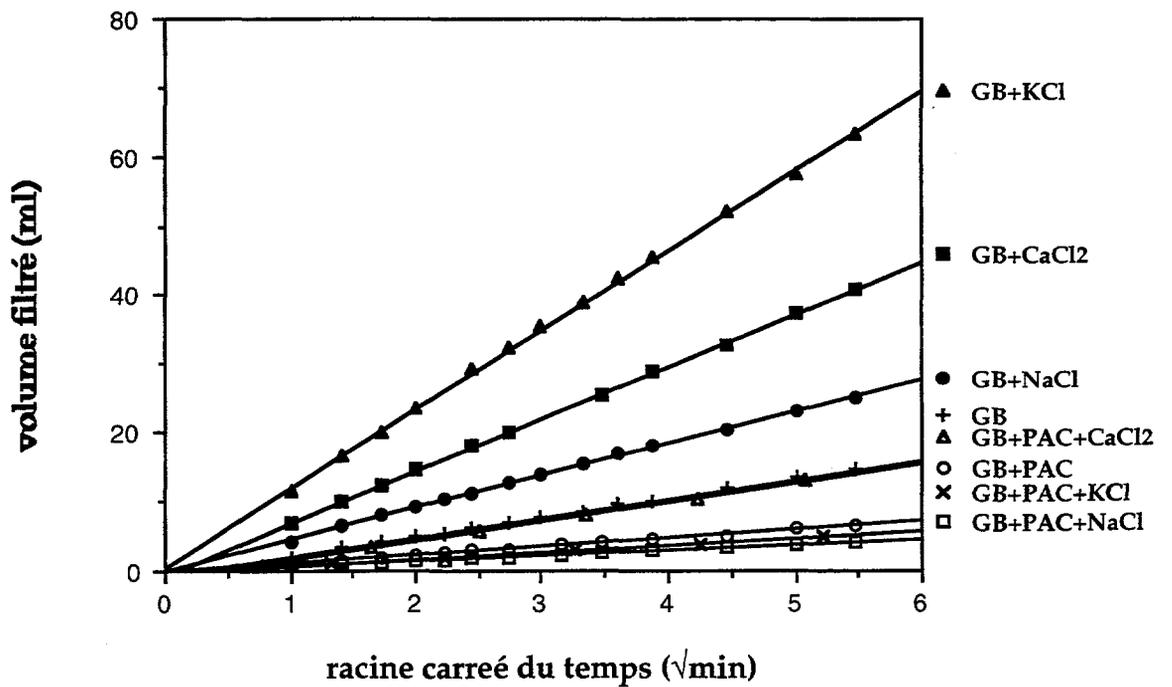


Figure 5.7: Courbes de filtration des systèmes GB+sels+PAC

5.4.2 - Epaisseur et teneur en eau des cakes

Les mesures des épaisseurs de cake et des teneurs en eau pour les différents systèmes contenant polymères et électrolytes sont regroupées dans le tableau 5.7. Nous observons que:

- la présence de polymère dans la suspension de départ entraîne, parallèlement à la diminution des volumes filtrés, une diminution de l'épaisseur du cake.

- la teneur en eau des cakes formés à partir d'une suspension argile + polymère en présence ou non de sels est comprise entre 86 et 92% .

GB 30 g/l	Poly. 3 g/l	Sels 0,5 M	V filtré (cm ³)	Epaisseur du cake (mm)	Masse eau/solide	Teneur en eau du cake (%)
GB	/	/	14,5	2,0	7,3	88
GB	STP	/	7,1	1,5	8,1	89
GB	STP	NaCl	6,3	1,0	6,7	87
GB	STP	KCl	7,3	2,5	10,1	91
GB	STP	CaCl ₂	16,5	3,5	6,1	86
GB	PAC	/	6,5	2,0	11,5	92
GB	PAC	NaCl	4,2	1,0	/	/
GB	PAC	KCl	5,4	1,5	/	/
GB	PAC	CaCl ₂	14,4	4,5	/	/
GB	/	NaCl	25,3	3,5	7,3	88
GB	/	KCl	63,5	8,0	6,7	87
GB	/	CaCl ₂	44,0	5,5	4,0	80

Tableau 5.7. Caractéristiques des cakes GB+polymères+électrolytes

5.4.3 - Adsorption et rétention des polymères

Pour mieux comprendre l'efficacité des polymères, nous avons réalisé des mesures d'adsorption de ces polymères sur la montmorillonite pour

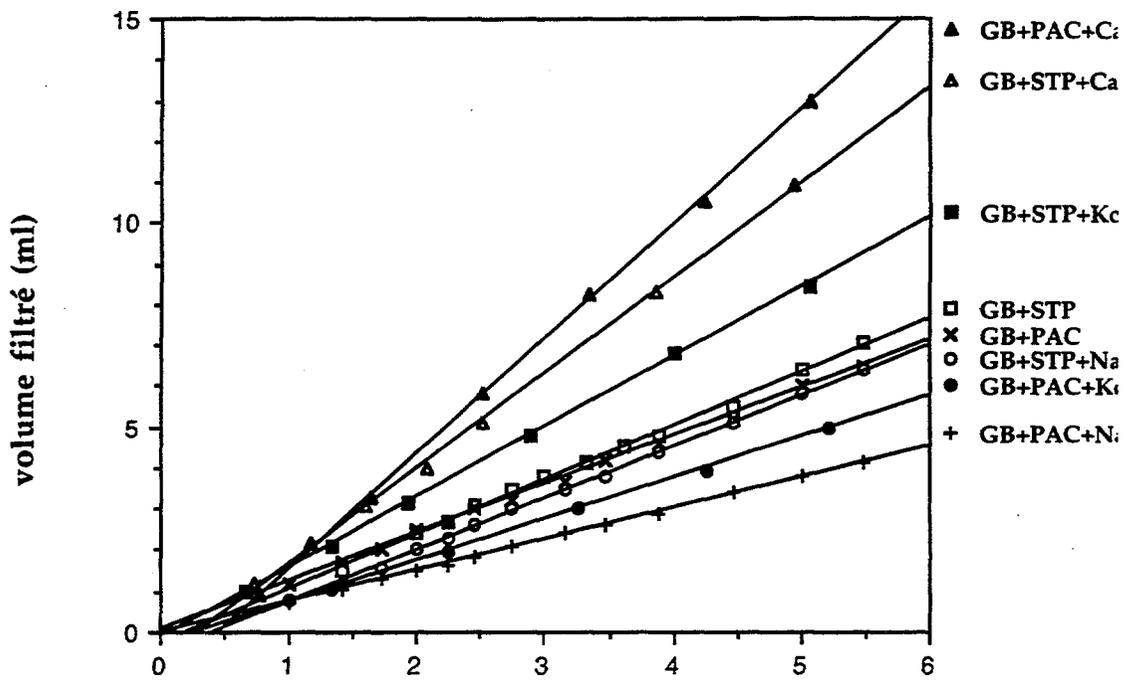


Figure 5.8 Courbes de filtration comparatives STP et PAC

Adsorption des polymères

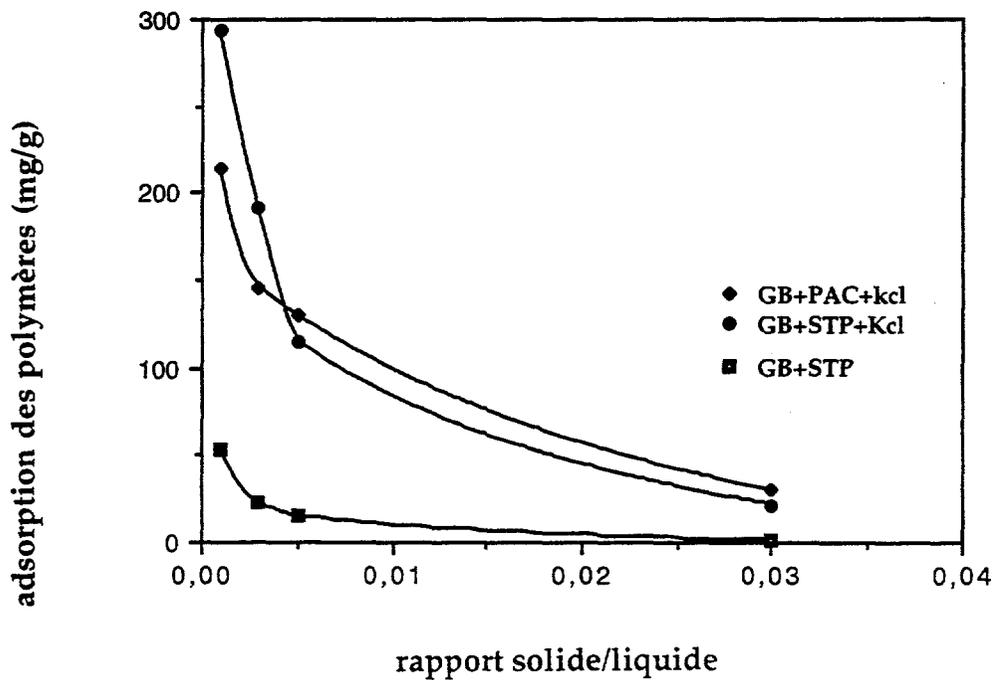


Figure 5.9 Influence du rapport S/L sur la quantité de polymère adsorbé

différents rapports solide/liquide et pour différentes concentrations en polymère, en présence ou non d'électrolytes (NaCl, KCl et CaCl₂ 0.5mole/l). Nous avons d'autre part entrepris des mesures de la concentration de polymère dans le filtrat au cours d'une filtration.

5.4.3.1 - Quantité de polymère adsorbé sur l'argile

En l'absence d'électrolytes

L'évolution de l'adsorption des deux polymères (concentration initiale de 1000 ppm) à différents rapports solide/liquide est présentée dans le tableau 5.8. Pour le STP nous observons une diminution du niveau d'adsorption lorsque la concentration en argile augmente. Ce phénomène est bien connu; il est dû à la diminution de surface d'argile accessible au polymère résultant de l'agrégation des particules pontées par les chaînes de polymères. Pour le PAC, l'adsorption est nulle (ou du moins non mesurable avec la méthode utilisée), quelque soit le rapport solide/liquide étudié.

Suspension GB (g/l)	1		3		5		30	
+ Polymère 1000 ppm	STP	PAC	STP	PAC	STP	PAC	STP	PAC
Adsorption (mg/g)	54	0	23	0	15	0	2	0

Tableau 5.8 Adsorption du polymère à différents rapports solide/liquide

Le tableau 5.9 montre qu'une augmentation de la concentration en STP se traduit par une augmentation de l'adsorption de ce polymère. L'adsorption du PAC est toujours nulle pour une concentration initiale en polymère de 3 g/l.

Suspension GB (g/l)	3				30			
+ Polymère (ppm)	1000		3000		1000		3000	
Adsorption du polymère (mg/g)	STP	PAC	STP	PAC	STP	PAC	STP	PAC
		23	0	35	0	2	0	7

Tableau 5.9 Adsorption du polymère à différentes concentrations en polymère

En présence d'électrolytes

Ayant noté des différences entre le STP et le PAC au niveau du comportement en filtration des suspensions en présence de KCl, nous avons étudié de manière plus détaillée l'adsorption de ces deux polymères en présence de KCl. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.10. On observe d'abord que l'adsorption des deux polymères est plus forte en présence de sel. Ces résultats s'expliquent par la diminution des répulsions électrostatiques entre l'argile chargée négativement et les polyélectrolytes anioniques lorsque la force ionique augmente. En présence de KCl, le STP s'adsorbe plus fortement que le PAC pour des faibles rapports solide/liquide mais la tendance est inversée à forte concentration en solide. Les courbes représentant l'évolution de la quantité adsorbée avec S/L sont représentées sur la figure 5.9.

Suspension GB (g/l)	1		3		5		30	
+ Polymère 1000 ppm	STP	PAC	STP	PAC	STP	PAC	STP	PAC
Quantité adsorbée (mg/g)	294	214	191	146	115	95	22	30

Tableau 5.10 Adsorption des polymères à différents rapports S/L en présence de 0.5 M KCl

L'adsorption de ces deux polymères en présence de NaCl et CaCl₂ a été mesurée sur des systèmes très concentrés en argile (30 g/l). Les mesures sont seulement indicatives en raison d'une part, des difficultés rencontrées au cours des opérations de séparation des phases par centrifugation et d'autre part des faibles différences de concentration en polymère mesurées à ces forts rapports S/L. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.11. Nous constatons que l'adsorption des deux polymères est comparable en présence de NaCl. En présence de CaCl₂ la valeur mesurée avec le PAC est importante mais résulte non seulement de l'adsorption mais aussi de la précipitation du polymère.

Quantité de polymère adsorbé (mg/g)	//	NaCl	KCl	CaCl ₂
PAC	0	56	77	92
STP	7	55	61	68

Tableau 5.11: Adsorption des polymères STP, PAC dans les suspensions GB + électrolytes (conditions: GB 30 g/l, polymère 3g/l, sels 0.5 mol/l)

5.4.3.2 - Concentration de polymère dans le filtrat

Nous avons effectué des dosages de polymère dans le filtrat pour évaluer l'évolution de la concentration en polymère en fonction du temps. Les résultats sont indiqués sur la figure 5.10. Ils sont aussi représentés sur la figure 5.11 exprimé en % de polymère libre dans le filtrat, c'est à dire le rapport entre la concentration de polymère dans le filtrat et la concentration en polymère libre dans la suspension (i.e. la concentration en polymère non adsorbé).

Nous constatons que:

- pour tous les systèmes étudiés, une grande quantité de polymère passe dans le filtrat dans les premières minutes de la filtration (< 5 min).

- en l'absence de sels:

- * rapidement, on atteint un plateau en présence de STP. Le pourcentage du polymère dans le filtrat reste constant pendant toute la durée de la filtration.

- * par contre, en présence de PAC, la concentration en polymère diminue lentement et continuellement dans le filtrat, ce qui traduit un piégeage important de ce polymère dans la porosité du cake.

- En présence de sels, le piégeage des deux polymères dans les cakes est moins important. Cet effet est particulièrement marqué pour les systèmes à base de STP.

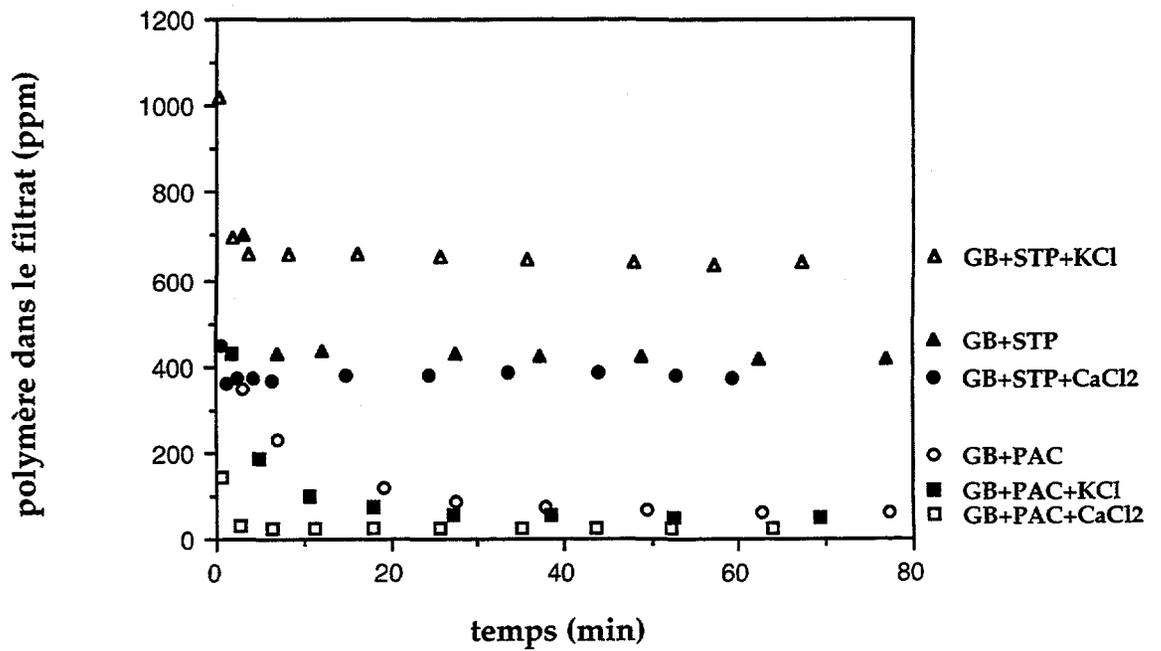


Figure 5.10 Concentration de polymère dans le filtrat (en ppm)

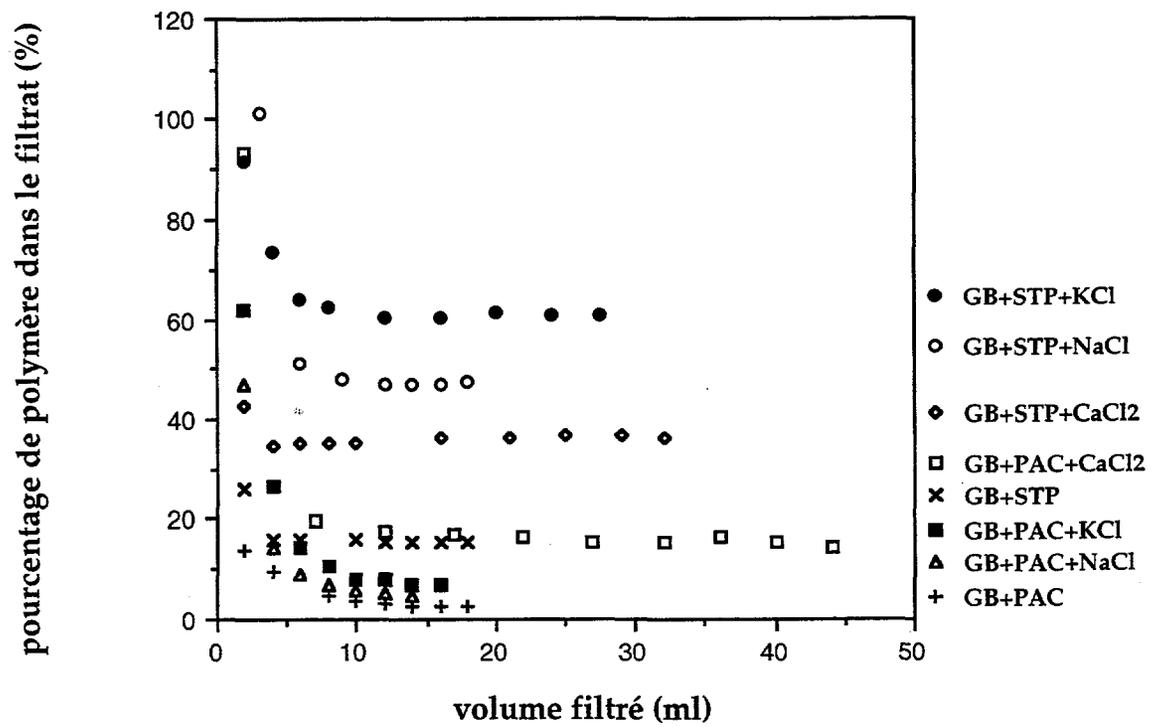


Figure 5.11 Pourcentage de polymère libre dans le filtrat

L'ensemble des résultats des mesures d'adsorption et de rétention (par piégeage) sont regroupés dans le tableau 5.12.

GB 30 g/l	Poly. 3 g/l	Sels 0,5 M	Volume filtré (ml)	CPoly. filtrat (ppm)	QPoly. adsorbé (mg/g)	CPoly. libre (ppm)	% Poly. filtrat
GB	STP	/	14,2	705-416	7	2715	26-15
GB	STP	NaCl	12,5	1236-604	55	1274	97-47
GB	STP	KCl	18,6	1057-698	61	1153	92-60
GB	STP	CaCl ₂	33,0	445-370	68	1137	42-35
GB	PAC	/	13,0	347-65	0	2800	12-2
GB	PAC	NaCl	8,4	605-65	56	1292	47-5
GB	PAC	KCl	10,8	312-50	77	698	47-7
GB	PAC	CaCl ₂	28,8	143-22	92	153	93-14

NB: les premiers chiffres correspondent aux valeurs en début de filtration, alors que les deuxièmes chiffres correspondent aux valeurs en fin de filtration

Tableau 5.12 Mesures des quantités de polymère adsorbé et %polymère dans le filtrat

Dans le cas du STP, on observe en présence de sels une concentration constante dans le filtrat en fin de filtration plus importante qu'en l'absence de sels et cela malgré une adsorption du polymère plus importante. Les mesures de perméabilité, qui seront présentées dans le paragraphe suivant, montrent pourtant que la perméabilité du cake GB + STP est équivalente à celle du cake GB+STP+NaCl. Ces résultats s'expliquent par une conformation différente des chaînes de STP suivant l'environnement ionique: pelote flexible de rayon assez faible en présence de 0.5 mol/l de sels et chaîne étendue plus rigide en absence de sels. Dans le cas GB+STP+KCl, on attend, d'après les mesures de viscosité intrinsèque, une conformation identique à celle du système GB+STP+NaCl. La quantité plus forte de polymère mesurée dans le filtrat s'explique par une plus forte perméabilité du cake. Notons que la connaissance de la distribution en taille du polymère

en présence de sels pourrait permettre d'évaluer les tailles de seuils de pores dans le cake.

Les différences observées entre le PAC et le STP s'expliquent donc par la conformation différente des deux polymères dans les conditions de salinité utilisées. En effet, malgré des poids moléculaires voisins, nous avons mesuré dans le cas du PAC une viscosité intrinsèque plus forte et un coefficient de Huggins plus fort ce qui traduit une plus grande rigidité et une agrégation des chaînes de PAC. Ces caractéristiques permettent d'expliquer que ce polymère est dans tous les cas fortement retenu dans le cake. Le mécanisme d'action du PAC en tant que réducteur de filtrat est essentiellement de colmater les pores du cake. Cet effet apparaît de manière évidente en l'absence de sel, puisque le PAC ne s'adsorbe pratiquement pas alors que la perméabilité du cake est très fortement diminuée.

5.4.4 - Etude de la texture des cakes (photos faites par MEB)

- Cake Greenbond + polymère (Planche 5.13)

En présence du polymère, le cake forme un réseau régulier. La texture observée est un réseau tridimensionnel et isotrope. Les parois sont fines, tendues et bien interconnectées et les pores ont des dimensions comprises entre 1 et 2 μm . La forme de ces pores est très régulière.

A fort grossissement (10000 fois ou plus), on observe à l'intérieur des pores de petits "filaments" pontant deux parois. Ce phénomène est plus fréquent en présence de PAC, car ce polymère a tendance à former des microgels et est plus fortement piégé dans les pores du cake. Hormis cette différence, les textures des deux cakes préparés l'un avec le PAC et l'autre avec le Thermachek sont comparables.

- Cake Greenbond + polymère + sel (Planche 5.14)

L'addition de sel à la suspension Greenbond + polymère entraîne un changement textural par rapport au même cake sans sel. Les pores sont plus grands, la texture est intermédiaire entre celle d'un cake de Greenbond + sels et celle d'un cake de Greenbond + polymère. Par rapport aux cakes GB + sels, la taille des pores plus faible traduit un état d'agrégation en suspension également plus faible.

A fort grandissement, en présence de PAC, on visualise le polymère à l'intérieur de la porosité sous la forme de filaments.

En présence de KCl, on observe toujours une orientation des particules d'argiles à proximité du filtre en présence de STP mais l'ajout du polymère diminue l'épaisseur de cette zone hétérogène. Par contre, en présence de PAC, cette zone orientée n'existe pas. Ceci peut s'expliquer par la forte viscosité du PAC qui ralentit le processus de sédimentation.

5.4.5 - Influence de la pression

L'influence de la pression différentielle (7 bars et 50 bars) a été étudiée sur différents systèmes.

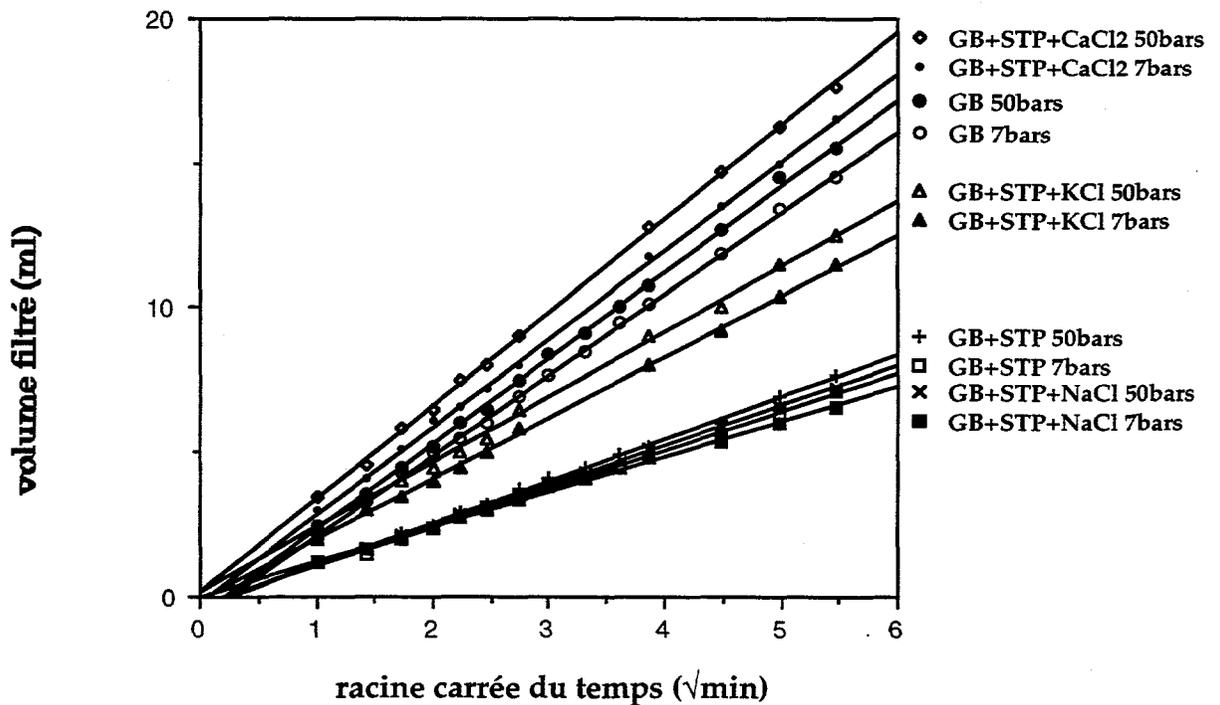


Figure 5.12 Influence de la pression sur les propriétés de filtration de systèmes GB+polymères+sels

Les courbes de filtration (figure 5.12) confirment que:

- le volume filtré varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps.

- le volume filtré dépend encore très peu de la pression en présence de polymère.

Nous confirmons également que l'épaisseur du cake obtenu à 50 bars correspond à celle d'un cake formé à 7 bars. D'autre part les textures des cakes formés à 7 ou 50 bars observées par cryomicroscopie sont très voisines. On ne note aucune différence significative.

5.4.6 - Perméabilité et coefficient de résilience des cakes

Nous avons mesuré les perméabilités des cakes à l'eau sous pression suivant le cycle: 7 bars, 50 bars, puis de nouveau à 7 bars afin de mettre en évidence le phénomène de relaxation des cakes. Pour comparer avec les cakes qui n'ont pas pu être réalisés sous 50 bars, nous avons effectué pour le cake GB + PAC deux cycles de pressions: 2, 7, et 2 bars, puis 7, 50 et 7 bars.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.13. On peut noter que:

- pour un cake GB + PAC, le coefficient de résilience est identique pour les deux cycles ce qui nous permet de comparer quantitativement l'ensemble des cakes étudiés.

- la perméabilité des cakes diminue en présence de polymère. D'autre part, la perméabilité diminue avec la pression, ce qui traduit une nouvelle fois la compressibilité des cakes.

- enfin le principal résultat est que l'addition de polymère dans la suspension augmente fortement le coefficient de résilience des cakes. Avec le PAC la relaxation est presque de 100%, sauf en présence de CaCl₂ où le PAC précipite. Le STP améliore aussi les propriétés de relaxation du cake, excepté en présence de CaCl₂, mais le STP est moins efficace que le PAC. Cet effet est probablement dû aux plus faibles volumes hydrodynamiques occupés par les chaînes de STP, qui de ce fait sont moins efficaces pour réaliser des pontages entre les particules d'argile (cf. schéma descriptif 5.2).

Suspension			K (10 ⁻⁶ darcy)		Coefficient de résilience (%)	
GB (30 g/l)	Poly. (3 g/l)	Sels (0.5 M)	2 bars	7 bars	2-7-2 bars	7-50-7 bars
GB	/	/	14,3	4,5	85	82
GB	/	NaCl	32,6	13,4	51	54
GB	/	KCl	198,2	66,2	20	/
GB	/	CaCl ₂	137,3	43,7	64	/
GB	STP	/	6,3	2,0	100	96
GB	STP	NaCl	/	1,3	/	92
GB	STP	KCl	/	4,8	/	66
GB	STP	CaCl ₂	/	12,2	/	56
GB	PAC	/	5,5	2,4	100	98
GB	PAC	NaCl	/	1,4	/	100
GB	PAC	KCl	/	1,6	/	97
GB	PAC	CaCl ₂	152,7	/	18	/

Tableau 5.13: Mesure de la perméabilité et du coefficient de résilience en présence de polymère

Le rôle des polymères anioniques est donc:

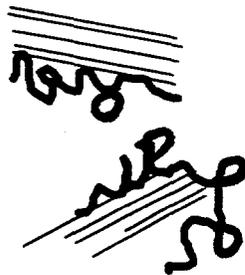
- de disperser les particules en suspension. Dans la suspension, la fraction volumique en particules est faible et donc la distance moyenne entre deux particules est grande devant le rayon hydrodynamique des chaînes. Dans ce cas, une chaîne de polymère ne s'adsorbe que sur une particule et stabilise la suspension par un effet stérique et électrostatique. Ce renforcement des répulsions stériques et électrostatiques entraîne une excellente stabilité du cake soumis à une contrainte de compression.

- dans le cake où la fraction volumique en solide est importante, les chaînes de polymères jouent le rôle d'agents de pontage entre les particules améliorant encore les propriétés d'élasticité du cake.

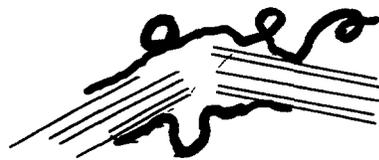
- enfin, les polymères colmatent les pores du cake par piégeage. Cet effet est particulièrement marqué pour le PAC. En présence de sels, le piégeage des deux polymères dans le cake est moins important qu'en l'absence de sels. (conformation de la macromolécule).

Ces trois mécanismes induisent une diminution de la perméabilité des cakes. Dans les conditions de salinité étudiées, les deux polymères STP et PAC ont des comportements différents; le STP agit préférentiellement par les deux premiers mécanismes alors que le PAC agit préférentiellement par la combinaison des deux derniers. L'efficacité du PAC est particulièrement remarquable en présence de KCl car il est capable de colmater les interstices entre particules dans le réseau formé. L'état d'agrégation du polymère joue donc un rôle essentiel.

Rôle du polymère



Dispersion



Pontage



Colmatage

5.5 - Influence de la température

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la température sur les propriétés des suspensions d'argile, en présence ou non de polymères.

5.5.1 - Suspensions d'argile seule

Des suspensions d'argile Greenbond ont été préparées à différentes concentrations, 30, 45 ou 60 g/l. Les suspensions ont été vieillies à 180°C pendant 16h dans des cellules dites de "hot rolling" confinées sous 20 bars d'azote sous faible agitation.

Nous avons étudié l'influence de la température sur le changement de la viscosité de ces suspensions, les propriétés de filtration et la texture des cakes.

5.5.1.1 - Mesures rhéologiques

Les rhéogrammes montrant l'évolution de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement mesuré à 30°C sur les suspensions vieillies non réagitées sont indiqués sur les figures 5.13 et 5.14. On observe pour les concentrations de 45 et 60 g/l, un hystérésis entre la courbe correspondant aux gradients croissants et celle correspondant aux gradients décroissants qui indique une gélification des suspensions. Ce phénomène traduit une structuration des suspensions lors d'un vieillissement en température qui est progressivement détruite par application d'un cisaillement croissant. Avec la Greenbond, cette structuration n'existe que sous l'effet de la température et à partir d'une distance moyenne en particules correspondant à une concentration de 45g/l.

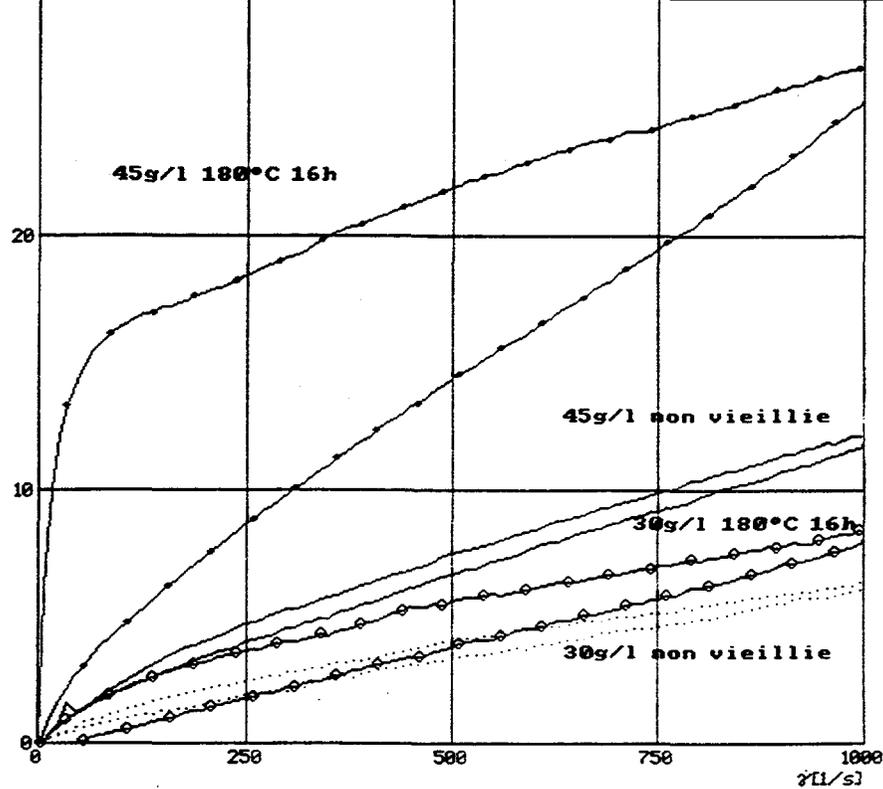


Figure 5.13 Rhéogrammes de suspension à 30 et 45 g/l avant et après vieillissement en température

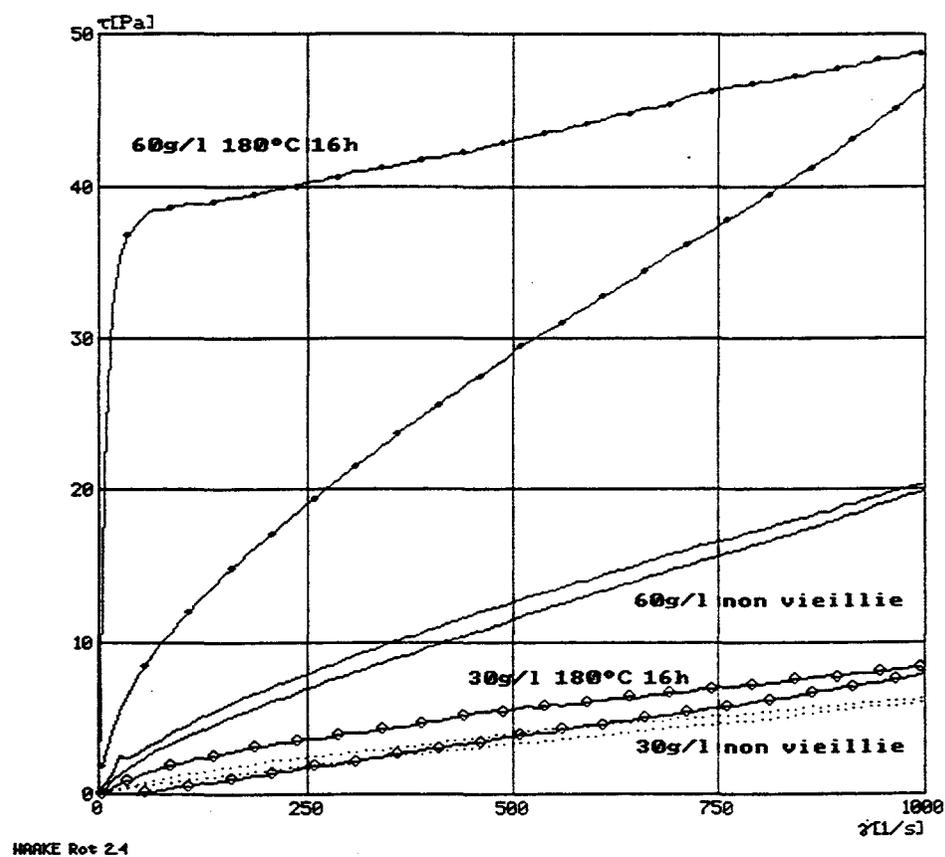


Figure 5.14 Rhéogrammes de suspension à 30 et 60 g/l avant et après vieillissement en température.

5.5.1.2 - Propriétés de filtration

Les résultats concernant la suspension Greenbond 30 g/l vieillie sont regroupés sur la figure 5.15. Après vieillissement de la suspension, le volume filtré à température ambiante est quasiment équivalent à celui d'une suspension non vieillie. Par contre on observe une forte augmentation du filtrat quand la filtration est conduite à 180°C ce qui s'explique par une simple diminution de la viscosité de filtrat à haute température.

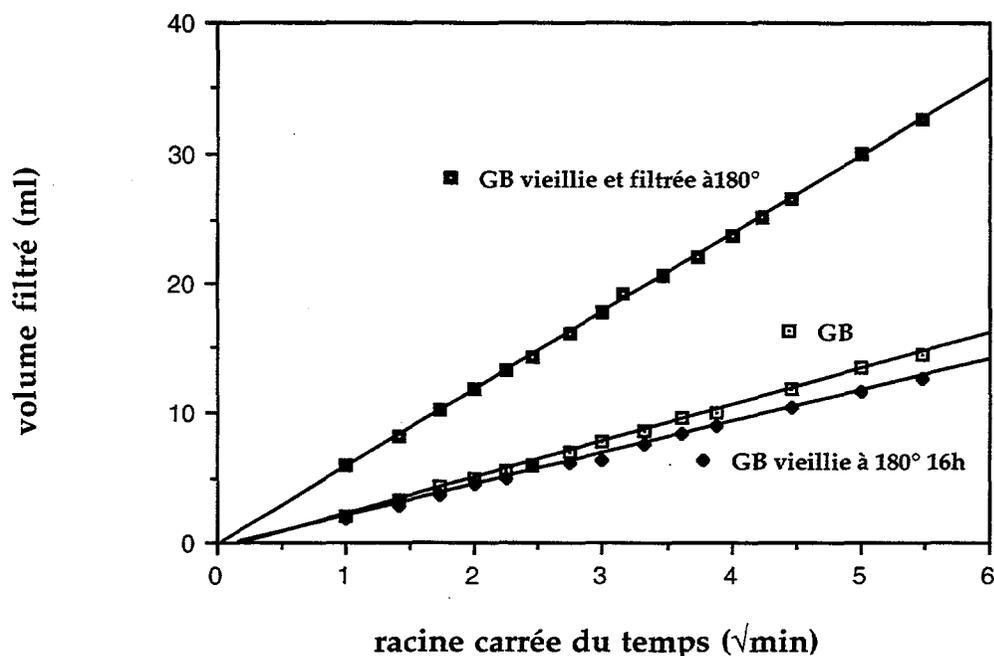


Figure 5.15 Filtrations HP/HT de suspensions GB 30 g/l vieilles ou non

Pour les suspensions Greenbond à 45 et 60 g/l, les courbes de filtration sont identiques avant et après vieillissement quand la filtration est réalisée à température ambiante. Ceci n'indique pas pour autant que les propriétés de filtration sont les mêmes puisque les épaisseurs des cakes construits ne sont pas identiques. L'épaisseur des cakes Greenbond à 45 et 60 g/l est plus importante après vieillissement des suspensions. Ceci indique un volume spécifique de cake plus élevé qui est à relier à l'existence d'une structuration de la suspension (cf. tableau 5.14).

Composition	Paramètre	Volume filtré 30 min (ml)	Epaisseur du cake (mm)
GB 30g/l		15,5	2,0
GB 30g/l vieillie à 180°C 16h		14,0	2,0
GB 30g/l vieillie et filtrée à 180°C		36,0	4,5
GB 45g/l		10,5	2,5
GB 45g/l vieillie à 180°C 16h		10,5	3,5
GB 60g/l		9,0	3,0
GB 60g/l vieillie à 180°C 16h		9,0	5,0

Tableau 5.14 Influence du vieillissement en température sur les propriétés de filtration

5.5.1.3 - Etude de la texture des cakes

Nous n'avons pas observé de différence significative entre les cakes GB 30 g/l obtenus avant et après vieillissement des suspensions filtrées à température ambiante ou haute température.

Par contre pour les suspensions Greenbond à 45 et 60 g/l, la taille des pores est plus grande après vieillissement des suspensions, ce qui traduit un état textural intermédiaire entre celui de la suspension "gélifiée" et le cake formé à partir d'une suspension non vieillie. Ces observations confirment que l'organisation des particules dans le cake est reliée à l'organisation des particules dans la suspension (Planche 5.15).

Remarque: nous avons étudié l'influence du vieillissement d'une suspension GB + KCl dans le but de détecter un début d'illitisation éventuel de l'argile. Les résultats ne montrent aucune évolution des propriétés et de la texture des cakes.

5.5.2 - Etude d'un système argile + polymère en température

Nous nous intéressons maintenant à l'effet de la température sur la stabilité des chaînes de polymère et leurs interactions avec les particules solides.

Pour bien comprendre les différents rôles joués par chaque constituant pendant le vieillissement de la suspension nous avons fait vieillir séparément les constituants de la suspension de GB + polymère.

5.5.2.1 - Propriété de filtration

Les courbes de filtrations des suspensions avant et après vieillissement sont montrées sur la figure 5.16. La suspension GB+PAC vieillie à 180°C sous azote, a des propriétés de filtration très dégradées par rapport à la suspension non vieillie de même composition . On retrouve en fait les propriétés d'une suspension GB simple ce qui montre que le polymère a été largement dégradé. Par contre dans le cas du système GB + STP, on observe les mêmes performances avant ou après vieillissement de la suspension. Ceci montre que le STP est moins sensible à la dégradation thermique en présence d'argile que ne l'est le PAC.

Les courbes de filtration obtenues après vieillissement séparé de chaque constituant de la suspension GB + STP sont montrées sur la figure 5.17. Lorsque le STP est vieilli seul à 180°C, nous observons une augmentation des volumes filtrés, ce qui traduit une dégradation partielle des chaînes de STP. Cette figure indique également que la présence d'argile protège les chaînes du polymère vis à vis de la dégradation thermique. Cet effet a déjà été mis en évidence au laboratoire (Audibert et al. 1995).

Les différents paramètres décrivant les propriétés de filtration sont regroupés dans le tableau 5.15.

Composition	Paramètre	Volume filtré 30 min (ml)	Epaisseur du cake (mm)
GB 30g/l		15,5	2,0
GB 30g/l vieillie à 180°C 16h		14,0	2,0
GB 30g/l vieillie et filtrée à 180°C		36,0	4,5
GB + STP		7,0	1,5
GB vieillie à 180°C 16h + STP		7,0	2,0
GB + STP vieillie à 180°C 16h		7,5	2,5
(GB + STP) vieillie à 180°C 16h		7,0	1,5
GB + PAC		6,5	1,5
(GB + PAC) vieillie à 180°C 16h		14,0	2,0
GB + KCl		59,0	8,0
(GB + KCl) vieillie à 180°C 16h		60,0	8,0

Tableau 5.15 Influence du vieillissement sur les propriétés des suspensions

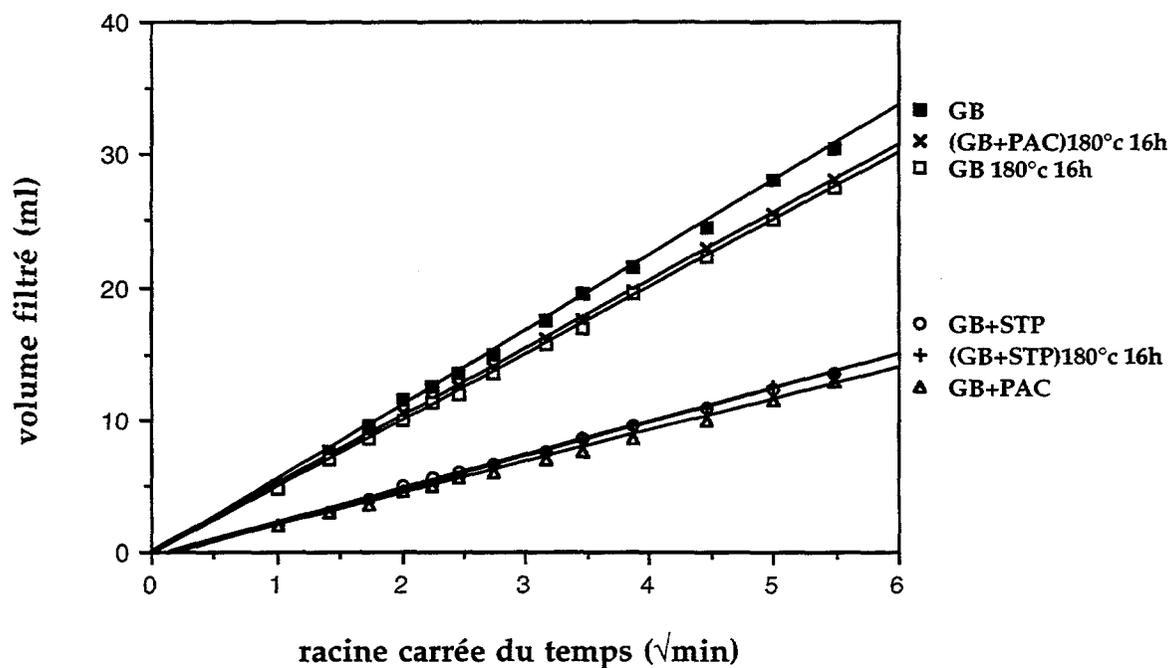


Figure 5.16 Filtrations de suspensions GB+STP ou GB+PAC vieillies ou non

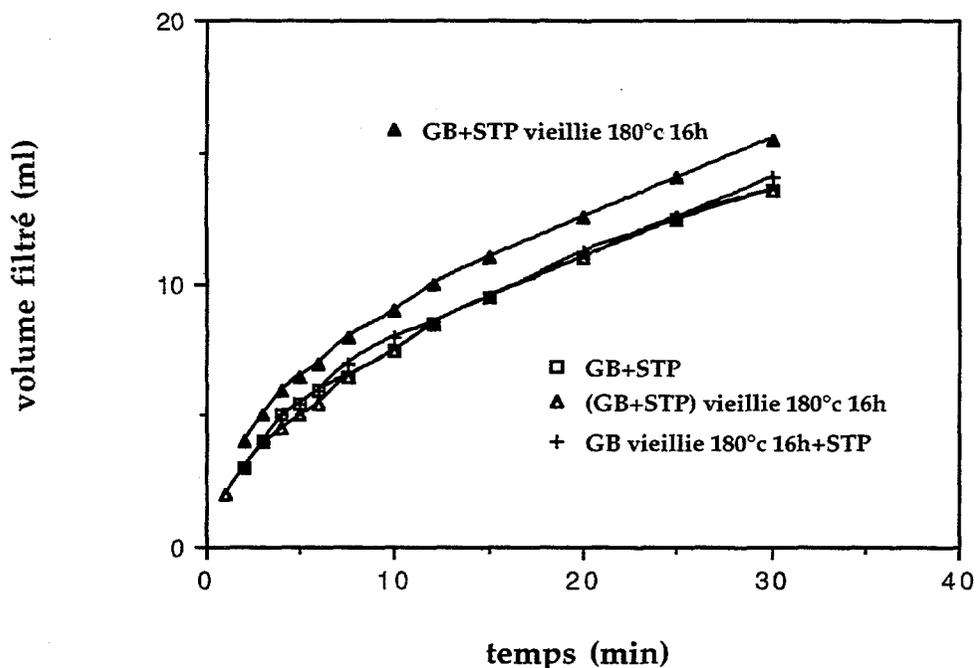


Figure 5.17 Filtrations de systèmes à base de GB et STP vieillis ou non

5.5.2.2 - Etude de la texture des cakes après vieillissement

Après vieillissement, la texture du cake GB + PAC est caractéristique de celle d'une suspension Greenbond brute ce qui confirme que le polymère est complètement dégradé à haute température. Pour un cake GB + STP, après vieillissement du STP seul, la taille des pores est intermédiaire entre celle du cake GB et du cake GB + STP non vieilli confirmant la dégradation partielle du polymère (Planche 5.15).

En conclusion, cette partie nous a permis de mettre en évidence:

- le phénomène de gélification des argiles au delà d'une concentration critique. Cette gélification dégrade les propriétés de filtration et la cryomicroscopie met en évidence une texture de cake intermédiaire entre celle de la suspension et celle du cake formé à partir d'une suspension non vieilli.

- l'influence de la dégradation des polymères sur les propriétés de filtration. A 180°C, le PAC est totalement dégradé, tandis que le STP ne l'est que

partiellement et est protégé par la présence d'une phase minérale. Ce résultat est très clairement illustré par les images de texture des cakes formés après vieillissement des suspensions .

Partie B : FILTRATION SUR TRANCHE DE ROCHE

L'objectif de cette partie est de caractériser le cake formé par filtration sur une roche. Nous avons choisi une roche simple et bien caractérisée: le grès de Fontainebleau. Le cake formé sur une roche est constitué de deux parties: un cake interne qui se forme à l'intérieur de la roche et un cake externe déposé sur la surface de la roche. Nous cherchons à visualiser le cake interne et à comparer sa texture, d'une part à celle du cake externe, et d'autre part à celle d'un cake formé sur papier filtre.

5.6 - Propriété de filtration sur tranches de roche

Les différentes suspensions ont été filtrées à travers une tranche de roche de grès de Fontainebleau (27 millimètres de diamètre sur 2 à 3 millimètres d'épaisseur) dans une cellule de filtration qui a été mise au point à partir d'une cellule standard API. Les échantillons de roche utilisés ont une perméabilité de 300 mD, une porosité de 12% et un rayon d'accès porosimétrique d'environ 12 microns.

Les courbes de filtrations des suspensions argile + électrolytes et argile + électrolyte + polymères sont présentées sur la figure 5.18.

Qualitativement on observe les mêmes évolutions sur tranches de roche que sur filtre papier à savoir:

- variation linéaire des volumes filtrés avec la racine carrée du temps;
- et classement identique des différents systèmes.

La seule différence concerne l'existence d'un volume filtré qui apparaît quasiment instantanément sur tranche de roche. Ce volume dit "de spurt" varie selon les systèmes. Le volume de spurt correspond au volume de

suspension filtrée nécessaire avant qu'il ne se forme à l'intérieur de la roche une zone continue de perméabilité réduite bloquant le transport des particules d'argiles. A partir de cette zone le cake s'épaissit à l'intérieur de la roche vers la surface amont formant ce que l'on appelle le cake interne. Au delà le cake s'épaissit à l'extérieur de la roche formant le cake externe.

On s'attend donc à ce que l'épaisseur du cake interne soit reliée au volume de spurt. La modélisation des courbes sous la forme:

$$V = V_s + a\sqrt{t}$$

permet de calculer le volume de spurt V_s ainsi que la pente des courbes a . Ces paramètres sont regroupés dans le tableau 5.16.

Y sont aussi indiquées les épaisseurs de cake interne mesurées à partir des photos de cryomicroscopie, et à titre de comparaison les coefficients a mesurés sur papier filtre.

Paramètre Cake	V_s (ml)	a (cm ³ /√min)		Epaisseur du cake interne (mm)
		Roche	Filtre	
GB	0,8	2,73	2,80	1,0
GB+NaCl	3,4	4,92	4,64	>3,0
GB+KCl	3,3	7,06	11,30	>3,0
GB+PAC	-	1,42	1,18	0,6
GB+STP	2,4	1,18	1,33	1,5
GB+STP+NaCl	5,5	1,10	1,26	>3,0
GB+STP+KCl	4,7	2,36	1,71	>3,0

Tableau 5.16 Pentés des courbes de filtration $V = f(\sqrt{t})$ des différents systèmes sur roche et sur filtre

La mesure de l'épaisseur du cake interne est délicate et assez peu précise car la frontière n'est pas linéaire et parallèle à la face d'entrée mais qualitativement on observe bien une augmentation du cake interne avec le volume de spurt.

Pour tous les systèmes pour lesquels la suspension de départ est non agrégée, on observe un excellent accord entre les pentes des courbes de filtration sur papier et sur tranche de roche. Ceci montre que la perméabilité du cake est indépendante du milieu filtrant.

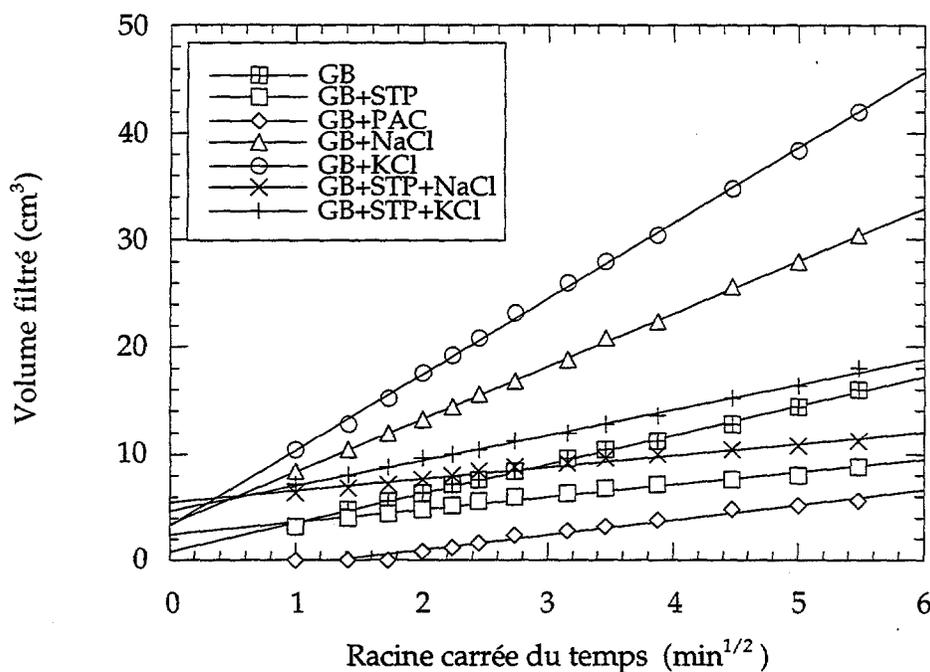


Figure 5.18 Filtrations de systèmes GB+polymères+sels sur tranches de roche

5.7 - Etude de la texture des cakes externes et des cakes internes

5.7.1 - Cake GB

Les planches 5.17 montrent les images de cakes formés sur filtre et sur roche (externe et interne) à partir d'une suspension GB sur un grès de Fontainebleau.

Texture du cake externe

Le cake externe a une texture comparable à celle formée sur papier filtre. La taille des pores est plus grande sur roche dans le cas du cake GB. Il s'agit probablement d'un artefact de congélation lié à l'inertie thermique importante de la roche comparée à celle du filtre (Planche 5.17).

Texture du cake interne

L'intérêt principal de la filtration sur roche est de pouvoir visualiser le cake interne formé dans le milieu poreux (Planches 5.16, 5.17 et 5.18).

Un résultat marquant est qu'au voisinage de la face d'entrée, on observe un cake interne dont la texture est très voisine de celle du cake externe. Plus en profondeur, on observe parfois des variations de tailles de pores mais la texture des parois reste similaire.

5.7.2 - Systèmes GB + polymères

Sur la planche 5.18, nous présentons la coupe d'un grès de Fontainebleau dans lequel une suspension de GB +PAC a été filtrée. La partie haute de l'image correspond à l'interface entre roche et cake externe.

A l'intérieur de la roche au voisinage de la surface, on observe un cake interne constitué par un réseau argile + polymère semblable au cake externe. Un peu plus loin (0.5 millimètre) la proportion en particules d'argile diminue. Lorsqu'on dépasse un millimètre de profondeur dans la roche, on ne trouve plus de particules d'argiles mais un réseau formé par des filaments de polymère. Il y a donc une filtration sélective des polymères par le cake interne. Les polymères peuvent donc pénétrer beaucoup plus profondément dans la roche et risquent d'endommager gravement le réservoir lors de sa remise en production.

Cet effet n'est pas observé avec le STP au MEB alors que les mesures (cf. partie précédente) ont montré que ce polymère passait pourtant en quantité importante dans le filtrat. Cette différence entre STP et PAC s'explique par une conformation différente des deux macromolécules. La mesure du second coefficient de Viriel k' montre en effet que les chaînes de PAC sont agrégées tandis que le STP est constitué de chaînes non agrégées. Les chaînes de PAC forment à l'intérieur des pores des microgels visibles à l'échelle du MEB, une fois déshydratés.

Pour comparer le comportement des deux polymères nous avons réalisé des filtrations de solutions de polymère seul à 3 g/l à travers des tranches de roche de 300 mD de perméabilité. Les variations de la concentration de polymère mesurées dans le filtrat en fonction du temps sont indiquées sur

la figure 5.19 et montrent que le STP n'est pas du tout piégé dans la roche puisque l'on retrouve la concentration initiale en sortie, alors que pour le PAC la concentration en polymère dans le filtrat diminue progressivement. Le PAC est donc piégé dans la porosité du milieu poreux. Compte tenu de la perméabilité de la roche on s'attend à des tailles de seuils de pores de l'ordre de 15 microns. Ces résultats permettent d'expliquer les excellentes propriétés "colmatantes" du PAC.

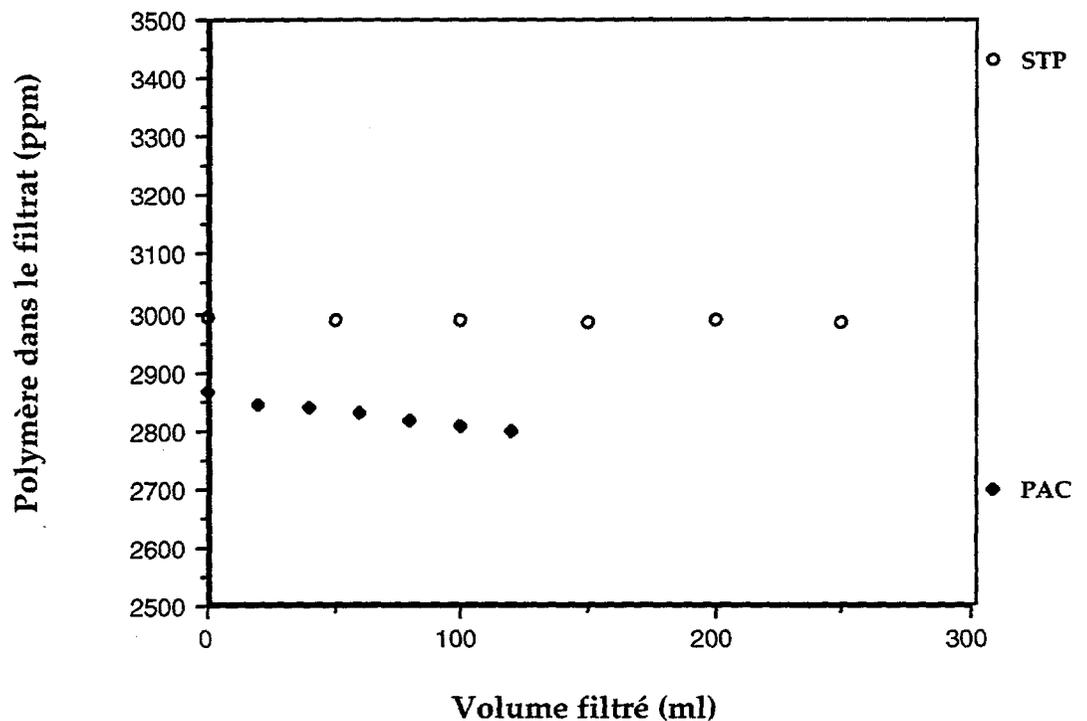
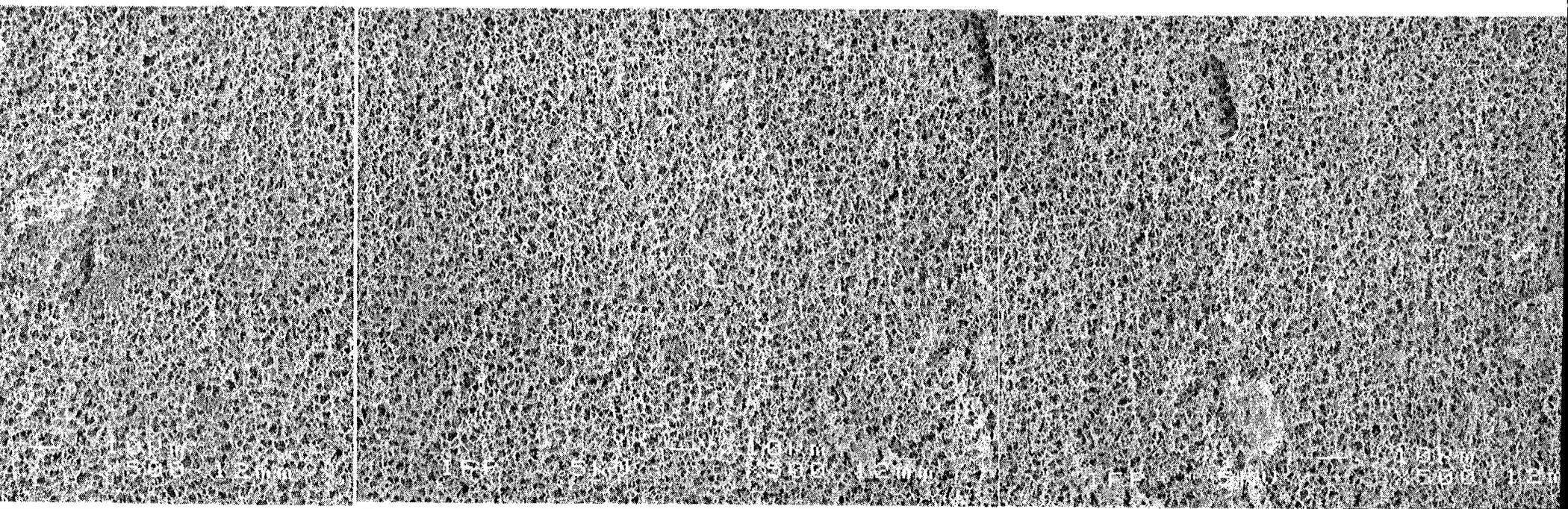
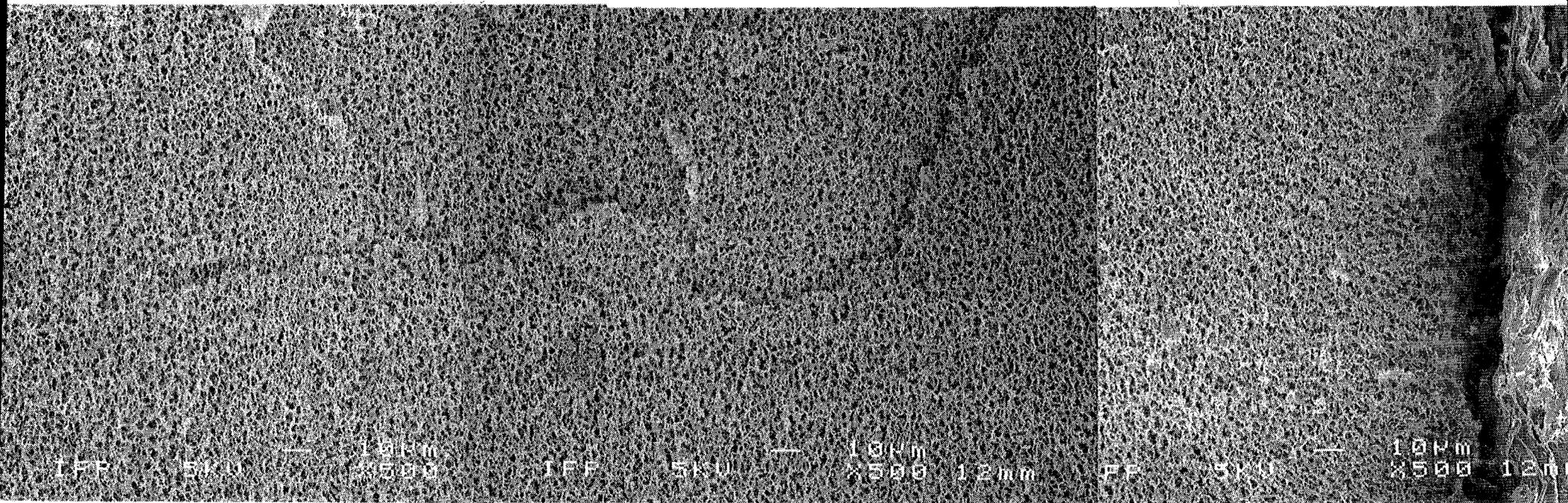
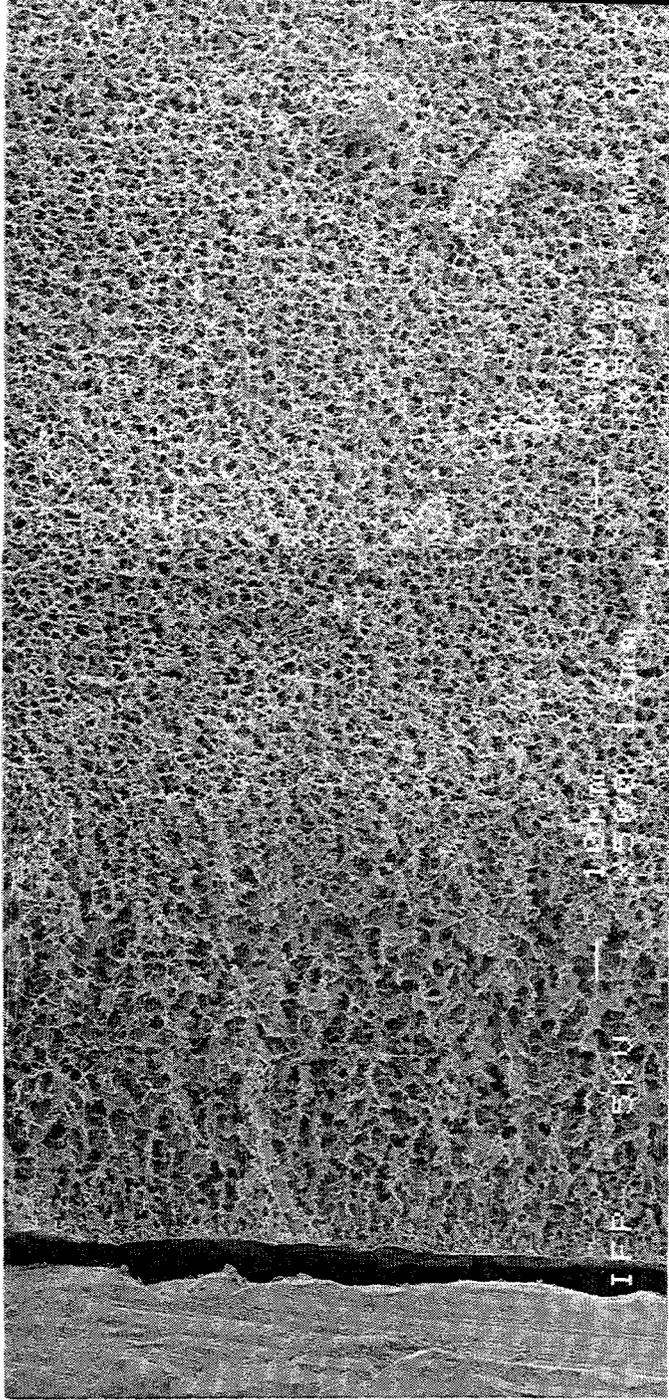


Figure 5.19 Evolution de la concentration de polymère dans le filtrat lors de la filtration d'une solution de polymère à travers une tranche de roche

En conclusion de cette partie, les propriétés de filtration mesurées sur filtre (norme API) sont comparables à une filtration sur roche dans le cas que nous avons traité (grès de Fontainebleau - 300 mD). L'avantage de filtrer sur roche est de pouvoir déterminer l'extension de la zone envahie par le filtrat. En particulier en présence de polymère, leur filtration à travers le cake peut conduire à un endommagement important de la formation forée.

Cake Greenbond 30g/l Filtration statique sur papier filtre (7 bars)





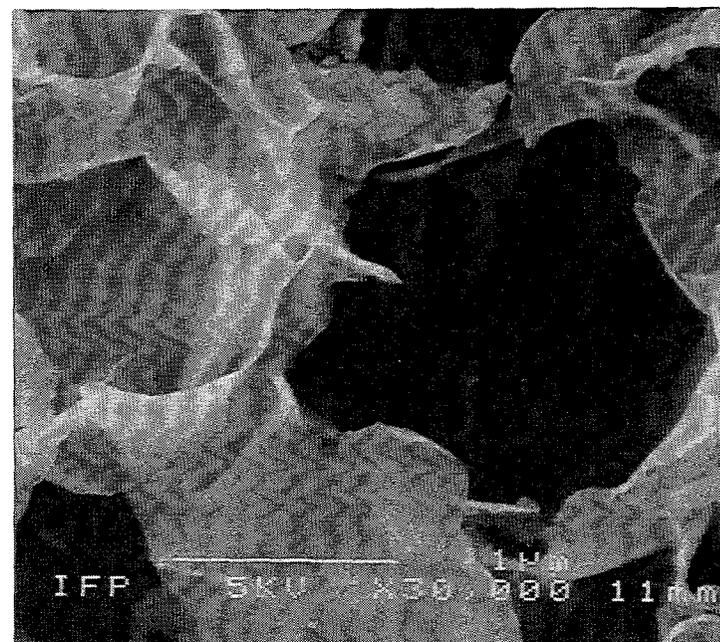
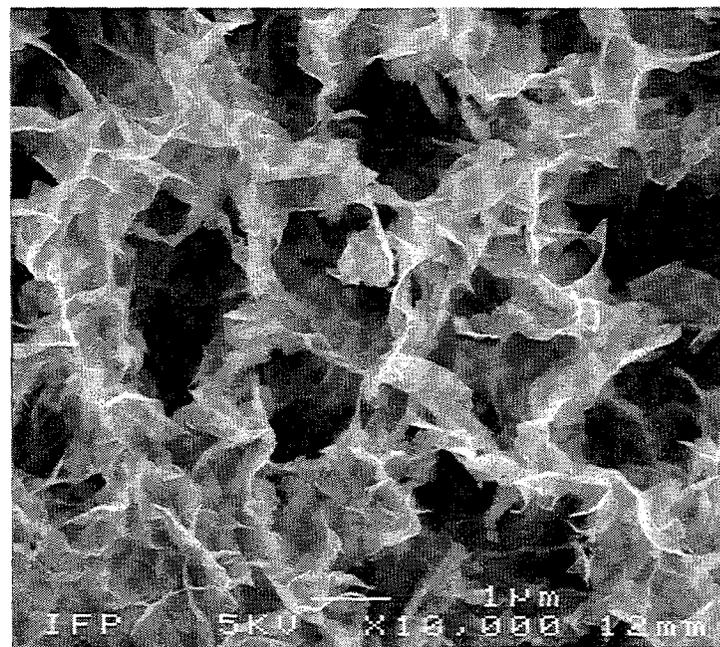
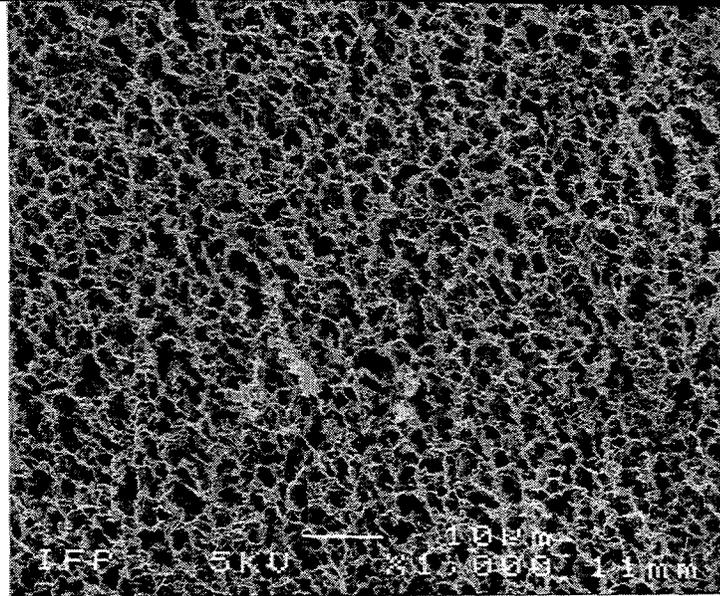
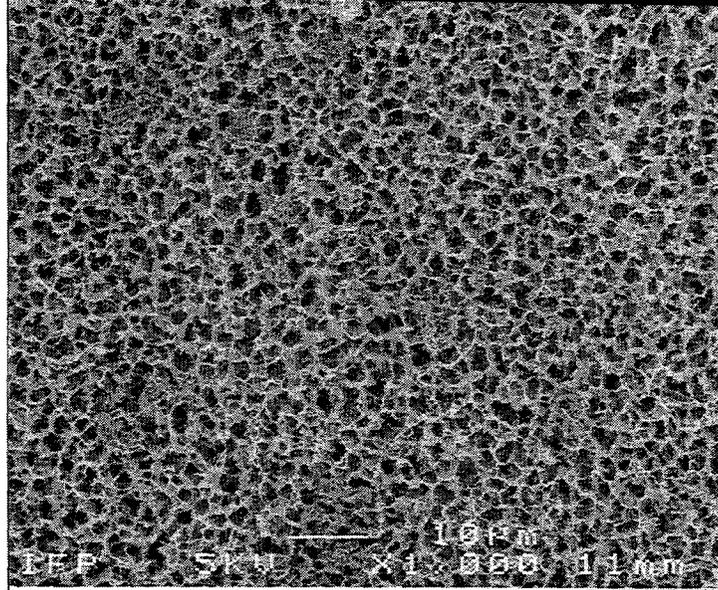
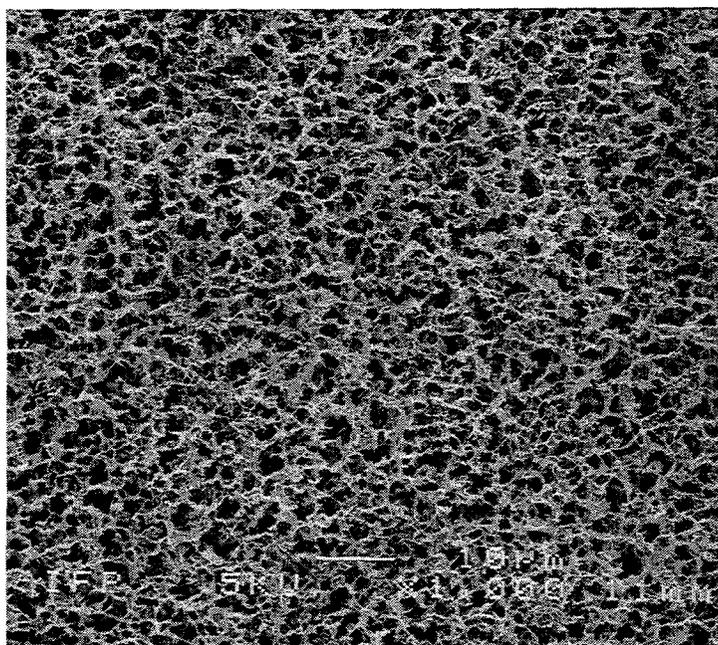


Planche 5.2

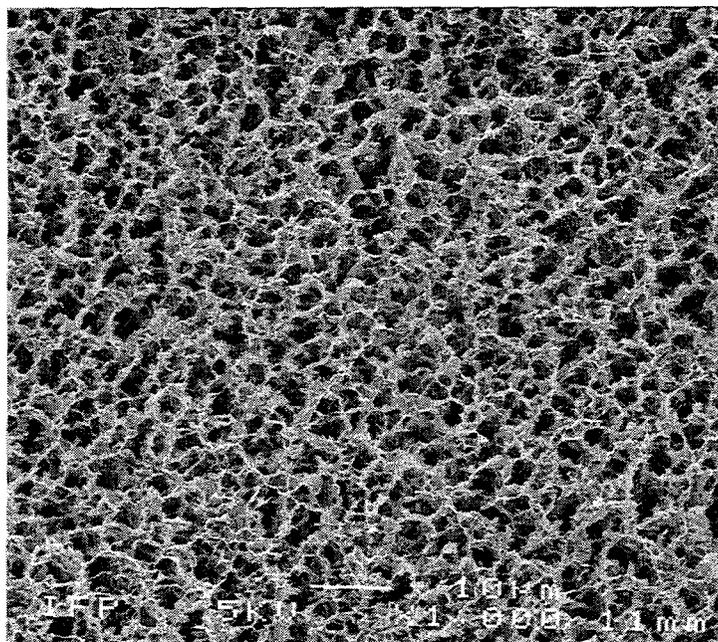
Texture d'un cake GB à différents grossissements



3 g/l



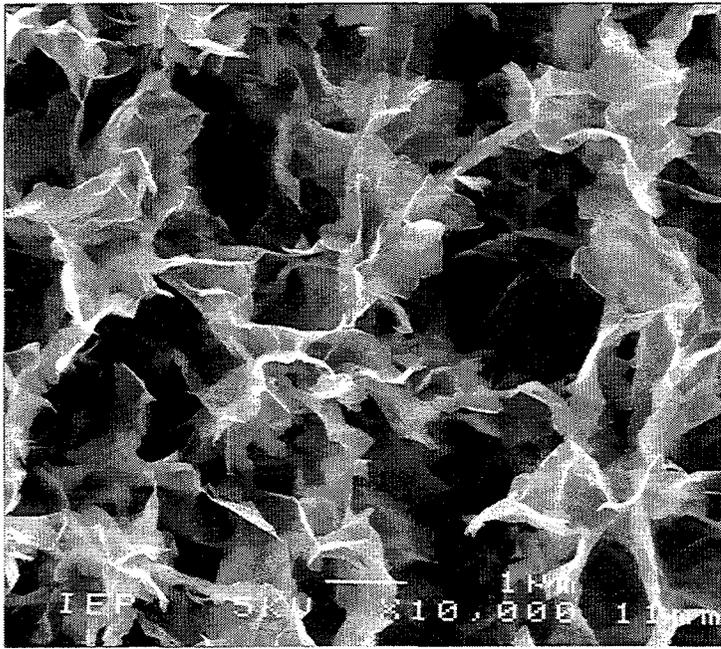
30 g/l



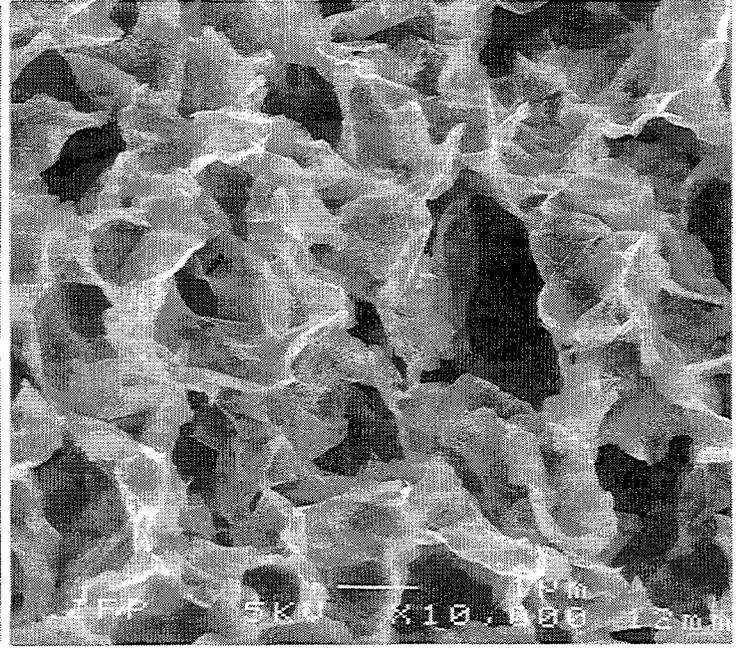
60 g/l

Planche 5.3

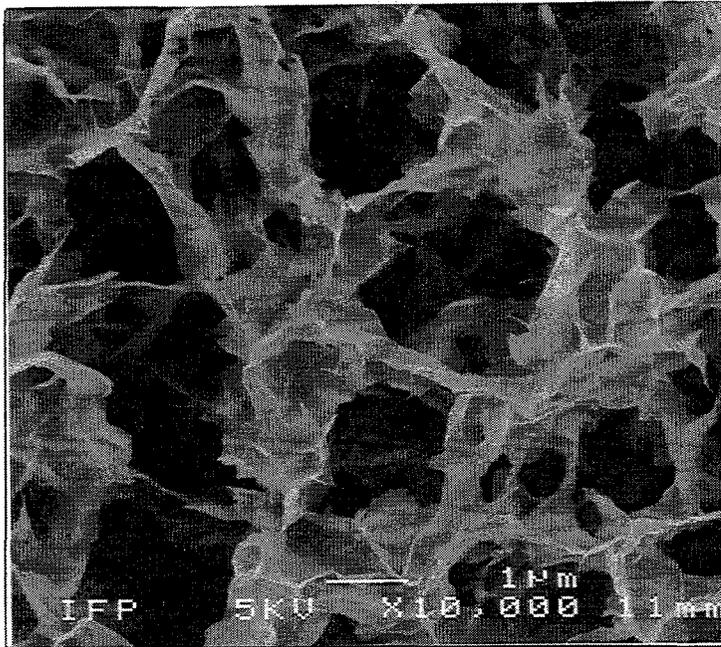
Influence de la concentration initiale d'argile en suspension sur la texture du cake



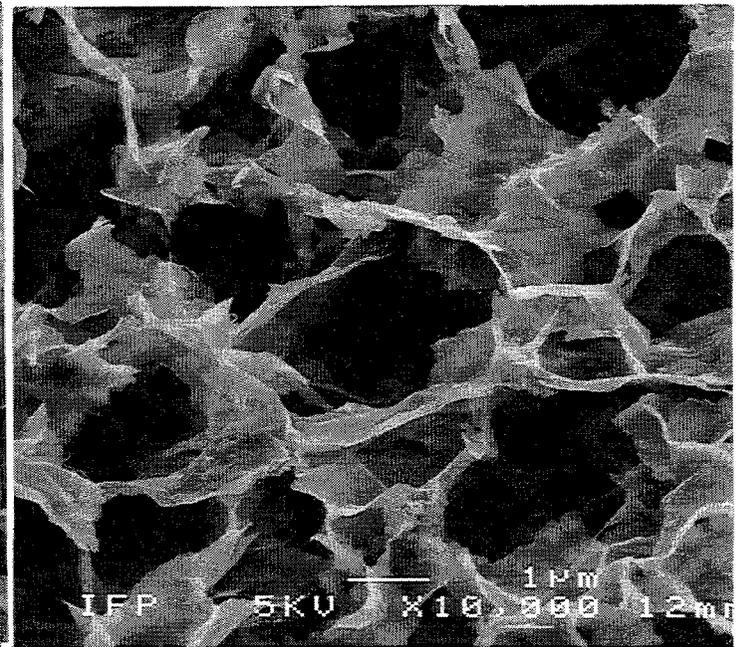
GB



GB + CaCl₂



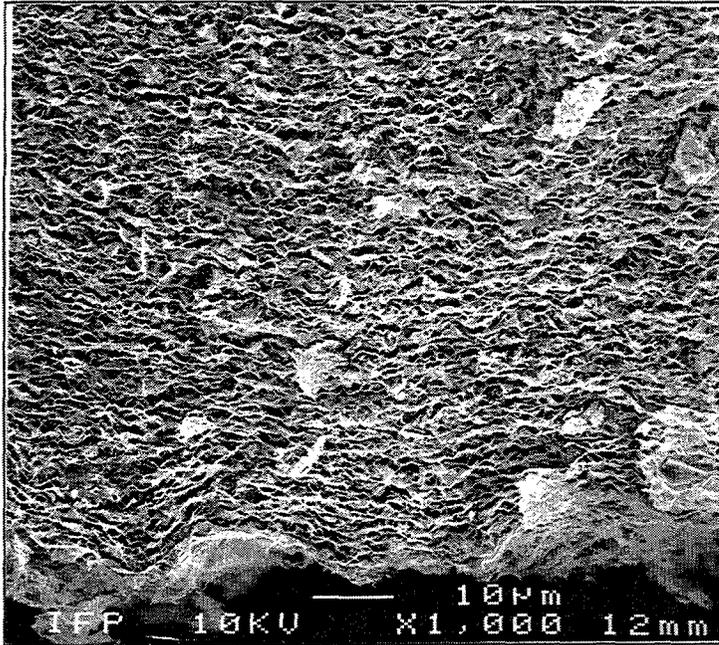
GB + NaCl



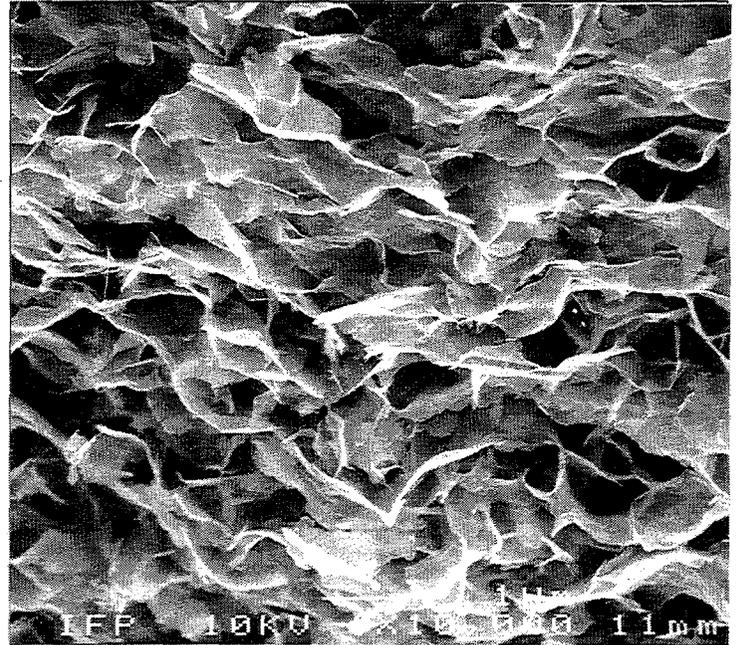
GB + KCl

Planche 5.4

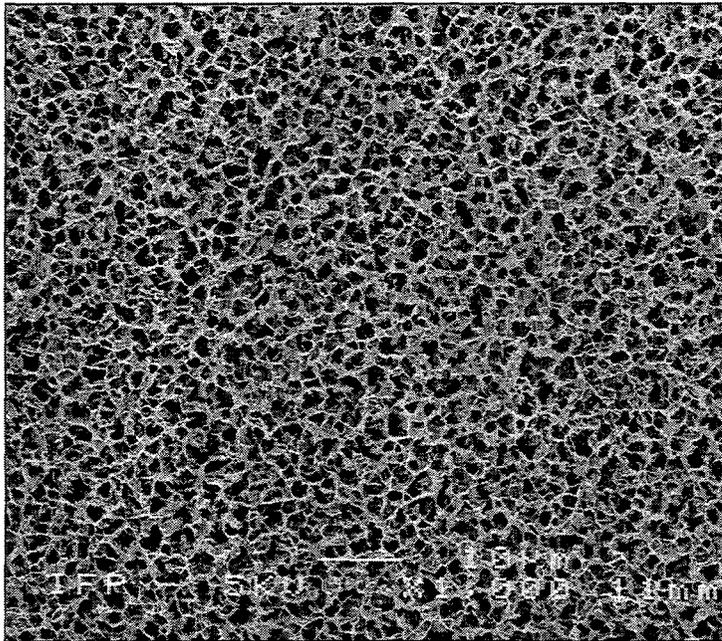
Influence de la nature de l'électrolyte sur la texture des cakes GB + Sels



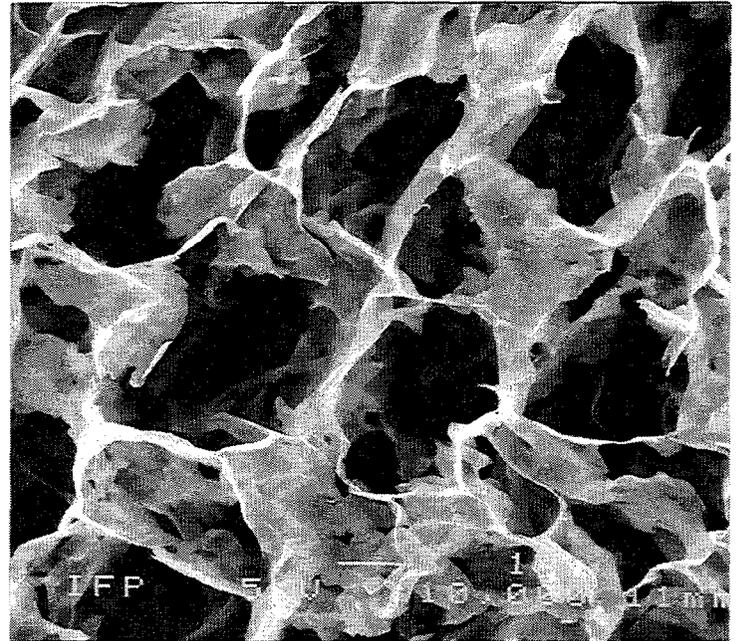
Zone située près du filtre



Zone située près du filtre



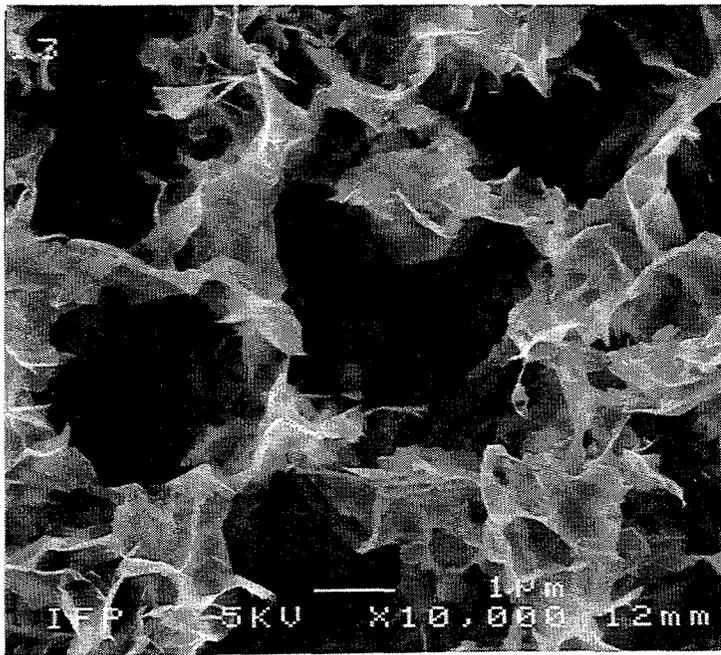
Zone située à environ 1 mm du filtre



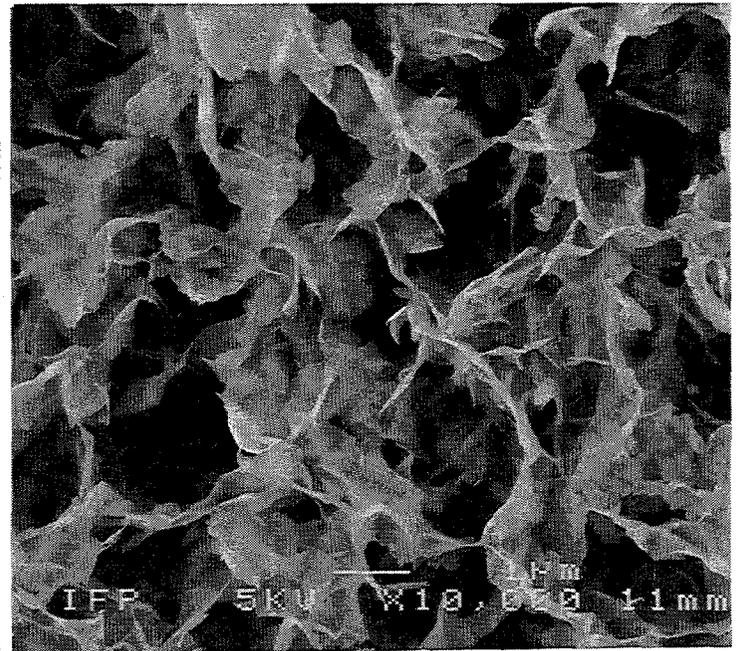
Zone située à environ 1 mm du filtre

Planche 5.5

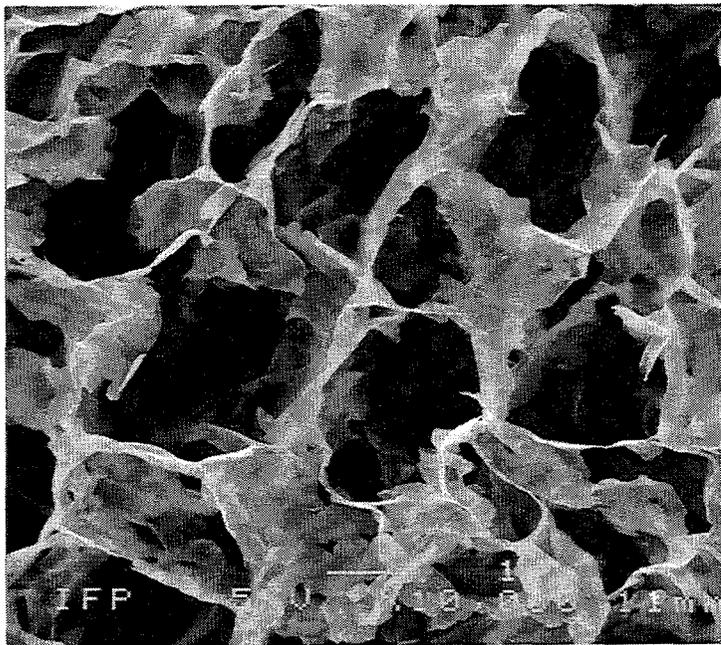
Mise en évidence d'une zone hétérogène à proximité du filtre (système GB + Kcl)



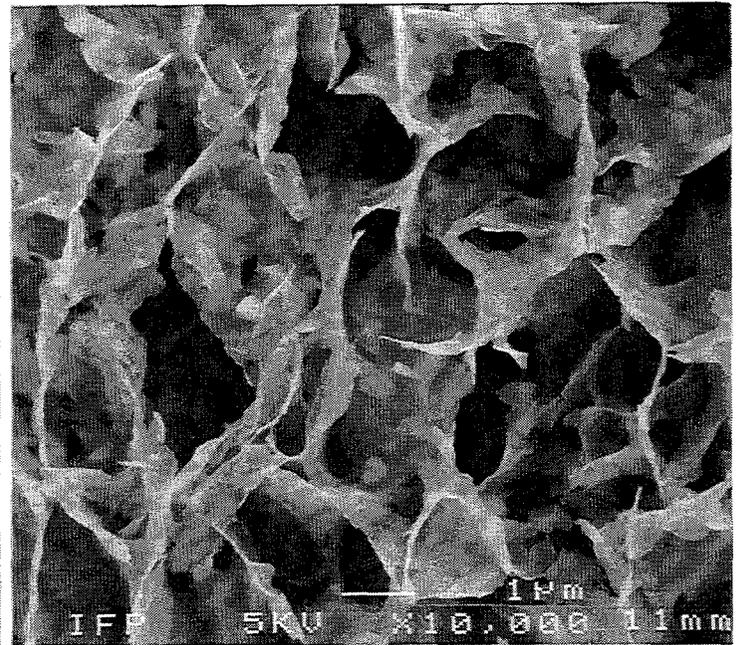
GB brute



GB échangée K+



GB brute + KCl



GB échangée K + KCl

Planche 5.6

Influence de l'échange K+ sur la texture des cakes

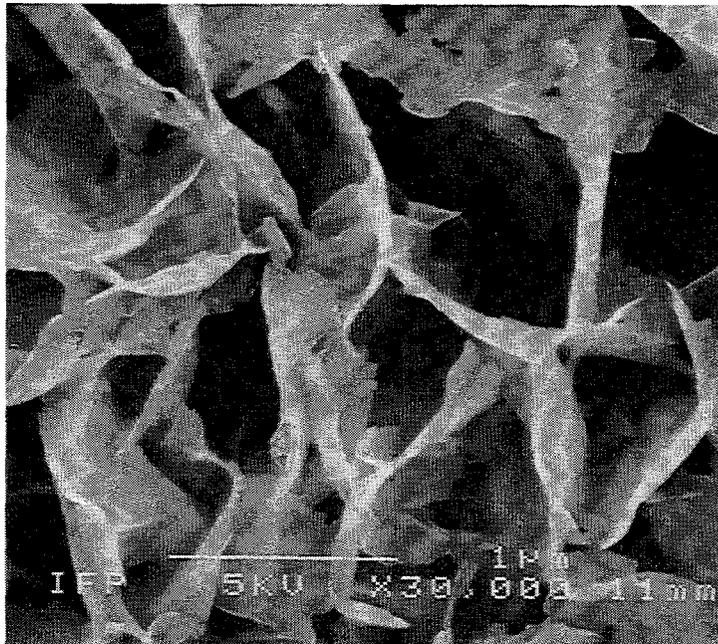
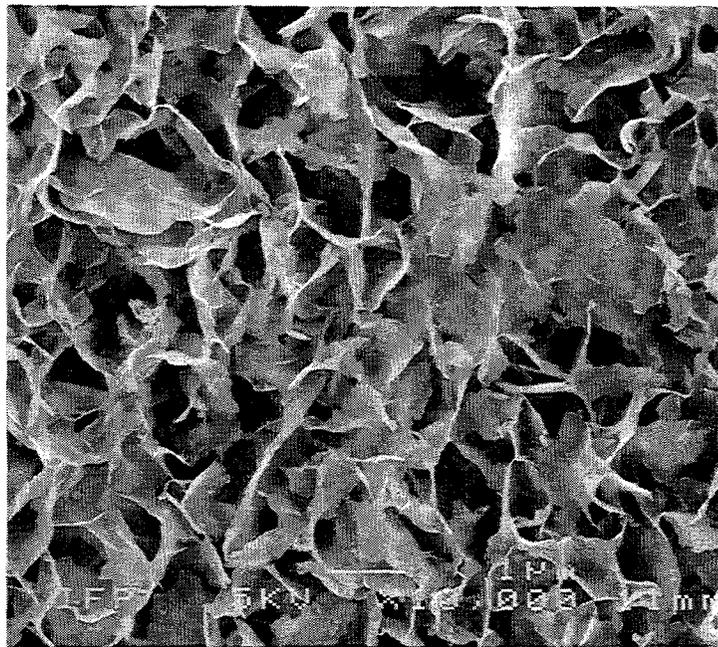
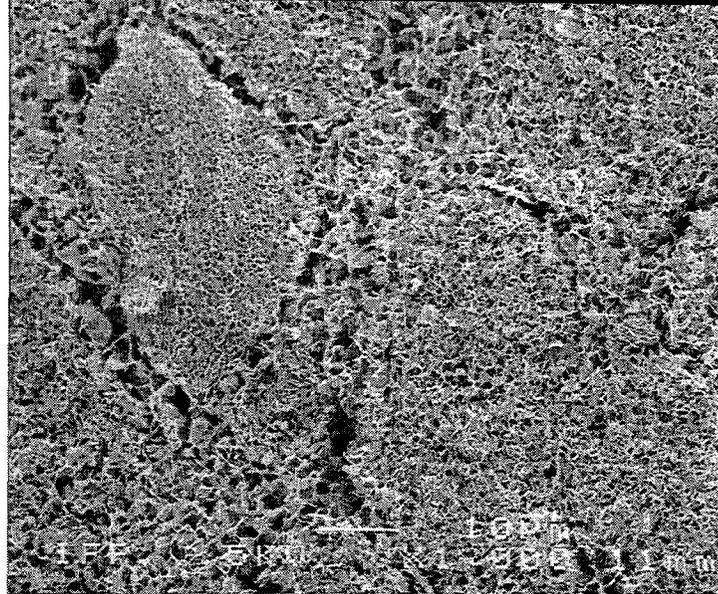
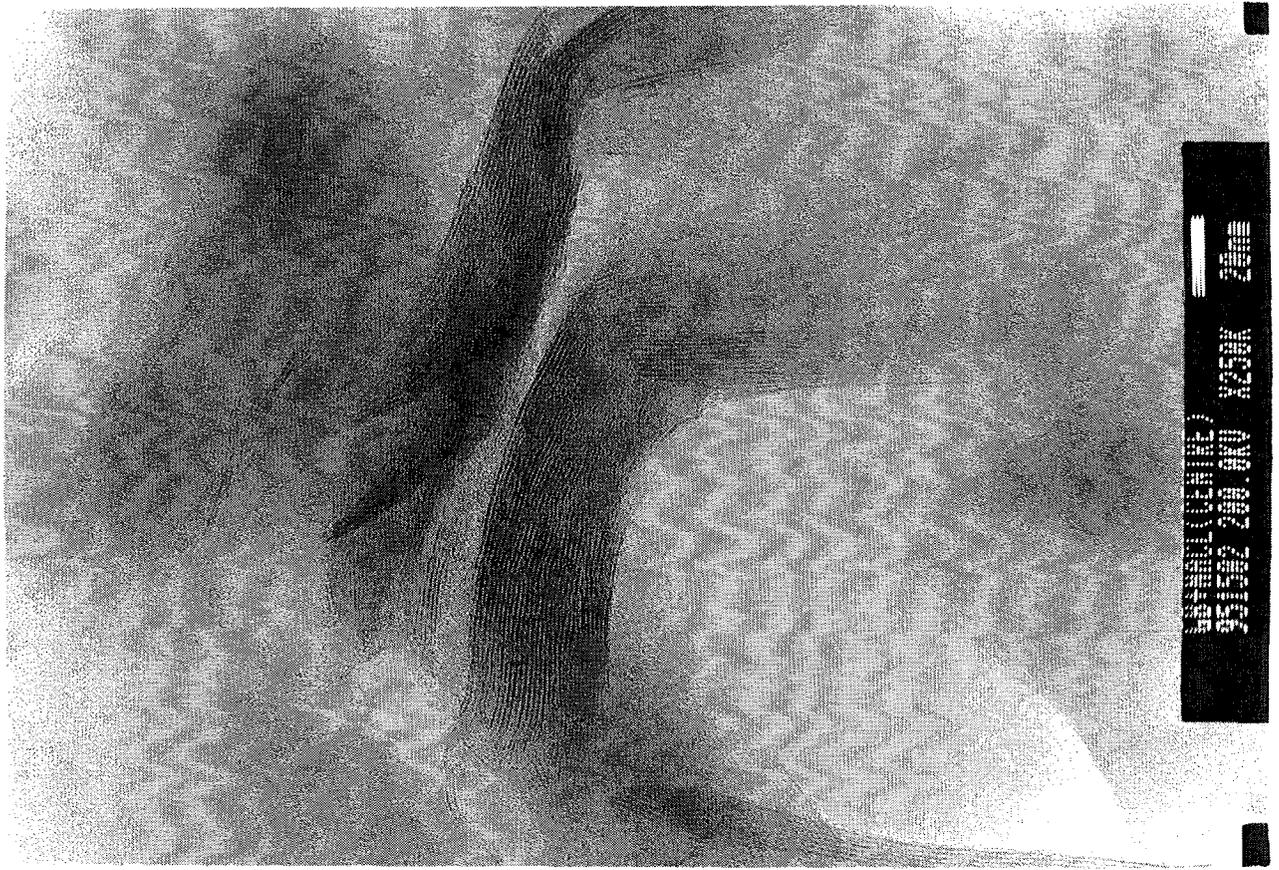


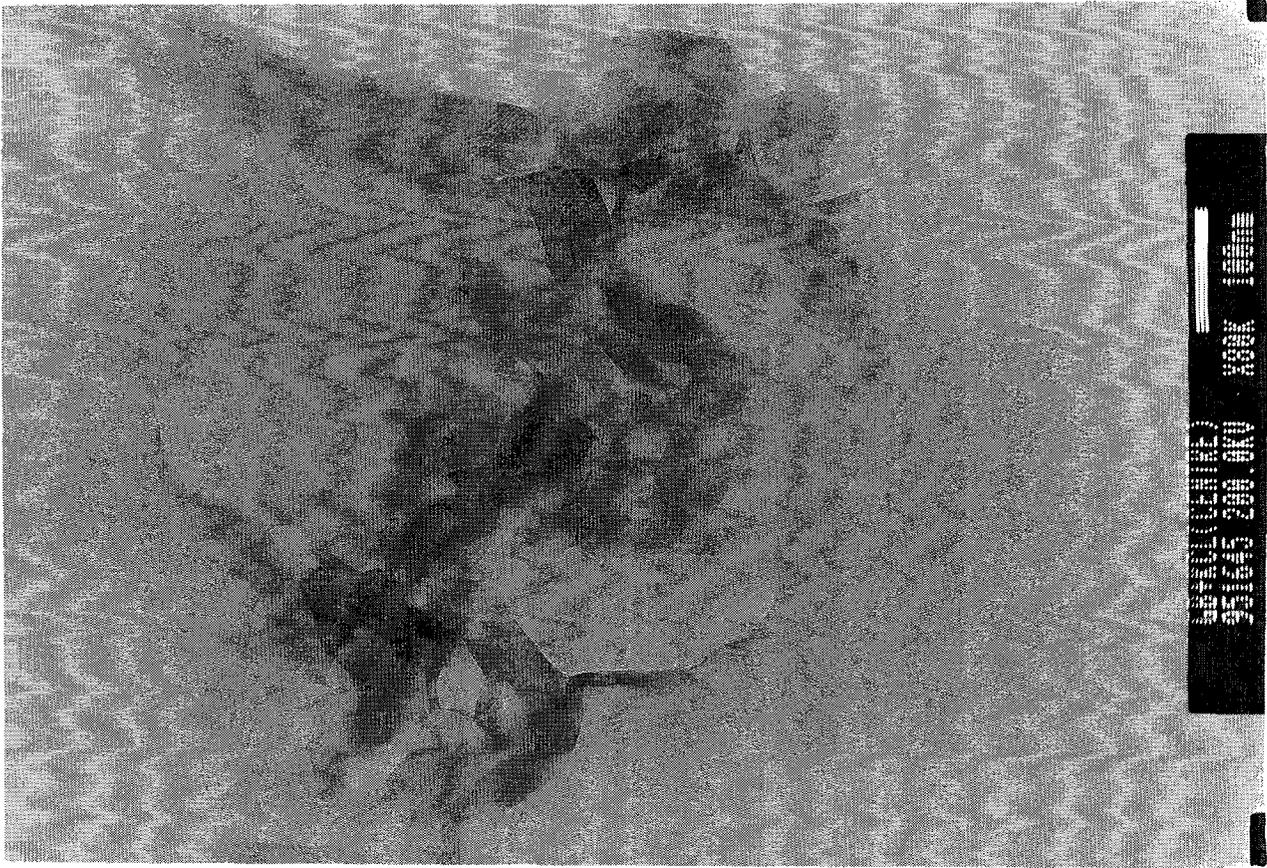
Planche 5.7

Texture du cake GB + Csl



950124 200.00V 2000 2000

950124 200.00V 2000 2000



3001 3002 3003 3004 3005 3006 3007 3008 3009 3010



3011 3012 3013 3014 3015 3016 3017 3018 3019 3020

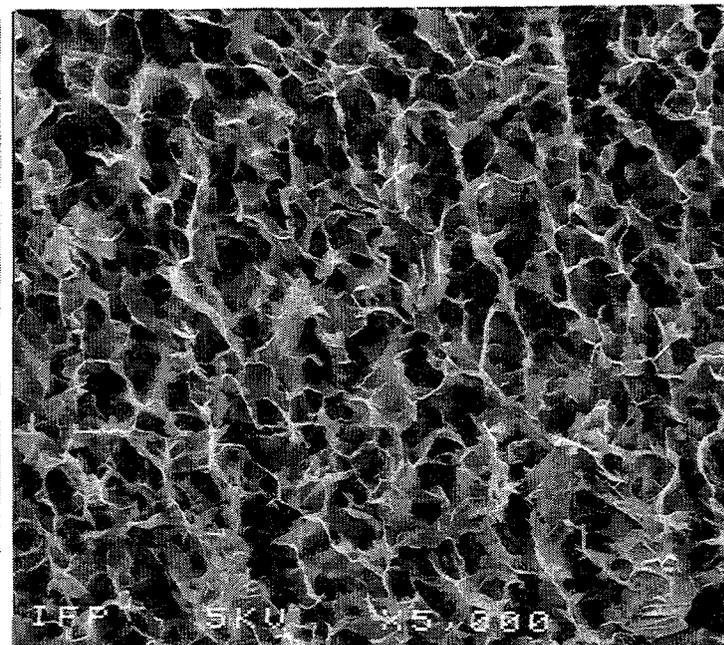
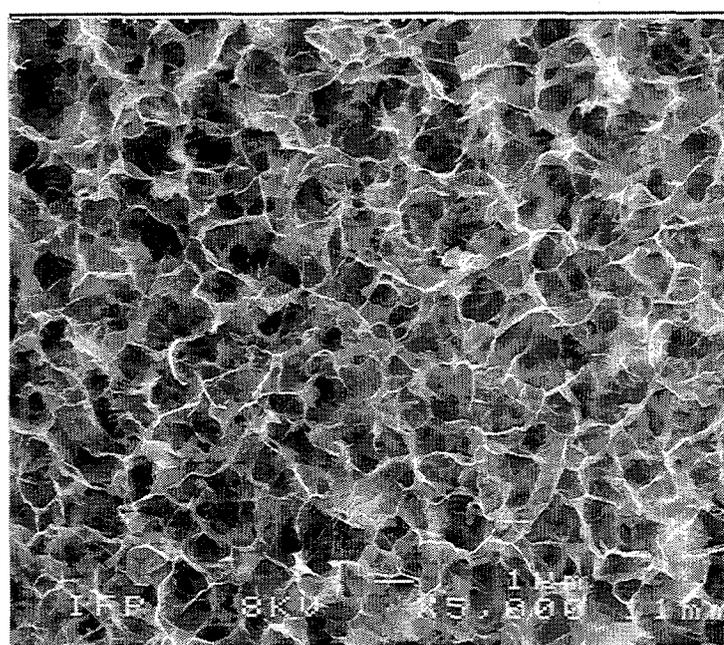
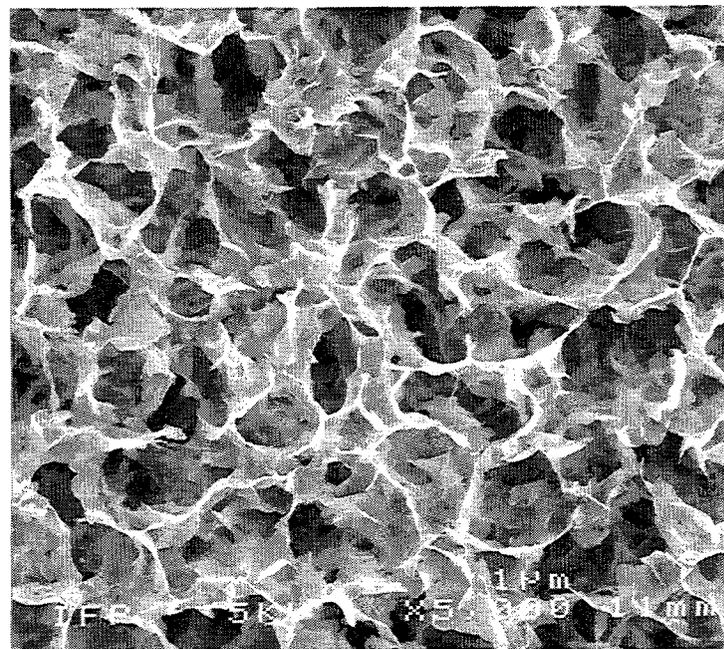
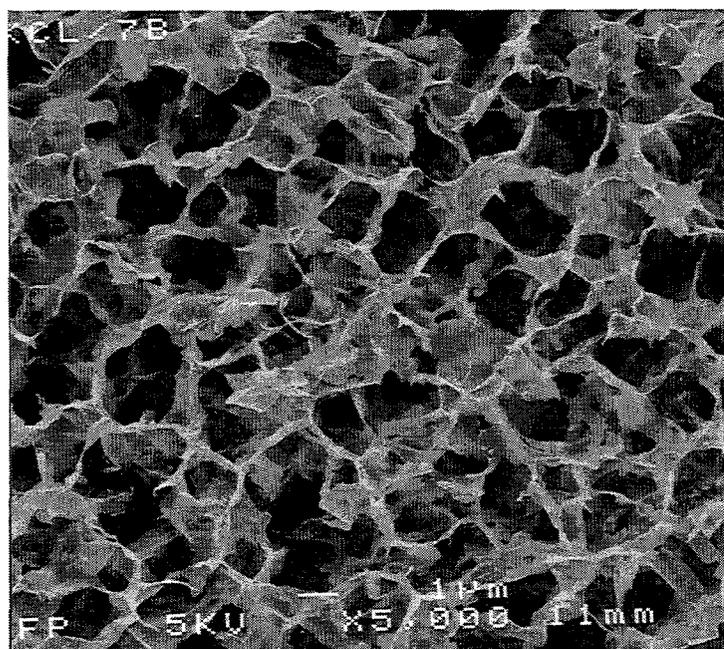
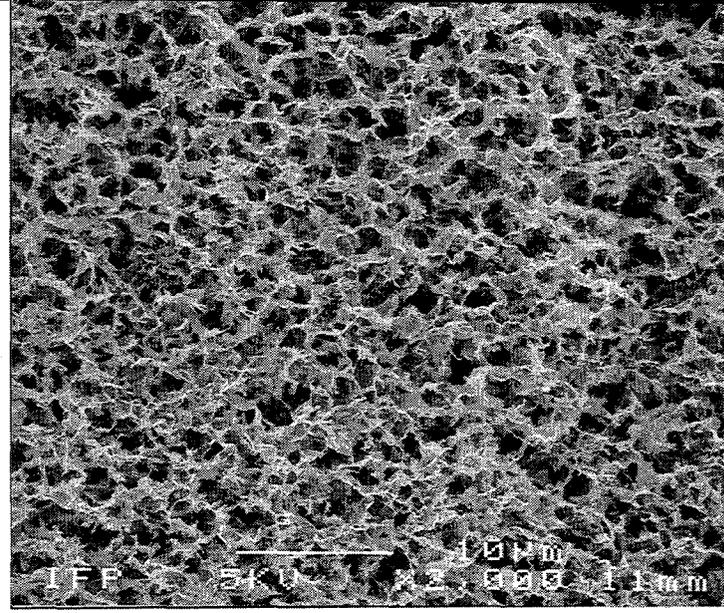
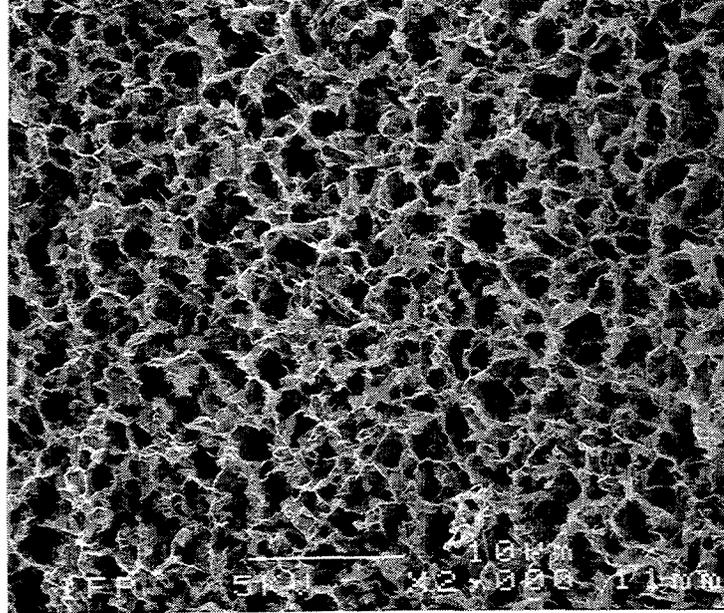
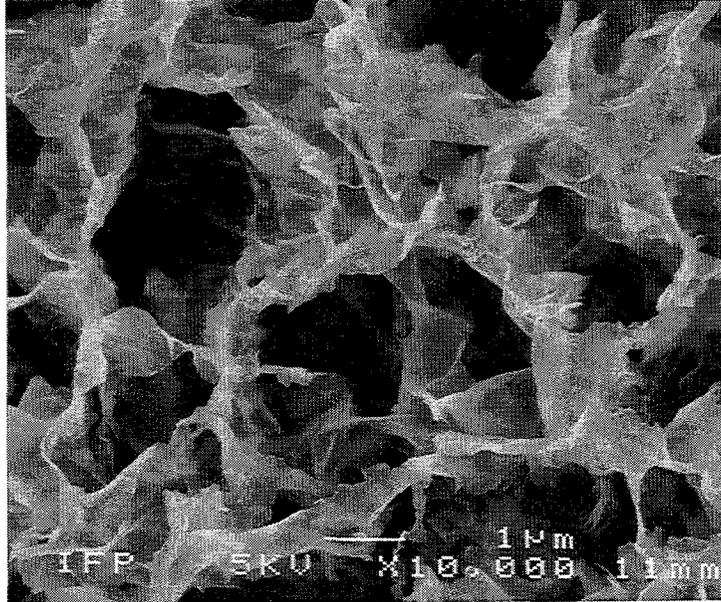


Planche 5.12

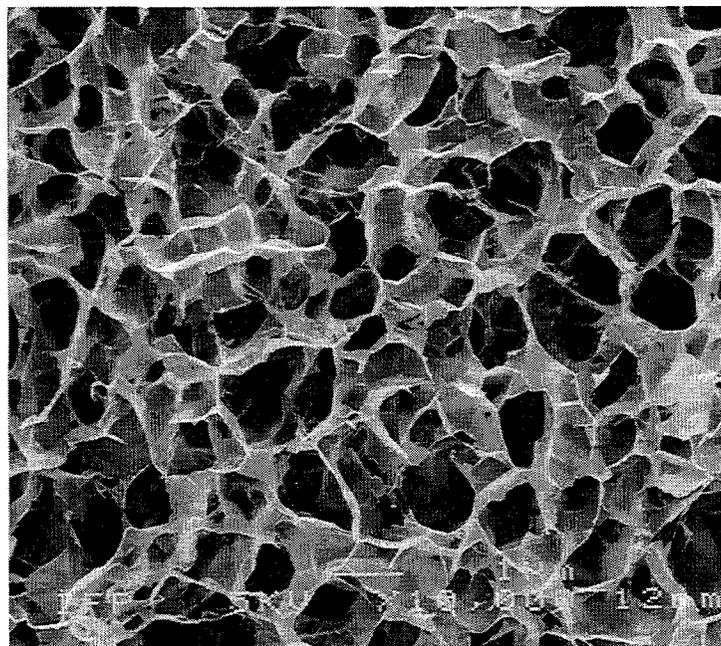
Effet de la pression sur la texture des cakes GB, GB + Kcl et GB + STP

A gauche : (7 bars) En haut : GB Au milieu : GB + Kcl En bas GB + STP

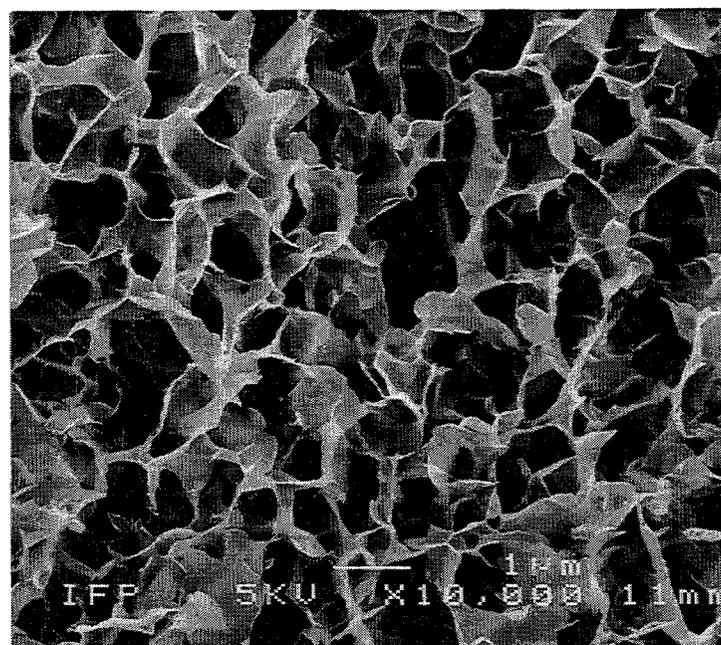
A droite : (50 bars) En haut : GB Au milieu : GB + Kcl En bas GB + STP



GB



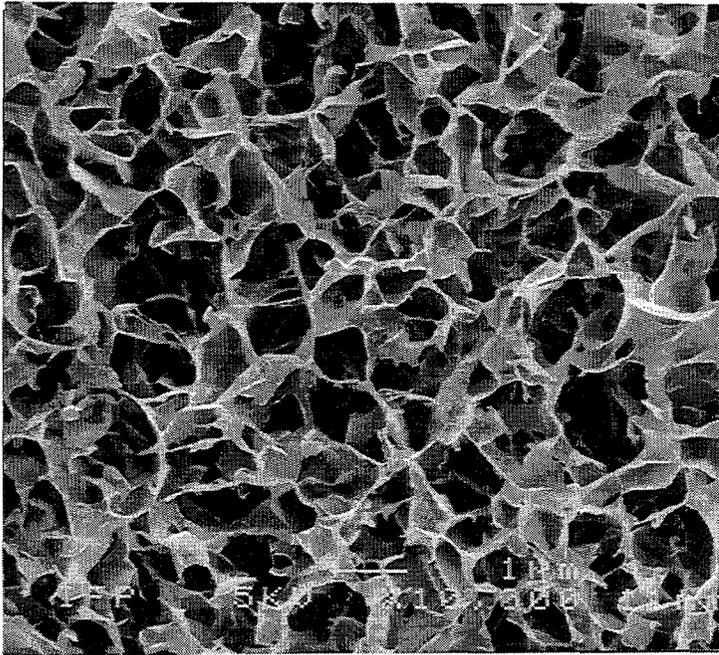
GB + PAC



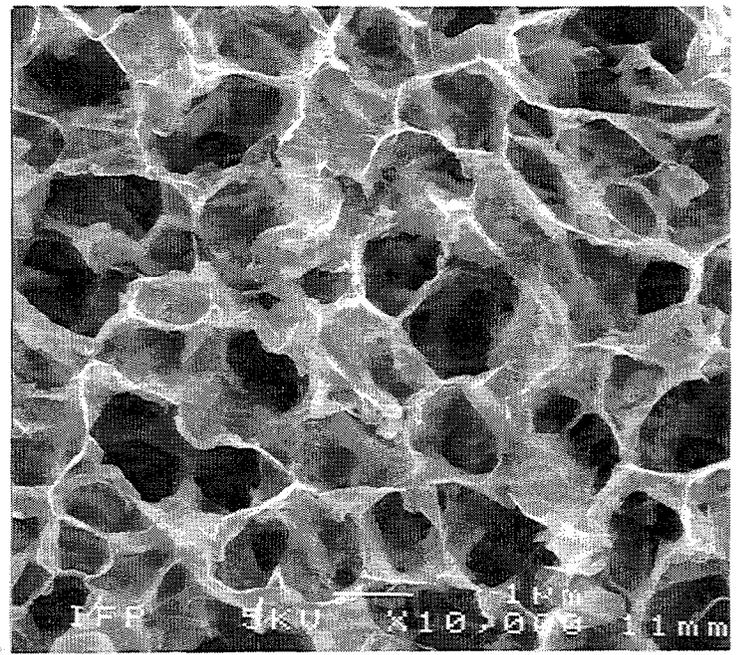
GB + STP

Planche 5.13

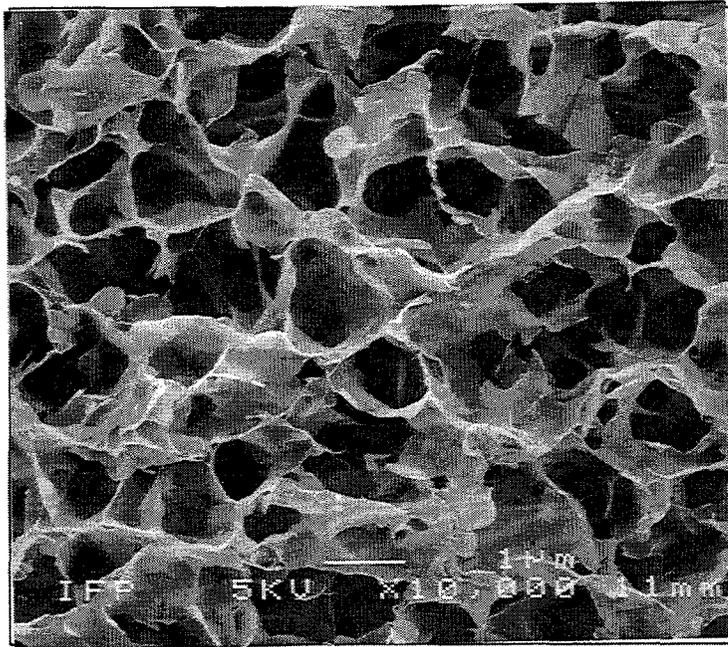
Texture des cakes GB + Polymères



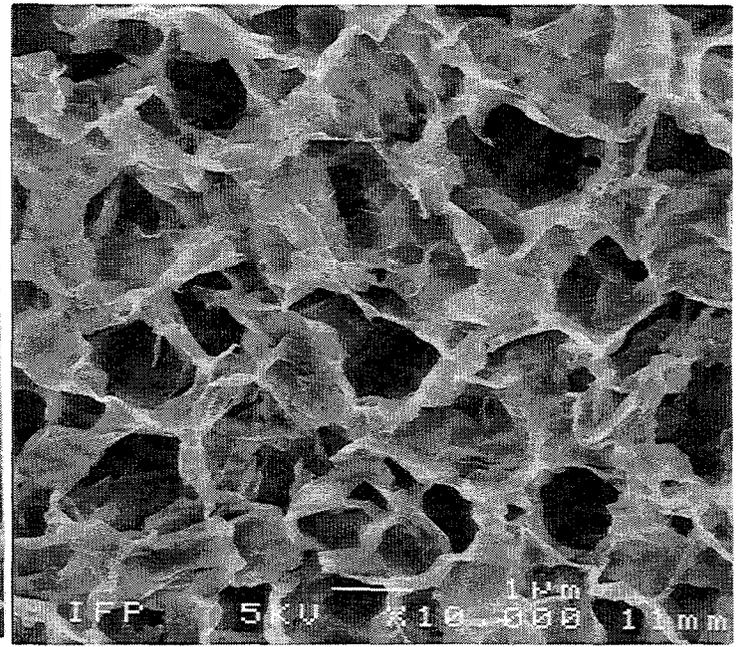
GB + STP



GB + STP + NaCl



GB + STP + KCl



GB + STP + CaCl₂

Planche 5.14

Influence de la présence d'électrolytes sur la texture du cake GB + STP

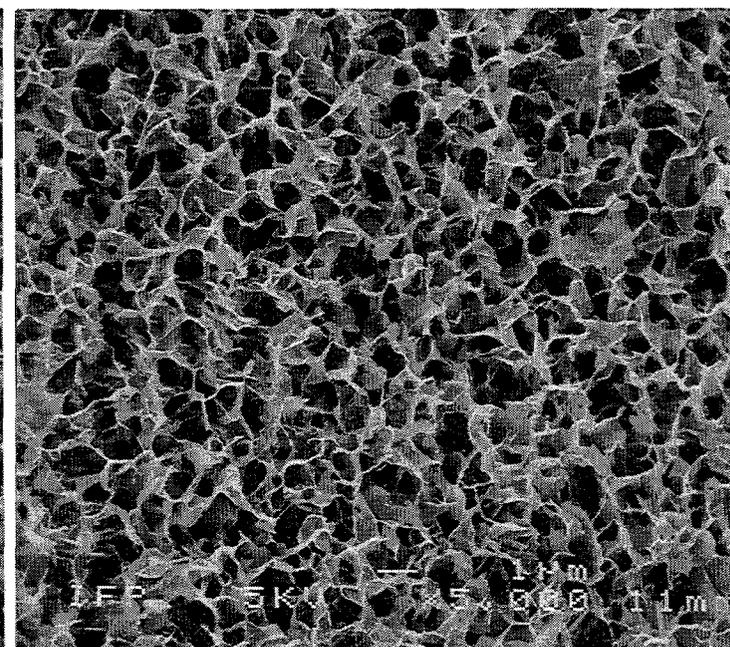
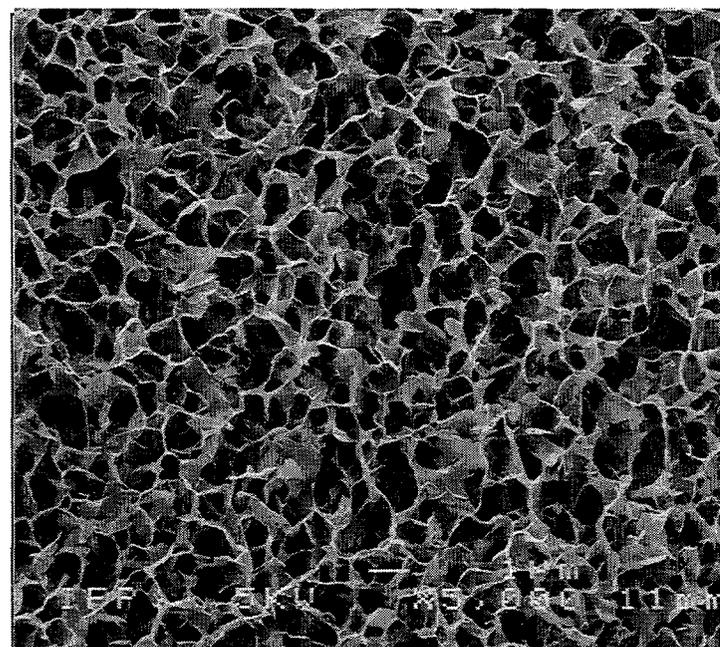
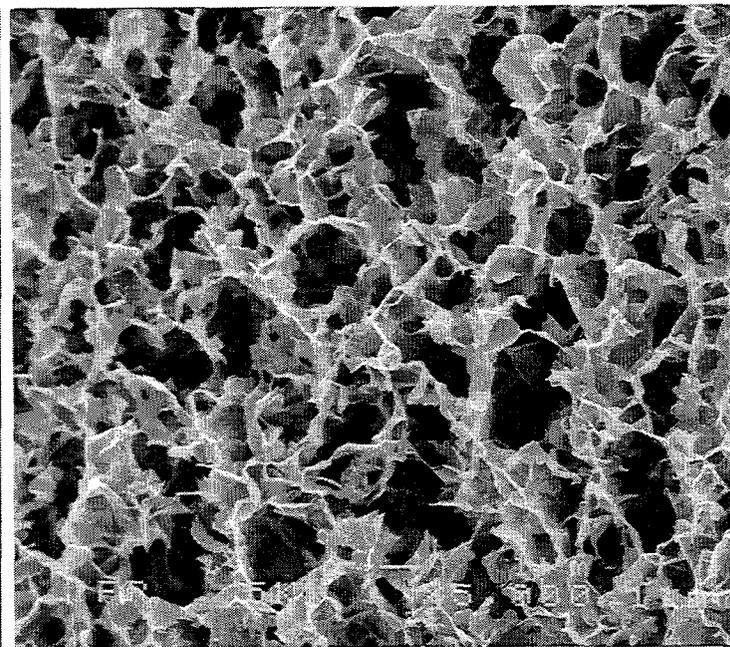
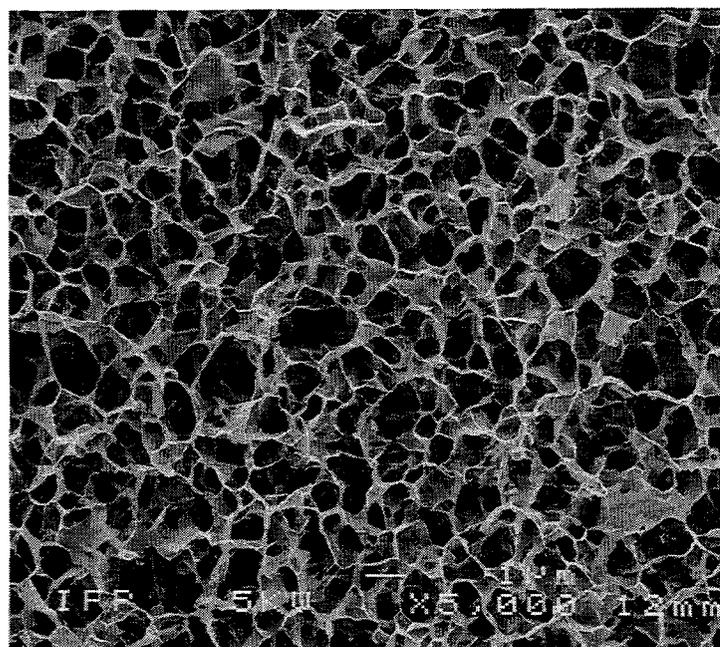
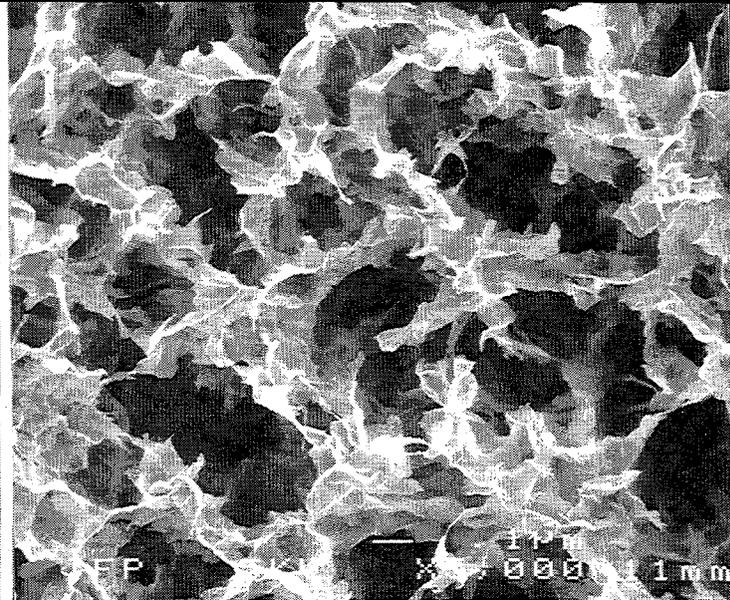
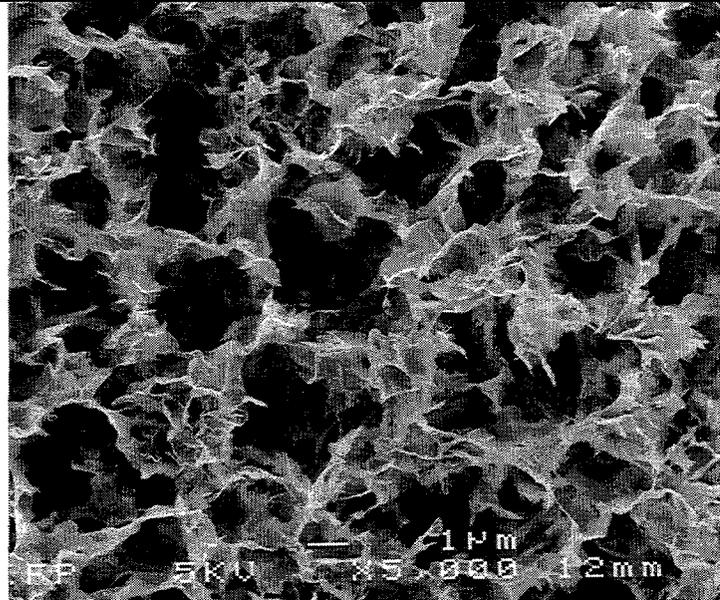


Planche 5.15

Influence de la température sur la texture des cakes GB et GB + Polymères

A gauche : (suspension non vieillie) En haut: GB 60g/l Au milieu: GB+PAC En bas: GB+STP

A droite : (suspension vieillie à 100%) En haut: GB 60g/l Au milieu: GB+PAC En bas: GB+STP

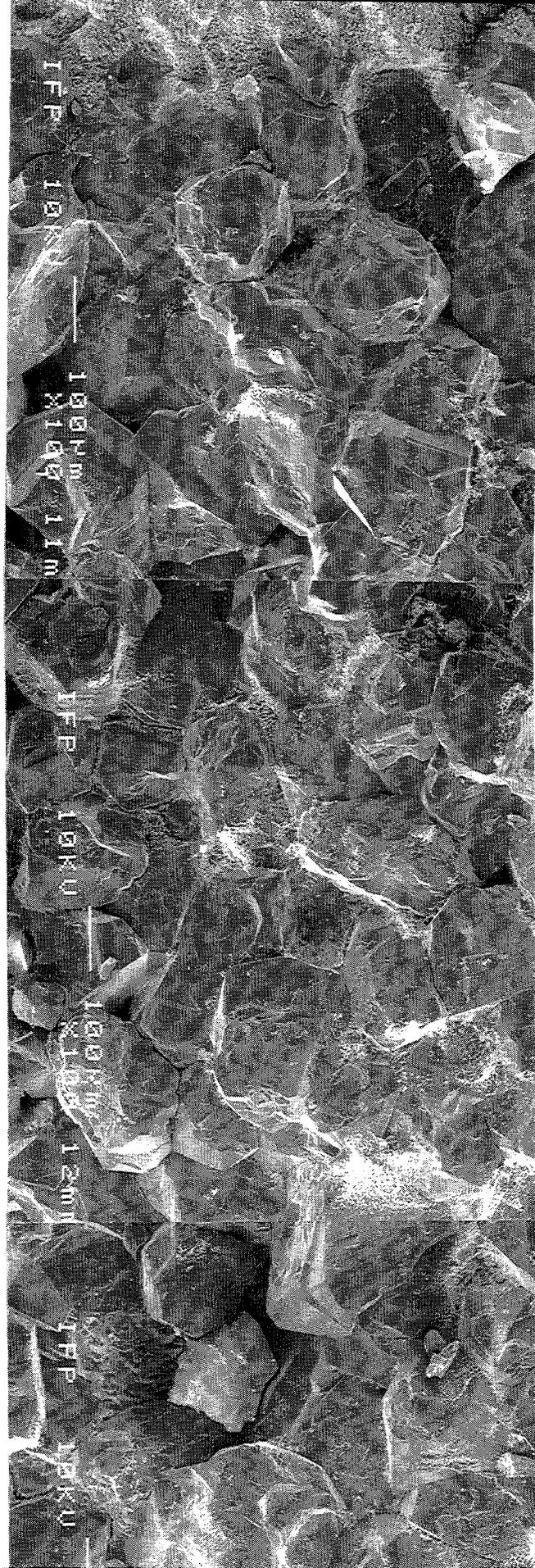
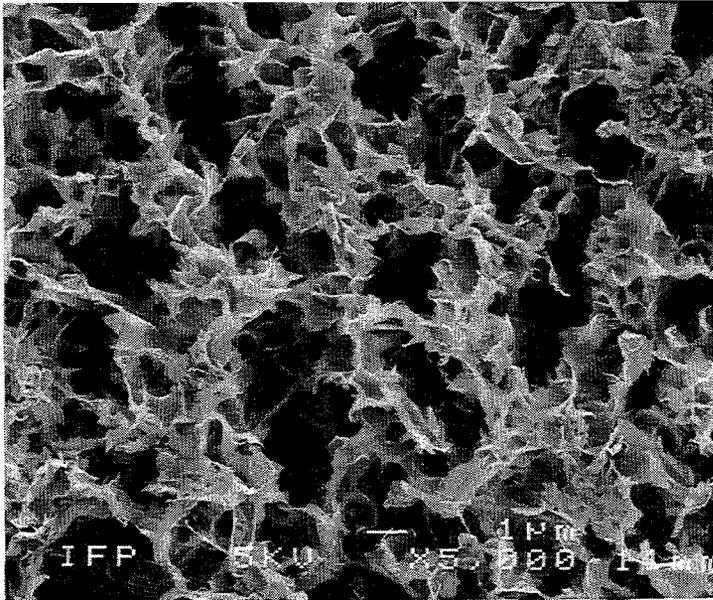
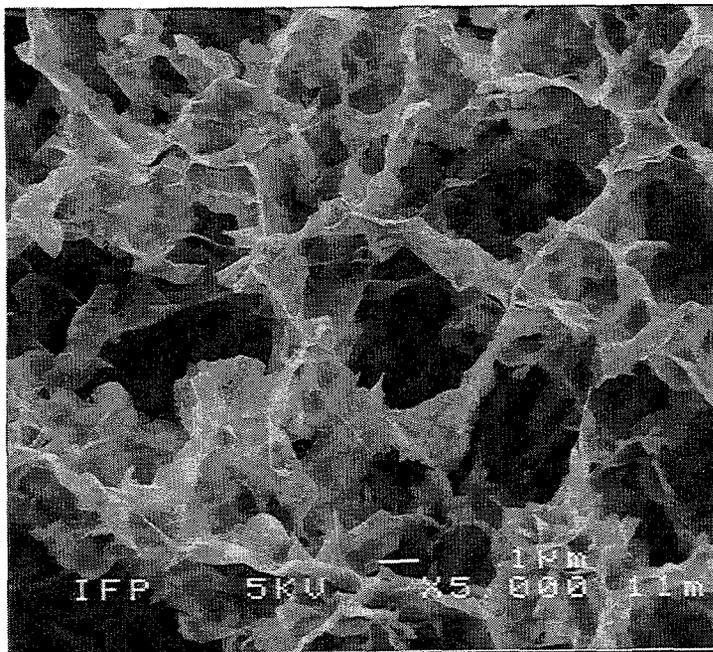


Planche 5.16

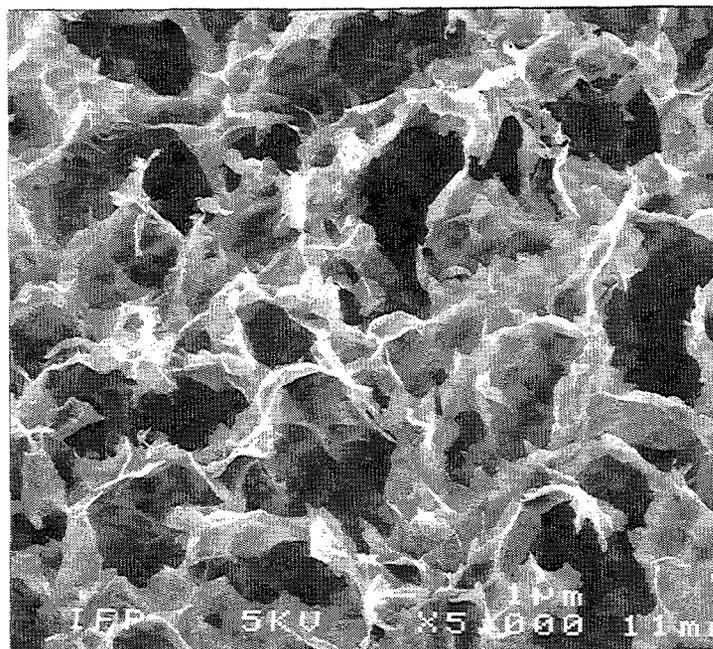
Cake GB sur grès de Fontainebleau en filtration statique (7 bars)



Sur papier filtre



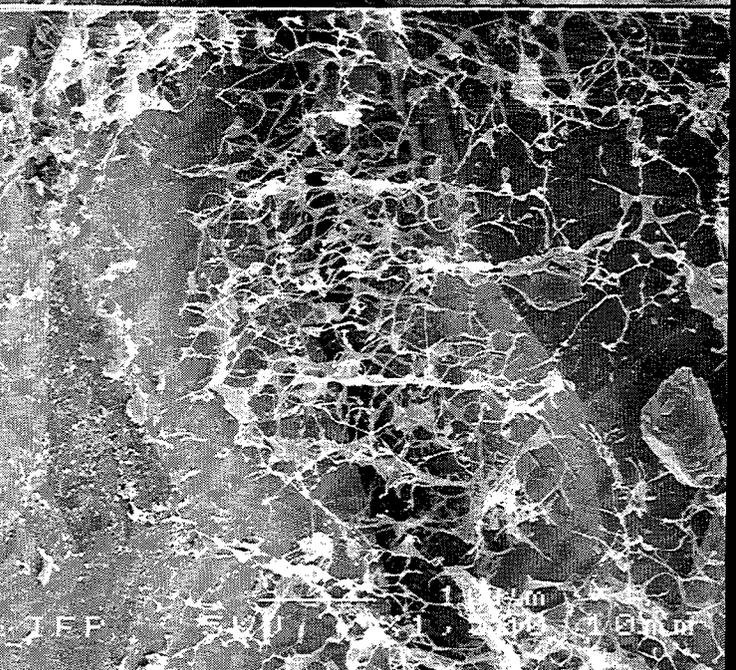
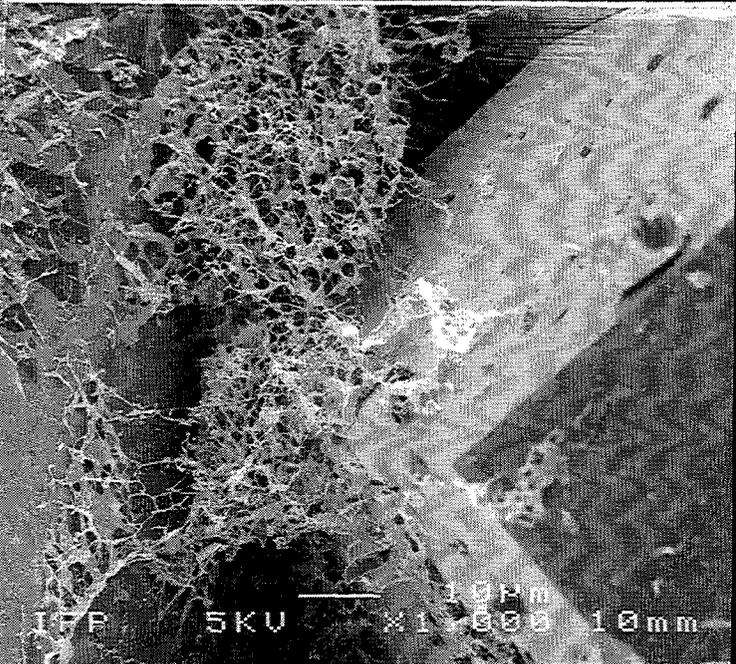
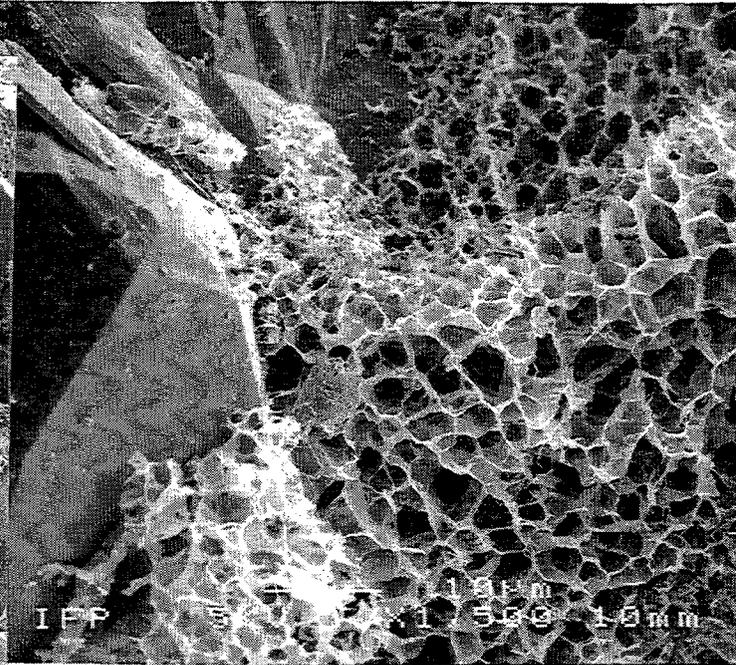
Cake externe



Cake interne

Planche 5.17

Comparaison de la texture du cake GB sur papier filtre et sur roche



CHAPITRE 6

FILTRATIONS DYNAMIQUES

L'objectif de cette partie de travail est de décrire les propriétés de filtration des suspensions dans des conditions de filtration dynamique, de comprendre les mécanismes de formation du cake et d'étudier ses propriétés. Les systèmes étudiés sont les systèmes eau/argile/électrolyte et polymère déjà étudiés en filtration statique. L'appareillage utilisé pour la filtration a une géométrie cône-plan (voir la description dans le chapitre 4) qui permet d'imposer au niveau de la surface de filtration un gradient de cisaillement constant dans une gamme représentative de celle rencontrée dans un puits pétrolier. Nous nous intéresserons en particulier à l'influence du gradient de cisaillement sur les courbes de filtration, sur l'épaisseur, la perméabilité et les caractéristiques texturales des cakes.

6.1 - Influence de la vitesse de cisaillement sur les propriétés de filtration-filtrations sur filtre papier

Les filtrations ont été réalisées à 7 bars avec le filtre presse dynamique de Elf à Pau. Cet appareil permet de réaliser de façon standard des filtrations sur des carottes de roche. Nous avons développé une cellule permettant de travailler sur filtre papier. Le protocole expérimental d'une expérience type est décrit dans la partie expérimentale. Rappelons que le gradient de cisaillement est appliqué à la suspension avant la mise sous pression différentielle .

Nous allons dans un premier temps étudier, pour différents gradients de cisaillement, le comportement de deux systèmes particuliers: le système Greenbond + NaCl et le système Greenbond + PAC. Nous étudierons

ensuite, sur un domaine plus limité de gradients l'ensemble des autres systèmes.

6.1.1 - Exemple type: cas du système Greenbond + NaCl

6.1.1.1 - Description des résultats: observation des différents régimes de filtration

La figure 6.1 montre l'évolution du volume filtré en fonction du temps pour différents gradients de cisaillement. On observe que le volume filtré et donc le débit, correspondant à la pente des courbes, augmentent avec le gradient de cisaillement.

Qualitativement , on peut distinguer trois régimes de filtrations:

- un régime dit de "spurt" qui correspond au volume filtré qui apparaît quasiment instantanément. Ce volume correspond à la filtration réalisée avant qu'un film continu de cake, ayant une perméabilité faible par rapport à celle du filtre, ne soit construit. Ce spurt n'est pas observé dans les conditions statiques sur filtre papier et traduit donc la difficulté de construire un cake en présence d'un cisaillement. La figure 6.2 est un agrandissement de la zone correspondant aux temps courts. Cette figure permet de préciser l'importance du spurt loss. En particulier, elle montre que le spurt loss augmente avec le gradient de cisaillement. Cet effet est particulièrement marqué à 400 s^{-1} .

- un régime de filtration qui apparaît linéaire en t , observé aux temps longs, et d'autant plus marqué que le gradient de cisaillement est important. Ce régime correspond à la filtration à travers un cake d'épaisseur quasiment constante. Cette partie de la courbe sera exploitée ultérieurement pour le calcul de la perméabilité du cake.

- un régime intermédiaire de filtration. Sur la figure 6.3 qui reprend les données de la courbe précédente mais exprimées cette fois en fonction de la racine carrée du temps, on constate que la loi de proportionnalité entre le volume filtré et la racine carrée du temps est vérifiée dans cette partie de la courbe. Ce régime de filtration intermédiaire s'apparente donc à la filtration statique. Pour un gradient de cisaillement de 50 s^{-1} , le volume varie en

racine carrée du temps pendant toute la durée de la filtration. Le cake s'épaissit donc continuellement.

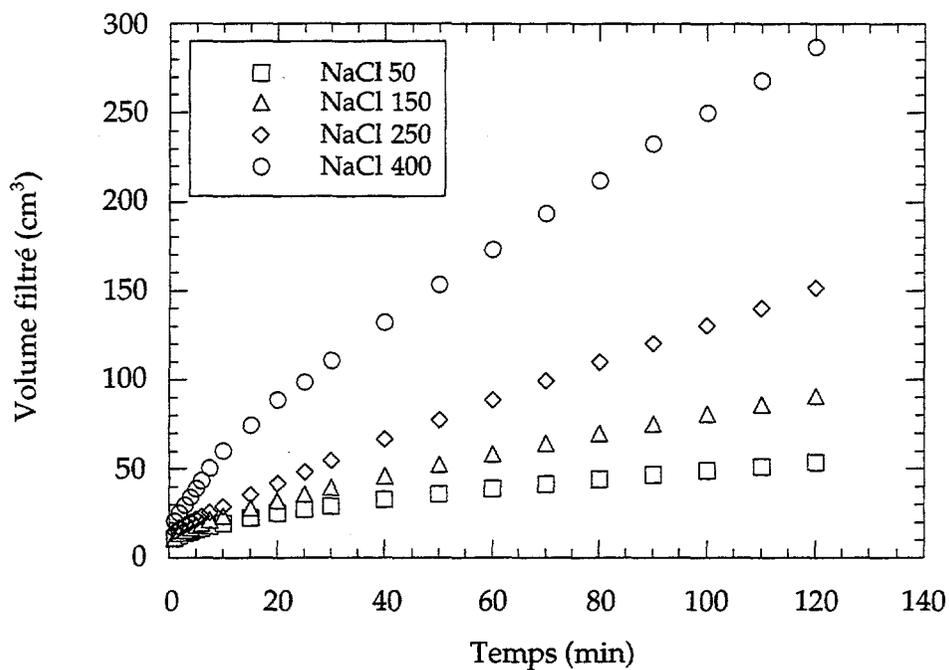


Figure 6.1 Filtration dynamique d'une suspension GB+NaCl sur filtre (2h)

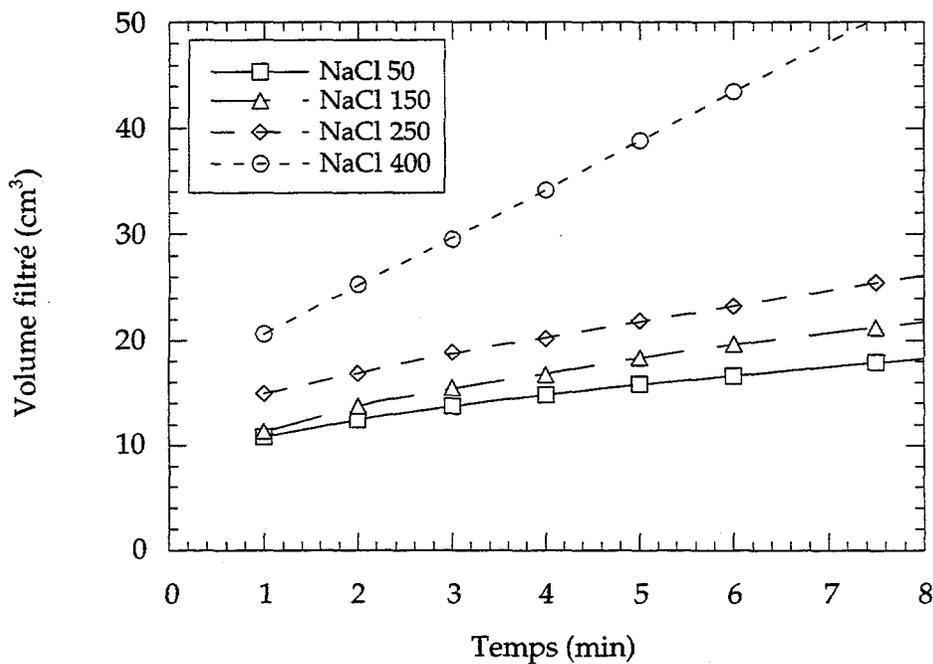


Figure 6.2 Evolution des volumes filtrés aux temps courts (7,5 min)

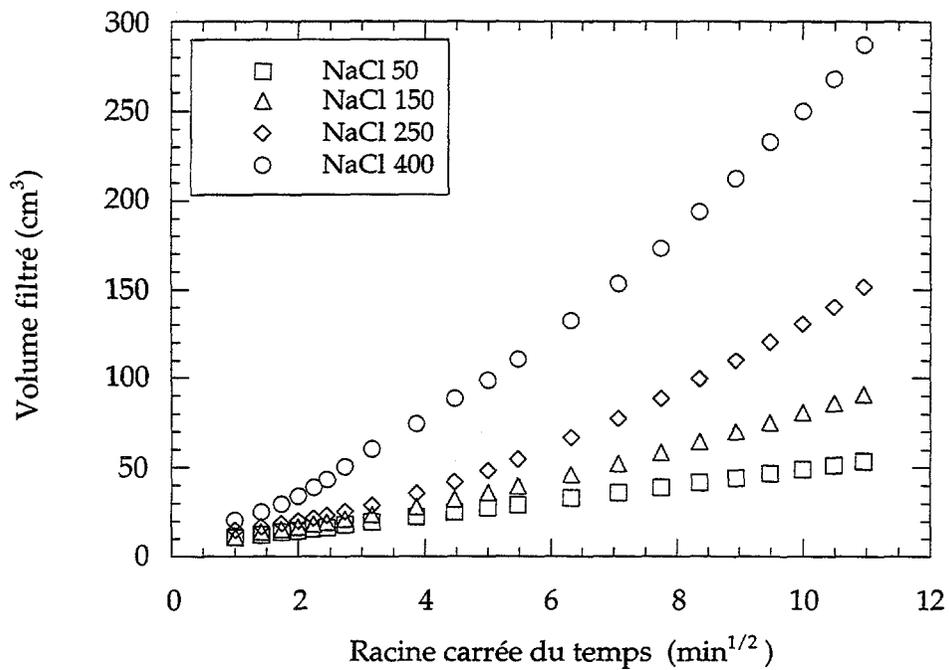


Figure 6.3 Filtration dynamique d'une suspension GB+NaCl sur filtre (2h)

6.1.1.2 - Interprétation

On distingue donc un régime de filtration quasi - statique pendant lequel le cake s'épaissit et un régime de filtration dynamique qui est caractérisé par l'obtention d'un cake d'épaisseur constante.

Les lois permettant de décrire la filtration peuvent être facilement écrites pour ces deux cas limites:

① Filtration statique

Nous avons vu qu'en filtration statique, le volume filtré et l'épaisseur du cake varient linéairement avec la racine carrée du temps selon les lois:

$$V = \left(\frac{2 \Delta P A^2}{\eta} \frac{k}{b} t \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad e = \left(\frac{2 \Delta P}{\eta} k b t \right)^{1/2}$$

De ces équations on peut déduire que la vitesse linéaire de filtration U suit la loi:

$$U = \frac{Q}{A} = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{2 \Delta P A^2}{\eta} \frac{k}{b} \right) t^{-1/2}$$

Elle décroît inversement proportionnellement avec la racine carrée du temps.

② Filtration dynamique: cas limite de l'obtention d'un cake d'épaisseur constante

On suppose ici que pour des conditions de cisaillement données, le cake atteint une épaisseur $e = e^*$ constante. On peut définir un temps critique t^* , un débit critique q^* , et une vitesse de filtration critique U^* correspondant à l'obtention d'un cake dont l'épaisseur est constante et égale à e^* . Le débit est alors donné par l'équation:

$$Q^* = k \frac{\Delta P A}{\eta e^*}$$

d'où un volume filtré:

$$V = k \frac{\Delta P A}{\eta e^*} t$$

Le volume filtré varie linéairement en fonction du temps alors que la vitesse de filtration U^* est constante. C'est ce que confirme la courbe représentée sur la figure 6.4. Nous observons qu'une augmentation de la vitesse de cisaillement provoque une augmentation de la vitesse de filtration à l'équilibre U^* . La figure 6.5 montre la variation de la vitesse U en fin de filtration (égale à U^* dans le cas où un cake d'épaisseur constante a été obtenu) en fonction du gradient de cisaillement. Les paramètres t^* , q^* , U^* sont fonction du gradient de cisaillement et les lois de variations seront présentées plus tard.

Comparaison des filtrations statiques et dynamiques

Dans le tableau 6.1 sont indiqués les volumes filtrés obtenus après 2 heures de filtration en condition statique ou dynamique ainsi que les volumes de spurt. Ces volumes de spurt ont été déterminés à partir d'une modélisation des courbes de filtration à l'aide de l'équation $V = V_{\text{spurt}} + a.t^{1/2} + b.t$.

On constate que le volume de spurt augmente avec le cisaillement et que le volume filtré mesuré au gradient de cisaillement de 50 s^{-1} est proche de celui mesuré en statique.

Gradient de cisaillement	statique	50 s^{-1}	150 s^{-1}	250 s^{-1}	400 s^{-1}
Spurt loss (ml)	0	6,8	6,6	11,9	14,3
Volume filtré (ml)	50	53	91	151	279

Tableau 6.1 Filtration d'un fluide GB+NaCl sur papier filtre (2h)

La figure 6.6 représente l'évolution des volumes filtrés corrigés ($V-V_{\text{spurt}}$) en fonction du temps en statique ou en dynamique. On constate que les courbes obtenues en statique ou à 50 s^{-1} se superposent parfaitement.

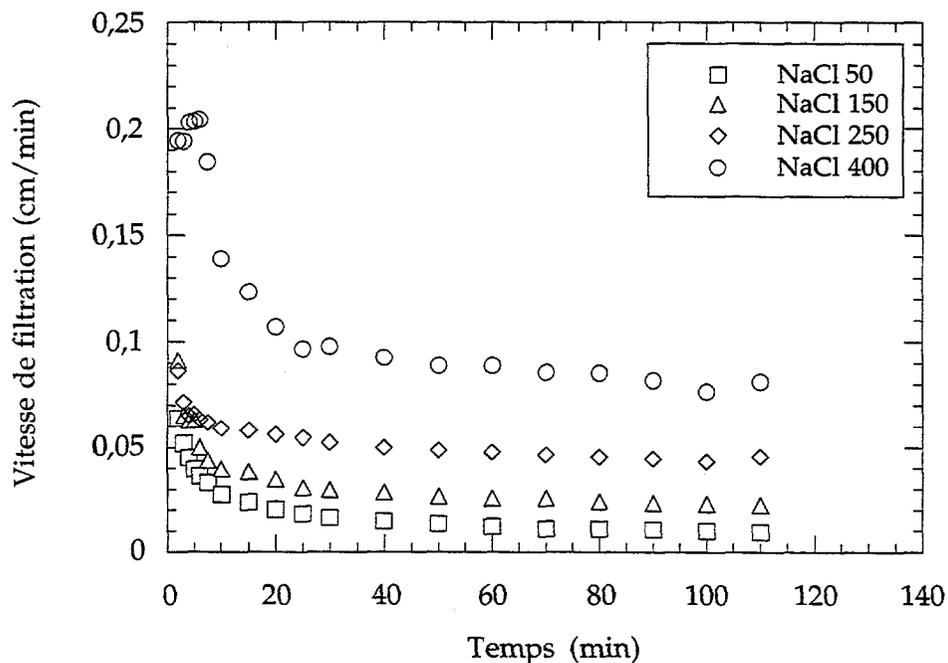


Figure 6.4 Influence du cisaillement sur la vitesse de filtration (GB+NaCl)

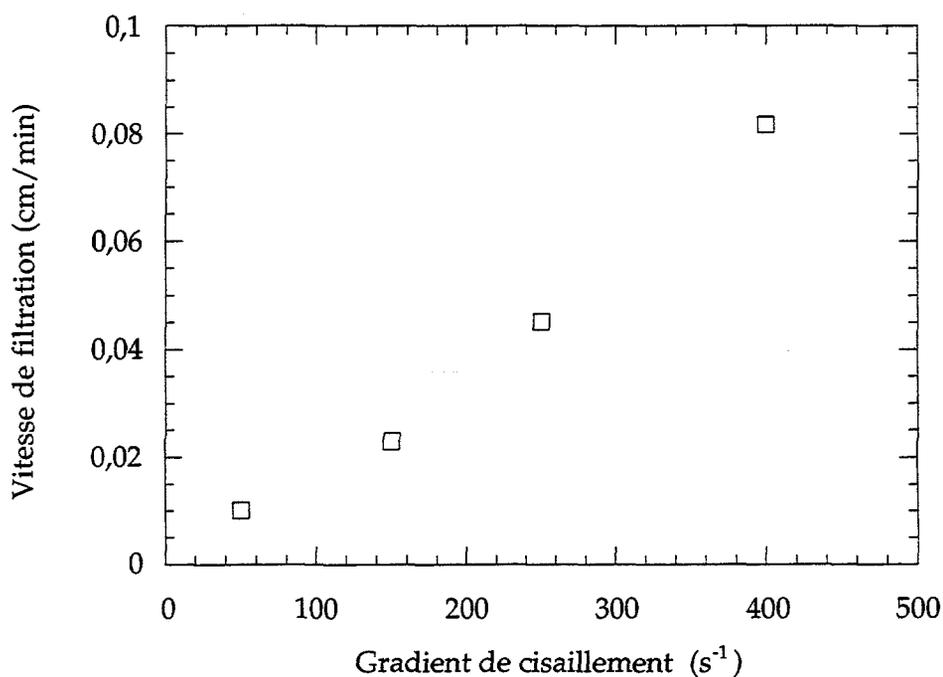


Figure 6.5 Influence du cisaillement sur la vitesse de filtration limite (après 2 heures de filtration) pour la suspension GB+NaCl

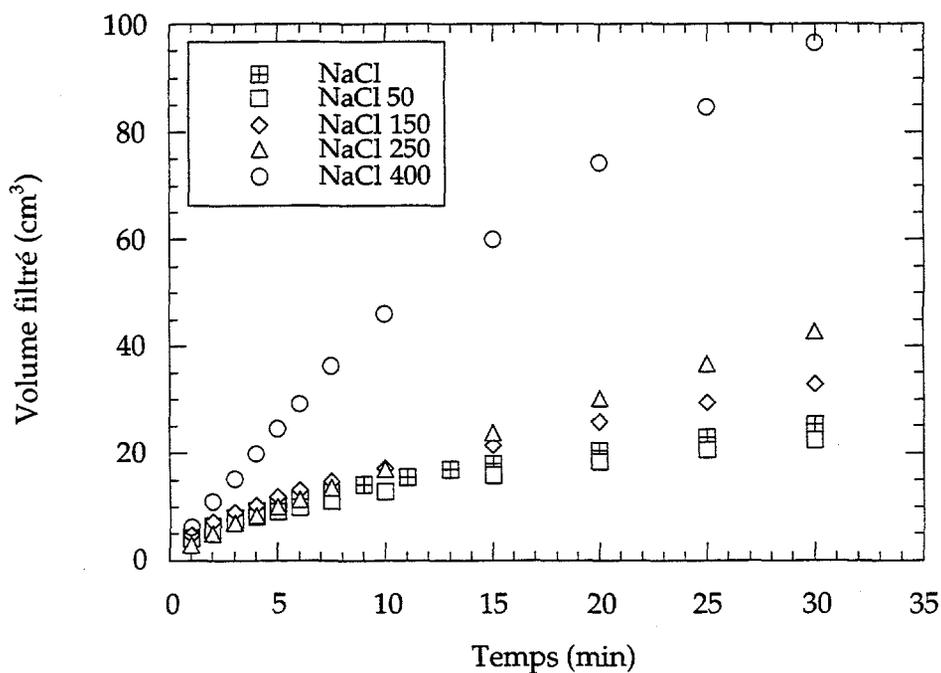


Figure 6.6 Comparaison statique/dynamique: évolution des volumes filtrés corrigés ($V-V_{spurt}$) en fonction du temps pour la suspension GB+NaCl sur papier filtre en statique et dynamique (2h)

Mesures des épaisseurs de cake

Les cakes formés par filtration dynamique ont un aspect différent de ceux formés en statique pour un gradient de cisaillement supérieur à 50 s^{-1} . Leur épaisseur est parfois hétérogène. Cette hétérogénéité se manifeste alors par un gradient d'épaisseur sur une extrémité de la surface filtrante (la plus éloignée du centre de la cellule de filtration). D'après les faibles vitesses de rotation, cet effet ne peut pas être expliqué par les forces centrifuges. Nous pensons que cet effet est dû au fait que le gradient de cisaillement n'est pas constant sur toute la surface de l'échantillon. Nous avons écarté l'hypothèse d'un mauvais positionnement de la cellule puisque les épaisseurs obtenues en statique ou à un gradient de 50 s^{-1} sont uniformes. Par ailleurs, nous avons noté que l'adhérence du cake au papier filtre est assez mauvaise en dynamique et le cake est de ce fait difficilement manipulable.

Dans le tableau 6.2 sont rassemblées les mesures des épaisseurs de cakes et des volumes filtrés obtenus après 2 heures de filtration en condition statique ou dynamique. Nous constatons que l'épaisseur du cake mesurée au gradient de cisaillement de 50 s^{-1} est proche de celle mesurée en statique. On confirme que l'épaisseur critique du cake e^* diminue quand la vitesse de cisaillement augmente. L'épaisseur n'est cependant pas déterminée avec suffisamment de précision pour que l'on puisse tirer de ces résultats une loi de variation.

Gradient de cisaillement	statique	50 s^{-1}	150 s^{-1}	250 s^{-1}	$400 \text{ s}^{-1} *$
Epaisseur du cake (mm)	7,0	$\approx 6,5$	4,0 - 5,0	3,5 - 4,0	0,8
Volume filtré (ml)	50	53	91	151	279

Tableau 6.2 Filtration d'un fluide GB+NaCl sur papier filtre (2h)

* Les mesures de 50 à 250 s^{-1} sont mesurées à la règle ou au pied à coulisse avec une précision de 0.5 mm . Les cakes étant plus fins à 400 s^{-1} , les mesures ont été effectuées par cryomicroscopie. Les cakes étant hétérogènes, nous avons choisi une zone qui nous semble représenter au moins 50% de la surface. Les valeurs sont donc données uniquement à titre indicatif.

Mécanisme de formation du cake et essai de modélisation

Pour décrire à l'aide d'un modèle simple (*) le mécanisme de formation du cake, on fait différentes approximations:

- l'approche est purement hydrodynamique: les forces d'interaction interparticulaires à courtes distances n'interviennent pas dans le mécanisme d'approche de la particule. Par contre aux très courtes distances ces forces deviennent prépondérantes et la particule adhère de manière irréversible à la surface du cake. Il n'y a donc pas d'érosion possible dans les conditions de cisaillement limitées comme les nôtres, ce qui a été vérifié par plusieurs études (Fordham 1992 et Fordham et al. 1989).

- on se place à l'échelle de la particule d'argile que l'on considère isolée dans un fluide se déplaçant à une vitesse donnée. On utilise la loi de Stokes pour décrire les forces hydrodynamiques s'exerçant sur la particule. Les forces de gravité sont supposées négligeables compte tenu des tailles de particules très inférieures à 2 microns. La particule est soumise à deux forces:

- une force tangentielle F_x induite par le cisaillement.
- une force normale de filtration F_y induite par l'écoulement du fluide.

avec la force tangentielle donnée par:

$$F_x = \alpha 6 \Pi \eta a U_x$$

où a est le rayon de la particule, U_x la vitesse selon x et α un facteur de forme. En négligeant tout effet hydrodynamique spécifique à la présence du cake, on peut écrire :

$$U_x = a \gamma$$

d'où:

$$F_x = \alpha 6 \Pi \eta a^2 \gamma$$

et la force normale donnée par:

$$F_y = \alpha 6 \Pi \eta a U_y$$

où la vitesse normale $U_y = Q/A$ est une fonction décroissante du temps, Q étant le débit de filtration.

Aux temps courts et/ou aux vitesses de cisaillement faibles, F_Y est très supérieur à F_X : l'écoulement transverse ne joue pas et tout se passe comme en filtration statique. Lors de la filtration, F_X reste constante tandis que F_Y décroît au fur et à mesure que le cake se construit. Une particule sera déposée de manière irréversible si et seulement si

$$F_Y > 1/f F_X$$

où f est un facteur de friction sans dimension. Remplaçons F_X et F_Y par leurs expressions respectives. Il vient:

$$a \gamma < U_Y f \quad \text{avec} \quad U_Y = Q/A = dV/A dt$$

Cette équation montre que dès qu'une première couche de cake continue s'est déposée, le gradient de cisaillement impose une taille de particule minimum qui dépend du débit et du gradient de cisaillement. Au fur et à mesure que le cake se construit, F_Y décroît et la taille des particules susceptibles de se déposer décroît. Quand la vitesse U_Y est telle que la probabilité de trouver en suspension une particule de taille $a = f U_Y / \gamma$ est proche de zéro, alors le cake ne s'épaissit plus. Cette vitesse U^* correspond donc à un épuisement de la suspension en petites particules de rayon $a^* = f U_Y / \gamma$.

Ecrivons la condition à $t = t^*$ c'est à dire $F_Y = 1/f F_X$ avec $U_Y = U^* = 1/f U_X$. Il vient:

$$U_Y = U^* = a^* \gamma / f$$

f étant une constante, a^* étant une caractéristique de la suspension, U^* doit donc varier linéairement avec γ . C'est ce que l'on observe sur la figure 6.5 qui représente la variation $U^* = f(\gamma)$. On vérifie qu'à partir de 150 s^{-1} , le régime dynamique caractérisé par une vitesse limite de filtration est atteint avant la fin de la filtration (2 heures).

Dans le but de mieux déterminer les paramètres limites U^* et t^* , nous avons réalisé des essais de renormalisation (*) en traçant U/U^* en fonction de t/t^* . Aux temps courts, U varie en $t^{1/2}$ d'où $\frac{U}{U^*} = \left(\frac{t}{t^*}\right)^{-1/2}$, alors qu'aux temps longs, $U = U^*$. U^* étant connu, on cherche à déterminer t^* en recalant

les courbes par rapport au point de coordonnées (1,1) qui correspond à l'intersection des 2 régimes. Les courbes sont représentées sur la figure 6.7. La faible précision des mesures est pénalisante pour une détermination précise de t^* . Toutefois les résultats présentés dans le tableau 6.3 mettent en évidence le sens de variation des paramètres en fonction de γ .

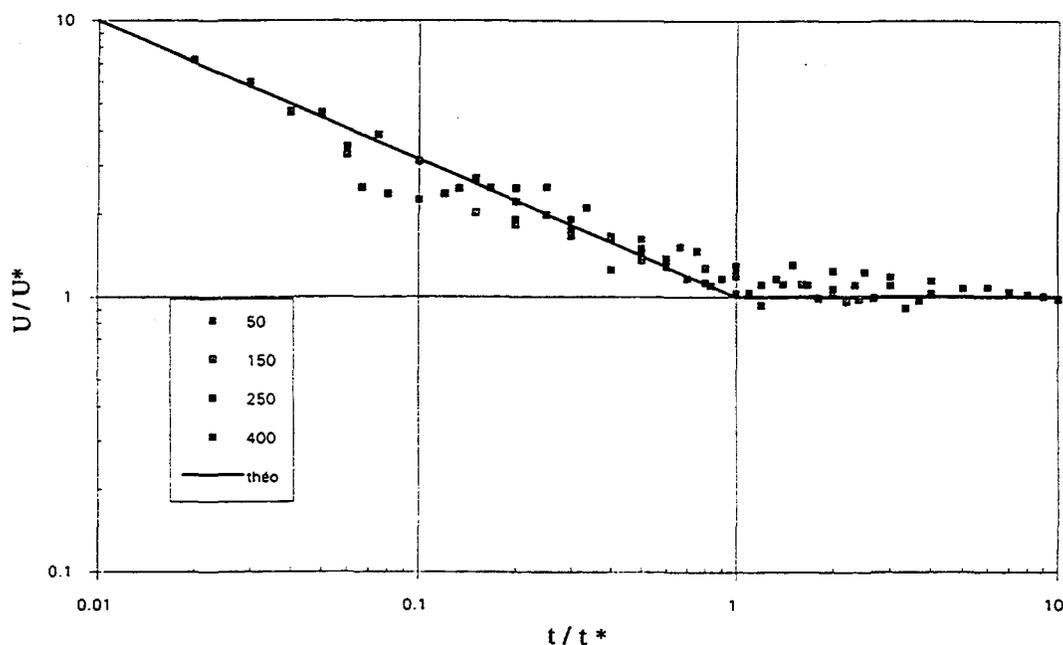


Figure 6.7 Normalisation des courbes de filtration dynamique dans le cas GB+NaCl sur papier filtre (2h)

Remarque:

L'épaisseur calculée suppose que la loi de filtration statique est valable jusqu'au point de transition entre les deux régimes. Cette approximation n'est valable, comme toute la modélisation présentée jusqu'à maintenant, que dans le cas d'une population monodisperse. En fait cette transition brutale statique/dynamique n'existe pas dans le cas d'une distribution étalée de taille de particules, puisqu'une certaine classe de particules est autorisée à se déposer tandis que les autres plus grandes sont refoulées dans la suspension. Dans ce régime intermédiaire le rapport b de volume de cake par unité de volume filtré n'est pas constant. Ceci peut expliquer les écarts observés entre calcul et expérience sur les mesures des épaisseurs de cake.

γ (s ⁻¹)	150	250	400
a/f (μm)	0,025	0,032	0,035
e* (mm)	4,1	1,6	8,8
e mesurée (mm)	4,0 - 5,0	3,5 - 4,0	0,5 - 1,5
U* (cm/mn)	0,0226	0,0488	0,0836
t* (min)	50	10	30

Tableau 6.3 Paramètres déterminés à partir des essais de renormalisation

avec:

$$a/f = U^*/\gamma$$

$$e^* = V_{\text{cake}} / A = b V / A = b t^* U^* \quad \text{avec } b = 0.29$$

Les résultats ne sont présentés que pour un gradient supérieur ou égal à 150 s⁻¹ car le régime "dynamique" n'est pas atteint pour 50s⁻¹ avec nos conditions expérimentales.

6.1.2 - Système argile + PAC

On a choisi ce système pour mettre en évidence le rôle particulier du polymère lors d'une filtration dynamique. Quatre gradients ont été étudiés: 50, 150, 250 et 400 s⁻¹.

6.1.2.1 - Propriétés de filtration

Pour cette suspension, les figures 6.8 représentant l'évolution du volume filtré corrigé du spurt loss pendant 2 heures avec le temps et 6.9 en fonction de la racine carrée du temps montrent qu'un gradient de cisaillement supérieur à 250 s⁻¹ est nécessaire pour obtenir un régime différent du régime statique. La figure 6.10 représentant l'évolution de la vitesse de filtration avec le temps confirme cette valeur limite puisque le palier n'est pas atteint après deux heures de filtration excepté à 400 s⁻¹ où le plateau est obtenu pour un t* de l'ordre de 50 minutes.

Par rapport à un système simple du type GB + NaCl, la présence du polymère induit une plus faible sensibilité de la filtration au cisaillement. Cet effet peut s'expliquer par un meilleur état de dispersion de la suspension de particules d'argile (i.e. tailles de particules plus petites) en présence de polymère. Il faut donc atteindre un gradient de cisaillement élevé pour observer un effet des forces hydrodynamiques tangentielles. Notons que cet effet doit être important puisqu'en présence de polymère le cake est moins perméable et donc très rapidement la force normale d'entraînement diminue comparativement à la force tangentielle qui reste constante. Cet effet est à relier avec les caractéristiques rhéologiques des suspensions (figure 6.11) qui montrent une sensibilité au cisaillement (comportement rhéofluidifiant) moins marquée en présence de polymère dans la gamme des faibles gradients.

6.1.2.2 - Mesures des épaisseurs de cake

Les épaisseurs de cakes et les volumes de spurt calculés correspondant aux différents gradients de cisaillement sont regroupées dans le tableau 6.4. La valeur de l'épaisseur du cake statique a été extrapolée à partir d'une mesure réalisée au bout de 30 minutes augmentant encore l'incertitude de la mesure. On peut noter l'obtention d'un cake de plus en plus mince lorsque le gradient augmente.

Gradient de cisaillement	statique	150 s ⁻¹	250 s ⁻¹	400 s ⁻¹
Epaisseur du cake (mm)	3,5	1,5-2,5	1,0-2,5	0,5
Volume de spurt (ml)	0	4,5	8,3	8,3
Volume (ml)	13	15	21	33

Tableau 6.4 Filtration d'un fluide GB+PAC sur papier filtre (2h)

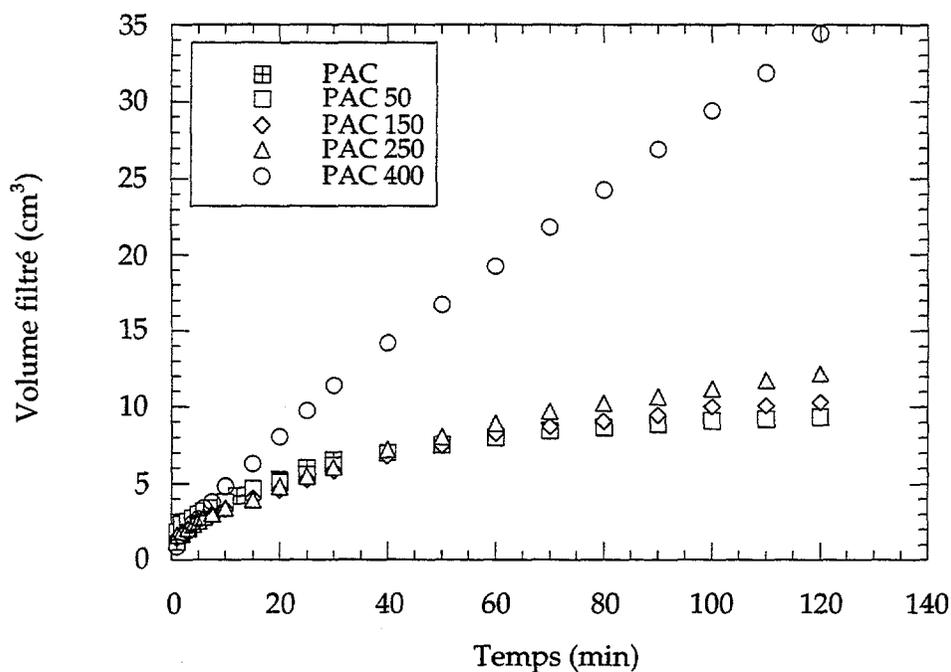


Figure 6.8 Comparaison statique/dynamique: évolution des volumes filtrés corrigés ($V-V_{spurt}$) en fonction du temps pour la suspension GB+PAC sur papier filtre en statique et dynamique (2h)

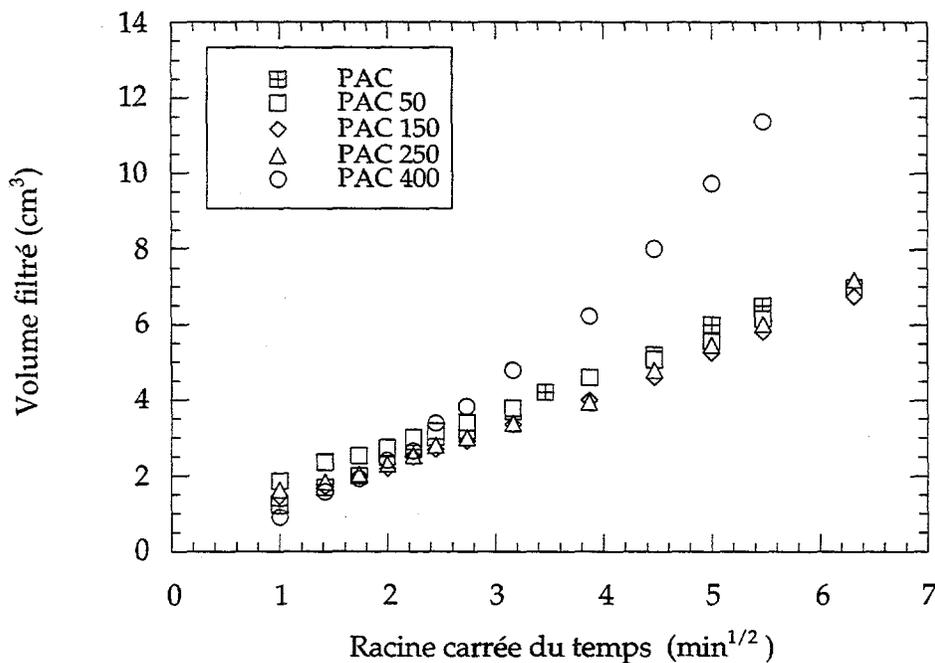


Figure 6.9 Comparaison statique/dynamique: évolution des volumes filtrés corrigés ($V-V_{spurt}$) en fonction de la racine carrée du temps pour la suspension GB+PAC sur papier filtre en statique et dynamique (30 min)

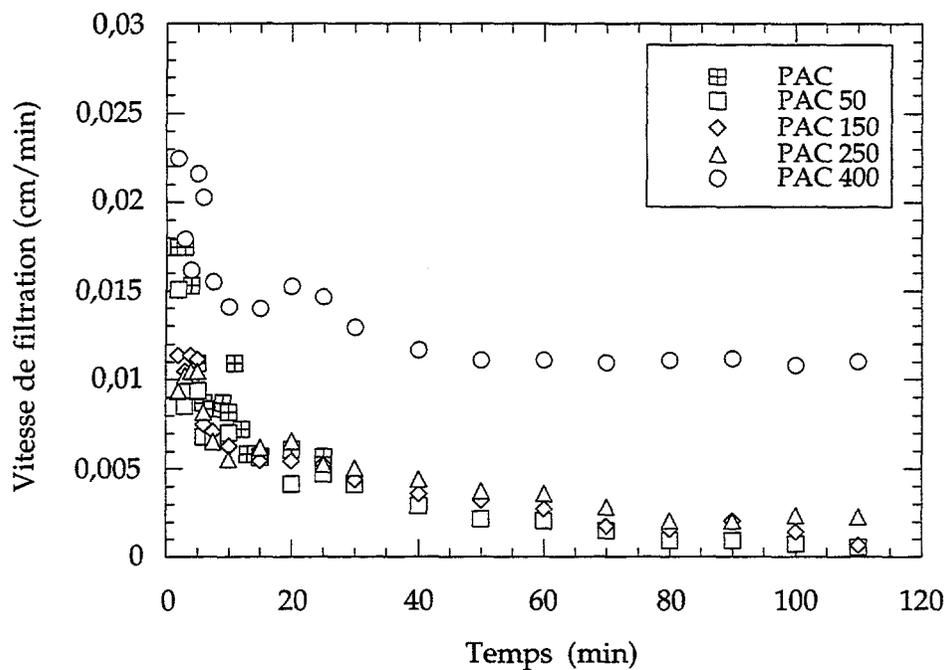


Figure 6.10 Evolution de la vitesse de filtration en fonction du temps pour la suspension GB+PAC à différents gradients de cisaillement

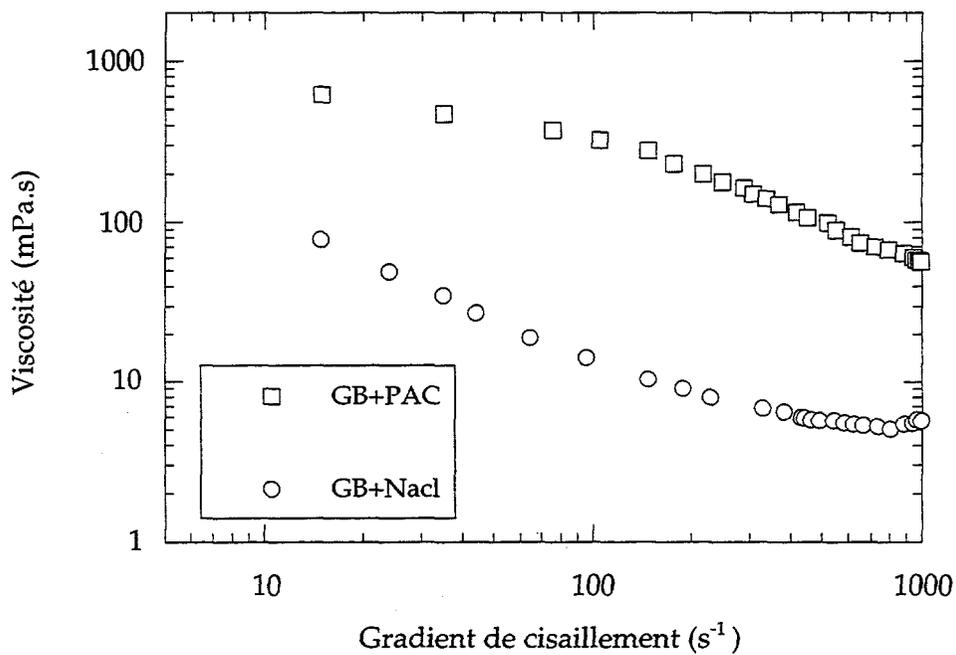


Figure 6.11 Rhéologie des suspensions GB+NaCl et GB+PAC

6.1.3 - Systèmes: argile + sels et argile + STP + sels

6.1.3.1 - Propriétés de filtration

La figure 6.12 représente les courbes de filtration des différents systèmes à fort gradient de cisaillement (400 s^{-1}). Elle montre que, mise à part la suspension GB + CaCl_2 , la classification des systèmes en fonction de leurs propriétés de filtration à 400 s^{-1} est la même que celle obtenue en statique.

Les figures 6.13 à 6.16 donnent pour chacun des systèmes étudiés l'évolution des vitesses de filtration en fonction du temps. On peut voir une très bonne superposition des courbes statiques et dynamiques à 50 s^{-1} et on peut vérifier que cette variation est en $t^{-1/2}$.

Pour tous les systèmes avec polymère, la courbe à 150 s^{-1} est encore très proche de la courbe de filtration statique. Par contre à 400 s^{-1} on observe un plateau horizontal à partir d'un temps critique t^* qui varie selon les systèmes. Ce temps est très court pour le STP, de l'ordre de 10 minutes.

On peut comparer le comportement des suspensions GB brute et GB en présence des trois sels à un gradient de cisaillement de 400 s^{-1} sur la figure 6.17. Le plateau est quasiment atteint pour GB et GB + NaCl respectivement après 10 et 25 minutes de filtration, ce qui montre qu'un cake d'épaisseur quasiment constante a été construit. Pour les deux autres sels, KCl et CaCl_2 , on observe dans les premiers instants (inférieurs à 10 minutes) la construction d'un cake avec un taux de dépôt important (type statique), puis une construction avec un taux de dépôt qui diminue continuellement sans atteindre dans les deux heures de filtration un taux de dépôt nul. Ces résultats peuvent s'expliquer si on considère que les suspensions GB+ CaCl_2 et GB+ KCl sont très agrégées au départ ce qui implique une distribution en taille très étalée. Rapidement la taille des particules susceptibles de se déposer devient faible et comme la proportion de fines en suspension est elle aussi faible, la vitesse de dépôt est très lente.

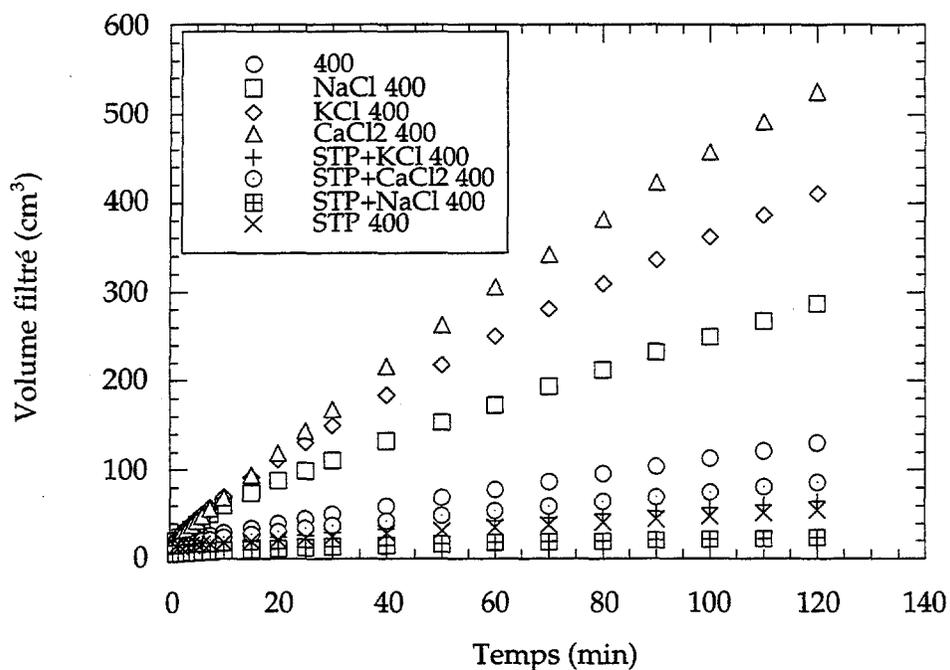


Figure 6.12 Comparaison des courbes de filtration à 400 s^{-1} pour différents systèmes

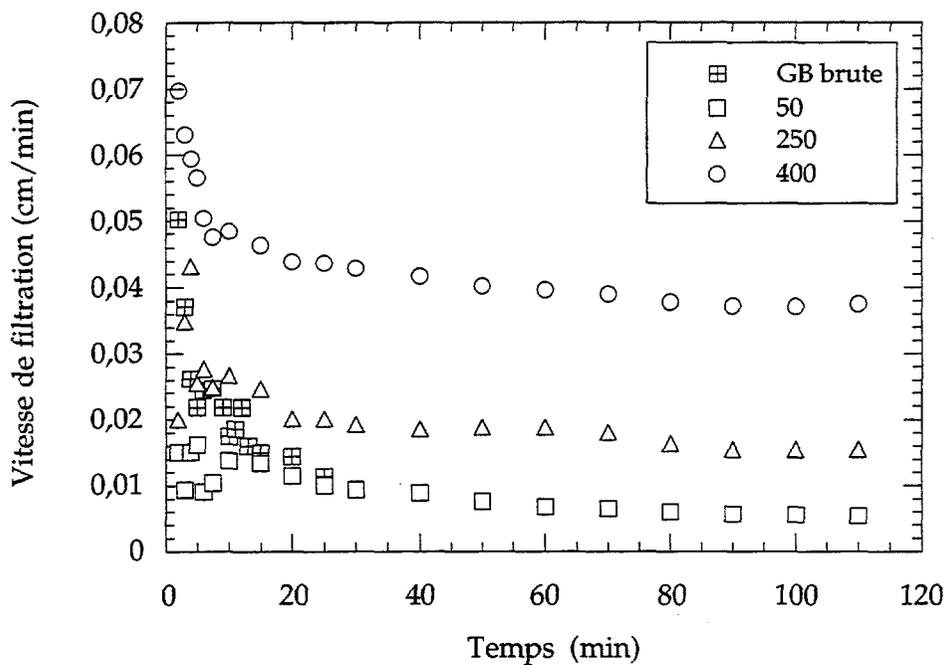


Figure 6.13 Evolution de la vitesse de filtration en fonction du temps pour la suspension GB brute à différents gradients de cisaillement

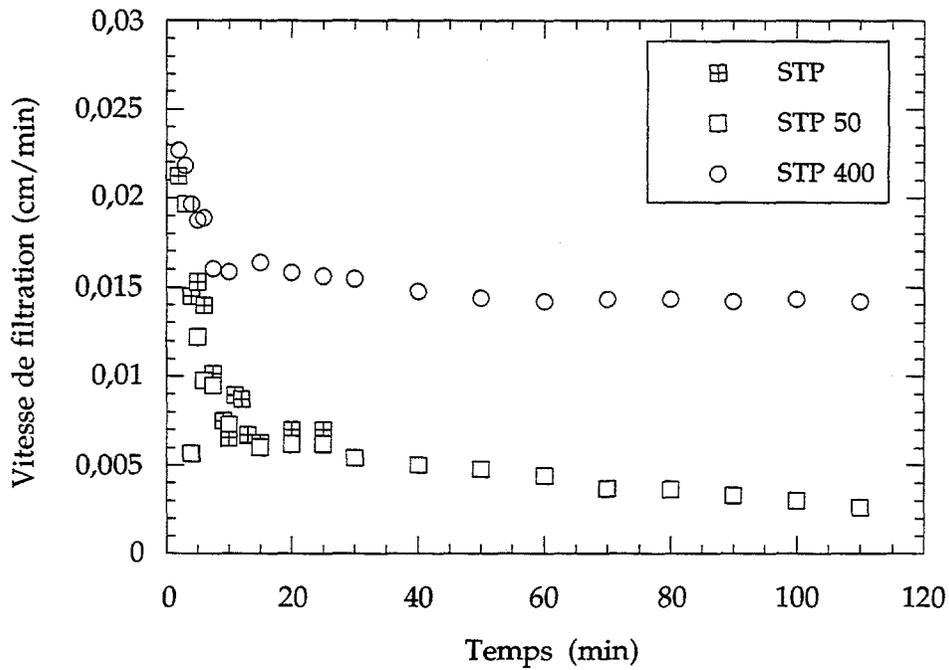


Figure 6.14 Evolution de la vitesse de filtration en fonction du temps pour la suspension GB+STP à différents gradients de cisaillement

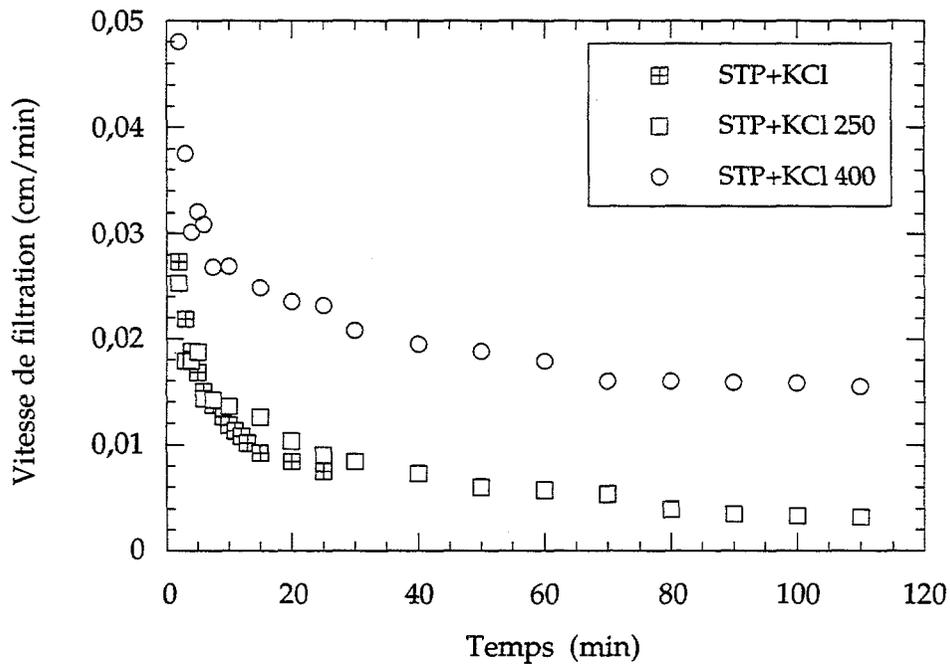


Figure 6.15 Evolution de la vitesse de filtration en fonction du temps pour la suspension GB+STP+KCl à différents gradients de cisaillement

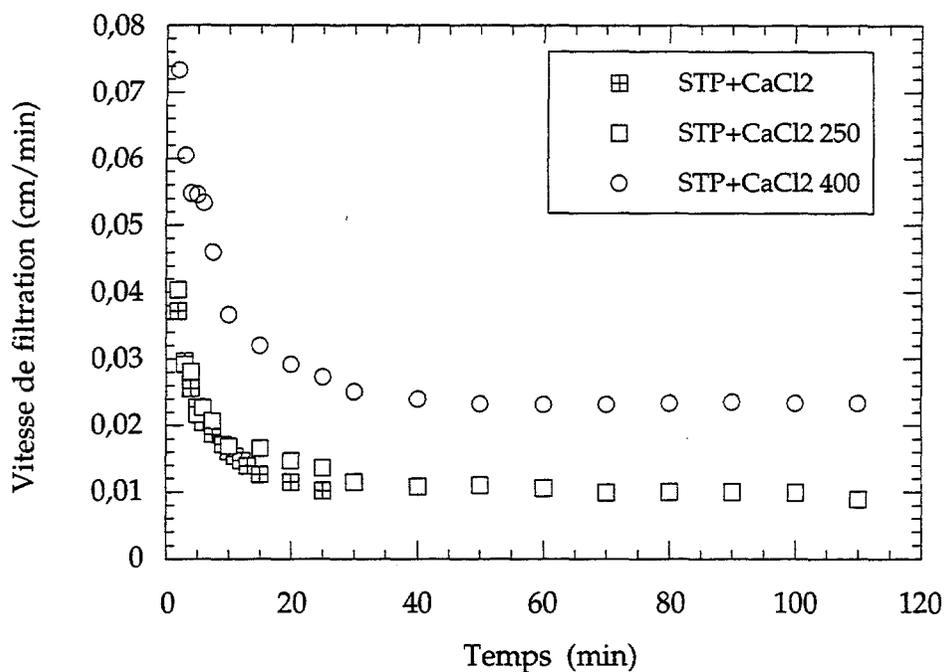


Figure 6.16 Evolution de la vitesse de filtration en fonction du temps pour la suspension GB+STP+CaCl₂ à différents gradients de cisaillement

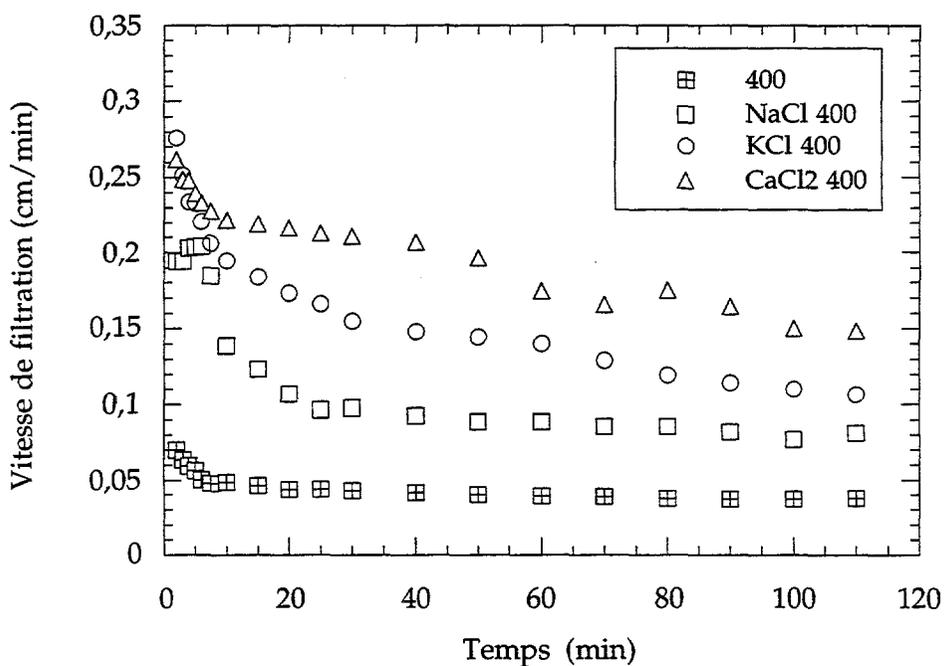


Figure 6.17 Evolution comparative de la vitesse de filtration en fonction du temps à 400 s^{-1} pour les suspension GB et GB+sels

6.1.3.2 - Effet de la pression sur la filtration dynamique

Sur la figure 6.18 sont représentées les courbes de filtration réalisées à 7 et 50 bars sous un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} pour deux systèmes, GB et GB + STP. Comme cela avait déjà été observé en filtration statique, une augmentation de la pression différentielle ne modifie pas significativement les volumes filtrés. Ceci traduit la compressibilité des cakes. Parallèlement nous n'avons pas non plus observé un changement d'épaisseur du cake en fonction de la pression en condition dynamique. L'observation des cakes par cryomicroscopie ne permet pas de mettre en évidence des différences de texture entre les cakes formés à 7 ou 50 bars.

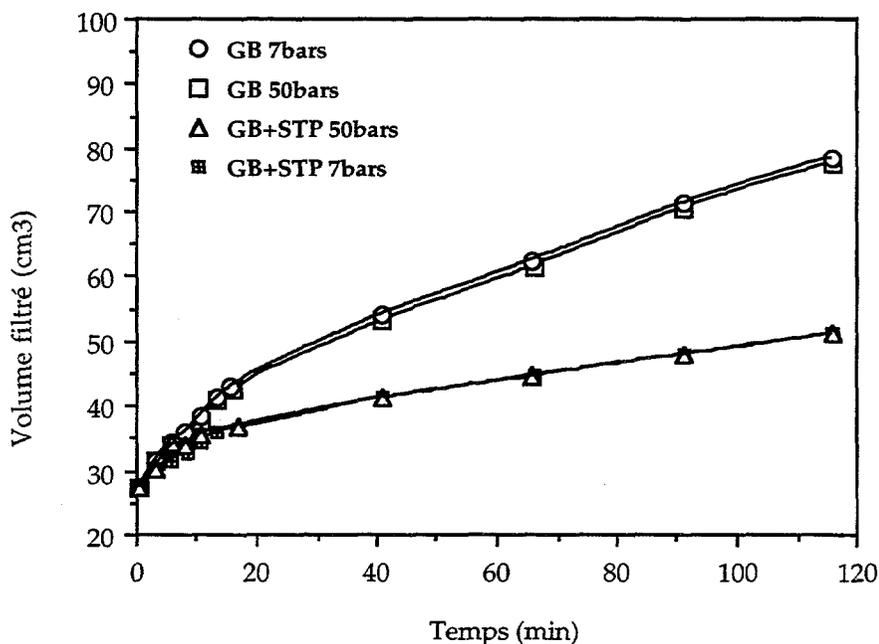


Figure 6.18 Influence de la pression sur les courbes de filtration à 100 s^{-1} pour les suspension GB et GB + STP

6.1.3.3 - Epaisseur et perméabilité des cakes: comparaison statique-dynamique

L'épaisseur des cakes dépend de la composition de la suspension et de la vitesse de cisaillement (cf. Tableau 6.5). Nous vérifions qualitativement pour tous les systèmes que le cake est d'autant plus fin que le gradient de cisaillement est élevé.

Vitesse de cisaillement		statique	50 s ⁻¹	150 s ⁻¹	250 s ⁻¹	400 s ⁻¹ *
Suspension						
GB	Epaisseur (mm)	4,0	3,5		1,0 - 2,5	0,5
	Volume HP/HT (ml)	29	36		63	130
GB + PAC	Epaisseur (mm)	4,0	3,5	1,5 - 2,5	1,0 - 2,5	0,5
	Volume HP/HT (ml)	13	13	15	21	33
GB + STP	Epaisseur (mm)	3,0	2,5			0,4
	Volume HP/HT (ml)	14	16			56
GB + NaCl	Epaisseur (mm)	7,0	6,5	3,5 - 5,0	2,5 - 3,0	0,8
	Volume HP/HT (ml)	50	53	91	151	279
GB + KCl	Epaisseur (mm)	16,0			4,0 - 7,0	1,5
	Volume HP/HT (ml)	128			280	410
GB + CaCl ₂	Epaisseur (mm)	11,0				0,2
	Volume HP/HT (ml)	89				525
GB+STP +NaCl	Epaisseur (mm)	2,0				0,5
	Volume HP/HT (ml)	13				24
GB+STP +KCl	Epaisseur (mm)	5,0			2,0 - 4,0	1,0
	Volume HP/HT (ml)	19			28	65
GB+STP +CaCl ₂	Epaisseur (mm)	7,0			1,5 - 3,0	0,4
	Volume HP/HT (ml)	33			46	86

*: voir les restrictions sur les mesures d'épaisseur de cake

Tableau 6.5 Epaisseur des cakes formés sur papier filtre (2h)

Dans le cas où un cake d'épaisseur constante a été obtenu, nous pouvons calculer la perméabilité de ces cakes. Les résultats sont indiqués dans le tableau 6.6. Les perméabilités en dynamique ne sont données qu'à titre indicatif en raison de la faible précision que nous avons sur la mesure des

épaisseurs de cake. Dans le cas GB + CaCl₂ et GB + KCl nous n'avons pas obtenu au bout de 2 heures un cake d'épaisseur constante. Ceci dit, la vitesse de filtration après deux heures ne décroît que très lentement de même que l'épaisseur ne croît que très lentement. On peut donc calculer une valeur approchée de la perméabilité en dynamique pour la comparer à la perméabilité statique.

Système	K statique (μD)	K dynamique (μD)
GB	4,5	4,4
GB+NaCl	13,5	15,5
GB+KCl	66,0	39,0
GB + CaCl ₂	44,0	7,5
GB+PAC	2,4	1,3
GB+STP	2,0	1,4
GB+STP+NaCl	1,3	0,5
GB+STP+KCl	4,8	3,7
GB+STP+CaCl ₂	12,2	2,2

Tableau 6.6 Calcul des perméabilités des cakes formés en dynamique

Il ressort de ce tableau que la perméabilité des cakes formés en dynamique est en général plus faible que celle des cakes formés en filtration statique. Les volumes de filtrats plus élevés recueillis en dynamique s'expliquent par la formation très rapide d'un cake limite de très faible épaisseur. Ce résultat laisse prévoir un arrangement plus ordonné des particules d'argiles dans le cake. Le rapport de perméabilité entre filtration statique et dynamique varie d'un facteur 1 à 6 suivant les systèmes. Les deux systèmes pour lesquels les différences sont les plus importantes sont ceux contenant du CaCl₂. Les études texturales et structurales nous aideront à comprendre cette particularité.

6.1.3.4 - Effet de cisaillement sur la texture et la structure des cakes (photos faites par MEB et MET)

A- Observation au MEB

- Cake Greenbond seule (Planche 6.1)

A 50 s^{-1} la texture du cake n'est pas significativement différente de celle d'un cake statique. A 400 s^{-1} par contre, le réseau est beaucoup plus régulier et la taille des pores est plus petite. Ces images donnent une idée de l'état d'agrégation des particules dans la suspension. A 50 s^{-1} , on peut supposer que les particules sont associées en agrégats lâches qui se déposent lors de la filtration en construisant des parois étendues, alors qu'à 400 s^{-1} , le gradient dissocie les agrégats les plus lâches et les particules dissociées se déposent directement en donnant une texture homogène et une porosité plus faible.

- Cake Greenbond + NaCl ou KCl (Planche 6.2)

A 400 s^{-1} , on observe une porosité légèrement plus faible mais surtout des parois des pores plus fines qu'en statique.

- Cake Greenbond + CaCl₂ (Planche 6.2)

A 400 s^{-1} , on observe à nouveau une texture très homogène avec une taille de pore plus faible et des particules moins agrégées. Les parois de pores sont constituées de particules plus petites. Cet effet sera confirmé par les observations MET.

- Cake Greenbond + Polymères PAC ou STP (Planche 6.3)

Aucune différence significative de texture n'a été observée entre un cake statique et un cake dynamique à 400 s^{-1} , et ce pour les deux polymères, STP ou PAC en l'absence de sels.

- Cake Greenbond + STP + sels (Planche 6.4)

La texture des cakes est intermédiaire entre celles obtenues pour le sel seul et pour le polymère seul dans des conditions dynamiques identiques. Par

rapport au statique, on observe une différence marquée pour le système GB+STP+CaCl₂, comme pour le système GB+CaCl₂.

B- Observation au MET

Nous avons, pour des raisons de temps, limité l'observation par microscopie électronique à transmission aux deux cakes GB et GB + CaCl₂ formés en statique et à 400 s⁻¹. Nous espérons avec le MET mettre en évidence plus clairement les différences observées avec le MEB au niveau de la taille des particules.

- Système GB + CaCl₂ (Planche 6.5)

L'étude au MET a fait apparaître une différence importante dans la taille des particules d'argiles constituant le cake statique et le cake dynamique. En statique, les particules ont une grande extension latérale (distribution centrée sur 0.5 µm), alors que dans le cake filtré en dynamique la taille des particules devient homogène et centrée sur 0.15 µm. Les particules du cake GB + CaCl₂ dynamique ont donc une taille comparable à celle des particules observées sur les cakes statiques GB + NaCl (0.20 micron) et GB (0.17 micron). Notons que les particules observées au MEB et qui constituent les parois de pores sont déjà une association de particules élémentaires qui elles sont visibles au MET.

- Système GB (Planche 6.6)

On n'observe pas de différence notable dans la taille des particules constituant le cake statique et le cake dynamique.

C - Discussion

Ces résultats nous aident à progresser dans la compréhension du mécanisme de formation des cakes en dynamique. L'effet du cisaillement est double: d'une part dissocier les agrégats lâches et d'autre part exercer un tri granulométrique des particules en suspension. Ceci ralentit le processus de croissance du cake et conduit à l'obtention de volumes de filtrats élevés. L'effet du cisaillement est donc fonction de la répartition granulométrique

des particules et de leur mode d'association plus ou moins résistant au cisaillement. Ces deux paramètres dépendent de la nature de l'électrolyte et/ou du polymère utilisés.

Dans le cas GB+CaCl₂ les particules sont très agrégées et les agrégats sont peu sensibles au cisaillement (agrégats compacts). La taille moyenne des particules est importante et la grande majorité d'entre elles ne peuvent pas se déposer. Le cisaillement ne permet qu'aux plus petites particules (celles dont le diamètre est inférieur à 0.15 µm) de se déposer et d'adhérer à la surface du cake. Ces petites particules ne constituent qu'une très faible proportion de la distribution initiale. On obtient donc un cake très fin, bien organisé, de faible porosité alvéolaire et de faible perméabilité. Malgré toutes ces qualités, les propriétés de filtration sont médiocres car le taux de dépôt est très faible.

Dans le cas de la deuxième suspension agrégée (GB+KCl), le mode d'association des particules est différent. Les agrégats sont constitués de petites particules rigides (briques) associées entre elles par des liaisons faibles. Le cisaillement peut les dissocier progressivement (cf. le comportement rhéofluidifiant marqué aux forts gradients de cisaillement) et produit une population de petites particules susceptibles de se déposer de manière continue, même sous un gradient de cisaillement élevé. Le cake formé est épais et sa perméabilité un peu plus faible que celle du cake statique équivalent.

Dans le cas GB, les particules sont de petites dimensions associées en agrégats lâches très facilement dissociés par le cisaillement. Dès le début de filtration il se forme rapidement un cake imperméable qui limite le débit de filtration. Un cake d'épaisseur limite est donc rapidement obtenu (cf. figure 6.17).

Le système GB+NaCl est intermédiaire entre le cas GB et GB+CaCl₂.

Dans le cas GB+STP, les particules d'argile sont déjà bien dispersées dans la suspension en raison de l'adsorption du polymère. Le cisaillement n'a que peu d'effet. On forme rapidement un cake de faible perméabilité et on atteint donc le régime limite rapidement. La texture du cake est proche de celle du cake statique. En présence de PAC, la suspension est moins bien dispersée et le cake met plus de temps pour atteindre son épaisseur limite.

L'effet de l'addition d'un électrolyte a été étudié en présence de STP seulement. Le cake limite se forme plus lentement dans tous les cas. En particulier en présence de KCl, l'épaisseur limite n'est atteinte qu'au bout d'une heure et demi. Malgré la faible perméabilité du cake construit (effet de la présence du polymère) le flux minimum reste suffisant pour déposer les très petites particules formées sous l'effet du cisaillement dans la suspension.

Le mode de dépôt en dynamique est donc lié à l'état d'agrégation de la suspension au départ, sa polydispersité et sa sensibilité au cisaillement ainsi qu'à la perméabilité du cake construit dans les premiers instants de la filtration.

PARTIE B: FILTRATION DYNAMIQUE SUR ROCHE

6.2 - Filtration dynamique sur roche

Nous avons réalisé des expériences de filtration dynamique avec les mêmes systèmes à travers des tranches de grès de Fontainebleau (perméabilité 300 à 350 mD, porosité 10 à 12%, rayons de seuils de pores 10 à 15 microns). Les résultats sont présentés ci-dessous.

6.2.1 - Influence de la vitesse de cisaillement sur les propriétés de filtration

La figure 6.19 représente l'évolution des volumes filtrés pour le système GB+NaCl à différents gradients de cisaillement. On observe un comportement très similaire à celui observé sur filtre papier (figure 6.3): en particulier un écart au comportement en racine carrée du temps aux temps longs, d'autant plus sensible que le gradient est élevé. Notons que, dans tous les cas, avec la perméabilité des tranches de roche que nous avons utilisées, le spurt observé est faible, inférieur à 1 ml.

Sur la figure 6.20 sont rassemblées les courbes de filtration pour l'ensemble des systèmes à 400 s^{-1} . On observe qualitativement les mêmes évolutions et le même classement des différents systèmes sur tranche de roche que sur papier filtre.

6.2.2 - Effet du cisaillement sur la texture des cakes externes et des cakes internes

Le principal objectif de nos essais de filtration sur tranches de roche est de pouvoir visualiser la structure du cake interne. Comme en statique, les essais ont été réalisés sur des tranches de grès de Fontainebleau de perméabilité de 200 à 300 mD.

D'un point de vue qualitatif, pour tous les systèmes étudiés, en dynamique comme en statique, le cake externe a une texture tout à fait comparable à celle obtenue sur papier filtre. Nous obtenons la même influence du cisaillement sur la texture du cake externe que celle observée sur papier filtre.

Au niveau de la structure du cake interne on attend à priori peu d'influence de la vitesse de cisaillement puisque le cake interne est essentiellement formé par le volume de spurt et que le tri granulométrique ne s'effectue que très peu pendant cette période. Ceci est confirmé par l'observation des cakes pour les systèmes GB+NaCl et GB+STP présentés sur la planche 6.7.

6.2.3 - Epaisseur du cake interne

Dans la majorité des cas nous avons observé une tranche de roche (3 mm) et dans quelques cas particuliers une deuxième tranche (3mm) attenante à la première. Selon les zones prélevées, nous observons que:

- en présence des sels, quel que soit le gradient de cisaillement, le cake interne a envahi toute l'épaisseur de la première tranche (épaisseur de 3mm) et tous les pores sont pleins. L'étude de la seconde tranche de roche attenante permet de mettre en évidence des différences de profondeur d'invasion. Dans le cas GB+NaCl, après deux heures de filtration l'épaisseur du cake interne est de 3 mm à 50 s^{-1} et de l'ordre de 4mm à 400 s^{-1} .

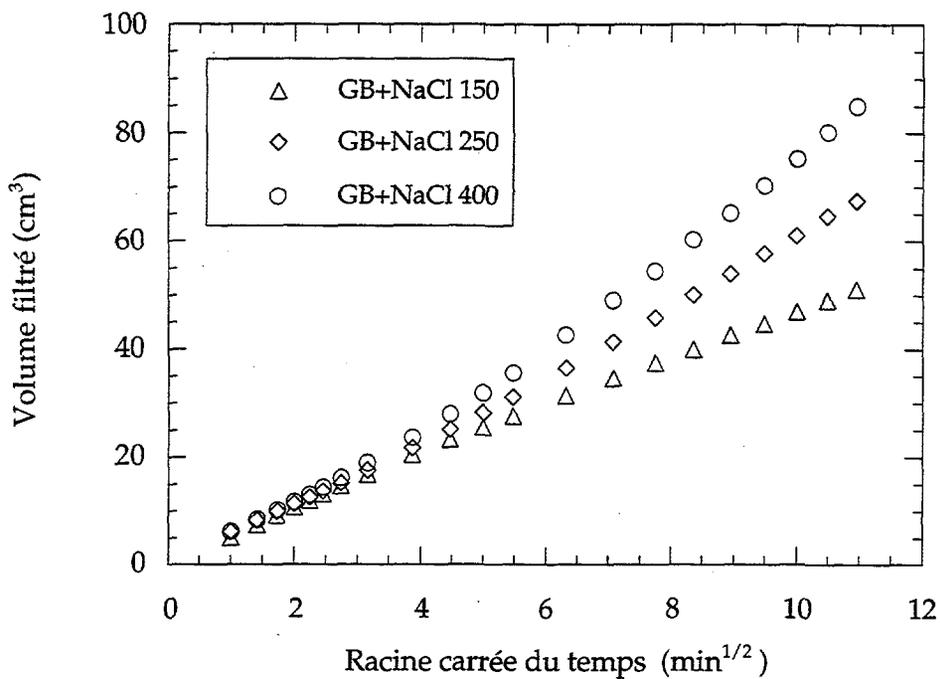


Figure 6.19 Filtration dynamique sur tranche de roche de la suspension GB+NaCl

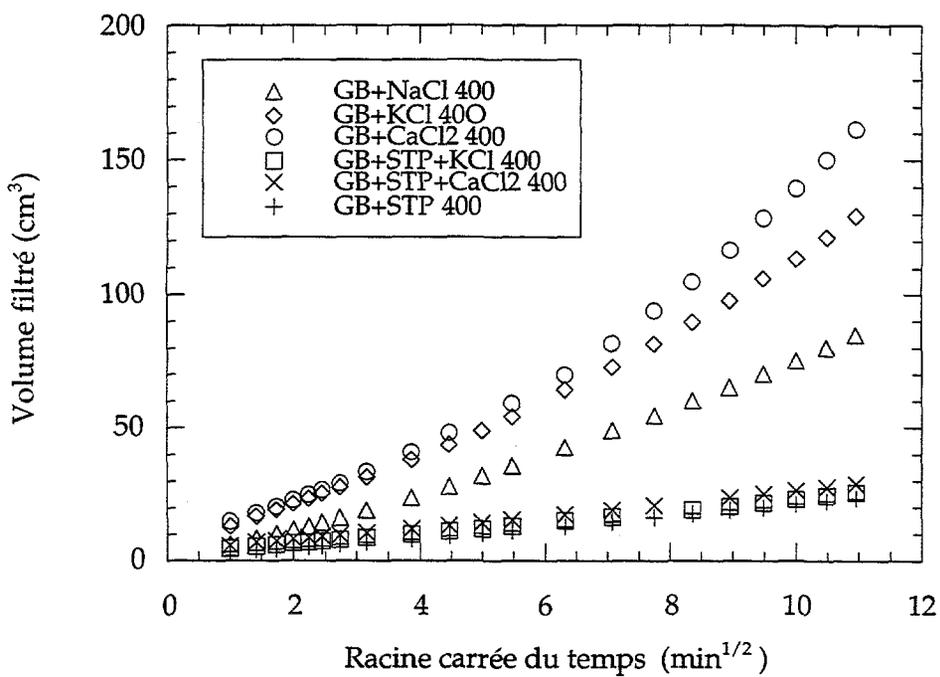
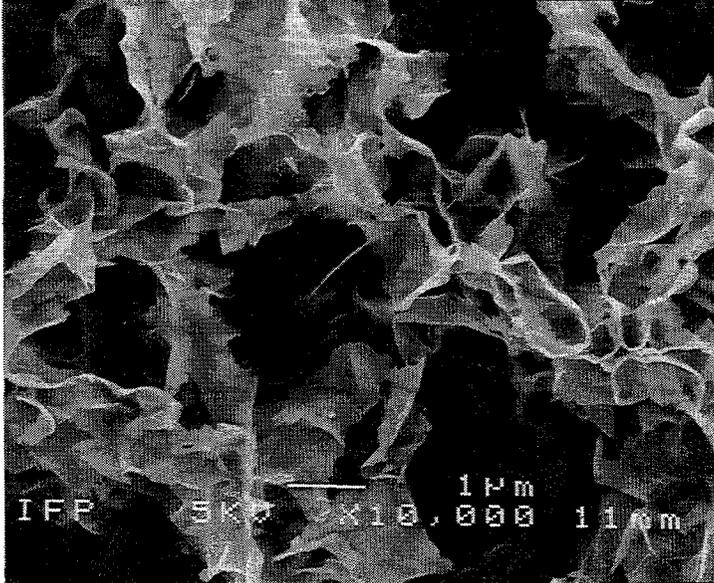


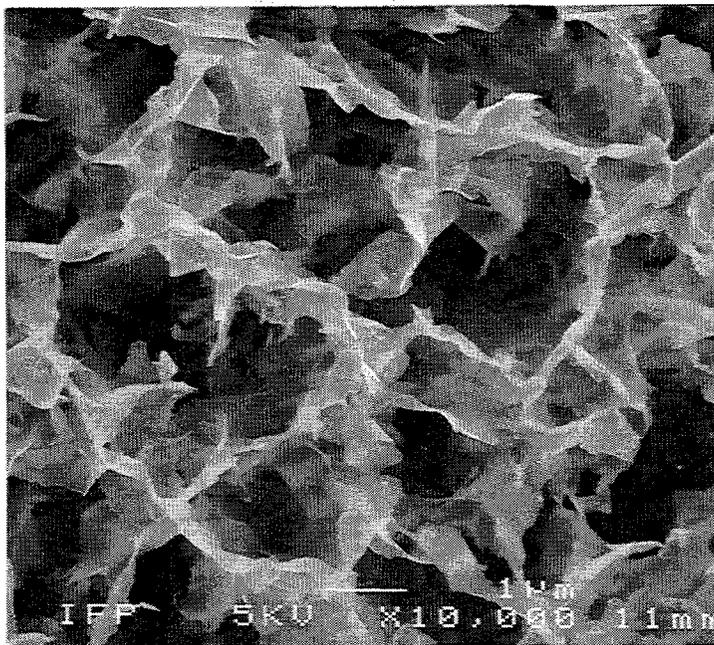
Figure 6.20 Filtration dynamique sur tranche de roche de différents systèmes à 400 s⁻¹

- en présence de polymère, après deux heures de filtration et quel que soit le gradient de cisaillement, l'épaisseur du cake interne est très faible, inférieure au millimètre comme en statique. Nous n'avons pas noté d'effet du cisaillement sur l'épaisseur du cake interne.

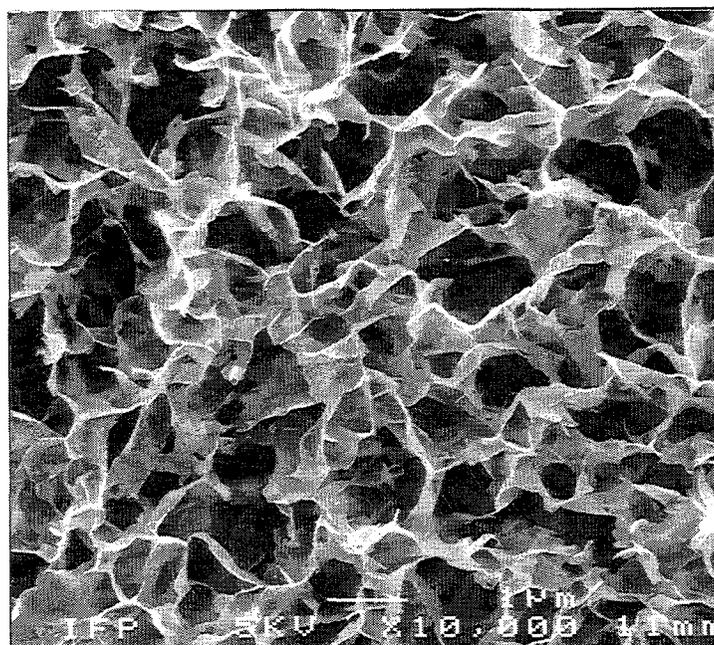
Avec le PAC on observe au delà du cake interne, de même qu'en statique, un réseau de polymère sous la forme de microgels remplissant partiellement la porosité. Ceci confirme une filtration sélective du polymère qui pénètre plus profondément dans la roche que les particules d'argile.



statique



50 s-1



400 s-1

Planche 6.1

Influence du gradient de cisaillement sur la texture du cake GB

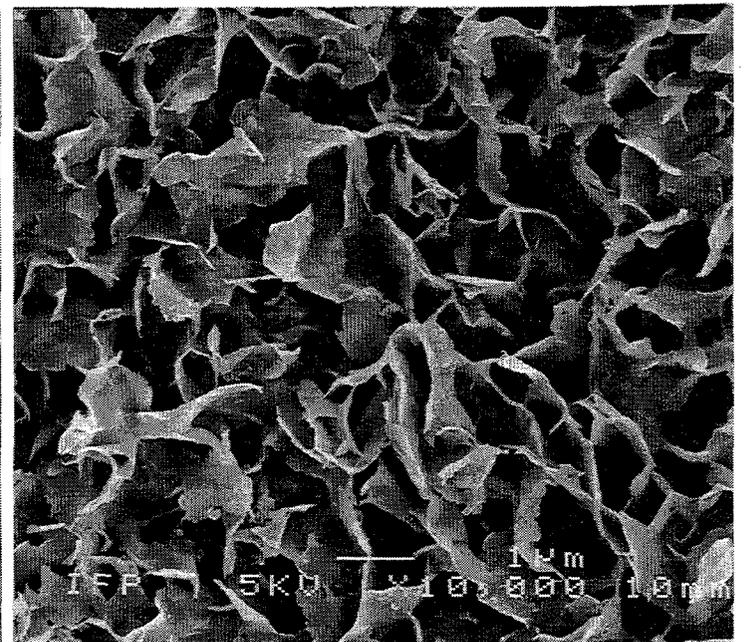
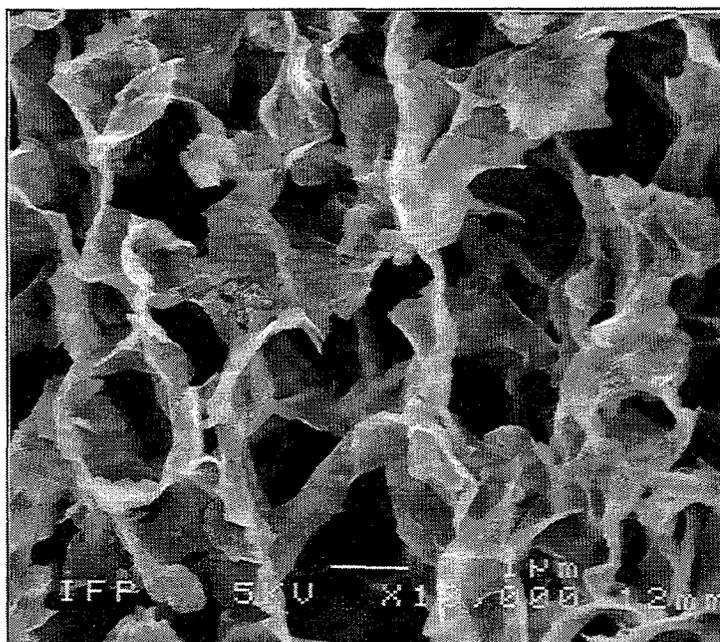
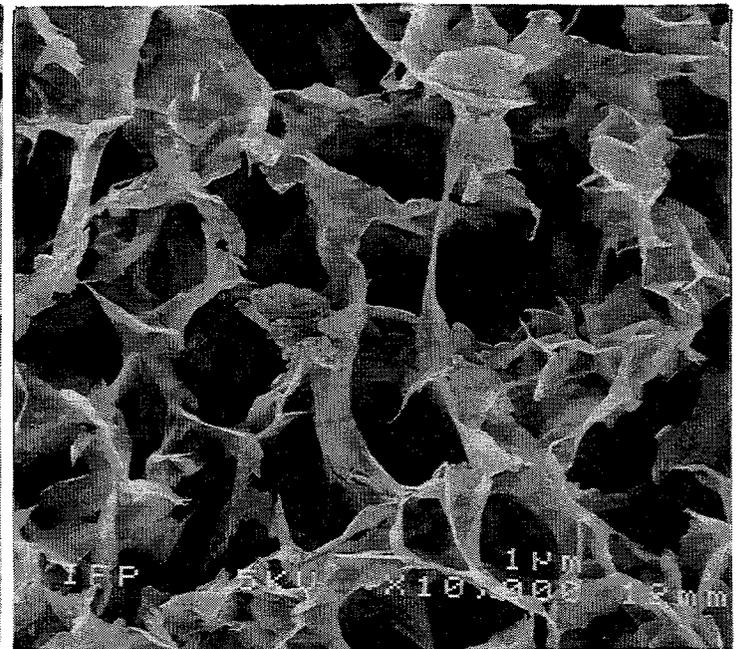
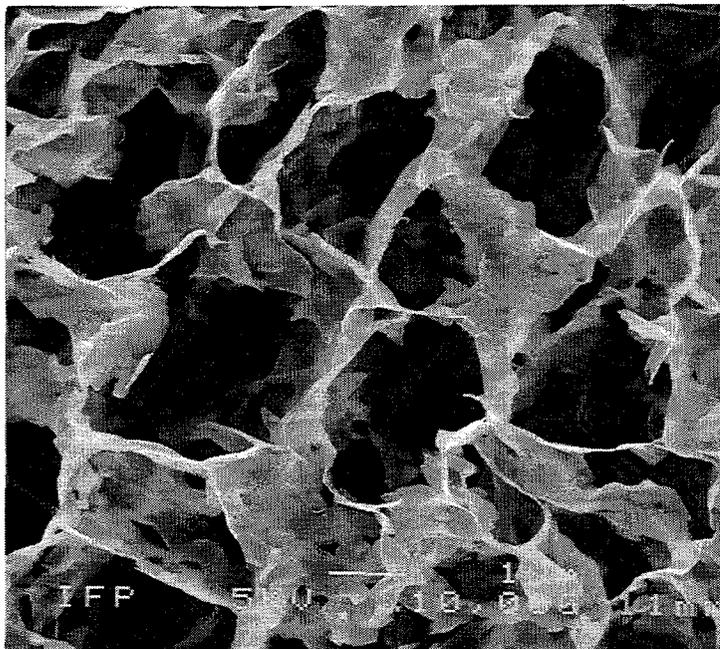
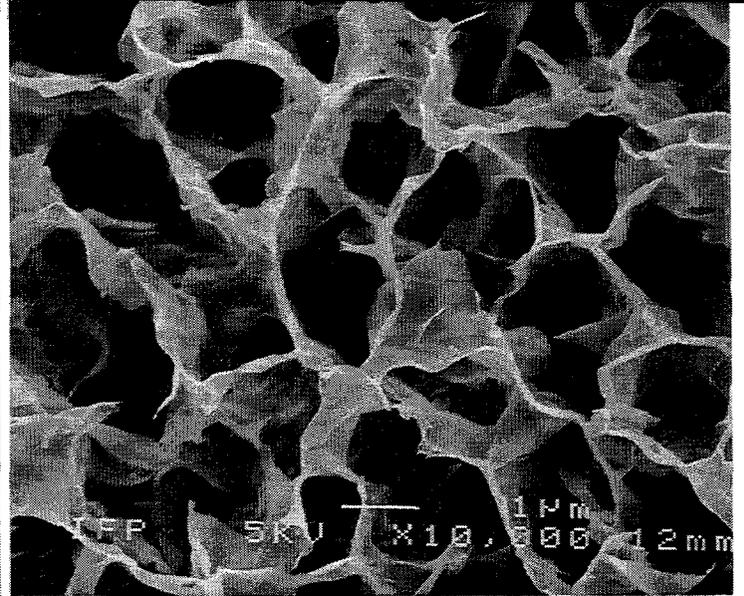
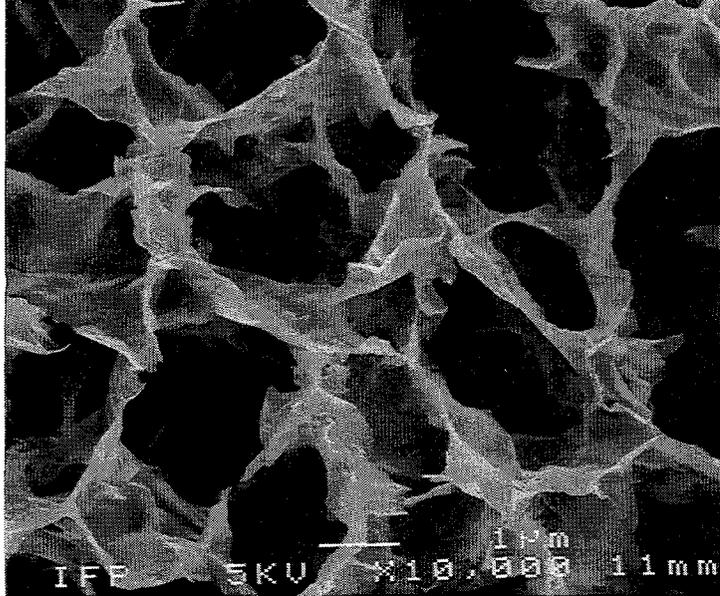
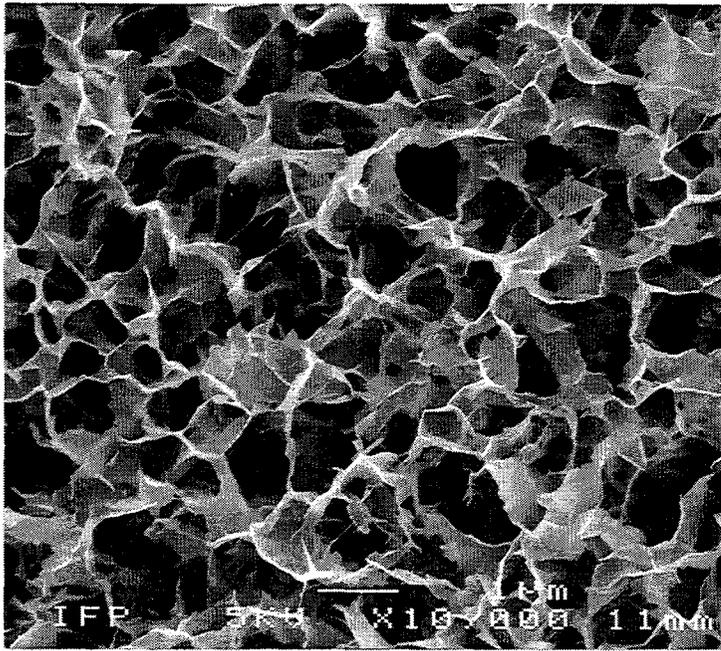


Planche 6.2

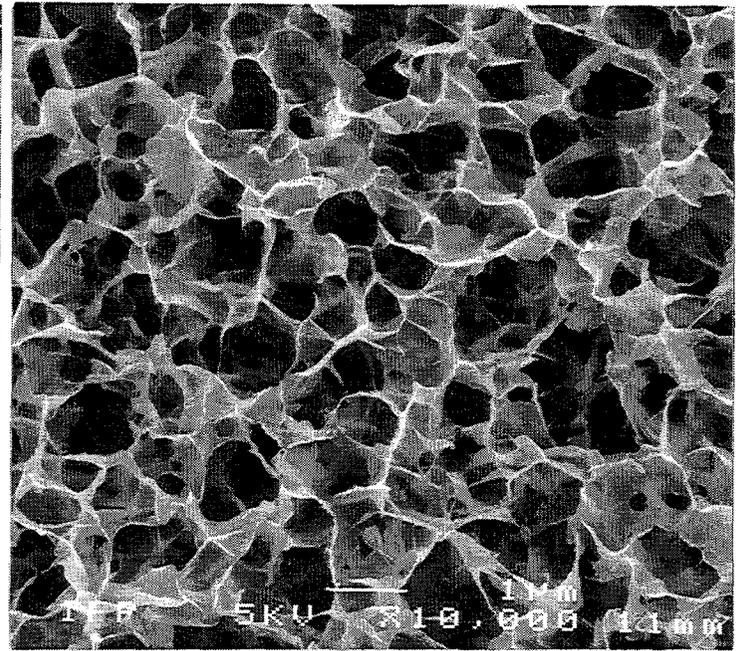
Influence du gradient de cisaillement sur la texture des cakes GB + Sels

A gauche : (en statique) En haut : GB+NaCl Au milieu : GB+KCl En bas : GB+CaCl₂

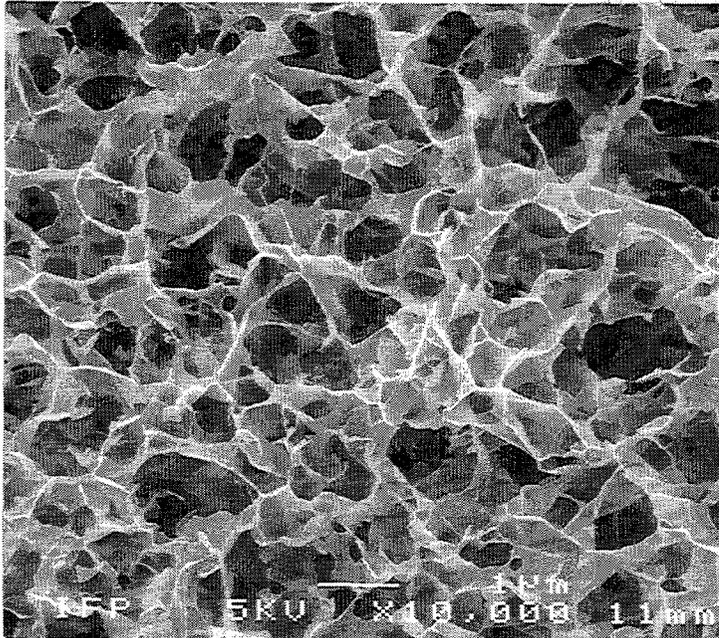
A droite : (en dynamique) En haut : GB+NaCl Au milieu : GB+KCl En bas : GB+CaCl₂



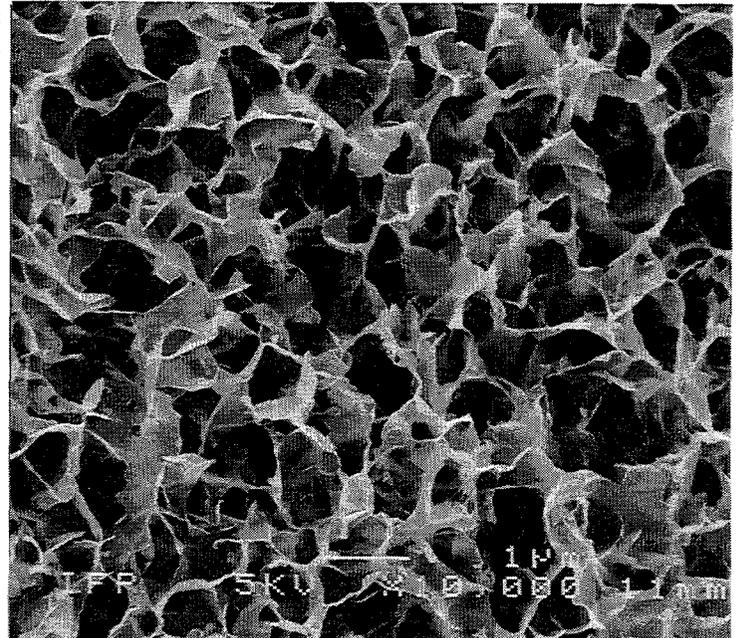
GB + PAC statique



GB + PAC 400 s-1



GB + STP statique



GB + STP 400 s-1

Planche 6.3

Effet du gradient de cisaillement sur la texture des cakes GB+Polymères

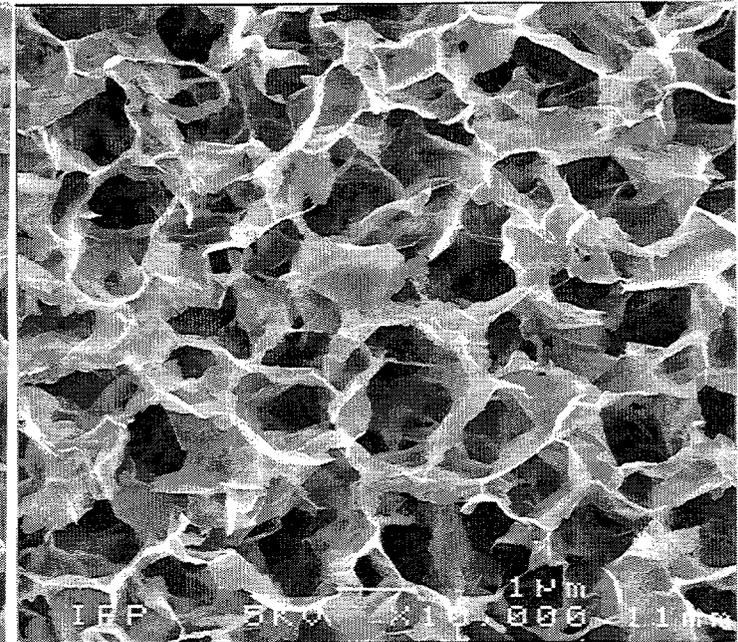
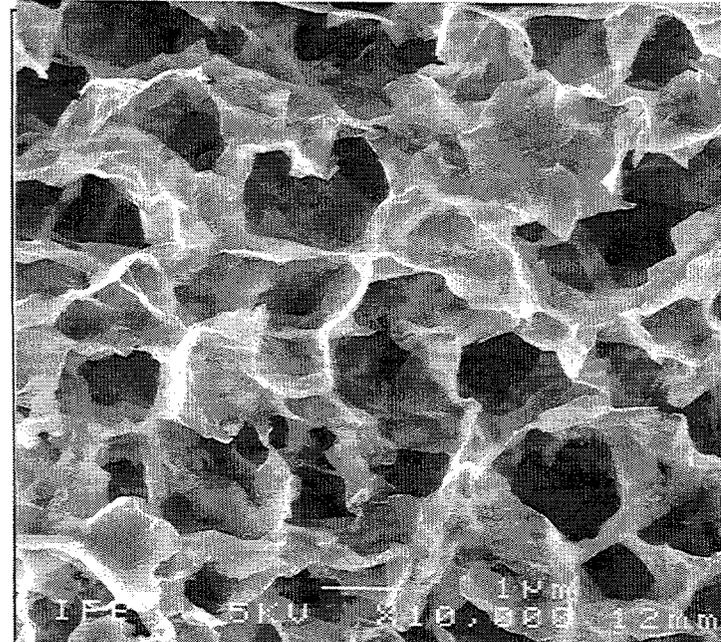
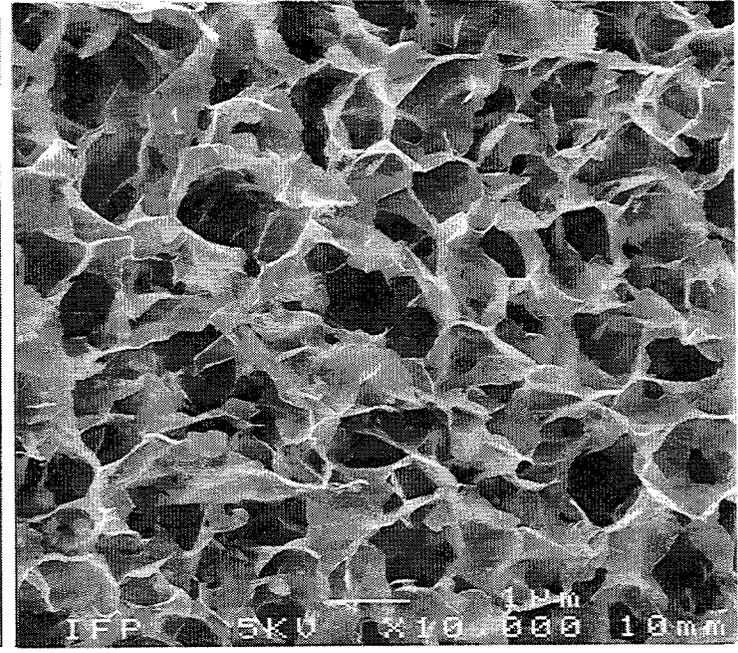
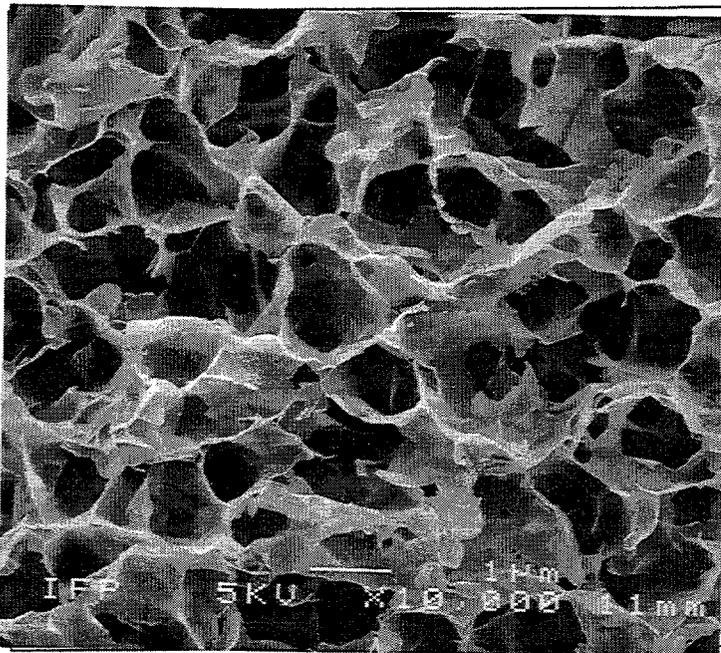
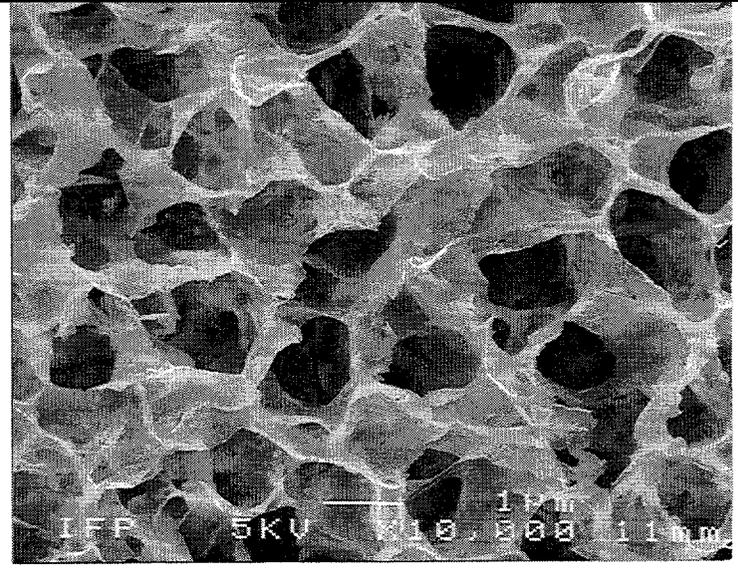
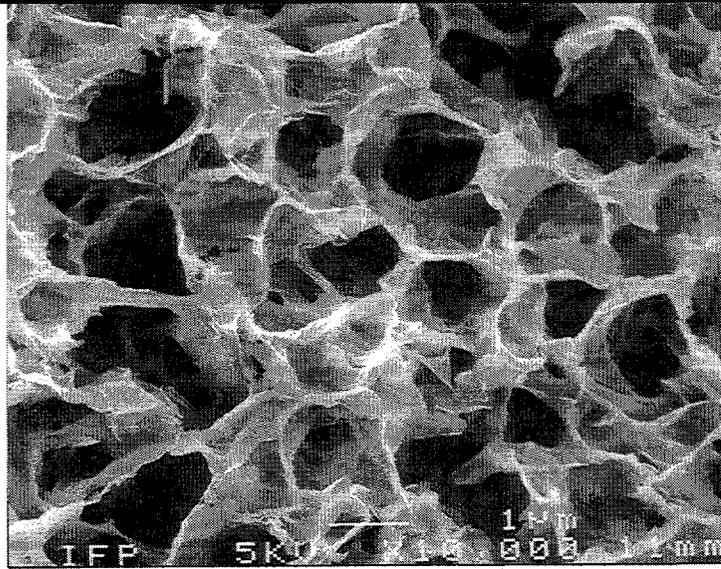
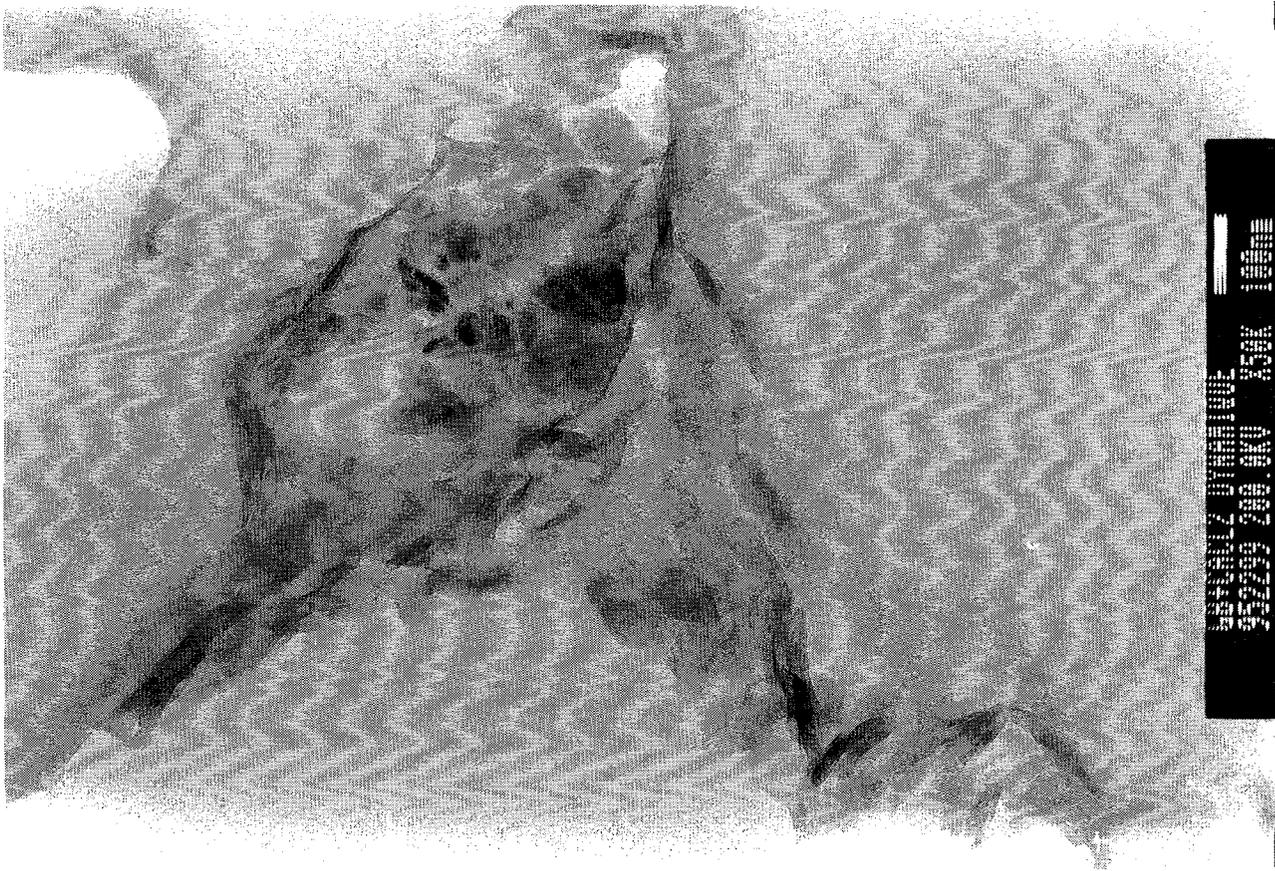


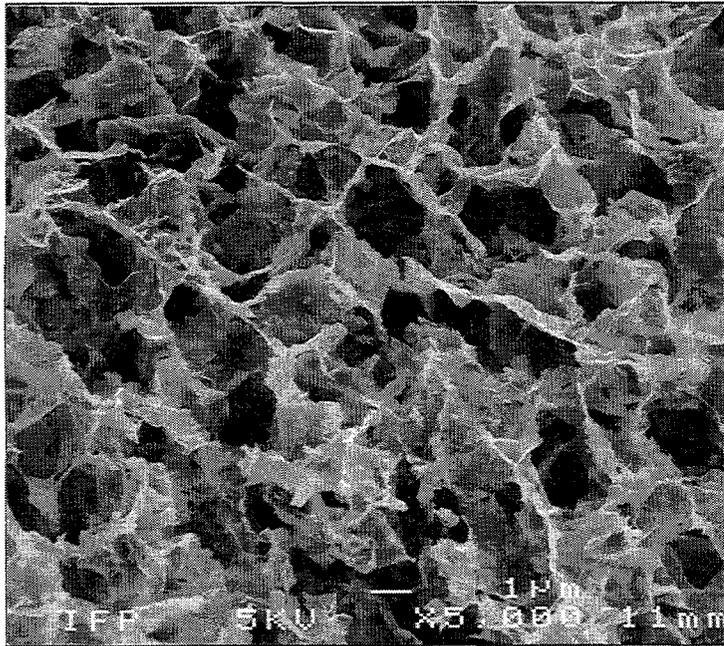
Planche 6.4

Influence du gradient de cisaillement sur la texture des cakes GB+STP+Sels

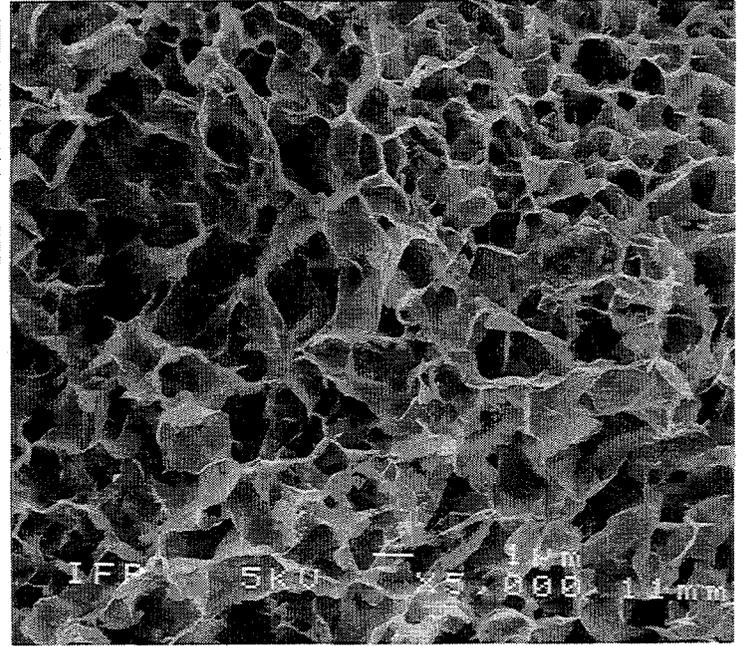
A gauche(en statique) En haut: GB+STP+NaCl Au milieu: GB+STP+KCl En bas: GB+STP+CaCl2
A gauche(en dynamique) En haut: GB+STP+NaCl Au milieu: GB+STP+KCl En bas: GB+STP+CaCl2



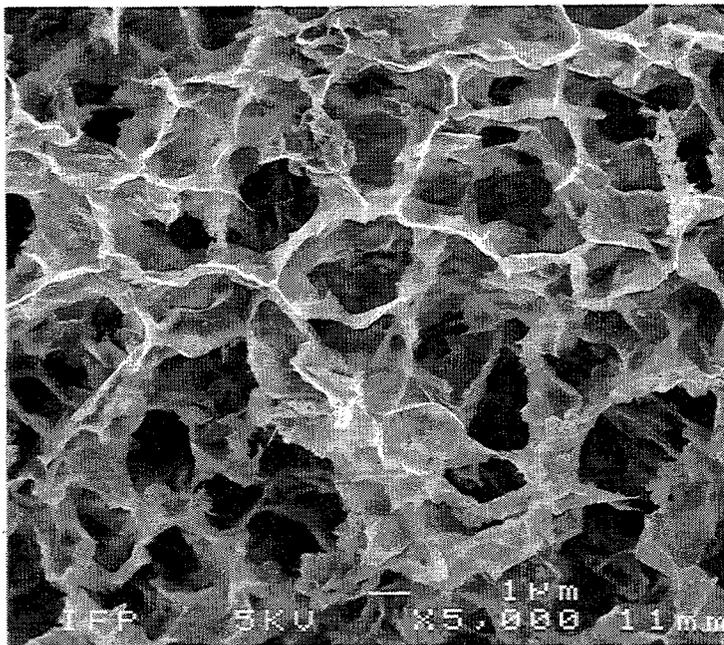




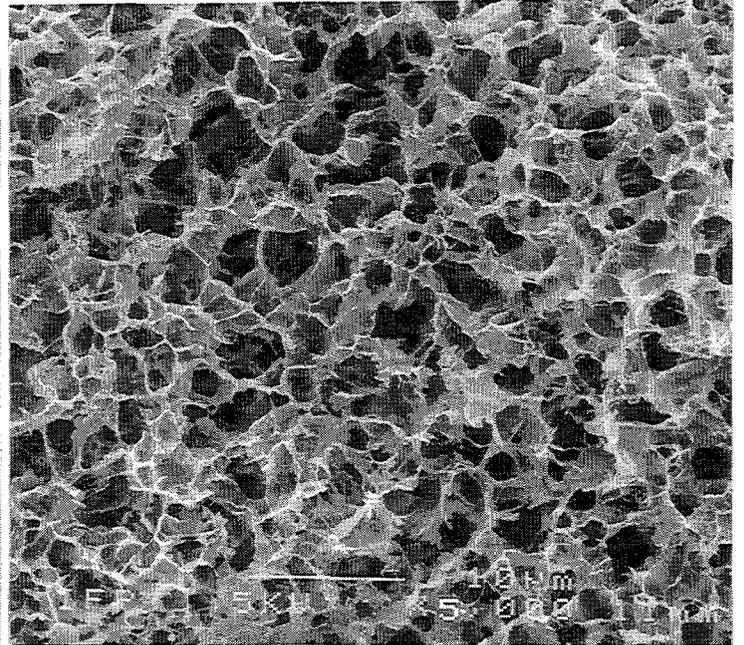
GB + Nacl 50 s-1



GB + STP 50 s-1



GB + Nacl 400 s-1

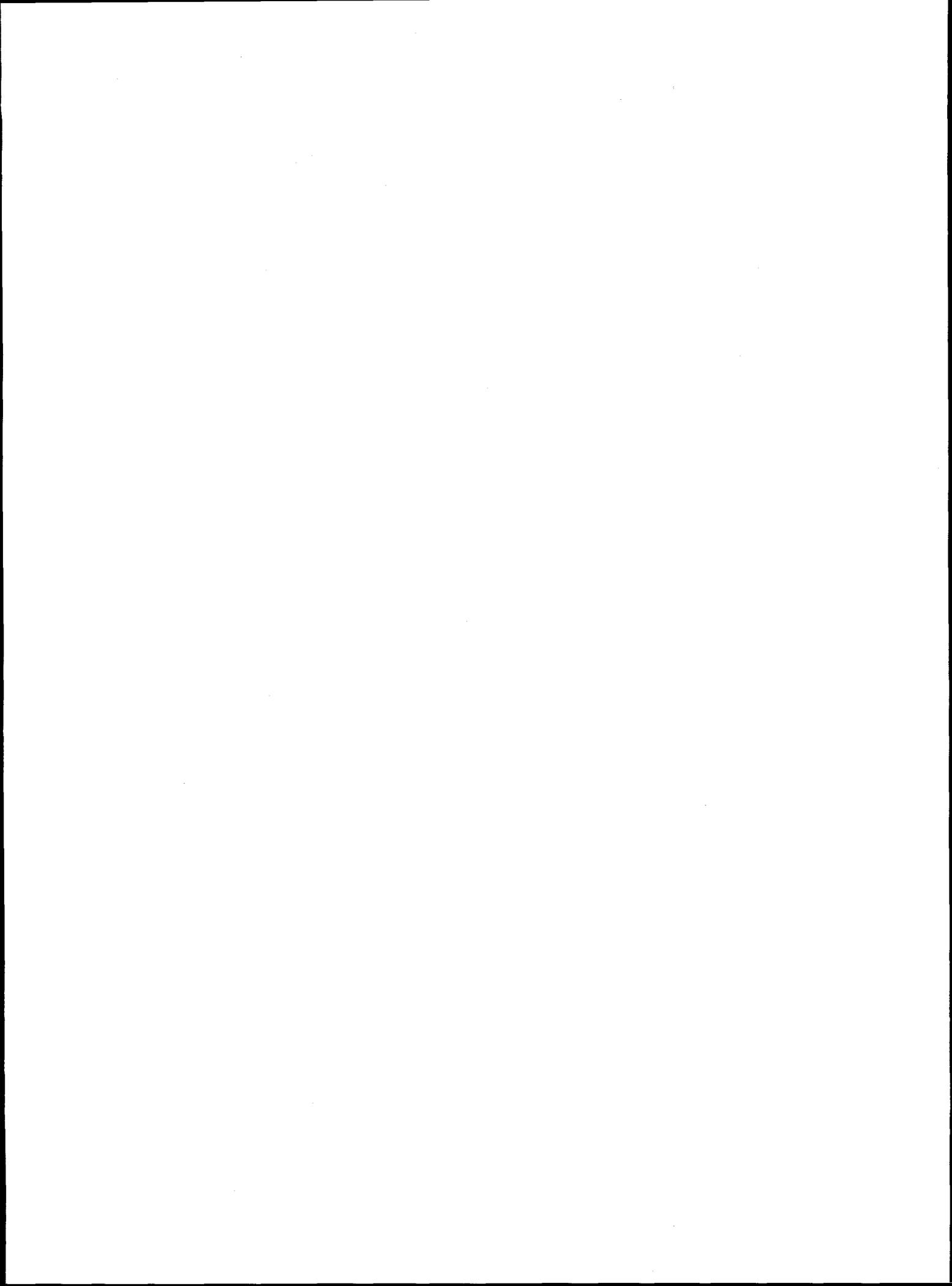


GB + STP 400 s-1

Planche 6.7

Influence du gradient de cisaillement sur la texture des cakes internes

CONCLUSIONS



CONCLUSIONS

Ce travail a comme objectif de comparer les propriétés de filtration statique et dynamique sur papier et tranche de roche de différents systèmes argile, électrolytes et polymères et d'étudier l'effet de la pression et de la température sur ces propriétés. Les électrolytes choisis correspondent à ceux classiquement rencontrés lors des opérations de forage. D'un point de vue fondamental ils ont l'avantage d'induire des états d'agrégation des suspensions différents. Les deux polymères étudiés sont couramment utilisés comme réducteurs de filtrat dans les formulations de fluides de forage. Ils diffèrent par leur structure chimique, leur stabilité thermique et leur comportement en solution.

Les expériences de filtration statique sur filtre combinées à l'observation des cakes formés, par cryomicroscopie à balayage et microscopie électronique à transmission, ont montré l'importance de la taille et la forme des particules d'argiles ainsi que leur mode d'association en suspension sur la texture du cake, sa perméabilité et ses propriétés de relaxation.

Dans les cakes, les particules s'associent pour former un réseau poreux. Dans la majorité des cas, la perméabilité du cake n'est pas reliée à la macroporosité observée (de l'ordre du micron) de type alvéolaire mais elle est déterminée par la microporosité générée par l'organisation des particules dans les parois de pores. On peut classer les différents électrolytes en fonction de la morphologie des particules d'argile formées en leur présence (observations MET): les particules bidimensionnelles plus ou moins souples (cas NaCl) génèrent une microporosité plus faible que des particules isotropes et rigides (petites briques) telles que celles formées en présence de KCl. Ces particules élémentaires s'associent en agrégats pour former les parois de pores observées à l'échelle du micron (observations MEB). La

résistance du cake vis à vis d'une contrainte de pression est directement reliée au mode d'association de ces particules.

Dans le cake GB+KCl, l'arrangement de petites particules rigides est d'un point de vue simplement géométrique discontinu et le cake formé est fragile. La diminution de perméabilité du cake sous l'effet de la pression s'explique par un rapprochement des particules et la formation éventuelle de nouvelles liaisons. Cette dernière entraîne une modification de texture irréversible (cas KCl)

En présence de polymères, la perméabilité des cakes est très faible et leurs propriétés de relaxation sont excellentes. Ces effets peuvent s'expliquer par trois mécanismes qui sont respectivement la dispersion des particules dans la suspension, le pontage des particules dans le cake et le colmatage des pores. Le PAC agit essentiellement par pontage des particules dans le cake et colmatage des pores tandis que le STP agit principalement par dispersion des particules d'argiles (effets de répulsions stériques et électrostatiques).

Les essais en température ont montré pour des concentrations initiales en argile élevées un phénomène de gélification des suspensions qui induit une augmentation de la perméabilité des cakes que l'on confirme par l'observation cryomicroscopique. En présence de polymères, les propriétés de filtration sont directement reliées à la stabilité thermique du polymère. Le comportement en température des deux polymères est très différent, le STP étant beaucoup plus stable que le PAC.

L'observation sur tranche de roche permet de visualiser le cake interne. Au voisinage de la surface de la roche, la texture du cake interne est très voisine de celle du cake externe, elle même identique à celle obtenue sur papier filtre. Par ailleurs nous avons observé un excellent accord entre les perméabilités des cakes formés sur filtre et sur tranche de roche. Dans les systèmes argile plus polymères, dans nos conditions expérimentales, nous avons mis en évidence que le cake interne a une épaisseur faible, inférieure au mm. Les particules d'argile sont arrêtées très rapidement alors que l'on observe une filtration sélective des polymères qui peuvent pénétrer beaucoup plus profondément dans la roche et risquent d'endommager gravement le réservoir lors de sa remise en production.

En conditions dynamiques, on trouve différents régimes de filtration allant de la filtration statique où le cake s'épaissit continuellement en racine carré

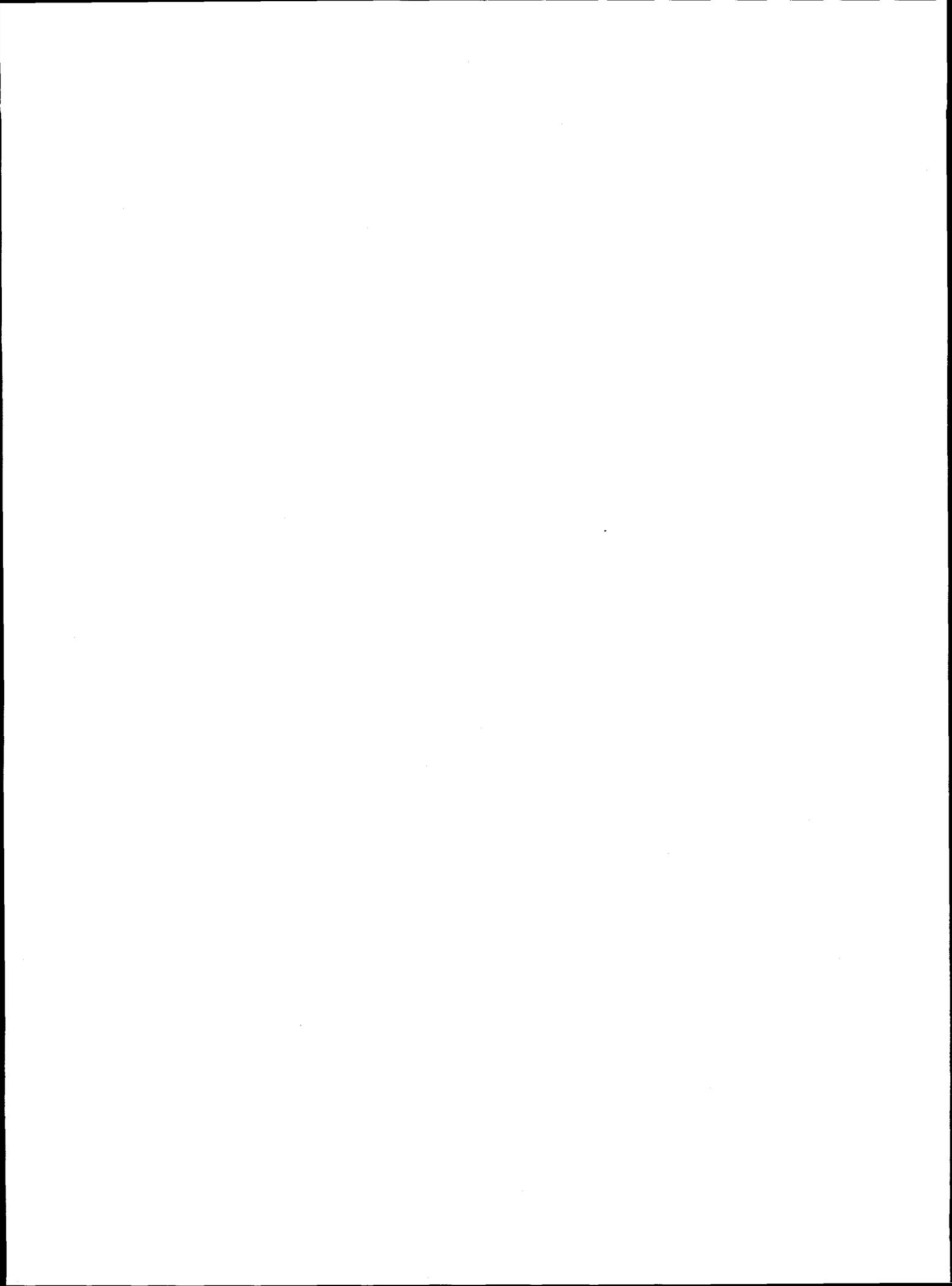
du temps, jusqu'à la filtration à travers un cake d'épaisseur constante. Nous avons observé un comportement particulier des systèmes agrégés (GB+CaCl₂ et GB+ KCl) dont l'étude nous a permis de mieux comprendre le rôle du gradient de cisaillement. L'effet du cisaillement est double: d'une part dissocier les agrégats lâches et d'autre part exercer un tri granulométrique des particules en suspension. Ce processus ralentit la croissance du cake et conduit à l'obtention de volumes de filtrats élevés. Le mode de dépôt en dynamique est lié à l'état d'agrégation de la suspension au départ, sa polydispersité et sa sensibilité au cisaillement ainsi qu'à la perméabilité du cake construit dans les premiers instants de la filtration. Ces paramètres dépendent de la nature de l'électrolyte et/ou du polymère utilisés. Dans le cas des suspensions contenant initialement peu de petites particules et dont les agrégats sont peu sensibles au cisaillement, telles que la suspension de CaCl₂, on observe la formation d'un cake très fin, bien organisé, de faible porosité alvéolaire et de faible perméabilité. Malgré toutes ces qualités, les propriétés de filtration sont médiocres car le taux de dépôt est très faible. Dans la suspension GB+KCl le cisaillement peut dissocier progressivement les agrégats lâches et produit une population de très petites particules susceptibles de se déposer de manière continue. Le cake formé, même sous un gradient de cisaillement élevé, est épais et sa perméabilité un peu plus faible que celle du cake statique équivalent. En présence du polymère STP, les particules d'argile sont bien dispersées dans la suspension en raison de l'adsorption du polymère et le cisaillement n'a que peu d'effet. On forme rapidement un cake de faible perméabilité et on atteint donc le régime limite rapidement. Dans ce cas la texture du cake est proche de celle du cake statique.

A partir de l'ensemble de ces résultats, on peut comparer le comportement statique et dynamique des différentes suspensions. Dans tous les cas, des propriétés de filtration médiocres sont obtenues à partir de suspensions agrégées, les performances étant d'autant plus mauvaises en dynamique que les agrégats sont compacts et non dissociables sous l'effet du cisaillement. On peut conclure qu'en dynamique, la présence de petites particules se présentant, soit sous forme dispersées soit sous forme d'agrégats lâches, est indispensable à la formation d'un cake d'épaisseur minimum. D'autre part, une faible perméabilité du cake n'est obtenue que si ces particules sont souples (fort rapport extension latérale/épaisseur) et forment un réseau continu. Ces résultats permettent de proposer des critères pour optimiser la

formulation des fluides de forage: particules souples et de petites tailles, dispersées ou associées en agrégats lâches sensibles au cisaillement.

Dans le choix d'un polymère, les deux paramètres à prendre en compte sont d'une part ses propriétés d'adsorption sur l'argile et d'autre part, et c'est le paramètre le plus important, sa tendance à s'agréger et sa faculté à colmater les pores. Ces critères sont applicables en statique comme en dynamique. Une voie d'amélioration serait d'augmenter la stabilité thermique des polymères naturels ayant une tendance à l'agrégation ou de mettre au point des systèmes polymériques synthétiques stables à haute température ayant les mêmes propriétés d'auto-agrégation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



ABBOUD Nelly M. and CORAPCIOGLU M. Yavuz, "Modeling of compressible cake filtration", *Journal of Colloid and Interface Science*, 160, 304-316, (1993).

ARTHUR K. G. and PEDEN J. M., "The evaluation of drilling fluid filter cake properties and their influence on fluid loss", SPE 17617.

ARTHUR K.G., and PEDEN J. M., "The Evaluation of Drilling Fluid Filtre Cake Properties and Their Influence on Fluid Loss, SPE 17617 (1988).

AUZERAIS Francois, DUSSAN Elizabeth, GOODE Peter, RAMAKRISHNAN T. S., "Invasion revisited", *Oilfield Review*.

AYLMORE L. A. G. et RAMSAY J. D. F., *J. Colloid Inter. Sci.*, 109, p. 448-454, (1986).

BANIN A. et LAHAV N., "Particle size and optical properties of montmorillonite in suspension", *Israel J. Chem.*, 6, p. 235-250, (1968).

BEN OHOUD M. et VAN DAMME H., "La texture fractale des argiles gonflantes", *C. R. Acad. Sci. Paris*, 311, Série II, p. 665-670, (1990).

BEN RHAJEM H., PONS C. H. et TESSIER D., "Fractors affecting the microstructure of smectites - Role of cations and history of applied stresses", *Proc. Int. Clay Conf.*, Denver, L.A. Schultz, H. van Olphen et F. A. Mumpton Eds., The Clay Minerals Society, p. 292-297, (1987).

BEZEMER C., HAVENAAR I., "Filtration Behavior of Circulating Drilling Fluids" SPE J 6-4, p. 292-298, Déc. 1966.

BLACKMORE A. V. et MILLER R. D., "Tactoid size and osmotic swelling in calcium montmorillonite", *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25, p. 169-173, (1961).

BOTTERO J., BRUANT M., CASES J. M., CANET D., FIESSINGER F., *Journal Colloid Interf. Science*, 124, N°2, p. 515, (1988).

BREITMEIER John M., TOSCH William C. and ADEWUMI Michael A., "Investigation of radial invasion of mud filtrate in porous média", SPWLA Thirtieth Annual Logging Symposium, June 11-14, 1989.

CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M. "Minérologie des argiles - structure et propriétés physico-chimiques", Masson, Paris, (1982).

CEBULA D. J., THOMAS R. K., HARRIS N. M., TABONY J., WHITE J. W., Faraday Disc. Chem. Soc., 65, p. 76-94, (1978).

CHAPMAN D. L., Philos. Mag., 25, p. 475-481, (1913).

CHENEVERT Martin E., AL-ABRI Said and LIANG Jin "Novel procedures accurately measure drilling mud dynamic filtration Technology".

CHOW R. S., Colloids & Surfaces, 61, p. 241, (1991).

CORAPCIOGLU M. Yavuz and ABBOUD Nelly M., "Cake filtration with particle penetration at the cake surface", SPE. Reservoir Engineering. August. 1990.

CORAPCIOGLU M. Yavuz, "Cake filtration with particle penetration at the cake surface", SPE, Oct. 03, (1988).

DAVIS Robert H. and SHERWOOD John D., "A similarity solution for steady-state crossflow microfiltration".

DE CLOISEAUX J., JANNINK G., "Les polymères en solution : leur modélisation et leur structure" les éditions de physique (1987).

DE GENNES P. G., "Exponents for the excluded volume problem as derived by the Wilson method" Physics Letters 38A, 339, (1972).

DE GENNES P. G., "Scaling Concepts in Polymer Physics" (Cornell University Press, 1979), Chap. III et VII.

DELTOUR J. E., "Colmatage des formations" dans Les Fluides de Forage", Ed. Technip, Collection Colloques et Séminaires. p. 165-234, (1968).

DEWAN John T., "Mudcake buildup and invasion in low permeability formation: Application to permeability determination by measurement while drilling", SPWLA/CWLS Symposium, Calgary, Alberta, June 13-16, 1993.

DI Jiao and SHARMA M. M., "Formation damage due to static and dynamic filtration of water-based muds", SPE 23823 (1992).

DI Jiao and SHARMA M. M., "Investigation of dynamic mud cake formation: the concept of minimum overbalance pressure", SPE 26323 (1993).

DI Jiao and SHARMA M. M., "Mechanisme of cake building in crosseflow filtration of colloidal suspensions", Journal of Colloid and Interface Science, 162. 454-462, (1994).

DOI M., EDWARDS S. F., "The theory of polymer dynamics", Clarendon Press, Oxford, (1986).

ENGELHARDT von W, ERDOL und Kohle, 5, N°4, avril 1953; N°5, mai 1953.

FERGUSON C. K., KLOTZ J. A., "Filtration from Mud during Drilling", Trans AIME, vol. 201, 29-42, (1954).

FISK J. V., SHAFFER S. S. and HELMY Samy, "The use of filtration theory in developing a mechanism for filter-cake deposition by drilling fluids in laminar flow", SPE Baroid Drilling Fluids Ltd.

FLORY P. J., "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press, Ithaca, (1953).

FORDHAM E. J. and LADVA H. K. J., " Crosse flow Filtration of Bentonite Suspensions, II", J. of Colloid and Inter. Sci., Vol. 48. N° 1, p. 29-34, Jan, (1992).

FORDHAM E. J. and LADVA H. K. J., "Cross-flow filtration of bentonite suspensions", PCH PhysicoChemical Hydrodynamies, Vol. 11. N° 4. p. 411-439. (1989).

FORDHAM E. J., HAMMOND P. S., LADVA H. K. J., SCHWARTZ L. and WILKINSON D. "The early stages of drilling mud filtration on permeable rock", Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production 1992.

FORDHAM E. J., LADVA H. K. J. and HALL C., "Dynamic Filtration of Bentonite Muds under Different Flow Condition. SPE 18038, SPE Annual Technical Conference, Houston, Texas, (1988).

FORDHAM E. J., LADVA H. K. J. and HALL C., "Dynamic filtration of bentonite muds under different flow conditions", SPE 18038.

GAUTIER S., DEA Paris 6, (1988).

GOUY G., J. Phys., 2, p.475, (1910).

GRAY G. R., DARLEY H. C. H., ROGERS W.F., "Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids", Chap. 3, Chap. 6 et Chap. 9, Gulf Pub. C, 4th Ed., (1980).

HAMAKER H. C., Physica, 4, p. 1058-1072, (1937).

HARTMANN Albert, OZERLER Mustafa, MARS Claus and NEUMANN Hans-Joachim, "Analysis of mudcake structures formed under simulated borehole conditions", SPE Drilling Engineering, December 1988.

HERMAN "Chimie Macromoléculaire", Paris, (1972).

HESSELINK T. Th., Journal Colloid Interf. Science, 60, p. 448, (1977).

HIEMENTZ P. C., "Principles of colloid and surface chemistry", Marcel decker, New York, (1986).

HOEVE C. A. J., "Adsorption isotherms for polymer chains adsorbed form q solvents, J. Chemical Physics, 44, N°4, p. 1505-1509, (1966).

HOEVE C. A. J., Journal Polym. Science, 30, p. 173-186, (1978).

ISRAELCHVILI J. N., "Intermolecular and surface forces", Second Edition, Academic Press, San Diego, (1991).

ISREALACHVILI J. and PASHLEY R. M., "Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces", *Nature*, 306, p. 249-250, (1983).

KHOKHLOV A. R., KHACHATURIAN K. A., *Polymer*, 23, 1742, (1982).

KRUEGER R. F., "Evaluation of Drilling Fluid Filter Loss Additives under Dynamic Conditions", Paper SPE n°432. 37th Annual Fall Mtg. SPE of AIME, 7-10 Oct., (1962).

KUNIO Atsumi and TETSUO Akiyama, "A study of cake filtration - formulation as a stefan problem".

LANE H. Scott, "Numerical simulation of mud filtration invasion and dissipation", SPWLA 34th Annual Logging Symposium, June 13-16, (1993).

LEE L. T., RAHBARI R., LECOURTIER J., CHAUVETEAU G., *Journal Colloid Interf. Science*, 147, N°2, (1991).

LIANG Jin and CHENEVERT Martin E., "A new method for the study of particle settling in drilling and fracturing fluids", The Energy-Sources Technology Conference & Exhibition.

LIAQAT Ali and MARIA A. Barrufet, "Study of pore strcture modification using environmental: Scanning electron microscopy", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 12, p. 323-338, (1995).

LI yidan, Elisabeth Rosenberg, and J.F. Argillier, and Josianne Durrieu and José Montes, "Correlation Between Filtre Cake Structure and Filtration Properties of Model Drilling Fluids" SPE 28961, in San Antonio, TX, U.S.A., 14-17 February 1995.

LOEBER L., ROSENBERG E., DURAND C. and LECOURTIER J., "Cryomicroscopic study of filter cakes: a new method for mud fluid loss control", *Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production*, (1992).

LOEBER Lana "Etude de la structure des cakes d'argile forme sur les parois des puits au cours du forage" thèse (1992).

MACKLEY M. R. and SHERMAN N. E., "Cross-flow cake filtration mechanisms and kinetics", Chemical Engineering Science. Vol. 47. No. 12. pp. 3067-3084. (1992).

MARTIN M., VAUSSARD and PATRONI J. M., "Filtration des fluides de forage a travers les parois du puits", Revue de l'Institut Francais du Pétrole, Vol. 39. N°6, (1984).

MAYERHOFER M. J., STAUBMANN H. U., ECONOMIDES M. J. and LEOBEN Mining U., "Interpretation of early- and late-time filtration phenomena of crosslinked polymer cakes in front of long cores", SPE, 25489.

MEETEN G. H. and SHERWOOD J. D., "The hydraulic permeability of bentonite suspension with granular inclusions", Chemical Engineering Science. Vol. 49. No. 19, p. 3249-3256, (1994).

MELTON I. E., RAND B., Journal Colloid Interf. Science, 60, N°2, p. 321 et p. 331, (1977).

MOMPEI Shirato, TSUTOMU Aragaki, KAZUO ichimura and NORIO Ootsuji "Porosity variation in filter cake under constant-pressure filtration", Journal of Chemical Engineering of Japan.

MORVAN M., ESPINAT D., LAMBARD J. et ZEMB T., Coll. Surf. A : Physicochem. Engin. Aspects, 82, p. 193-203, (1994).

MORVAN M., "Macrostructure des systèmes smectites-eau", Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (1993).

MULLER G., Communication personnelle, (1994).

MURKES Jakob "Fundamentals of crossflow filtration", Separation and Purification methods, 19 (1), 1-29, (1990).

NABZAR L., PEFFERKORN E., VAROQUI R., Journal Colloid Interf. Science, 102, N°2, p. 380, (1984).

- NAPPER H. "Polymeric stabilization of colloidal dispersions", Academic Press, New York, (1983).
- NAVARRETE R. C., CAWIEZEL K. E., and CONSTIEN V. G. "Dynamic fluid loss in hydraulic fracturing under realistic shear conditions in high-permeability rocks", SPE 28529.
- NOVICH B. E. et RING T. A., *Clays and Clay Minerals*, 32, (1984).
- O'NEILL M. E. "A Sphere in Contact with a Plane Wall in a Slow Linear Shear Flow", *Chem. Eng. Sci.* Vol. 23, 1293, (1968).
- ODJIK T., *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed*, 15, 477, (1977).
- ODJIK T., *Polymer*, 19, 989, (1978).
- OUTMANS H. D., "Mechanics of Static and Dynamic Filtration in the Borehole" *Trans. AIME*, Vol. 228, p. 236-244, Sept. (1963).
- PAPENHUIJZEN J., FLEER G. J., BIJSTERBOSCH B. H., *J. Colloid Interface Sci.*, 104, p. 533-539, (1985).
- PEARSON J. R. A. and SHERWOOD J. D., "Continuum modelling of cross-flow filtration", *PCH Physico-Chemical Hydrodynamics*, Vol. 10, No. 5/6, p. 647-661, (1988).
- PEDEN J. M., ARTHUR K.G., and AVALOS M., "The Analysis of Filtration under Dynamic and Static Conditions", SPE 12503, SPE Formation Damage Control Symposium, Bakersfield, California, February, (1984).
- PEDEN J. M., AVALOS M. R., KEVIN G. A. "The Analysis of the Dynamic Filtration and Permeability Impairment Characteristics of Inhibited Water Based Muds", Paper SPE N° 10655, SPE Formation Damage Control Symposium, Lafayette, 24-25 Mars, (1982).
- PEFFERKORN E., NABZAR L., VAROQUI R., *Colloid & Polymer Science* 265, p. 889, (1987).

PENNEL K. D., RHUE R. D., HARRIS W. G., *Clays and Clay Minerals*, 39, N°3, p. 306-315, (1991).

PLANK J. P. and GOSSEN F. A. "Visualization of fluid-loss polymers in drilling-mud filter cakes", SPE. SKW Chemicals Inc.

PONS C. H., ROUSSEAUX F. et TCHOUBAR D., "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau - Montmorillonite-Na en fonction de la température", *Clay Minerals*, 16, p. 23-42, (1981).

PROKOP C. L. "Radial Filtration of Drilling Mud". *Trans. AIME*, vol. 195, p. 5-10, (1952).

PURCHAS Derek B., "Cake filtration: a standard test method for any filter", *Chemical Engineering*, August 21, (1972).

RAHMAN S. S., RAHMAN M. M. and KHAN F. A. "Response of low-permeability, illitic sandstone to drilling and completion fluids", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 12, p. 309-322, (1995).

RICE S. A., NAGASAWA M. "Polyelectrolytes solutions" Academic Press, London, New-York, (1961).

RISBUD Hemant and TILLER Frank M. "Batch, Continuous Processes for cake filtration", *Chemical Engineering*, April, 29, (1974).

ROBARDS A. W. and SLEYTR U. B., "Low temperature methods in biological electron microscopy", Elsevier, (1985).

SCHEUTJENS J. M., FLEER G. J., *Journal Phys. Chem.*, 83, p. 1619, (1979).

SCHRAMM L. L. et KWAK J. C. T., "Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension", *Clays and Clay Minerals*, 30, p. 40-48, (1982).

SCHREMP F. W., JOHNSON V. L. "Drilling Fluid Filter Loss at High Temperatures and Pressures", *Trans. AIME*, Vol. 195, p. 157-162, (1952).

SEBILLE B., "Les polyelectrolytes, Chimie Macromoléculaire" Vol. 2, Chap. VI, Herman, Paris, (1972).

SECOR R. B. et RADKE C. J., "Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles", J. Colloid Inter. Sci., 103, p. 237-244, (1985).

SHAINBERG I., OTOH H., Israel J. Chem, 6, p. 251-259, (1968).

SHARMA M. M. and LEI Z., "Colloids & Surfaces, 56, p. 357-381, (1991).

SHARMA M. M., LALL R. C. and MATHUR R. M. "The effect of mud additives on the permeability of mud cake", Bull. ONGC. Vol. 16. No. 2. December, (1979).

SHARMA Mukul M. and LEI Zongming "A model for clay filter cake properties", Colloids and Surfaces, 56, p. 357-381, (1991).

SHERWOOD J. D. and VAN DAMME H. "Nonlinear compaction of an assembly of highly deformable platelike particles", Physical Review E. Volume 50. Number 5. (1994).

SHERWOOD J. D., MEETEN G. H., FARROW A., ALDERMAN N. J., Journal Chem, Faraday Trans., 87, N°4, p. 611-618, (1991).

SHOMER I., MINGELGRIN U., Clays Clay Miner., 26, p. 135-138, (1978).

SHUANG Jiu Peng and PEDEN J. M. "Prediction of Filtration under dynamic conditions", SPE 23824.

SKOLNICK J., FIXMAN M., Macromolecules, 10, 5, 944, (1977).

STEAD W. J., GAMESON I., RAYMENT T., Journal Colloid Interf. Science, 130, N°1, p. 190, (1989).

TANFORD C. "Physical Chemistry of Macromolecules" J. Wiley, (1968).

TESSIER D. et PEDRO G., "Electron microscopy of Na smectite. Role of layer charge, salt concentration and suction parameters, dans Developments in Sedimentology", Proc. 7th Int. Clay Conf., Elsevier, p. 165-176, (1982).

TESSIER D. et QUIRK J. P., "Sur l'apport de la microscopie électronique dans la connaissance du gonflement des matériaux argileux", *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*, 288, (Série D), p. 1375-1378, (1979).

TESSIER D., "Behaviour and microstructure of Clay Minerals, dans *Soil Colloids and their association in aggregates*", M. De Boodt, M. Hayes et A. Herbillon Eds., Plenum, p. 387-415, (1991).

TESSIER D., dans *Micromorphologie des sols - Soil Micromorphology*, p. 23-29, (1987).

TESSIER D., "Etude expérimentale de l'organisation des latériaux argileux", Thèse de Doctorat, Université Paris VII, (1984).

TESSIER D., "Organisation des matériaux argileux en relation avec leur comportement hydrique, dans *Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications*", A. Decarreau Ed., Soc. Fr. Minéral. Cristall., Paris, p. 388-445, (1990).

Tiller Frank M. and Lu Wei-Ming "The role of porosity in filtration VIII: cake nonuniformity in compression-permeability cells", *AICHE Journal* (Vol. 18. No. 3).

TOURET O., PONS C. H., TESSIER D. et TARDY Y., "Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau", *Clay Minerals*, 25, p. 217-233, (1990).

VALI H. et BACHMANN L., "Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions", *J. Colloid Inter. Sci.*, 126, p. 278-291, (1988).

VAN DAMME H., LEVITZ P., FRIPIAT J. J., ALCOVER J. F., GATINEAU L. et BERGAYA F., "Clay Minerals : A molecular approach to their fractal microstructure, dans *Physics of Finely Divided Matter*", N. Boccara et M. Daoud Eds., Springer-Verlag, Berlin, p. 24-30, (1985).

VAN DAMME H., "Physique et mécanique des boues et des glaises", Rapport du Centre de Recherche sur la Matière Divisée CNRS et Université d'Orléans, Dec. 1994.

VAN DER SCHEE H. A., LYKLEMA J., *Journal Phys. Chem.*, 88, p. 6661, (1984).

VAN OLPHEN H., "An introduction to clay colloid chemistry", Second Edition, Wiley, New York, (1977).

VAN OLPHEN H., "Introduction to clay colloid chemistry", Interscience, New York, (1963).

VAUSSARD A., MARTIN M., KONIRSCH O. and PATRONI J.-M., "An experimental study of drilling fluids dynamic filtration", SPE 15412, (1986).

VIRGINIA A. Colten, "Hydration states of smectite in NaCl Brines at elevated pressures and temperatures", *Clays and Clay Minerals*, Vol 34, N°4, 385-389, (1986).

WAGNER Z. E., *Journal Thermal Anal.*, 36, p. 1847-1854, (1990).

WILLIS Max. S. and TOSUN Ismail "A rigorous cake filtration theory", *Chemical Engineering Science*, Vol. 35. p. 2427-2438.

YAMAKAWA H. "Moder theory of Polymer Solutions", Harper and Row Publ, N. Y., (1971).

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

BP 311

92506 Rueil Malmaison Cedex – France

Tél. : national (1) 47 52 60 00

international 33 (1) 47 52 60 00

Télex : IFP 634202 F

Télécopieur : 33 (1) 47 52 70 00

Résumé

Les propriétés de filtration de fluides de forage modèles composés d'eau, d'argile, d'électrolytes (NaCl, CaCl₂ et KCl) et de polymères (carboxyméthylcellulose et ter polymère sulfoné) ont été étudiées en condition statique et dynamique sur papier filtre et tranches de roches.

Les expériences de filtration, combinées à l'observation des cakes par cryomicroscopie à balayage et microscopie électronique à transmission, mettent en évidence l'importance de la taille et la forme des particules d'argiles, ainsi que leur mode d'association en suspension, sur la texture du cake, sa perméabilité et ses propriétés de relaxation. Ces paramètres dépendent de la nature de l'électrolyte. Le polymère réduit la perméabilité du cake en améliorant la dispersion de l'argile en suspension, mais surtout en colmatant le réseau poreux par ses propriétés d'auto-agrégation.

Le mode de dépôt en dynamique est lié à l'état d'agrégation de la suspension au départ, sa polydispersité et sa sensibilité au cisaillement ainsi qu'à la perméabilité du cake construit dans les premiers instants de la filtration. Dans tous les cas, le processus de croissance du cake est ralenti et on obtient des volumes de filtrat plus élevés qu'en statique. Le cisaillement a deux effets: d'une part dissocier les agrégats lâches présents en suspension et d'autre part exercer un tri granulométrique des particules dans le cas d'une suspension polydisperses. A fort gradient de cisaillement on obtient rapidement un cake fin d'épaisseur constante. L'épaisseur de ce cake limite dépend de la fraction de petites particules présentes en suspension, ou susceptibles d'être formées par dissociation d'agrégats lâches sous l'action du cisaillement. La perméabilité du cake limite formé en dynamique est, comme en statique, conditionnée par la taille et la forme des particules qui le constituent ou par la présence d'un polymère réducteur de filtrat.

Les filtrations réalisées sur un grès de Fontainebleau permettent de visualiser le cake interne et de préciser les risques d'endommagement d'une roche réservoir par le fluide de forage.

Filtration properties of model drilling fluids composed of water, clays, electrolytes and water soluble polymers have been studied in static and dynamic conditions on paper filters and rock slices.

Filtration experiments combined with cake observations by cryo-S.E.M. and T.E.M., show the influence of the size and shape of clay particles as well as their associating mode in suspension, on the texture of the cake, its permeability, and relaxation properties. These parameters depend on the nature of the electrolyte. The polymer reduces the cake permeability by enhancing the dispersion of the clay within the suspension, but mainly by plugging the porous network due its auto agregation properties.

The cake construction in dynamic conditions, is related to the state of agregation of the initial suspension, its polydispersity, its sensitivity to shear rates, and also, to the permeability of the cake built at the beginning of the filtration. In all cases, the rate of thickening of the cake is slower and larger filtrate volumes are obtained compared to the static conditions. Shear rate has two effects: first, to dissociate the weak agregates in suspension, second, to impose a size selection of the particles in the case of a polydisperse suspension. At high shear rates, a cake of constant thin thickness is quickly obtained. The thickness of this limiting cake depends on the fraction of small particles present in suspension, or that can be formed by dissociation of weak agregates under shear rate. The permeability of this limiting cake formed in dynamic conditions is, as in static conditions, controlled by the size and the shape of the particles that form the cake or by the presence of a fluid loss reducer water soluble polymer.

Filtrations carried out on Fontainebleau sandstones allow to visualize the internal cake and to precise the risks of formation damage by the drilling fluid.