

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DE BOUMERDES M'HAMED BOUGUERRA
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE**

**MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER
PAR : Mme KHODJA née SABER MALIKA**

SUJET

**INFLUENCE DES ELECTROLYTES ET DES POLYMERES
SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE
ET DE FILTRATION DES BOUES DE FORAGE A BASE
D'EAU ET DE BENTONITE ALGERIENNE**

Soutenu le 28 Octobre 2000 devant le jury :

M. AIT-AMAR H. , Professeur à l'USTHB, Président

M. GHERBI A. , Maître de conférence, Université de Boumerdès, Rapporteur

Mm. MOUSSAOUI F., Maître de Conférence, ENP El Harrach, Examineur

M. SI-SALAH A. , Maître de Conférence, IAP, Boumerdès, Examineur

M. BOURAHLA M. , Docteur Minéralurgiste, Consultant ENOF, Examineur

REMERCIEMENTS

La présente étude, a été réalisée en collaboration avec le Département de Génie Chimique de l'Université de Boumerdès, sous la direction de Mr Gherbi, Maître de conférence, au Laboratoire « Fluides de forage /Colmatage et Stimulation du CRD-SONATRACH de Boumerdès.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma gratitude à Mr Gherbi qui m'a apporté son concours scientifique.

Mes remerciements vont aussi à Mr Khodja Mohamed, pour son soutien sans faille.

J'adresse également mes remerciements à Mr Ait Amar, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Que Mme Mousaoui, maître de conférence et responsable du laboratoire Pollution par les Pesticides à l'ENP trouve ici toute ma considération pour la critique de ce travail et en acceptant de siéger dans le jury.

Je remercie également Mr Si-Salah, maître de conférence à l'IAP, pour avoir accepté de juger ce travail et faire partie du jury.

Mr le Dr Bourahla, docteur minéralogiste, consultant auprès de l'entreprise ENOF, pour avoir accepté de participer à la critique de ce travail en siégeant dans le jury, je lui exprime ma considération.

Que soient tout particulièrement remerciés :

Mes amis et collègues du CRD, pour le soutien moral qu'ils n'ont cessé de m'apporter.

Enfin, ma profonde sympathie va à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	
CHAPITRE I LE FORAGE ET LES FLUIDES DE FORAGE	1
I.1.- LE FORAGE	1
I.2.- LE ROLE DES FLUIDES DE FORAGE	1
I.3.- COMPOSITION DES FLUIDES DE FORAGE.	3
I.4.- CARACTERISTIQUES DES FLUIDES DE FORAGE.	4
I.5.- FILTRATION ET ENDOMMAGEMENT DES FORMATIONS	9
CHAPITRE II INTRODUCTION A LA RHEOLOGIE	13
II-1 GENERALITES	13
II-2 VISCOSITE DES FLUIDES	14
II-3 LES TYPES DE FLUIDES	15
II-4 MODELES D'ECOULEMENT RHEOLOGIQUES	18
CHAPITRE III LES ARGILES EN TANT QUE CONSTITUANTS DES FLUIDES DE FORAGE	21
III-1 GENERALITES	21
III-2 LA BENTONITE EN TANT QU'ADDITIF DANS LES FLUIDES DE FORAGE	22
III-3. LES SUSPENSIONS D'ARGILE	26
III-4 LES INTERACTIONS ARGILE - EAU	28
III-5 L'ORGANISATION DU SYSTEME ARGILE – EAU	35
CHAPITRE IV LES POLYMERES DANS LES FLUIDES DE FORAGE	41
IV.1.- INTRODUCTION	41
IV.2.- STRUCTURE FONDAMENTALE DES POLYMERES	41
IV.3.- PROPRIETES DES POLYMERES	42
IV.4.- PROPRIETES DES POLYMERES EN SOLUTION	46
CHAPITRE V RESULTATS ET INTERPRETATION	65
CONCLUSION	
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXES	

NOMENCLATURE

Paramètres rhéologiques

VA : Viscosité apparente, (cP).

VP : Viscosité plastique, (cP).

YP : yield value, contrainte seuil, (lb/100ft²).

Gel 0: gel déterminé après une seconde d'agitation, (lb/100ft²).

Gel 10: gel déterminé après 10mn d'agitation, (lb/100ft²).

Paramètres pétrophysiques

K_{air} : perméabilité de la roche mesuré par rapport à l'air, (mD).

K_i : perméabilité initiale de la roche mesurée par rapport à une huile de référence, (mD).

K_f : perméabilité finale de la roche mesurée par rapport à une huile de référence, (mD).

φ : porosité de la roche.

% C : pourcentage de colmatage de la roche.

Minéraux

Q : quartz

F : feldspath.

K : kaolinite.

I : illite.

M: montmorillonite.

I-M: illite-montmorillonite.

S: sidérite.

C: chlorite.

A: anhydrite.

D : dolomie.

Unités

Lb/100ft² : livre/100 pieds au carré.

cP : centipoise : MPa.s

NTU : nephelometric turbidity unit.

TEP: ton equivalent petrol : tonne équivalente, pétrole.

Cc : centimètre cube.

D : darcy.

mD : milliDarcy.

Abréviations

XC : Xanthane.

PHPA :Polyacrylamide partiellement hydrolysé.

HEC :Hydroxyéthyl cellulose.

CMC :Carbométhyl cellulose.

CEC : capacité d'échange cationique.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Dans le contexte socio-économique de la société algérienne, les hydrocarbures jouent un rôle très important. En effet, l'Algérie possède un riche potentiel pétrolier et gazier qui génère par son exploitation des milliers d'emplois et des entrées en devises.

Les réserves en hydrocarbures déjà importantes, ne cessent d'être remises à jour. En effet, le gisement de Hassi-Messaoud révèle encore des potentialités énormes.

Le succès d'un forage pétrolier dépend principalement des performances du fluide utilisé qui circule dans la tige de forage, et dans l'outil pour remonter les déblais. A mesure que les recherches de réservoirs pétroliers s'intensifient et se dirigent vers le forage offshore ou les réservoirs plus profonds le rapport coût/performances des fluides de forage devient de plus en plus critique. Le prix de revient d'un fluide est important mais le prix total d'un forage l'est beaucoup plus et cela peut être fortement influencé par/g et qui est directement lié les performances du fluide de forage. Un fluide de forage à faible prix ne signifie pas forcément un puits à prix de revient peu élevé.

Le fait que la capacité productrice des puits de gaz ou de pétrole soit inférieure à celle que l'on est en droit d'attendre à partir des considérations expérimentales et théoriques est depuis longtemps attribué en partie à l'action néfaste de la boue de forage mise en contact des formations. On a appelé endommagement ou colmatage cette tendance de la boue à bloquer les couches, à diminuer leur perméabilité sur une profondeur et dans des proportions variables suivant les circonstances (J.P. NGUYEN, 1998).

Outre la chute de productivité qui en résulte ultérieurement la zone atteinte, la pénétration excessive du fluide de forage dans le milieu poreux est susceptible parfois de provoquer une mauvaise tenue des parois du trou lors même des opérations de forage ; enfin la présence du filtrat dans le terrain peut fausser l'interprétation des mesures électriques et l'analyse des échantillons prélevés.

Pour l'ensemble de ces raisons un bon nombre d'études expérimentales parfois, même théorique ont été effectués ces dernières années concernant le processus de filtration des boues de forage ainsi que la détermination des causes et de l'ampleur de l'endommagement provoqué (Deltour.J.E, 1968). Il apparaît donc que la conception , la formulation et la maintenance des fluides sont primordiales.

La problématique du présent travail est la valorisation d'une bentonite locale par l'optimisation des caractéristiques rhéologiques et de filtration d'une suspension d'argile bentonitique et de polymères en présence d'électrolytes, en vue de son utilisation comme fluide de forage.

L'étude comprend trois parties :

- Le rappel des différentes notions se rapportant à notre travail résultant d'une revue bibliographique ayant trait aux fluides de forage, les argiles et les polymères utilisés dans les fluides de forage, ainsi que les lois régissant les propriétés des suspensions de polymères et d'argiles.

- Le choix d'un fluide modèle de fluide de forage contenant les composants suivants : eau- argile- électrolytes- polymères.

- L'étude effectuée a pour objectif d'étudier les relations existant entre la structure de cakes formées au cours du forage sur les parois du puits et leur propriétés de filtration en fonction de la composition du fluide.

- La caractérisation des matériaux utilisés.

- La mesure des propriétés macroscopiques classiques (filtration, rhéologie ont été effectués pour déterminer la viscosité du fluide et la capacité de filtration du gâteau ainsi que l'influence de différents facteurs.

- Enfin, des tests de filtration sur roche ont été menés afin d'évaluer l'endommagement induit par ce type de fluide.

CHAPITRE I

I.1.- LE FORAGE

En s'accumulant en profondeur dans les terrains poreux et fissurés, les hydrocarbures forment des gisements. La découverte, l'exploration et l'exploitation de ces gisements se font à partir de puits. On appelle puits (puits de forage ou sonde) une excavation cylindrique verticale ou déviée établie à partir de la surface dans un massif rocheux à l'aide de dispositifs mécaniques.

I.2.- LE ROLE DES FLUIDES DE FORAGE

Le succès technique et économique d'un forage d'un puits pétrolier dépend pour une large part de la qualité du fluide de forage utilisé. Le coût du fluide proprement dit est relativement faible par rapport au coût global des opérations mais l'optimisation de la composition du fluide en fonction des caractéristiques de la formation à forer peut réduire le coût global d'un forage, car cela permet d'augmenter les vitesses d'avancée et surtout d'éviter des arrêts, toujours très coûteux, liés par exemple à un coincement de la garniture ou à un bourrage de l'outil par les terrains forés (C.Garcia ; P.Parigot, 1974).

La figure (1.1) 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'ou 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 produits, de façon à éliminer les déblais transportés et à réajuster ses caractéristiques physico-chimiques à leurs valeurs initiales. Il est ensuite réutilisé.

Parmi ses multiples fonctions, le fluide de forage doit notamment assurer un nettoyage efficace du fond du puits, refroidir et lubrifier l'outil et le train de tige. Il doit également permettre un maintien des déblais en suspension lors de l'arrêt des opérations. Ces deux propriétés nécessitent des caractéristiques rhéologiques particulières : il est par exemple nécessaire que le fluide de forage soit thixotrope, qu'il forme un gel au repos et reprenne son état initial en mouvement.

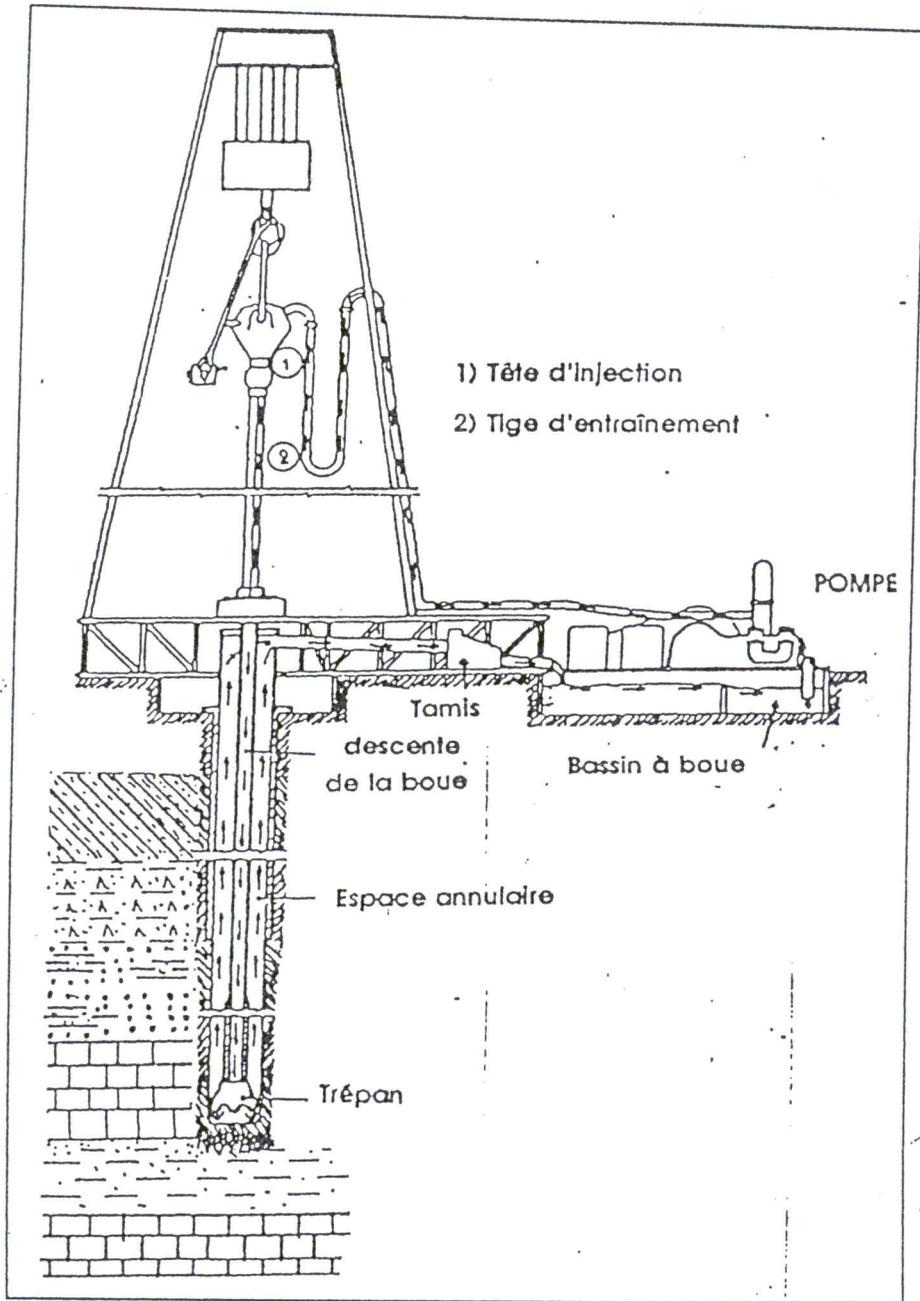


Figure 1.1 Schéma du circuit de circulation du fluide de forage

Le fluide de forage joue un rôle déterminant pour la résolution du problème de stabilité des parois du puits de par sa densité mais également de par sa capacité à former une barrière limitant les transferts de fluides entre l'annulaire et la formation. Ainsi, le fluide doit déposer par filtration sur les parois un gâteau ou cake de très faible perméabilité qui protège les formations forées de l'envahissement. Cette propriété, est obtenue en introduisant une argile, la bentonite, et des polymères dans la composition des fluides de forage. L'une des principales difficultés lors de la mise au point des fluides de forage est la dégradation thermique des additifs chimiques utilisés dans les formulations à base d'eau et diverses méthodes ont été mises au point pour étudier leur comportement (Simpson, 1990).

I.3.- COMPOSITION DES FLUIDES DE FORAGE.

Les fluides de forage sont des fluides complexes classés en fonction de la nature de leurs constituants de base.

I-3.1.- Les fluides à base d'huile.

Ce sont généralement des émulsions inverses eau (10 à 50%) dans l'huile (90 à 50%). La phase continue la plus utilisée jusqu'à ces dernières années était le gazoil, mais actuellement la législation relative à la protection de l'environnement impose l'utilisation d'huiles ne contenant plus de composés aromatiques. Les propriétés rhéologiques et de thixotropie de cette émulsion sont ajustées par addition de bentonite rendue mouillable à l'huile par adsorption de molécules organiques (argile organophile). Les formulations contiennent également des polymères réducteurs de filtrat. La densité du fluide est ajustée avec de la barytine à des valeurs pouvant varier de 1 à 2.5.

La salinité de la phase aqueuse est choisie en fonction des caractéristiques de la formation traversée. En effet, dans le cas de formations argileuses, il a été montré par Chenevert (1990) que la force ionique de la phase aqueuse du fluide doit être égale à celle de l'eau présente dans les argiles afin d'éviter toute réaction d'échange entre le fluide et les argiles : une diffusion de molécules d'eau vers la formation pourrait conduire à un gonflement des argiles et par suite une déstabilisation des parois du puits : à l'inverse, une perte d'eau entraîne une déstabilisation des parois par cracking.

I.3.2.- Les fluides à base d'eau.

Ils sont dans la plupart des cas constitués par des suspensions de bentonites (30 à 60g/l) dont les caractéristiques rhéologiques sont ajustées par des polymères viscosifiants (xanthane, hydroxyéthylcellulose, polyacrylamides) et dispersants (polyacrylates ou polymères sulfonés).

Des réducteurs de filtrats rentrent également dans leur composition. Ce sont des carbométhylcellulose ou des polymères synthétiques sulfonés. Comme dans le cas des fluides à base d'huile, la nature des électrolytes et leur concentration dans les formulations de boues à l'eau sont choisis en prenant en compte les caractéristiques de la formation (activité de l'eau des formations argileuses, dissolution des formations salines (D.Abid, 1995).

La barytine et le carbonate de calcium sont les agents alourdissants les plus utilisés pour assurer à la boue une densité convenable.

Le problème majeur qui se pose actuellement aux opérateurs pétroliers est la nécessité de remplacer les boues à l'huile par des boues à l'eau non polluantes. En effet, dans certaines conditions de forage, telles que le forage des argiles ou le forage des puits chauds ($T > 150^{\circ}\text{C}$), il est techniquement difficile de remplacer une boue à l'huile par une boue à l'eau présentant les mêmes performances (Argilier et al, 1995) .

Le forage des argiles pose des problèmes encore plus difficiles à résoudre que ceux liés aux hautes températures. L'influence des interactions fluides/argiles sur les caractéristiques mécaniques des formations n'est pas maîtrisée. De nombreuses études à caractère fondamental portent sur les mécanismes d'hydratation des argiles qui sont encore mal connus et sur la capacité des systèmes de type polymère/électrolyte à inhiber l'hydratation et le gonflement des argiles.

Une autre possibilité est actuellement proposée aux opérateurs : il s'agit de remplacer dans les formulations des fluides, les huiles par des huiles végétales. Quelques essais sur puits ont déjà été réalisés et ont donné des résultats satisfaisants. Toutefois la stabilité thermique des esters utilisés reste limitée (jusqu'à 160°C environ).

I.4.- CARACTERISTIQUES DES FLUIDES DE FORAGE.

Les mesures effectuées sur le fluide de forage pour optimiser sa formulation avant utilisation sur chantier sont les suivantes :

I.4.1.- Rhéologie

Les paramètres rhéologiques du fluide sont des éléments essentiels pour la sélection des constituants des fluides et de leur concentration. En effet, les pertes de charge dans l'annulaire, la remontée des déblais ou la tenue des déblais en suspension lors d'un arrêt du forage sont directement dépendants de ces paramètres, (J.P.Nguyen, 1993).

I.4.2.- Les propriétés de filtration des fluides de forage

La filtration du fluide de forage se produit sous l'effet de la pression différentielle (différence entre la pression du fluide et celle de la formation) lorsque le fluide se trouve au contact d'une paroi poreuse et perméable. La pression dans le puits étant supérieure à celle de la formation, du liquide pénètre dans la formation tandis que les solides présents dans la boue sont déposés (cake). Deux sortes de filtration ont lieu pendant le forage : la filtration statique lors de l'arrêt de la circulation du fluide, et la filtration dynamique au cours de la circulation du fluide et qui entraîne une érosion du cake formé. Le volume du filtrat est fonction :

- de la nature de la formation ;
- du temps ;
- de la pression différentielle ;
- de la viscosité du fluide ;
- de la température ;
- de la distribution en taille des particules.

Les propriétés de la filtration des fluides de forage sont évaluées et contrôlées par des tests régis par les recommandations de l'API (American Petroleum Institut). Ce sont des tests en régime statiques utilisant un filtre presse standardisé.

Ces mesure peuvent être faites sous conditions de haute pression et haute températures. De nombreux travaux et études ont été entrepris ayant trait au phénomène de filtration et l'évolution de ces paramètres sous différentes conditions inhérentes au forage.

a- 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 tandis que les solides présents dans la boue se déposent et forment un gâteau.

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.

- 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 de forage ou la diminution de la productivité comporte des incidences économiques défavorables.

En effet les phénomènes de filtration sont très complexes car ils mettent en jeu plusieurs paramètres à savoir :

- Les caractéristiques des boues de forage ;
- La géométrie de la garniture ;
- Les paramètres de forage (poids de l'outil; vitesse de rotation débit);
- Les caractéristiques des formations (perméabilité; porosité; température; et pression ;
- Le temps de contact fluide / roche dépendant des conditions de forage (circulation; arrêt de forage).

Des travaux ont été initiés par Outmans (1963), relatifs à l'étude de la filtration en régimes statique et en dynamique ; il s'agissait d'établir les lois régissant le phénomène de filtration en tenant compte de la compressibilité du cake et aboutit à des équations qui montrent que la filtration en dynamique et en statique sont gouvernées par des paramètres communs et différents.

1- Filtration statique

Le processus de filtration statique des suspensions classiques des particules solides dans un liquide est d'une manière générale bien connu ; Fergusson et Klotz , 1954, Glenn et Slussers, 1957 ont étudié plus particulièrement le cas des boues de forage.

Fergusson et Klotz ont montré que la filtration de ces fluides ne suivait qu'en partie la théorie classique résumée comme suit :

$$V = k \sqrt{t} \quad (1.1)$$

Avec :

V : volume filtré de liquide (cm^3)

k : perméabilité du cake (mDarcy).

t : temps mesuré du début de la filtration (sec).

La perméabilité du cake et la pression sont constantes (V étant par ailleurs proportionnel à K et à P) ;

2- Equation de la 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 porosité donnée en première approximation par (Engelhand, 1953) est de la forme suivante :

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{K \Delta P}{\eta \cdot e \cdot A} \quad (1.2)$$

ou :

ΔP : pression différentielle.

A : Surface (cm^2)

η : viscosité (cP)

V : Volume filtré pendant un temps T (cm^3)

e : épaisseur du cake après un temps T (cm)

T : temps (sec).

K : perméabilité du cake (1darcy = $1\mu\text{m}^2$)

Cette formule suppose que le cake est incompressible.

3- Influence de la pression

Il est connu que les cakes d'argiles sont compressibles ce qui se manifeste par de faibles variations des volumes filtrés avec la différence de pression appliquée. 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 de 85% à 75 %. D'après **Outmans** (1963), ni la porosité, ni la perméabilité du cake, ne doivent être constantes dans l'épaisseur du cake .Cependant; on peut montrer que la porosité et la perméabilité moyenne restent constantes quand le cake augmente pour une pression donnée .

4- Influence de la température

Les raisons qui peuvent faire augmenter le débit de filtration par l'augmentation de la température sont :

- La viscosité du filtrat ;
- La modification des équilibres électrochimiques qui régissent le degré de floculation et d'agrégation des particules en suspension qui influent sur la perméabilité du cake ;
- La dégradation d'un ou plusieurs composants du fluide de forage. De nombreux polymères réducteurs de filtrat commencent à se dégrader de façon sensible à une température de l'ordre de 120°C.
- Le régime hydraulique de filtration imposée (régime statique) lorsque la boue est immobile dans le puits, régime dynamique (laminaire ou turbulent) lorsque la boue remonte dans l'espace annulaire.

b- Caractérisation du cake

La relation entre l'épaisseur du cake et le volume du filtrat varie selon le fluide. Elle dépend entre autre de la teneur en solide du cake et de la quantité de liquide retenue dans celui-ci.

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 car très rapidement le processus de filtration dans la formation est contrôlé par celle-ci, du moins si la quantité est inférieure à celle de la formation.

Des mesures effectuées sur des cakes de boue de différentes origines (chantier 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.

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 dans la littérature (Gray, 1980).

I.5.- FILTRATION ET ENDOMMAGEMENT DES FORMATIONS

La connaissance des causes et l'importance du phénomène de colmatage des abords des puits par la boue de forage présente un intérêt évident.

Cela doit permettre de prévenir l'endommagement de la roche par le choix d'un fluide adéquat. Une littérature importante a été publiée sur ce thème. Nous rappelons ici que concernant le colmatage, les facteurs à prendre en compte sont liés :

- A la roche : perméabilité, porosité, répartition des pores, nature minéralogique, mouillabilité ;
- Aux fluides qu'elle contient : nature propriétés chimiques, caractéristiques physico-chimiques, pression, température ;
- A la boue elle même : composition, caractéristiques rhéologiques et à ses éléments de filtration, au cake : épaisseur, perméabilité, résistance mécanique, taille des particules et au filtrat : nature, propriétés 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 sont 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 du 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 :
 - o Une valeur légèrement inférieure à l'ouverture des pores les plus larges.
 - o 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 particules provoquant l'obstruction	Concentration en particules à 2.5 cm (kg/cm ³)
Roche non consolidé $K < 100$ mD	< 2	-
Roche consolidée $0.1 < K < 1$ D	10	2.85
Sable non consolidé $1 < K < 10$ 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 I-2, différentes zones de pénétration du fluide 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 des grains ;
- la zone envahit par le filtrat lors de la pénétration immédiate.

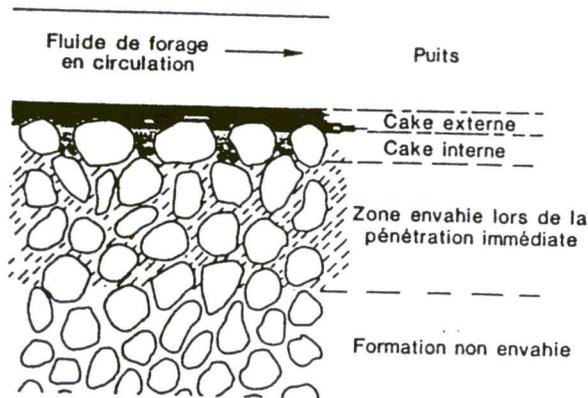


Figure 1.2. Les différentes zones de pénétration du fluide de forage [N.J.Nguyen,1998]

D'après les travaux d'Outmans (1963), la diminution de perméabilité par les fines particules ne serait pas sensibles lors de la pénétration initiale, mais le deviendrait après quelques heures, par suite probablement de leur migration provoquant un blocage des pores.

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. Des tests de filtration dynamique sur roche, réalisées avec des boues à base d'eau, montrent que :

- La formation d'un cake de faible perméabilité sur la paroi est importante pour prévenir une invasion des particules solides et le filtrat et obtenir un minimum d'endommagement.
- L'épaisseur du cake 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 se forme, le filtrat est contrôlé par la perméabilité de la roche. La force responsable de l'approche et de l'adhésion des particules à la surface est fonction de la vitesse de filtration. Si le milieu filtrant est de 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 filtrat sera directement contrôlé par le milieu filtrant. On peut donc, parler d'une perméabilité critique de la roche 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.

CHAPITRE II

II.1.- GENERALITES

La rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement et/ou de la déformation des matériaux sous l'action de contraintes. Une matière soumise à un ensemble de forces est susceptible de se déformer ; les mouvements du matériau enregistrés en ces différents points dépendent de la répartition et de l'intensité des forces exercées.

En général, on suppose qu'un fluide de forage a un écoulement soit laminaire, soit turbulent, selon le débit, la pression d'écoulement et la taille relative de la voie d'écoulement (A.H.P.Skelland. 1985)

On associe l'écoulement laminaire à des faibles vitesses comme celles que l'on rencontre dans la zone annulaire du trou de sonde et à un mouvement des fluides dans les couches uniformes. Dans l'écoulement laminaire, la force (pression) requise pour provoquer l'écoulement augmente en même temps que la viscosité et la vitesse du fluide.

Lors d'un écoulement laminaire, les particules du fluide se déplacent de préférence en lignes droites parallèles à l'écoulement.

L'écoulement turbulent se produit à de grandes vitesses du fluide et est caractérisé par un mouvement irrégulier et anarchique des particules du fluide de forage.

Bien que l'on considère qu'un fluide soit, soit en écoulement laminaire, soit en écoulement turbulent, il y a une période de transition très nette entre les deux régimes.

Dans cette période, le mouvement des particules du fluide n'est plus tout à fait laminaire sans être encore réellement turbulent. Si l'on réduit légèrement la pression d'écoulement, les particules du fluide retrouvent un mouvement laminaire.

Au contraire si l'on augmente la pression suffisamment, les particules prendront une configuration d'écoulement anarchique associée au régime turbulent. Ainsi cette transition se produit à une vitesse critique en grande partie déterminée par le rapport entre les forces d'inertie du fluide et les forces de viscosité (Van Wazer, Lyon 1965).

II.2.- VISCOSITE DES FLUIDES

Tous les fluides présentent une certaine résistance à l'écoulement qu'on appelle viscosité (J.Pore, 1992). En général, un fluide est décrit comme étant épais ou liquide. On définit la viscosité en tant que relation entre les tensions de cisaillement (pression d'écoulement) et le taux de cisaillement (le débit).

a- Tension de cisaillement

C'est la force nécessaire pour surmonter la résistance d'un fluide à l'écoulement, divisée par la surface sur laquelle agit cette force.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.1)$$

τ : tension de cisaillement (dynes/cm²)

F: force appliquée (dynes).

A : surface assujettie à la tension (cm²).

b- Taux de cisaillement

C'est la vitesse relative des couches du fluide, ou éléments divisées par leur distance normale de séparation.

$$\gamma = \frac{V}{H} \quad (2.2)$$

Ou

γ : taux de cisaillement (sec^{-1}).

V : vitesse (cm/sec).

H: distance (cm).

Ainsi, la tension de cisaillement peut être définie comme la force requise pour surmonter la résistance du fluide à l'écoulement tandis que le taux de cisaillement est le changement de la vitesse du fluide divisé par la distance.

c- Viscosité

La viscosité est définie en tant que mesure de la résistance d'un fluide à l'écoulement. La relation avec la tension de cisaillement est illustrée par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.3)$$

η : viscosité.

τ : tension de cisaillement (dynes/cm^2)

γ : taux de cisaillement (sec^{-1}).

II.3.- LES TYPES DE FLUIDES

Il existe deux types de fluides de base définis par la relation entre la tension et le taux de cisaillement.

- Les fluides Newtoniens.
- Les fluides non Newtoniens.

Les premiers sont les fluides les plus simples et ils ne contiennent pas de particules plus grandes qu'une molécule. Dans un fluide Newtonien, la tension de cisaillement est directement proportionnelle au taux de cisaillement lorsque le fluide est en régime laminaire.

Un fluide non Newtonien est en fait tout fluide dont le comportement est différent des fluides Newtonien.

Ils n'ont pas cette relation linéaire, tension de cisaillement/taux de cisaillement, mais semblent nécessiter une certaine tension afin d'initier l'écoulement. La viscosité d'un fluide non Newtonien peut dépendre du taux de cisaillement ou du temps.

Dans les fluides de forage non Newtoniens, la concentration des solides est suffisamment élevée pour structurer les particules. Cette tendance à former des structures entraîne une résistance à l'écoulement ou viscosité structurelle. Celle-ci résiste au cisaillement d'abord en raison des frottements entre les particules et ensuite en raison des forces d'attraction entre elles. Lorsque l'on augmente le taux de cisaillement la tension de cisaillement s'accroît jusqu'au moment où la résistance de cisaillement est surmontée. On appelle ce point la *yield value* = seuil de résistance au cisaillement.

II.3.1.- Fluides plastiques de Bingham idéaux

Ces fluides sont des fluides dépendants du taux de cisaillement et dont le rapport tension/taux de cisaillement est linéaire à partir du moment où le seuil de résistance au cisaillement est atteint (Van Olphen, 1989).

Ces fluides tendent à accuser une baisse de viscosité de la valeur initiale à un taux de cisaillement nul, ou à rester à un niveau constant à des taux de cisaillement élevés. Donc ces fluides ont un comportement plutôt Newtonien à des taux de cisaillement élevés et ont un comportement semblable à celui d'un solide à des taux de cisaillement faibles. Le terme de fluidification par cisaillement s'applique aux fluides dont la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente.

La résistance au cisaillement est définie en tant que tension de cisaillement nécessaire pour amorcer l'écoulement alors que le terme viscosité plastique se réfère à la tension de cisaillement au-delà du seuil qui provoque un taux unitaire de cisaillement.

La résistance totale à l'écoulement d'un fluide plastique de Bingham peut être appelée viscosité effective ou apparente. On définit la viscosité apparente comme étant la viscosité d'un fluide Newtonien manifestant la même tension de cisaillement au même taux de cisaillement.

II.3.2.- Fluides pseudo-plastiques

Les fluides pseudo-plastiques initient leur écoulement dès qu'on leur applique n'importe quelle pression. Ils n'ont pas de seuil de cisaillement et n'ont pas de courbe de consistance linéaire bien qu'ils puissent atteindre une linéarité à des taux de cisaillement élevés.

Les fluides de forage pseudoplastiques typiques sont fondés sur des suspensions de polymères à chaînes longues comme décrit précédemment (Buscall et al ,1990).

II.3.3.- Fluides dilatants

Les fluides dilatants sont également des fluides dépendants du cisaillement, mais ils diffèrent des fluides pseudoplastiques car leur viscosité augmente en même temps que leur taux de cisaillement.

II.3.4.- Fluides thixotropes

Les fluides de forage non newtoniens tendent à former des structures gélifiées qui résistent à l'écoulement jusqu'à ce qu'une tension suffisante leur soit appliquée. Si après une période initiale de repos suivant un cisaillement à grande vitesse, un fluide est cisailé à un taux constant, les particules s'ajusteront progressivement à ce nouveau taux et la viscosité diminuera jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint entre les frottements des particules et la force d'attraction. Si on augmentait alors à nouveau le taux de cisaillement il y aurait une nouvelle réduction de la viscosité jusqu'à ce que le nouvel équilibre soit atteint.

Dans le cas où l'on réduirait le taux de cisaillement à sa valeur originelle, la viscosité retrouverait également sa valeur d'origine. On appelle ce phénomène la thixotropie. La viscosité d'un fluide thixotrope dépend du temps et du taux de cisaillement. Le contraire de la thixotropie et la rhéopexie, où la viscosité augmente à un taux de cisaillement constant. Ce phénomène n'a pas été rencontré dans les fluides de forage.

II.4.- MODELES D'ÉCOULEMENT RHEOLOGIQUES

Un certain nombre de modèles d'écoulement rhéologiques fondés sur des équations mathématiques et montrant le rapport entre la tension et le taux de cisaillement ont été mis au point afin de prévoir le comportement d'un fluide à d'autres taux de cisaillement que ceux réellement testés. Les modèles sont les suivants :

- 1- Newtoniens.
- 2- Corps plastiques de Bingham.
- 3- Equation de puissance.

Tous ces modèles nécessitent des données sur le rapport tension/taux de cisaillement et fournissent la base de la conversion des données en informations utiles.

II.4.1.- Modèle Newtonien

Les fluides newtoniens et les aspects fondamentaux du modèle de newton se conforment toujours à une équation linéaire quand ils sont en régime d'écoulement laminaires. Les fluides newtoniens sont définies par l'équation suivante :

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (2.3)$$

τ : tension de cisaillement

γ : taux de cisaillement.

η : viscosité.

Il faut noter que cette équation prévoit un rapport constant entre la tension, le taux de cisaillement et la viscosité.

II.4.2.- Modèle de corps plastique de Bingham

Le modèle de corps plastique de Bingham établit une relation distincte entre la tension de cisaillement, la « yield value » (contrainte seuil), la viscosité plastique et le taux de cisaillement. Bien que peu de fluides de forage se conforment en fait à ce modèle, en pratique, les termes viscosité plastique et « yield value » sont bien connus et acceptés.

On décrit généralement la viscosité plastique d'un fluide comme la part de la résistance à l'écoulement (viscosité) qui est provoquée par le frottement interparticulaires. En d'autres termes, la viscosité plastique est liée à :

- La concentration des solides.
- La taille et la forme des particules.
- La viscosité de la phase liquide.

En conséquence, à toute augmentation d'un ou plusieurs des paramètres cités ci-dessus, correspondra une augmentation semblable de la viscosité plastique.

En revanche la « yield » est la part de la viscosité qui est liée aux forces d'attraction entre particules. Si la valeur de celle-ci est élevée, alors normalement les forces d'attraction le sont également. Dans certains fluides à base de polymères, la « yield value » sera toujours plus élevée que la viscosité plastique, sauf si le fluide est lourdement chargé en petites particules solides forées. Ceci est dû à une force d'attraction plus importante et à une teneur globale en solides plus faible obtenue à l'aide de viscosifiants polymériques

La yield value d'un fluide à corps plastique de Bingham est plus élevée que la réalité. Ceci est dû à l'imprécision fondamentale du corps plastique de Bingham à des taux de cisaillement très faibles.

III.4.4.- Modèles d'équation de puissance

Ce modèle suppose que tous les fluides sont pseudo-plastiques par nature et peuvent être définis par l'équation suivante :

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

τ : tension de cisaillement

K : indice de consistance

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement.

n : indice d'équation de puissance.

Les paramètres n et k sont des constantes fondamentales du modèle d'équation de puissance. n est appelé indice d'équation de puissance et indique le degré de comportement non newtonien d'un fluide dans une gamme donnée de taux de cisaillement. Si $n = 1$ le comportement d'un fluide est dit newtonien. A mesure que n diminue en valeur, le comportement du fluide est plut non newtonien. En d'autres termes, la viscosité décroît avec l'augmentation du taux de cisaillement.

Ce modèle décrit en fait trois types de fluides fondés sur la valeur de n :

- $n = 1$: le fluide est newtonien.
- $n < 1$: le fluide est non newtonien.
- $n > 1$: le fluide est dilatant.

La constante K , l'indice de consistance, est définie en tant que tension de cisaillement à un taux d'une seconde⁻¹ et directement liée à la viscosité du fluide à des taux de cisaillement faibles. Une augmentation de la valeur K , indique une augmentation de l'efficacité globale du nettoyage du trou d'un fluide.

CHAPITRE III

III.1.- GENERALITES

Les boues de forage à l'eau sont constituées par des suspensions aqueuses d'argile. La boue de forage lors de son utilisation doit pouvoir répondre à un certain nombre d'exigences imposées notamment par la température et la pression rencontrées en cours de forage. Les propriétés de la boue dépendent de la composition; en fait les éléments qui entrent dans sa composition et contribuent à édifier une structure et c'est de celle-ci que dépendent les propriétés.

Aucune étude sur les boues de forage bentonitique ne peut se faire sans une étude préalable du composant principal qui est l'argile de type montmorillonite.

Caillère et Hennin (1968) ont étudié d'une manière très large (minéralogie, composition, propriétés, types etc...) ce composant minéral qui présente des phénomènes très complexes lorsqu'il est mis en solution.

Madeleine Martin a introduit en 1958, une étude de la structure des suspensions d'argiles et son application dans les fluides de forage. Celle ci est une recherche bibliographique sur la structure, le comportement de la bentonite en suspension dans les boues de forage et les phénomènes les affectant.

De son côté, le professeur Bardon (1964) a montré l'importance des phénomènes ioniques sur les argiles. Il s'est intéressé au comportement de la bentonite comme agent réducteur de filtrat et viscosifiant en abordant l'étude théorique des équilibres d'échange d'ions. La concentration en bentonite utilisée dans les boues de forage est généralement comprises entre 3 et 8% (Hendrix, Nelson, Alexander, 1990).

Néanmoins, ces caractéristiques peuvent varier rapidement et atteindre des valeurs prohibitives sous l'action de certains facteurs fréquemment rencontrés au cours du forage (Argillier, Audibert , Durie, 1995).

III.2.- LA BENTONITE EN TANT QU'ADDITIF DANS LES FLUIDES DE FORAGE

La bentonite est une argile minérale de caractère unique dû aux propriétés particulières de sa structure et de sa capacité de gonfler dans l'eau jusqu'à ce que l'argile se disperse en particules minces en forme de plaques de 10\AA d'épaisseur (figure 3.1)

III.2.1.- La Montmorillonite

Une grande partie des fluides de forage des puits contient un composant argileux, appelé bentonite et l'efficacité des fluides au cours des opérations est très dépendantes des propriétés de cette argile. La bentonite est principalement constituée par de la montmorillonite, un phyllosilicate de type smectite qui possède la propriété de gonfler fortement en présence d'eau ce qui lui confère un fort pouvoir viscosifiant et thixotrope.

II.2.2.- Structure cristalline

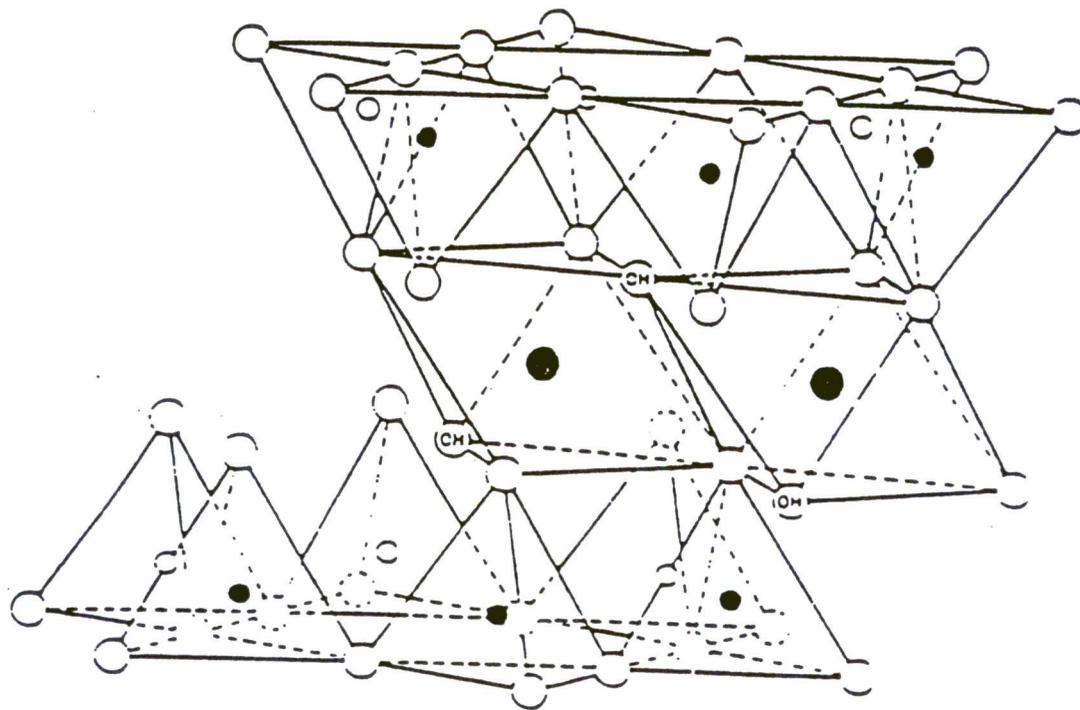
La classification des phyllosilicates se fait selon Caillère et al, 1963 :

- Le type d'arrangement des couches tétraédriques (Te) et octaédrique (Oc) (figure 3.1).
- Le remplissage des couches octaédriques, c'est à dire la nature et la charge des cations dans cette couche.

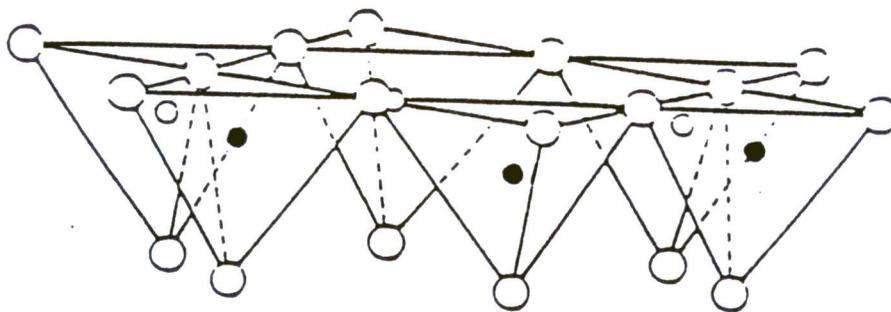
L'unité structurale est définie comme l'espace interfoliaire plus le feuillet :

* Le feuillet :

La couche tétraédrique est constituée d'un plan d'atomes d'oxygène et d'hydroxyle et d'un plan hexagonal ne comportant que des atomes d'oxygène. A l'intérieur de la cavité formée par quatre atomes d'oxygène se situ un atome de silicium. La couche octaédrique est formée par deux plans compacts entre lesquels se placent des cations :



Cations échangeables



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

Figure 3.1 : Structure des feuillets de smectites (D'après Caillere et al, 1982).

-Si les cations sont divalents, toutes les cavités octaédriques sont occupées, la couche est trioctaédrique.

- Si les cations sont trivalents, seuls deux octaèdres sur trois sont occupés et la couche est dioctaédrique.

L'arrangement des couches TE-Oc définit le feuillet.

* L'espace interfoliaire

A cause des substitutions isomorphes dans les tétraèdres ou les octaèdres ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) le feuillet peut porter une charge qui sera compensée par d'autres cations (hydratés ou non), dans l'espace entre deux feuillets unitaires. Cet espace peut être également occupé par des cations organiques (Brindley and Brown, 1980). Les cations sont échangeables et confèrent aux argiles une propriété importante définie par la capacité d'échange cationique.

III.2.3.- Les minéraux de type Te-Oc-Te

La montmorillonite est une smectite alumineuse dont le feuillet est composé d'une succession de couches tétraédriques-octaédriques-tétraédriques avec un espace interfoliaire.

Les cations compensateurs, à l'état anhydre ou hydraté, peuvent être adsorbés de trois façons différentes (Sposito 1989) :

- Par complexation à l'intérieur de la structure si l'ion, selon sa taille et sa coordination, peut pénétrer dans les cavités hexagonales d'une dimension d'environ 1.3Å (Rico-Gamboa, 1984). C'est le cas par exemple des cations anhydres comme K^+ et Ba^{2+} .

- Par immobilisation du cation entre la cavité et le feuillet comme par exemple Mg qui forme un complexe octaédrique entre le cation hydraté et les oxygènes de la couche silicatées de l'argile.

- Par formation d'une couche mobile (gaz d'ions) par exemple avec le Na^+ ou le Li^+ .

Le cation compensateur dans l'espace interfoliaire détermine aussi le degré de désordre turbostratique : plus les cations ont une grande taille (ex : K⁺, Ba²⁺), plus l'empilement des feuillets sera ordonné (Suquet, 1978).

La quantité d'eau interfoliaire est fonction de l'humidité relative, de la nature et de la charge du cation, mais aussi de la charge du feuillet et de la localisation de cette charge.

Les smectites Li⁺ et Na⁺ peuvent fixer jusqu'à trois couches d'eau, par sauts successifs (Norrish 1954, Prost 1975...), tandis que les smectites calciques sont limitées à deux couches. Par ailleurs, celles qui présentent de faibles charges localisées dans la couche octaédrique, comme les montmorillonites, pourront avoir des propriétés spécifiques de gonflement (au delà de ces trois couches d'eau, figure 3.2) que ne présentent pas les smectites de charge élevée ou en localisation tétraédrique (Slade et Quirk 1990, Slade et al 1990).

On peut distinguer la part de l'eau associée aux cations de la part de l'eau libre entre les feuillets (Hall & al, 1978). L'eau des cations hydratés jusqu'à trois couches d'eau appartient à la structure des feuillets et constitue l'hydratation cristalline. Elle correspond à des énergies d'hydratation très fortes.

III.2.4.- La capacité d'échange cationique

On définit la capacité d'échange cationique comme étant le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de 100 g de ce minéral calciné (Pons, 1980). La capacité d'échange théorique dépend donc de la charge x du feuillet. Pour les smectites on a :

$$0.29 < x < 0.6 \text{ (Tessier \& Pedro, 1987).}$$

Dans l'intervalle $0.45 < x < 0.6$ une partie des cations est non-échangeable. La rétention d'eau diminue si la charge augmente (> 0.45) et devient constante pour une charge des feuillets supérieure à 0.6.

Cependant, le calcul théorique de la capacité d'échange ne correspond pas aux mesures effectives car les charges de bord qui proviennent des ruptures de liaisons Si-O et Al-O ne sont pas prises en compte : l'importance relative de cette capacité augmente si la taille des particules diminue. Ces charges de bord sont rapidement compensées par des ions H^+ donnant lieu à la formation de groupes OH. Ces H^+ sont fortement liés et ne sont déplacés qu'à pH très élevé : ils ne sont guère échangeables parce qu'ils sont considérés comme appartenant à la structure (Rico-Gamboa, 1984).

La faible charge des feuillets d'une part, et le rayon relativement grand des cations hydratés d'autre part, facilitent la possibilité d'échange par d'autres cations. L'adsorption des cations augmente avec leur charge et leur masse atomique (Ovcharenko 1967, Bardon, 1983) :



Cependant, les cations qui possèdent une faible énergie d'hydratation (ex K^+ , peuvent produire une déshydratation et un collapsus des feuillets. (Sawhney 1972, Brindley et Brown 1980) et sont donc plus difficiles à échanger.

En augmentant le pH du milieu ou la concentration en sel (Sawhney 1972), on peut échanger plus efficacement les cations compensateurs.

III.3.- LES SUSPENSIONS D'ARGILE

Les smectites de basse charge présentent la propriété, en présence de certains cations compensateurs, comme le sodium ou le lithium, de gonfler au-delà des trois couches d'eau interfoliaire. Cette propriété est la principale raison de leur utilisation pour les fluides de forage :

- d'une part ce gonflement, lié à l'hydratation des ions interfoliaires, leur donne des propriétés viscosifiantes.

- d'autre part les suspensions possèdent un caractère thixotrope (formation d'un gel) qui permet la tenue en suspension des déblais dans le fluide lors des arrêts intervenant au cours du forage.

Cette propriété de gonfler fortement dès la mise en présence d'eau a été étudiée depuis 1923 par de nombreux auteurs. La notion de double couche diffuse a fourni un premier type d'explication électrique de ces phénomènes, mais en négligeant l'aspect chimique particulier de l'argile, c'est à dire la possibilité de localiser des charges, l'interaction entre les cations compensateurs et l'eau, c'est à dire la solvataion des cations, et l'interaction entre l'eau et les surfaces argileuses.

Des travaux plus récents, expérimentations d'Israelachvili et Pashley (1987), modélisation moléculaires de Delville et al (1990, 1991) permettent d'affiner la compréhension des phénomènes en évaluant mieux l'importance relative des forces en présence, et dont la résultante est ce phénomène particulier de gonflement.

Les conditions expérimentales, nature et concentrations des électrolytes dans la suspension, sont d'une importance essentielle pour la mise en évidence des propriétés pratiques qui conditionnent les applications.

III.3.1.- Influence des électrolytes

La stabilité des suspensions est en étroite relation avec l'étendue de la double couche électrique, elle même fonction de la nature du cation interfoliaire, de sa charge mais également dépendant des propriétés du milieu environnant, et plus particulièrement de la nature et de la concentration du sel.

Parmi les premiers travaux, ceux de Norrish (1954), ont montré que la distance interfoliaire est fonction de la concentration d'argile dans l'eau pure, mais aussi de la concentration en sel, et que le gonflement au delà de 1.9 nm n'intervient que pour une concentration inférieure à 1 M.

- A faible concentration en NaCl (de 0 à 0.25M l'espace interfoliaire est ≥ 2 nm et indépendant de la charge du feuillet (Slade et al, 1990, 1991). Cela correspond à une épaisseur supérieure à 3 couches d'eau (Fripiat et al, 1984) où les forces d'hydratation sont négligeables et les forces répulsives dominantes.

- A une concentration en NaCl de 1M cette distance peut se réduire de 0.9 à 0.3 nm (Israelachlivi, 1987) et les forces d'interaction de courte distance sont dominantes.

III.4.- LES INTERACTIONS ARGILE - EAU

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

- les forces de répulsions 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 les 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'attractions 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 présentés dans les ouvrages de Israelachvili (1991) et de J. Lyklema (1992).

III.4.1.- 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 3.2).

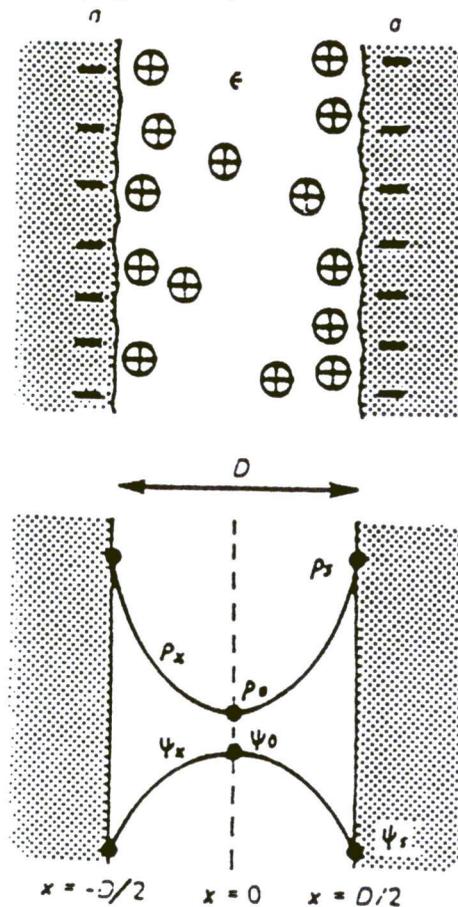


Figure 3.2 : Evolution du potentiel électrostatique (ψ_x) et de la densité du nombre d'ions (ρ_x), entre deux surfaces planes chargées négativement (densité de charge σ) placées dans de l'eau pure (d'après Israelachvili, 1985).

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 distribution de Boltzmann des ions dans le potentiel :

$$\rho_i = \rho_{i0} \exp(-z_i e \psi x / KT) \quad (3.1)$$

où

- * ψ est le le potentiel électrique à distance x de la surface ;
- * e est la charge de l'électron ;
- * ρ_{i0} est la concentration en ions i à distance infinie de la surface ;
- * Z_i est la valence de ces ions
- * K est la constante de Boltzmann
- * T est la température absolue.

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

$$\Delta \Psi = d^2 \Psi / dx^2 = - (1 / \epsilon_0 \epsilon_r) \sum z_i e \rho_i \quad (3.2)$$

où :

- * ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide
- * ϵ_e est 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 :

$$d^2 \Psi / dx^2 = - (1 / \epsilon_0 \epsilon_r) \sum z_i e \rho_{i0} \exp(-z_i e \psi x / KT) \quad (3.3)$$

La résolution de cette équation donne :

- * le potentiel Ψ ;
- * le champ électrique $d\Psi / dx$;
- * 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 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 :

$$\sigma_S = \epsilon_0 \epsilon_r (d\Psi / dx)_S = \epsilon_0 \epsilon_r E_S \quad (3.4)$$

Pour de faibles potentiels ($- z_i e \psi_x / KT < 1$), c'est à dire pour une énergie électrostatique beaucoup plus faibles 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 caractéristiques λ_D appelée longueur de Debye, telle que :

$$\lambda_D^2 = (e^2 / \epsilon_0 \epsilon_r KT) \sum Z_i^2 \rho_{i0} \quad (3.5)$$

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 un constante et ψ_0 varie en fonction de la force ionique.

Par exemple, pour une charge surfacique de $-0,1 \text{ cm}^{-2}$ (un électron pour $1,6 \text{ nm}^2$) dans une solution d'électrolytes 1 : 1, le potentiel de surface est de (Van Olphen, 1977) :

- * - 0,13 V dans une solution 10^{-1} M ;
- * - 0,24 V dans une solution 10^{-3} M ;
- * - 0,35 V dans une solution 10^{-5} M ;

Dans le cas de deux surfaces planes parallèles, séparées par une distance D, l'une des conditions aux limites est que, pour des de symétrie, le champ électrique $E_0 = (d\Psi/dx)_0$ est nul dans le plan d'abscisse $x = 0$.

On obtient, pour la densité de contre ions en surface :

$$\rho_{is} - \rho_{i0} (D) + \sigma_S / 2 \epsilon_0 \epsilon_r kT \quad (3.6)$$

Où $\rho_{i0} (D)$ 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 :

$$P_D (D) = kT \sum (\rho_{i0} (D) - \rho_{i0}) \quad (3.7)$$

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 l'équation (3.7) :

$$P_D (D) = kT \sum (\rho_{is} (D) - \rho_{is}^{(inf)}) \quad (3.8)$$

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'infinie à (D) .

III.4.2.- 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 ;
- * 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. D'autre part, 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) :

$$U_A = (H / 48\pi) [D^{-2} + (D + 2t)^{-2} - 2(D + t)^{-2}] \quad (3.9)$$

Où H est la constante de Hamaker, qui dépend de : (Hamaker, 1977)

- * la polarisation des atomes ;
- * leur nombre par unité de volume ;
- * la fréquence orbitale de leurs électrons de valence

Dans le cas particulier des argiles, H n'est pas sensible à la nature précise de l'argile et de est l'ordre de 10^{-20} (Novitch et ring, 1984).

La figure 3.3 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 parce 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.

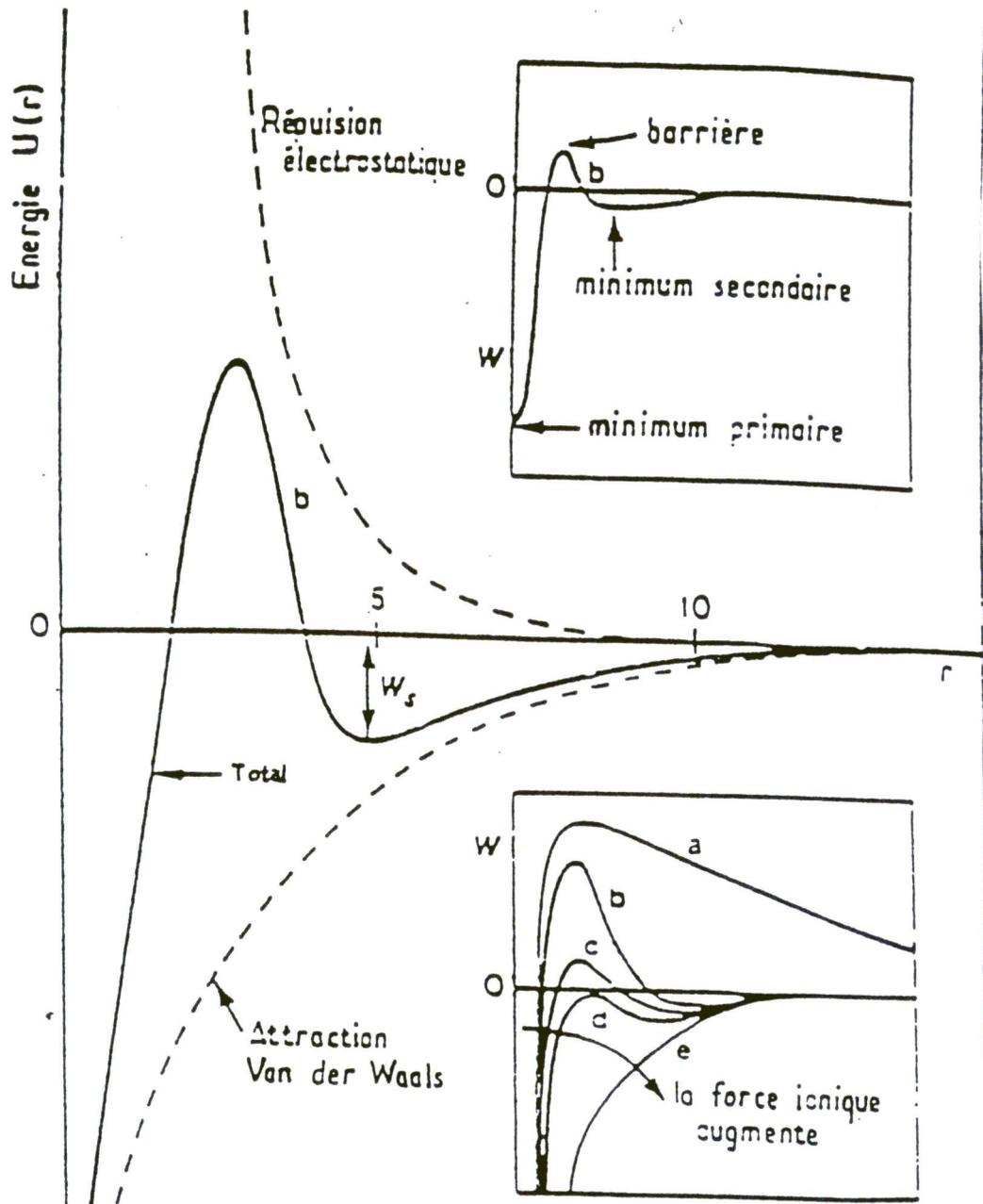


Figure 3.3 : Représentation schématique des différents potentiels DLVO en fonction de la distance de séparation des surfaces. Le potentiel total évolue avec la force ionique du milieu (d'après Israelchvili, 1991) :

- (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

III.5.- L'ORGANISATION DU SYSTEME 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 M feuillets disposés face à 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 du rapport de Van Damme (1994). On distinguera, respectivement :

- * 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 ;
- * un régime concentré, où ils sont totalement enchevêtrés et/ou empilés.

Cette classification s'applique parfaitement aux smectites.

III.5.1.- Le régime dilué

Une montmorillonite sodique en suspension, même très diluée (fractions volumiques inférieurs à 10^{-1} typiquement) dans de l'eau ou une solution à très faible force ionique, n'est que rarement formés de feuillets élémentaires indépendants. Le plus souvent, les feuillets s'agrègent en plaquette formés de quelques feuillets parallèles séparés par une distance égale à quelque 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) $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cs^{+} > K^{+} > Na^{+}$.

Les conclusions de Schramm et Kwak (1982), révèlent en particulier que le nombre de feuillets par particule évolue au sein de cette série de sept feuillets (Ca^{2+}) à un feuillet (Li^+) pour des suspensions aqueuses de montmorillonite.

Un autre type d'assemblage apparaît dans les suspensions diluées de montmorillonites saturées par es cations monovalents : ce sont des domaines organisés de petites taille dans lesquels les feuillets sont également parallèle les uns aux autres, mais séparés par des distances beaucoup plus grande que dans ces « quasi-cristaux ». Ces assemblages sont appelés « tactoïdes » (Blackmore et Miller, 1961).

III.5.2.- 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 proposer 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 présentent 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 chargés positivement et la base des feuillets chargés 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 3.4).

L'hypothèse du château de cartes comme mode principal 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 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.

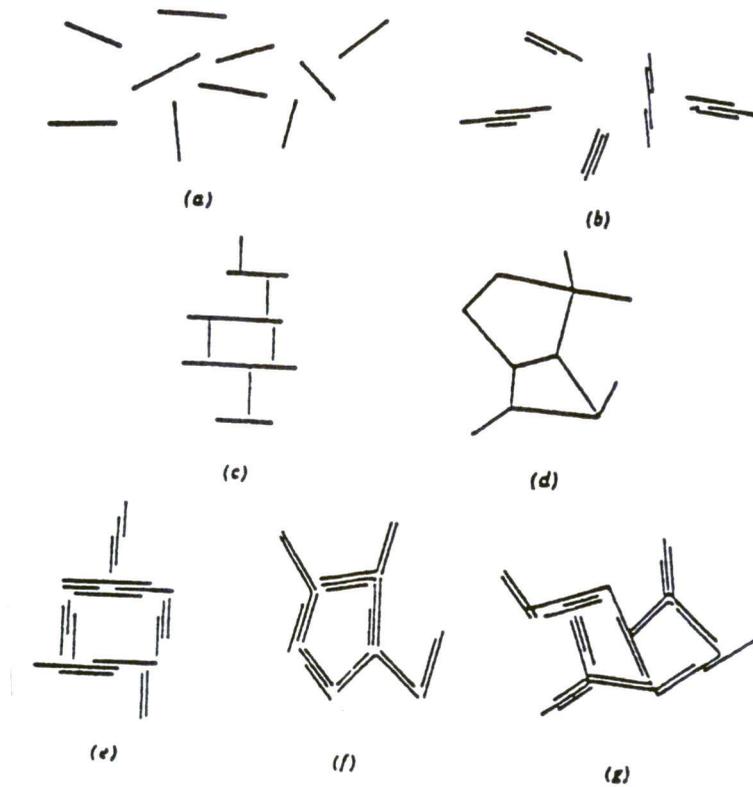


Figure 3.4 : Association des feuillets d'argile selon le formalisme de Van Olphen (d'après Van Olphen, 1977) :

- (a) dispersé - défloculé
- (b) agrégé - défloculé
- (c) et (d) floculé - dispersé
- (d) , (f) et (g) floculé - agrégé.

Les études de Pons et all. (1981) (Figure 3.5), donnent une vision différentes 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 » formés d'un nombre variables de feuillets parallèles. Ce nombre est faible (4 à 5) et les distances interfoliaires au sein des « particules » sont élevées (8 nm) 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 ».

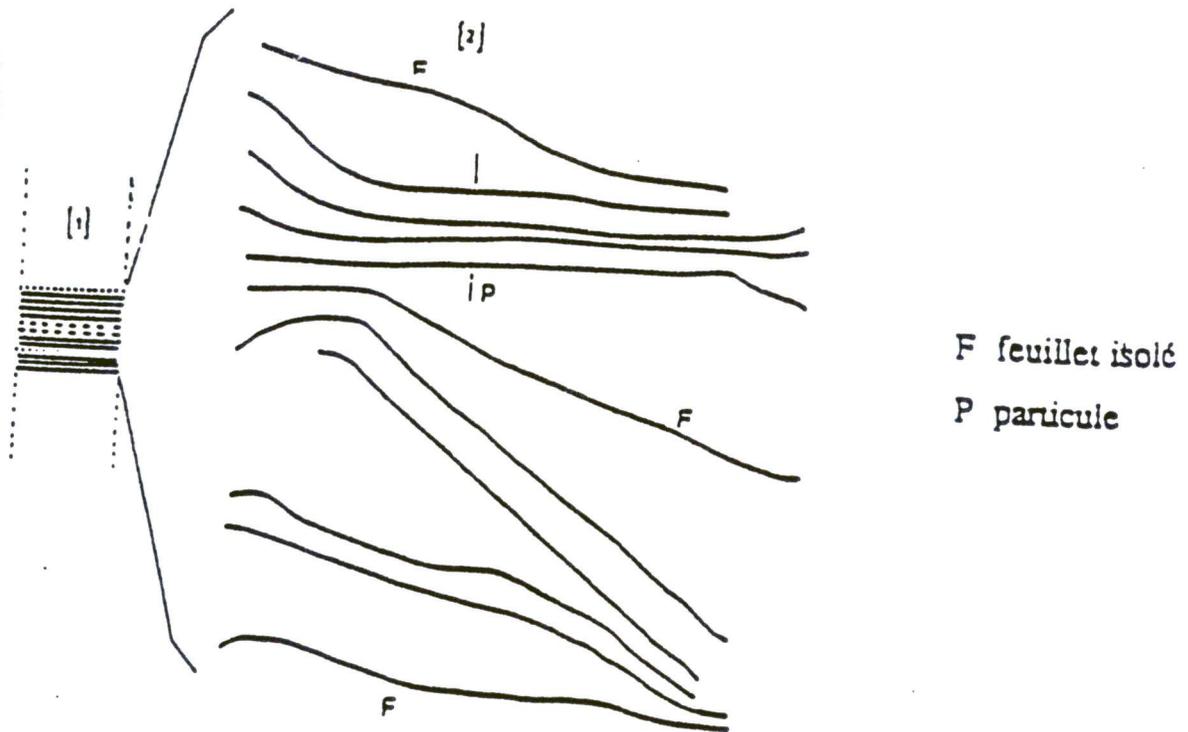


Figure 3.5: Représentation schématique d'un gel de montmorillonite sodique (17% poids) à température ambiante, formé par le gonflement d'une particule à - 10 °C (D'après Pons et al, 1981)

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

III.5.3.- Le régime concentré

L'extension ou l'expulsion de quantités d'eau croissantes d'une suspension de smectites — Ca ou smectites — Na écrase le système de pores. Ceux-ci deviennent de plus en plus anisotropes et l'orientation moyennes des feuillet tend à s'aligner, tandis qu'en même temps, l'épaisseur des « particules » augmente. Ceci implique nécessairement un enchevêtrement croissant et un glissement latéral des feuillet ou des paquets de feuillet 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 mécanisme 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. Quant un système d'objets de ce type se concentre, il se forme spontanément des domaines dans les quels 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.

III.5.4. - 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 « nœuds » (typique de montmorillonite — Na) ;
- d'autre part, un ensemble de domaines orientés de plaquettes rigides (typique des illites et des 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, de 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, Van Damme montre que l'on peut observer tous les états intermédiaires entre le réseau alvéolaires flexibles et le château effondrés de cartes rigides (Van Damme, 1989). Le paramètre qui contrôle cette évolution continue est la capacité de 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.

III.5.5. - 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 couches 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 IV

IV.1.- INTRODUCTION

L'utilisation des polymères dans les fluides de forage a commencé pour la première fois en 1973 lorsque l'on ajouta de l'amidon de maïs à la boue bentonitique pour contrôler les caractéristiques de filtration. Ce développement fut suivi assez rapidement par l'introduction des carboxyméthylcellulose, tanins, québrécos et lignosulfonates, qui furent tous régulièrement utilisés à partir de 1945. L'utilisation initiale était d'accroître les propriétés d'un système simple à base d'argiles et de protéger la bentonite de la floculation par le sel. Les substances utilisées étaient produites naturellement ou étaient extraites par des procédés simples (G.Muller, 1990).

Depuis cette époque, les polymères utilisés sont devenus beaucoup plus sophistiqués et sont souvent conçus pour une situation de forage particulière; dans certains cas, ils peuvent même remplacer totalement les argiles, particulièrement pour le forage des zones argileuses sensibles à l'eau ou des zones productrices d'eau et d'hydrocarbures.

Les polymères étant essentiels en ce qui concerne le contrôle des propriétés des fluides, ce chapitre étudie en détails la structure des différents polymères et tente de montrer le mieux possible la relation entre la structure et la fonction afin de mieux comprendre le rôle et l'application de polymères particuliers.

IV.2.- STRUCTURE FONDAMENTALE DES POLYMERES

En fait, un polymère consiste en une unité de base (monomère) ou plusieurs unités chimiquement reliées entre elles (polymérisées) pour former une chaîne. Les unités peuvent être identiques ou radicalement différentes.

Les facteurs qui déterminent le comportement d'un polymère particulier sont assez complexes et souvent des modifications relativement simples dans la structure d'une molécule peuvent altérer considérablement ses propriétés. Ceci confère aux polymères une versatilité inhérente qui se reflète dans leur grande variété d'applications.

IV.3.- PROPRIETES DES POLYMERES

Les polymères présentent différents propriétés liés comme nous l'avons vu à leur nature, structure etc...(Herman, 1992)

Dans notre cas nous nous intéresserons exclusivement aux propriétés de viscosité, gels et de réduction du filtrats des polymères.

IV.3.1.- Viscosité

Les propriétés de viscosité conférées à l'eau par la solution d'un polymère sont dues aux interactions eau/polymère et polymère/polymère. Plus les molécules sont longues, plus il est difficile de séparer les molécules les unes des autres et plus elles deviennent enchevêtrées (C. Quivoron, 1972).

La viscosité est due aux interactions entre les molécules de polymères et l'eau, entre les polymères entre eux et entre les polymères et les solides quand ils sont présents. Ces forces qui engendrent la viscosité peuvent être interrompues par l'apport d'énergie ou par cisaillement. Il en résulte que plus le taux de cisaillement est élevé, plus la viscosité est faible. Les solutions qui ont un tel comportement sont dites pseudo-plastiques ou fluides fluidifiants par cisaillement. Ceci est le comportement d'écoulement idéal pour les fluides de forage du fait qu'une basse viscosité est nécessaire dans les zones à taux de cisaillement élevé près de l'outil et des viscosités plus élevées sont requises dans des zones à taux de cisaillement plus faible dans l'espace annulaire pour transporter les déblais vers la surface.

Le comportement rhéologique de fluidification par cisaillement est complètement indépendant du problème de la dégradation mécanique ou chimique de la chaîne du polymère pour former un dérivé à poids moléculaire plus faible avec des caractéristiques de viscosité plus faible.

IV.3.2.- Types de groupes réactifs

La réactivité chimique dépend essentiellement du type des groupes qui sont attachés à la molécule et du nombre des groupes. Il y a souvent plus d'un type de groupes réactifs. La distribution des groupes sur le polymère affecte aussi la réactivité et les propriétés. Souvent, en raison de la nature complexe des polymères, on ne connaît pas les détails de la structure ; mais les diverses conditions de réaction peuvent produire des différences dans la structure qui peuvent influencer les performances du polymère (Chauveteau.G, Lecourtier.j, 1988).

Les groupes reliés au polymère peuvent être divisés en trois :

- Non ioniques ;
- Anioniques ou chargés négativement ;
- Cationiques ou chargés positivement ;

Plus d'un type de groupes peuvent être présents dans la molécule (tableau 4.1).

IV.3.3.-Structure

La forme finale ou la structure à trois dimensions de la molécule dépend des trois facteurs suivants :

- Ramification ou réticulation dans la structure.
- Concentration et type de groupes de molécules.
- pH de la solution , changeant la caractère ionique des molécules et par conséquent les forces de répulsion et d'attraction entre molécules.
- La teneur ionique ou concentration en sel, et son effet sur la répulsion électrostatique entre les charges.
- les ions multivalents peuvent agir comme des agents de liaison par réaction ou par complexation avec plus d'un groupe charge de la molécule. Le degré de la réaction dépend de la concentration des ions multivalents et du pH de la solution (Courbin, 1994).

IV.3.4.- Groupes polaires dans les polymères

Tableau 4.1

Classe	Groupe	
	Nom	Formule
Non ionique	Hydroxyle, liaison- ether	-OH R-O-R-O-CH ₃
Anionique	OH phénolique Carboxyle -sulfonique -phosphate	C ₆ H ₅ OH-C ₆ H ₅ O- COOH-COO- -SO ₃ H- -SO ₃ - -PO ₃ H- -PO ₃ -
Cationique	-amine	-NH ₃ - -NH ₄ ⁺)

Les dérivées de la cellulose tendent à être plus sensibles à la dégradation mécanique que les polymères à ramifications plus importantes comme les polysaccharides bactériens.

Des conditions plus importantes de haute pressions et températures haute teneur en oxygène et haute alcalinité tendraient à rendre la plupart des polymères organiques plus sensibles à une dégradation chimique. Le sel a pour effet de réduire la force de répulsion des sites chargées de la molécule produisant ainsi une contraction du polymère avec une perte non négligeable de la viscosité. Cet effet peut réduire l'efficacité du polymère de 50%.

L'effet peut être minimisé dans la mesure où le polymère peut être d'abord hydraté en eau douce. Il est évident que l'effet sera minime pour les polymères non ioniques (Lecourtier et al, 1994).

La solubilité et les dimensions moléculaires peuvent être modifiées par réaction avec des ions multivalents, telles que la réaction entre les C.M.C et le calcium.

La stabilité de ces polymères anioniques aux cations multivalents est assez compliquée et dépend surtout des cations présents, des concentrations et du pH élevé et d'alcalinité élevée, tend à rendre le système moins stable du fait de la précipitation d'hydroxydes de métaux (Grégoire, Degouy ;1981).

IV.3.5.- Polymères utilisés dans les fluides de forage

Cette partie décrit les structures de certains polymères dans les fluides de forage et relie la structure à l'application afin d'expliquer l'utilisation des polymères dans les fluides de forage. Un produit disponible sur le marché peut provenir d'un mélange de substances partageant les mêmes propriétés et effets synergiques. De plus, bien qu'un produit soit assimilé à un type générique, il y a de subtiles différences entre ces polymères dépendant de plusieurs facteurs tels que le procédé de fabrication et les matières premières. Ceci peut affecter considérablement les performances d'un fluide de forage (P.J Flory, 1953; C Tanford, 1968; H.Yamakawa, 1971; Herman, 1972).

Les polymères classés comme polysaccharides représentent le groupe de polymère le plus utilisé dans les fluides de forage et comprennent les dérivées de cellulose, les amidons, les polysaccharides bactériens et les gommes. L'unité de base est le glucose qui contient seulement des atomes de carbone, hydrogène, et oxygène.

Les polymères sont construits à travers un atome d'oxygène reliant les atomes de carbone d'une autre unité de glucose pour former un lien glucosique. Cette liaison peut être formée entre des groupes hydroxyles sur C-1, C-2, et C-6.

a- Déflocculants

Les déflocculants ou fluidifiants dans les systèmes à base d'argiles obtiennent généralement des résultats par adsorption du polymère chargé négativement sur les plaquettes d'argiles, neutralisant ainsi les charges positives et créant une charge négative globale. Ainsi les fluidifiants sont caractérisés par leur charge négative et leur poids moléculaire faible. Si le polymère est trop long, il liera les particules entre elles et manifestera une action de floculation.

b- Floculants

Les floculants sont caractérisés par un poids moléculaire élevé, ce qui permettra de former des liaisons de particules à particules . les molécules de groupes ionique peuvent s'adsorber plus fortement sur les sites ioniques et ainsi floculer de façon plus efficace.

c-Réducteurs de filtrat

Les additifs polymères peuvent affecter le filtrat essentiellement par trois mécanismes différents.

- Un cake défloculé va se tasser pour former un cake plus mince et plus imperméable de façon à ce que les polymères qui agissent comme défloculants tels que les C.M.C basses viscosité ou les lignosulfonates réduisent le filtrat.
- Si la phase liquide que l'on fait passer à travers le cake est visqueuse, cela réduira également le filtrat. Des exemples de ces polymères sont les C.M.C à poids moléculaires élevées ou les gommes xanthane. Ces deux mécanismes sont des fonctions secondaires de ces deux types de polymères et particulièrement les floculants et viscosifiants.
- Un troisième mécanisme de réduction de filtrat est d'ajouter des particules colloïdales qui peuvent se déformer et se comprimer pour boucher les pores du cake. Les structures d'amidon et certaines dérivées d'asphaltes ou de lignines correspondent à cette description.

IV.4.- PROPRIETES DES POLYMERES EN SOLUTION

V.4.1.- polymères neutres en solution

A.- 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 bons solvants les monomères ont une plus grandes affinités que pour eux-mêmes : en préférant s'entourer de solvants, 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 solvants sont compensées de telles sortes que le volume exclu est nul. Dans un mauvais solvant, la chaîne de polymère a tendance à exclure le maximum de solvants (chaîne collapsée). Le volume exclu est négatif, la solution démixe et le polymère précipite.

B.- 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 :

$$R_G \propto a N^\nu \quad (4.1)$$

où :

- a est la taille d'un monomère ;
- ν est un exposant qui appartient à l'intervalle $\frac{1}{2} < \nu < 1$, appelé exposant de volume exclu ;

la valeur $\nu = \frac{1}{2}$ correspond à la chaîne gaussienne, et la valeur $\nu = 1$ au cas d'une chaîne complètement étirée. Pour un bon solvant, on montre (P. G. de Gennes, 1972) que $\nu = 3/5$.

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 :

$$\alpha = R_G / R_{G0} \propto N^{\nu-1/2} \propto N^{0,1} \quad (4.2)$$

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

C.- Régime de concentration

Dans le régime de 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 occupées par les chaînes dans le solvant $\varphi_{ch} = \frac{c}{N} \frac{4}{3} \pi R_G^3$, où c qui représente le nombre de monomère par unité devient voisin de 1. Les chaînes commencent à se recouvrir spatialement et à s'interpénétrer. Les propriétés de la solution dépendent alors étroitement de la concentration.

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

$$c^* = \frac{3}{4} \pi R_G^3 N = 1 \quad (4.3)$$

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

$$c^* a^3 \ll c a^3 \ll 1 \quad (4.4)$$

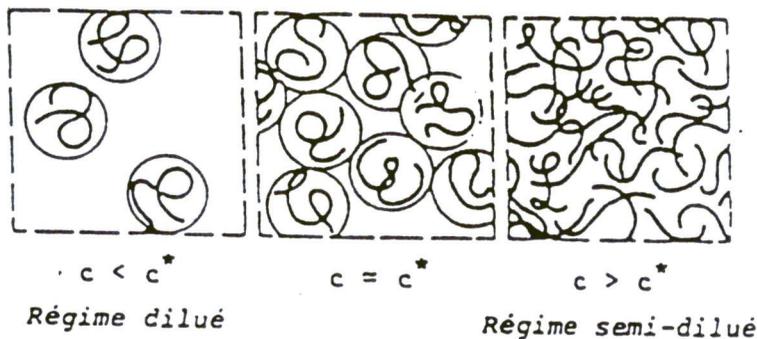


Figure 4.1: Régime de concentration d'une solution de polymère en bon solvant (d'après PG de Gennes, 1979)

IV.4.2.- Polyélectrolytes en solution

Dans les paragraphes précédents, la chaîne de polymères 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 ($\nu = 1$). Les polyélectrolytes permettent d'explorer toute la gamme des flexibilités (S. A. Rice, M. Nagasawa, 1961 ; B. Seville, 1972 et A. R. Kholkolov, K. A. Khachaturian, 1982).

A.- 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 celles 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.

B.- 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 .

$$Q = \sum_i \sum_j \exp - (\Delta G_0 + \Delta G_{Gel}) / k_B^T \quad (4.5)$$

Avec :

ΔG_0 : l'énergie libre d'origine entropique ;

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

La somme est calculée sur toute les conformations (i) et sur toutes les distribution ionique (j).

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

Parmi elles, signalons le modèle de la chaîne vermiculaire ou de chaîne à longueur de persistance. La rigidité locale de la chaîne est matérialisée par une longueur caractéristiques q , appelée « longueur de persistance », qui augmente lorsque la force ionique de milieu diminue.

Odjik (1977) ainsi que Fixman et Skolnik (1977) proposent de décomposer cette longueur de persistance sous la forme ci-après :

$$q = q_i + q_e \quad (4.6)$$

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 de polymère et de la force ionique. La valeur de q_e peut être exprimée (T. Odjik, 1978) par l'équation :

$$q_e = \frac{Q_B}{4K^2 b^2} \quad (4.7)$$

où :

b : est la distance moyenne entre deux groupements ionisés ;

$1/K$: est la longueur d'écran de Debye ;

Q_B : est la longueur de Bjerrum.

$$Q_B = \frac{e^2}{\epsilon_0 K_B T} \frac{1}{K} = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T}{8\pi 10^{-3} e^2 Z^2 N_A C_S} \right) \quad (4.8)$$

Avec :

- Z : la charge d'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 :

$$q_e \propto \frac{1}{C_S} \quad (4.9)$$

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

C.- Flexibilité des polymères

- Polymères flexibles

Pour un polymère chargé flexible, caractérisé par $q_e > q_i$, le comportement 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 néanmoins 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 polymères. IL présente de plus, un faible PK_a ($\sim 3,5$), est ainsi beaucoup plus stable sous forme anionique que le groupement carboxyle (dont le $\text{PK}_a \sim 4,7$) et a moins tendance à fixer le calcium.

- Polymères rigides

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 groupement 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.

IV.4.3.- 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,

La structure des couches de polymères adsorbée jouent un rôle crucial dans ces processus. L'adsorption des polyélectrolytes sur les surfaces minérales est généralement différentes de celles des polymères non chargés, la différence principale étant liée à l'intervention de forces électrostatiques à longue portée entre les électrolytes et la surface.

A.- 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, quant aux têtes se sont les bouts de la chaîne de polymère qui ne sont reliées à la surface que par une extrémité (figure 4.2).

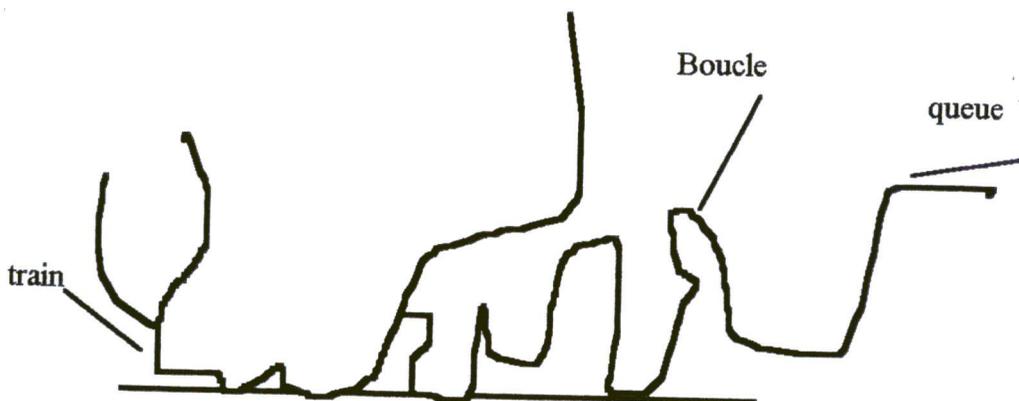


Figure 4.2 : Conformation d'une macromolécule adsorbé sur une surface

Plusieurs types d'interactions doivent être prises en compte pour décrire la processus d'adsorption du polymère à la surface d'une particule minérale. Ainsi, les interactions segment — surface, segment — solvant et segments — segment apportent leur contribution à la thermodynamique du processus. D'autres changements sont aussi considéré 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 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 lié à une augmentation de la densité globale de charges au voisinage de la surface.

Il convient 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 soit par la convection.

On est donc bien loin d'une connaissance précise de ces phénomènes et les descriptions théoriques ne sont pas complètes, d'autant plus que certains états observées sont peut être métastables (Cohen Stuart, 1988).

Signalons à cet effet que les descriptions mathématiques de l'adsorption de polyélectrolytes proposée par Hesselink (1977), mais surtout par Van der Schee et al. (1984, 1985), s'inspirent de théories développées dans le cas de polymères neutres respectivement par Hoeve (1978), Scheutjens et Fleer (1979).

B.- Interaction polymère - minéral

L'addition d'un polymère à une suspension minérale peut conduire, selon la nature des interactions impliquées et la structure du polymère étudiée, soit à une stabilisation de ces particules, soit, inversement, à une floculation de celles-ci. Schématiquement, lorsque le polymère s'adsorbe 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 empêchent 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 taille des particules et celles des macromolécules, la fraction volumique en particules et la densité de segments de polymères adsorbés sur la surface des particules.

C.- Cas des particules d'argile

L'adsorption des polymères sur les argiles est un processus complexe, car la présence des sites d'adsorption préférentielle conduit à une densité d'adsorption différente sur les faces basales et sur les faces latérales (Lee et al., 1991 ; Bottero et al., 1988).

Ainsi, Lee et al. (1991) ont déterminé la densité d'adsorption du polyacrylamide neutre et hydrolysé sur chacune des faces de la kolinite en utilisant des échantillons qui possèdent un pourcentage différent de surface latérale / surface basale et ont pu montrer que ce polymère s'adsorbe 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 sodique du Wyoming).

L'évolution de l'adsorption polyélectrolyte anionique 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 liaison hydrogènes spécifiques entre le polymère et le minéral.

Il est important de noter que les argiles sont flocculées de façon importante dans les milieux de forte salinité (Chom, 1991 ; Melton, 1977 ; Pennel, 1991) et que cette floculation peut modifier de façon appréciable la surface accessible du minérale. 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.

D.- Influence des divers paramètres sur l'adsorption

D.1.- 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 polymère 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 quantité du solvant diminue (Bottero et al., 1988 El Marhoun, 1988). Au delà d'une valeur d'environ $1,10^6$, l'adsorption devient indépendante de la masse indépendante de la masse moléculaire.

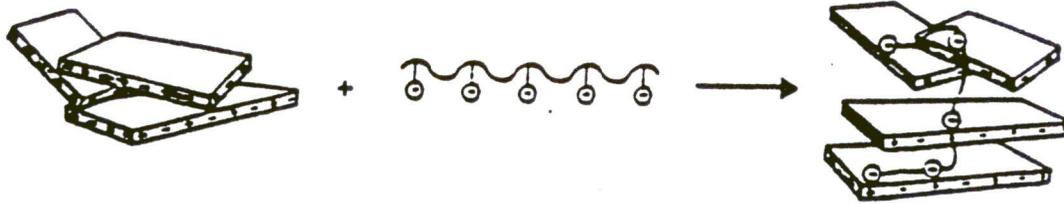


Figure 4.3 :Floculation des particules par un polymère de haute masse moléculaire

D.2- Force ionique

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, dans un milieu 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 les 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 quantité de 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 (Audiberts et al., 1991)

D.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. Les valeurs de quantités adsorbées sont en général extrapolées à rapport solide / liquide nul.

D.4.- Influence de la surface accessible

Dans le cas de suspensions de montmorillonite, la surface accessible au polymère dépend de la nature des cations compensateurs de charges (voir chapitre III) 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.

Cette partie a concerné d'une manière générale les traits structuraux des polymères et a montré comment des caractéristiques différentes de la structure engendrent des propriétés différentes.

La prochaine partie étudiera les concepts plus en détails avec des polymères spécifiques.

E.- Etude des polymères polysaccharides microbiens

Les bactéries du genre *Xanthomonas* peuvent produire des colonies de gomme. La gomme xanthane est un hétéropolysaccharide avec un poids moléculaire supérieur à un million. La gomme contient une unité de base répétitive de 16 unités. Il est à noter que c'est une structure ramifiée contenant des groupes carboxyles polaires et des groupes ester.

Le polymère forme des solutions visqueuses qui sont fortement pseudo-plastiques ou fluidifiants par cisaillement et faiblement épaississantes par cisaillement.

Ce comportement bien développé, est dû à la formation de structures en bobines qui s'agglomèrent étroitement entre elles à de faibles taux de cisaillement. Ce agrégat est tellement développé que les solutions ont un seuil d'écoulement visible. C'est à dire qu'il faut appliquer une force avant que le liquide ne commence à s'écouler.

Une conséquence importante de ce phénomène est que les solutions de xanthane ont d'excellentes propriétés de suspension qui ne peuvent être comparées à d'autres polymères à concentrations équivalentes et ses propriétés visqueuses ne sont généralement pas affectées par les sels ou la température (Lund.T, Lecourtier.J).

E.-1 Particularités des polysaccharides microbiens gomme Xanthane

Le xanthane est un polysaccharide bactérien obtenu par fermentation de la bactérie Xanthomonas Campestris, avec un poids moléculaire supérieur à un million une structure probable est donnée dans la figure 4.4. La chaîne principale est formée de motifs 1,2 -D glucose linéaire et alternativement un glucose sur deux est substitué par une chaîne latérale trisaccharides qui comporte un groupement acide D-glucuronique et deux groupements manoses sont substitués par un groupement pyruvate. (Lecourtier et al, 1986 ; Muller et al, 1988).

Les dimensions moyennes d'une molécule de xanthane sous forme ordonnée sont de 0.8µm et 1.2µm pour la longueur et de 2nm de diamètre. (Seright et Henrici, 1990 ; Rinaudo et al, 1978)

- Structure chimique du Xanthane

La structure chimique a été établie par Jansson et al ; La chaîne principale est constituée d'unités D-glucose liées en β1-4 (comme la cellulose) et pour les deux unités une chaîne latérale de trois sucres. L'unité C porte un groupe acétate en position 6, l'unité E un groupe pyruvate entre les positions 4 et 6 du mannose. La teneur en ces deux groupes est susceptible de varier d'un échantillon à l'autre de xanthane.

Une méthode rapide pour suivre l'évolution de la teneur en groupes acétate est la spectroscopie infrarouge sur film de xanthane ou en pastilles de KBr; nous en donnons un exemple à la figure 4.5.

Une analyse quantitative peut être faite en choisissant comme bande étalon interne la bande des -CH à 2900 cm⁻¹; les résultats confirment la méthode chimique. La mise au point de ces méthodes rapides et rigoureuses de caractérisation de la structure chimique du xanthane a permis de démontrer la stabilité très faible des deux substituants selon le pH et la température du milieu.

Ce point paraît très important car la structure impose la stabilité conformationnelle et donc la stabilité à l'hydrolyse du polymère. En outre, il n'est pas exclu que le comportement rhéologique des polymères en dépende également.

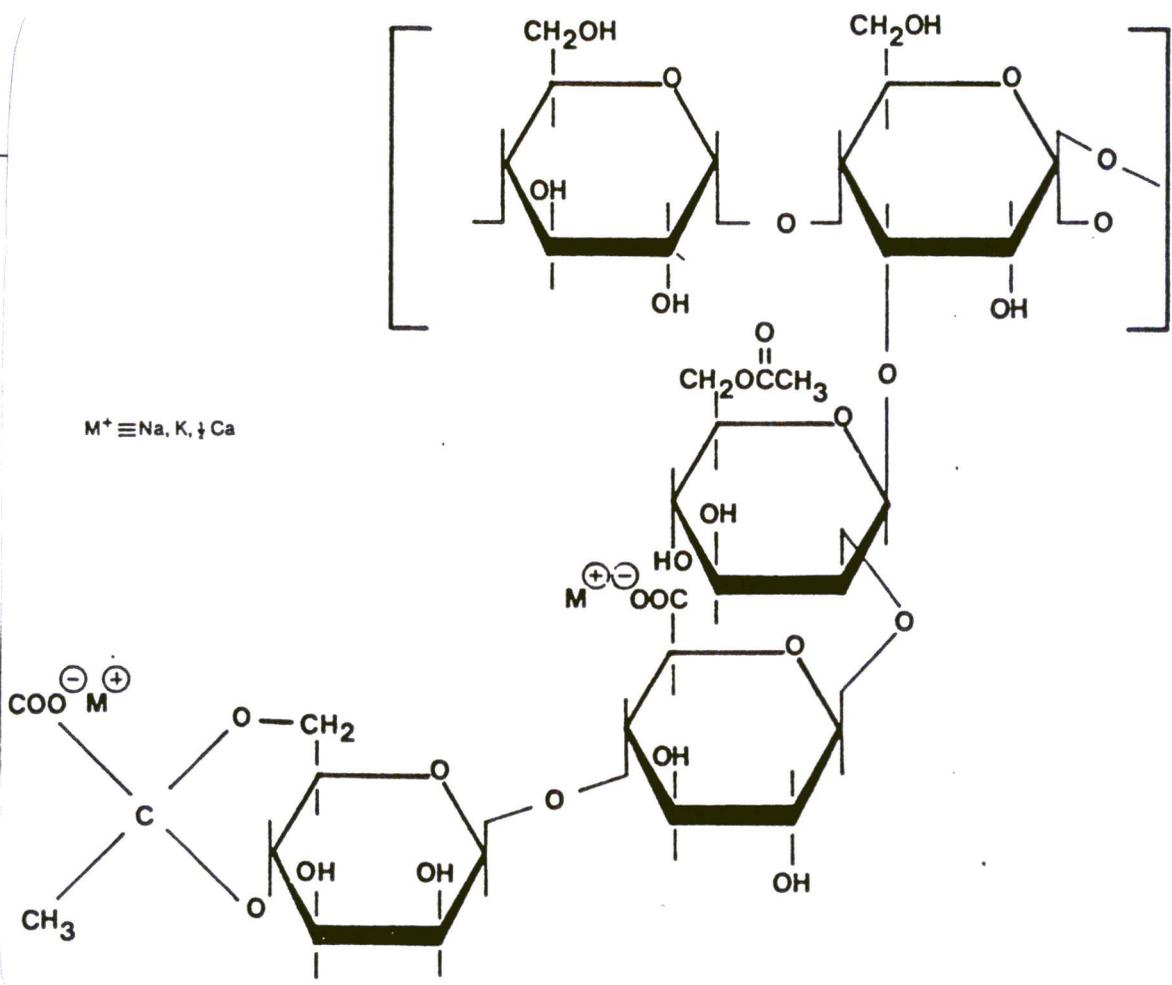


Figure 4.4. Structure probable de la molécule de xanthane (d'après Powell, 1992)

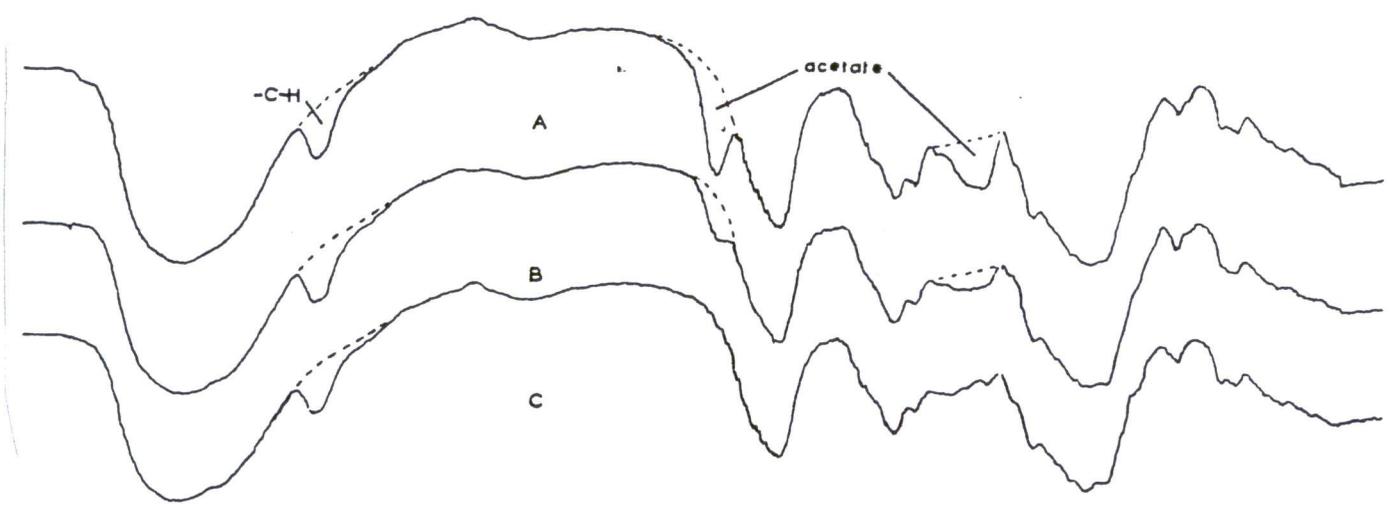


Figure 4.5 Spectre infra-rouge d'une molécule de xanthane (d'après Powell, 1992)

- Masse moléculaire du Xanthane

La deuxième caractéristique importante du polymère est sa masse molaire. Il a été récemment proposé la détermination de la courbe de distribution en masses par chromatographie.

De nombreux travaux consacrés à l'étude des propriétés du xanthane en solution ont montré que le xanthane natif est une double hélice stabilisée par des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Selon les conditions de salinité et de température auxquelles le produit est ensuite soumis, il peut se dissocier en simple hélice ou garder sa structure en double hélice. (Lecourtier et al, 1986 ; Muller et al, 1988). L'évolution de la structure du xanthane en fonction des conditions de salinité et de température est représentée sur la figure 4.6.

Le xanthane à l'état natif se présente sous forme d'une double hélice. A forte température ou dans des conditions de très faible salinité (10^{-5} M) cette double hélice se dissocie en deux chaînes simples. Sous l'effet des répulsions électrostatiques entre les groupements chargés (faibles forces ioniques) ou du fait de la rupture à haute température des liaisons hydrogènes intramoléculaires (Sato, 1984)

- Stabilité du xanthane

Le xanthane présente un comportement rhéologique particulier, attribué au caractère « rigide de la molécule », dont l'intérêt est évident pour de nombreuses applications industrielles et notamment dans les boues de forage.

Un certain nombre de faits ont été bien établis, en particulier en ce qui concerne sa structure et l'existence d'une transition conformationnelle ordre-désordre qui dépend du pH, de la température et de la salinité.

En condition de faible salinité entre une concentration 10^{-3} et 10^{-4} M de NaCl, sous l'effet des répulsions électrostatiques entre les groupements chargés, les chaînes latérales ne sont plus fixées le long de la chaîne et la molécule de xanthane adopte une conformation désordonnée.

De même qu'une élévation de la température provoque une transition ordre/désordre par rupture des liaisons H entre la chaîne principale et les chaînons trisaccharides.

La stabilité chimique du xanthane à haute température est meilleure en présence d'électrolytes, c'est à dire dans des conditions où la molécule est sous forme ordonnée. Dans cette conformation l'accessibilité de la chaîne pour des espèces telles que les radicaux libres susceptibles de dégrader la molécule est réduite (Figure 4.7).

Dans des conditions de haute température, il a été montré que la masse moléculaire du xanthane diminue par coupure de la chaîne principale (réaction d'hydrolyse ou d'oxydoréduction) et également par pertes de groupements pyruviate et acétate (figure 4.6).

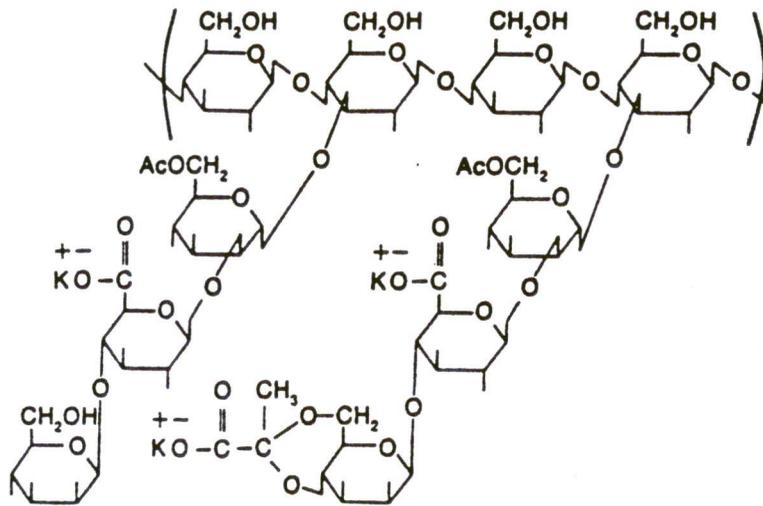


Figure 4.6. Unité structurale du polymère xanthane (d'après Powell, 1992)

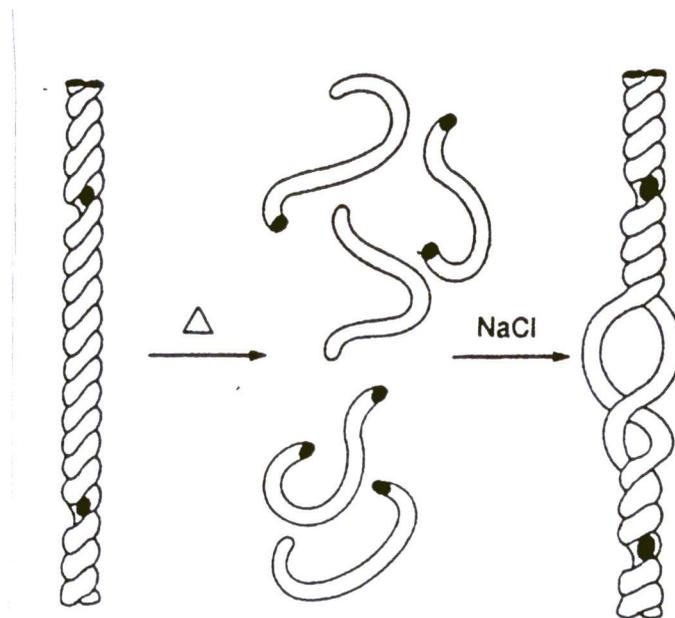


Figure 4.7 Modèle de configuration du xanthane en fonction de la salinité (d'après Lecourtier, 1992)

CHAPITRE V

I- METHODOLOGIE

Le travail expérimental a été divisé en plusieurs parties :

- Caractérisation minéralogique et physico-chimique des matériaux utilisés (argile brute et de forage).
- Préparation des suspensions d'argile et de polymères sans et en présence d'électrolytes.
- Détermination des caractéristiques rhéologiques et de filtration des différents systèmes de fluides préparés.
- Tests de filtration sur des échantillons de roche avec les fluides à base d'eau, d'argile et de polymères.
- Détermination du taux d'endommagement de la roche.

Le détail des techniques et méthodes est donné en annexe.

II- RESULTATS ET INTERPRETATIONS DES ANALYSES DE CARACTERISATION

II.1.- COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique des argiles a été déterminée par la spectrométrie de la torche à plasma et a montré que :

- Les échantillon de bentonite brute et carbonatée sont des alumino-silicates magnésiens (2.47% de MgO). D'autre part, l'analyse montre que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est compris entre 2 et 5, ce qui est caractéristique du minéral de type montmorillonite. Il ressort donc que notre échantillon argileux est de type montmorillonite (Abdelwahab, Ait Amar, 1988) avec un rapport de 4,13.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 2.1

Tableau 2.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES ECHANTILLONS DE BENTONITE

Eléments chimiques majeurs	Bentonite brute	Bentonite BF	Bentonite IDF
Fe ₂ O ₃	2.13	1.00	3.40
CaO	0.26	0.28	1.48
MgO	2.47	1.09	0.76
Al ₂ O ₃	15.73	9.46	9.56
SiO ₂	64.89	54.02	54.77
Na ₂ O	1.60	1.47	1.47
K ₂ O	0.83	0.58	0.38
MnO	0.007	0.017	0.039
P.A.F	10.58	30.58	26.64

P.A.F: perte au feu.

II.2.- ANALYSE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La minéralogie et la structure des échantillons argileux a également fait l'objet d'étude par la technique de la diffraction des RX. Il s'agit de déterminer les distances réticulaires des échantillons ayant subi des traitements spécifiques (Tableau 2.2).

II.2.1.- Traitement à l'éthylène glycol

Le traitement des échantillons de bentonite brute et carbonatée, à l'éthylène glycol permis de constater une augmentation appréciable de la distance réticulaire d_{001} qui prend la valeur de 16 Å°. Nous avons donc affaire à un minéral gonflant.

Il a également été identifié un autre minéral argileux, l'illite, caractérisé par un pic aux environs de 10 Å°. Le spectre de l'argile révèle également la présence d'impuretés sous forme de quartz et résidus feldspathiques.

L'analyse des résultats montre que le minéral argileux prédominant étant la montmorillonite, l'échantillon considéré est bien une bentonite (Figure 5.1).

II.2.2.- Traitement thermique

Les résultats obtenus par diffraction X de l'ensemble des échantillons traités ont montré une grande différence dans le comportement et l'identification.

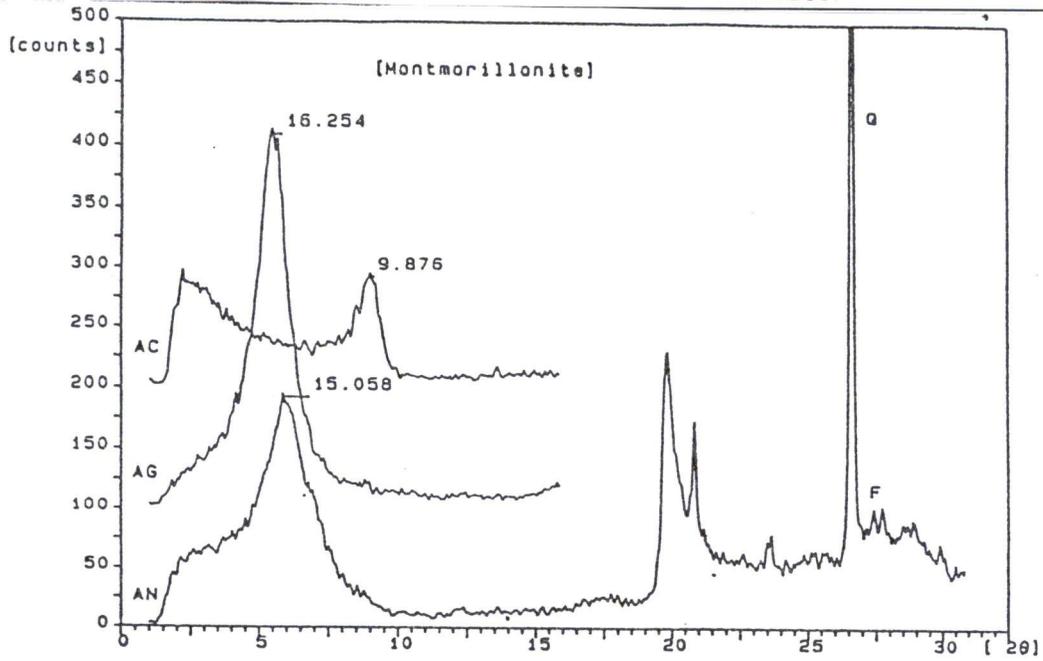
L'analyse des diffractogrammes des argiles traitées thermiquement montre une diminution de la distance réticulaire à partir de la température 250°C, où on remarque une chute de la valeur de 15.06 (150 et 200°C) à 9.88 °A pour l'échantillon brut et de 15.22 à 9.74 A° pour la bentonite de forage.

Cependant, pour les échantillons chauffés, la distance réticulaire est presque constante, elle varie entre 9.61 et 9.88 °A. Dans ce cadre, il a été montré (Fripiat et al, 1988) pour le cas de la montmorillonite, qu'un dégazage à 250°C provoque l'élimination quasi-totale de l'eau d'hydratation des cations compensateurs : une fraction des espaces interlamellaires se ferme de manière irréversible.

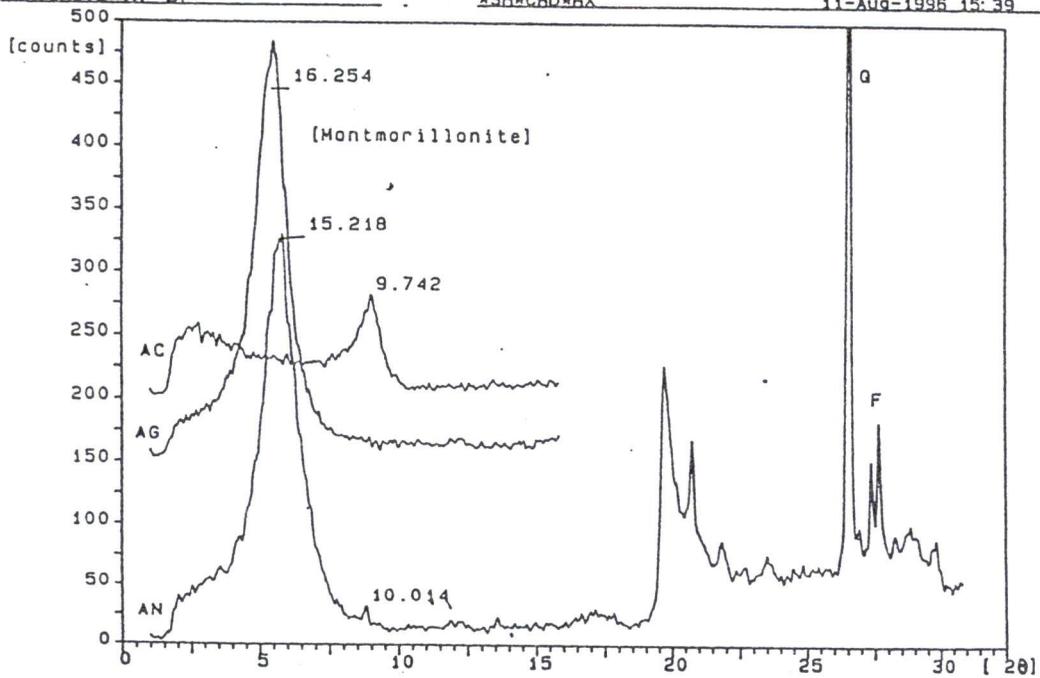
Tableau 2.2. Résultats de l'analyses minéralogiques pa Diffraction RX

Echantillons	Argile naturelle	Argile glycolée	Argile chauffée
	d_{001} (A°)	d_{001} (A°)	d_{001} (A°)
Bentonite Brute	15.06	16.25	9.88
Bentonite Boue de Forage	15.22	16.25	9.74
Bentonite commerciale IDF	15.22	16.07	9.61

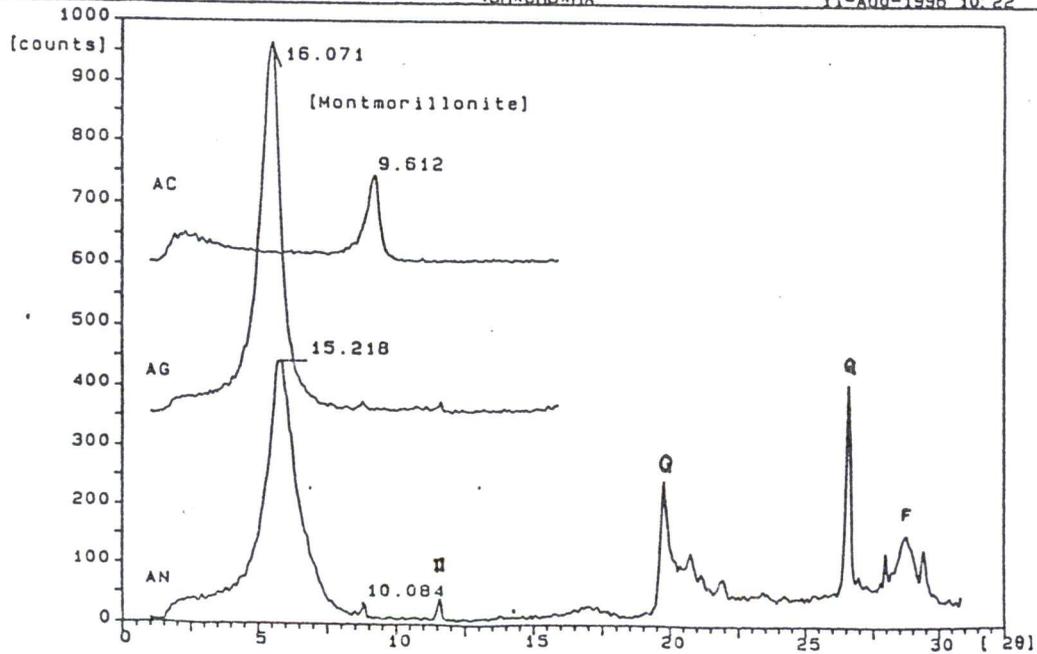
CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATION



BENTONITE IR BF MSH*CRD*BX 11-Aug-1996 15:39



BENTONITE IOF MSH*CRD*BX 11-Aug-1996 10:22



III.- CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

La caractérisation physico-chimique des échantillons de bentonite a donné les résultats suivants.

III.1.- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

III.1.1.- pH

La détermination du pH montre que les échantillons de bentonite ont un caractère basique (milieu favorable pour les boues de forage)

L'abaissement de la concentration des ions H⁺ (augmentation du pH) entraîne le développement de la double couche électrique qui a pour effet d'écarter les feuillets les uns des autres et de favoriser la dispersion de l'argile.

III.1.2.- Densité

Les valeurs de densité obtenues sont variables suivant la nature de l'échantillon. En général, les densités des argiles bentonitiques utilisées en boue de forage varient entre 2.2 et 2.6 /cm³.

III.1.3.-Colloïdalité

Les bentonites utilisées présentent une un caractère colloïdal favorisée par la finesse des particules. La granulométrie des échantillons étudiés est de 0.016mm.

III.1.4.- Capacité d'échange cationique

Les valeurs de la C.E.C obtenues varient entre 68.9 et 84 meq /100g d'argile. L'intervalle de C.E.C pour la montmorillonite donné dans la littérature varie entre 80 - 140 meq / 100g d'argile. L'argile brute enregistre un chiffre plus faible à cause des impuretés en présence.

Tableau 3.1. Caractéristiques physico-chimiques des argiles bentonitiques utilisées

Echantillon	Couleur	pH à 3%	Densité	Colloïdalité %	C.E.C (meq/100g)
B. Brute	Blanche	8.40	2.36	75	83.70
B.de forage	Jaunatre	9.54	2.39	96	77.60
B. IDF	Grise	9.46	2.28	89	68.85

- Influence de la granulométrie sur la capacité d'échange cationique

La granulométrie de la fraction argileuse influe d'une manière directe sur la capacité d'échange cationique. Il s'agit de prendre des échantillons de bentonite avec différentes granulométrie (le tamisage s'effectue avec des tamis vibrants dont les dimensions sont : 1mm, 0.5mm, 0.355mm, 0.250mm, 0.180mm, 0.090mm, 0.045mm, 0.037mm) et mesurer leur capacité d'échange.

Tableau 3.2. Influence de la granulométrie sur la CEC des argiles

Diamètre des tamis (µm)	1000	500	355	250	180	125	90	45	37	<37
C.E.C (meq/100g)	58.45	57.10	61.25	64.50	64.89	65.70	70.56	72.48	73.25	74.71

IV.3.- GONFLEMENT DE LA BENTONITE

IV.3.1.- Gonflement de la bentonite dans l'eau douce

L'allure des courbes pour les trois types de bentonite est similaire, on peut la répartir en trois parties distinctes:

- La première partie se déroulant dans les 10 premières heures, telle que l'allure est ascendante reflétant une forte hydratation de l'argile engendrée par la présence des sites libres chargés provoquant un gonflement rapide des particules .
- La deuxième partie s'étend entre 10 et 50 heures ou l'on a un ralentissement du gonflement du certainement à la saturation des sites libres.
- La troisième partie s'étend entre 50 et 80 heures ou l'on a une stabilisation du gonflement.

On remarque que le taux de gonflement de l'argile brute est inférieur à ceux des bentonite IDF et celle de la bentonite boue de forage, ceci peut être expliqué par l'activation subit par la bentonite (figure 5.2).

Selon la littérature (VAN OLPHEN, 1977), le nombre de couches d'eau pouvant se superposer entre deux feuilletts peut atteindre quatre couches.

IV.3.2.- Gonflement de la bentonite en fonction du pH

Le gonflement de la bentonite en fonction du pH a été suivi toutes les 5 mn pendant 30mn.

On a pu constater que l'allure des différentes courbes est la même pour les différentes valeurs du pH, car le gonflement augmente avec l'augmentation du pH, jusqu'à atteindre un maximum à pH égale 12. On peut expliquer cela par le milieu très alcalin (présence d'ions hydroxyles OH^- qui favorise l'hydratation et le gonflement des particules argileuses (figure 5.3).

De nombreuses études sur le gonflement ont montré que celui ci dépend de deux types de facteurs :

- Facteurs intrinsèques : qui sont la composition minéralogique et la nature des cations fixés.
- Facteurs extérieurs : qui sont les frottements contre les parois des cellules de mesure de gonflement et aussi la température car l'augmentation défavorise le gonflement (on un collapsage des feuilletts et donc évacuation des molécules d'eau).

IV.3.3.- Gonflement de la bentonite en fonction de la salinité

Selon les résultats obtenus, on distingue deux étapes : la première, relativement courte ou le gonflement n'évolue pas beaucoup dû sans doute à la saturation des vides entre les particules , la deuxième , ou le gonflement croit rapidement , correspondant à l'hydratation des vides entre les feuilletts constitutifs d'une particule. Pour l'action des sels, certains retardent le gonflement . Par exemple pour une concentration de 2 moles/ l de CaCl_2 , le gonflement diminue de 12% par rapport à celui avec l'eau.

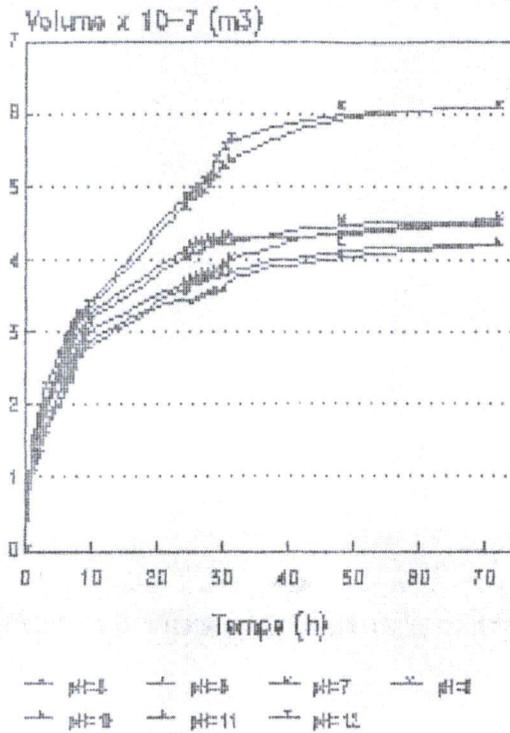


Figure 5.2 Evolution du gonflement de la bentonite en fonction du temps dans l'eau distillée

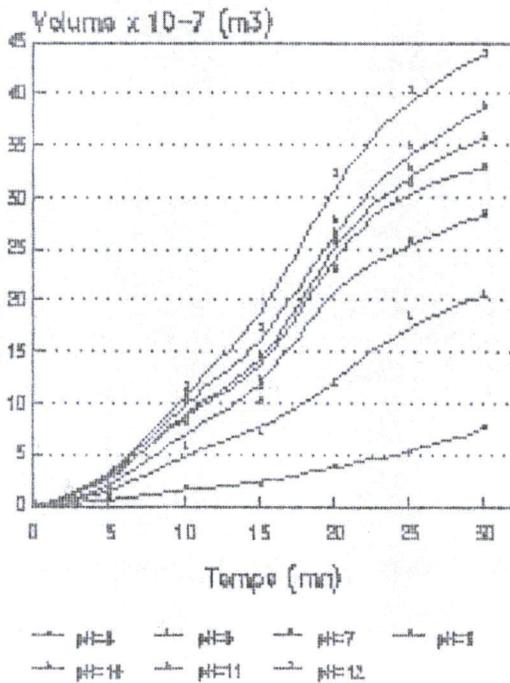


Figure 5.3 Evolution du gonflement de la bentonite en fonction du pH

Le suivi de la cinétique de gonflement visualise une réduction du gonflement avec l'augmentation de la concentration du sel. Le taux de l'écart de gonflement est considérable pendant la première heure entre les deux concentrations limites (5% et 20%) alors qu'il se stabilise après 24h. Cette stabilisation est expliquée par la saturation des vides et des surfaces des particules argileuses (figures 5.4)

V.- TESTS DE CONFORMITE

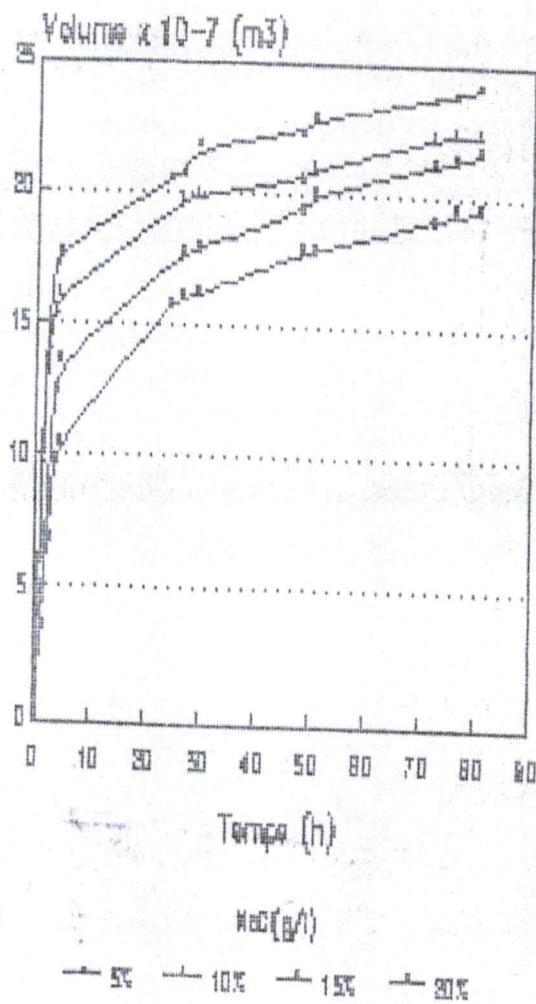
Les tests de conformité ont été réalisés suivant la norme OCMA relatives à la bentonite de la boue de forage.

Tableau 5.1. Variation des paramètres rhéologiques selon la norme OCMA

Bentonite (g/L)	VA (cP)	VP (cP)	Gels 0/10 (lbs/100 ft ²)	Filtrat (cc/30 mn)
Bentonite brute				
30	1.5	0	1/1	44
50	2.5	2	1/1	39
75	3	3	1/3	36
Bentonite de forage				
30	2	1	1/1	28
50	9.5	5	4/20	18
75			8/23	10
Bentonite commerciale IDF				
30	3	2	1/1	20
50	9	8	1/5	15
75	24	17	3/34	10

Il s'avère d'après les résultats du tableau précédent que la bentonite de forage est conforme aux spécifications de la norme OCMA qui donne pour une bentonite conforme des valeurs comprises entre 9 et 80 Cp de viscosité apparente et entre 5 et 12 cc/30 mn de filtrat.

Figure 5.4. Evolution du gonflement de la bentonite en fonction du temps
Avec la salinité



VI- RESULTATS DES TESTS RHEOLOGIQUES ET DE FILTRATION

VI.1.- Rhéologie des suspensions de bentonite

Le comportement rhéologique des suspensions à différentes concentrations de bentonite a été caractérisé en présence d'un polymère (gomme xanthane) et d'électrolytes NaCl et CaCl₂. L'influence de quelques facteurs a été étudiée.

VI.1.1.- Rhéologie en fonction du temps de vieillissement

Les viscosités apparentes et plastiques augmentent atteignant 16 Cp de Va pour les suspensions à 60g/L, ce qui est supérieur à celles des suspensions à 30g/L (la charge en bentonite est supérieure). D'autre part, l'effet de vieillissement est apparent étant donné l'augmentation des caractéristiques de gels après 24h. Cela est dû à l'hydratation progressive de particules argileuses en fonction du temps, menant ainsi au gonflement des feuillets et stabilisation des viscosités (Figures 5.6 et 5.7).

VI.1.2.- Effet de la température

La température agit sur les caractéristiques rhéologiques de la suspension à 60 g/L en les augmentant, et en stabilisant ceux de 30 g/L. Il apparaît qu'un phénomène de gel apparaît car la bentonite édifie une structure rigide due à la libération des molécules d'eau piégées entre les feuillets (Figures 5.8 et 5.9).

VI.1.3.- Effet des sels (CaCl₂ et NaCl)

Que se soit avant et après vieillissement, le CaCl₂ a un effet similaire sur les suspensions de bentonite. Les viscosités et gels chutent brutalement à partir de 3g/L de CaCl₂ (Figures 5.10 et 5.11). On ce qui concerne la présence de sel NaCl, les viscosités et les gels diminuent à partir de 3g/L et puis ré augmentent à 8 g/L. On sait que le NaCl à une certaine proportion est un bon défloculant pour les particules argileuses (Figures 5.11 et 5.12). dans des conditions de faible salinité 0 à 3 g/L, l'addition d'un électrolyte provoque une forte agrégation des particules d'argile due à la compression des doubles couches électriques et la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les particules. Dans des conditions de fortes salinité (> 30g/L), les forces de van der waals deviennent prépondérantes et le degré d'agrégation des particules d'argiles augmente et la viscosité diminue.

Figure 5.6 Evolution de VA et VP en fonction du temps

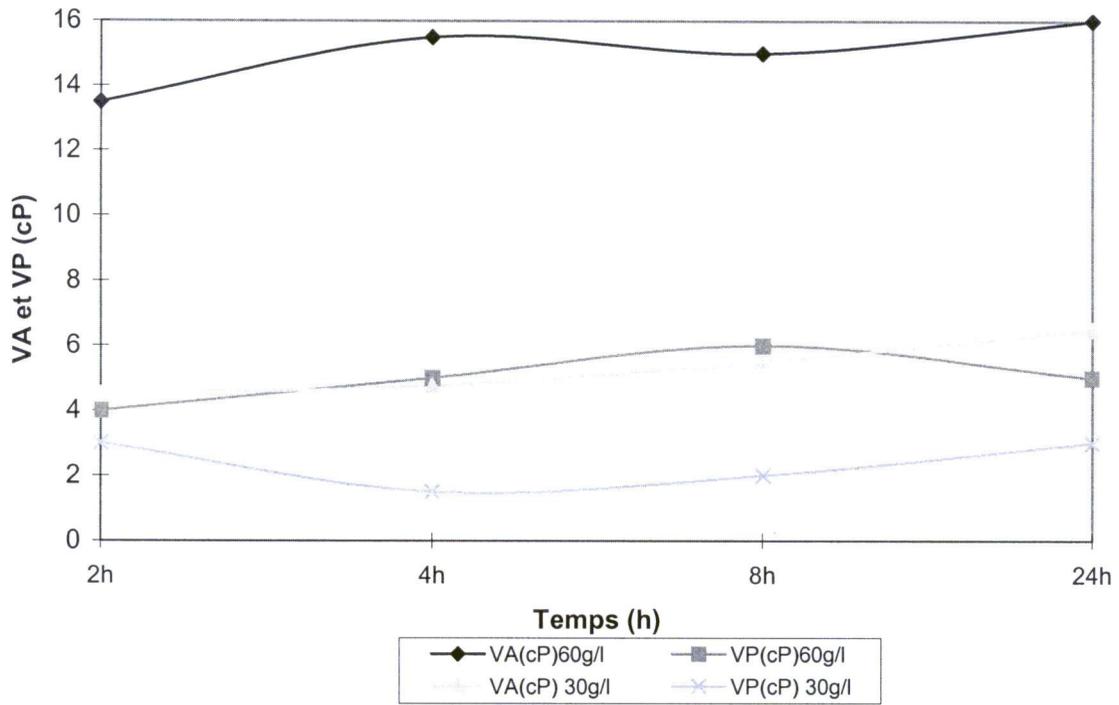


Figure 5.7. Evolution des gels 0; 10 et YV avec le temps

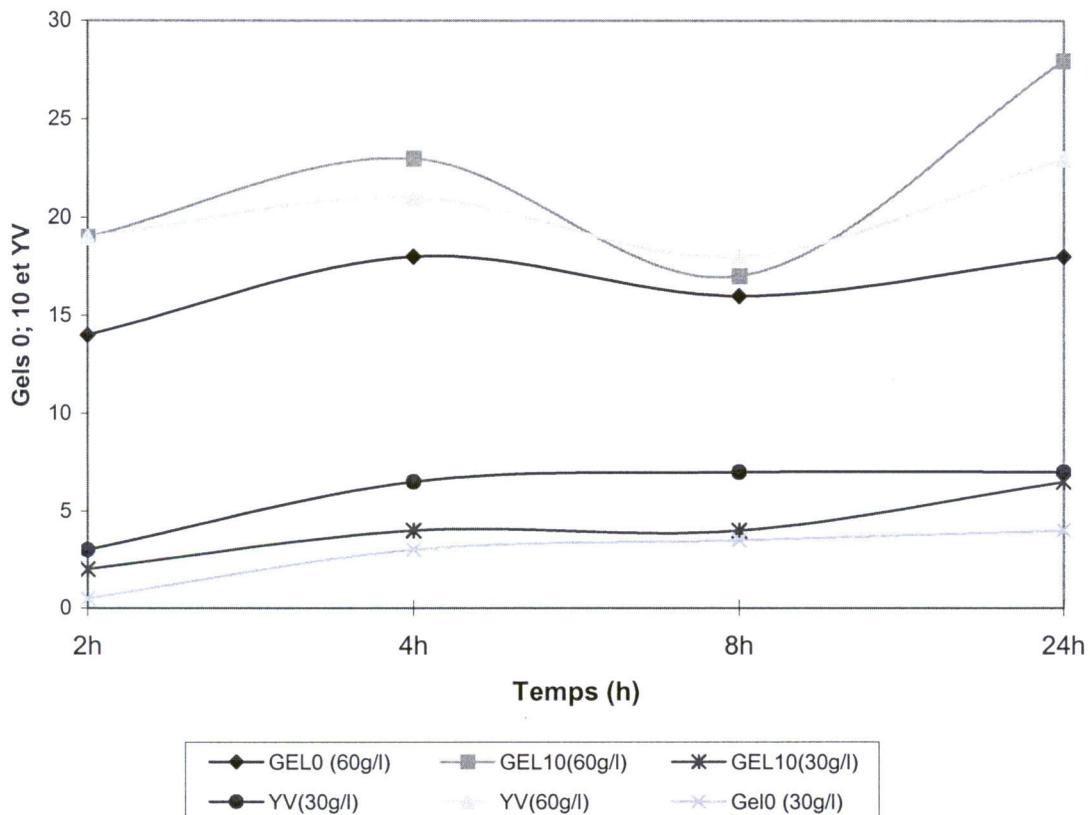


Figure 5.8 Evolution de VA et VP avec la température

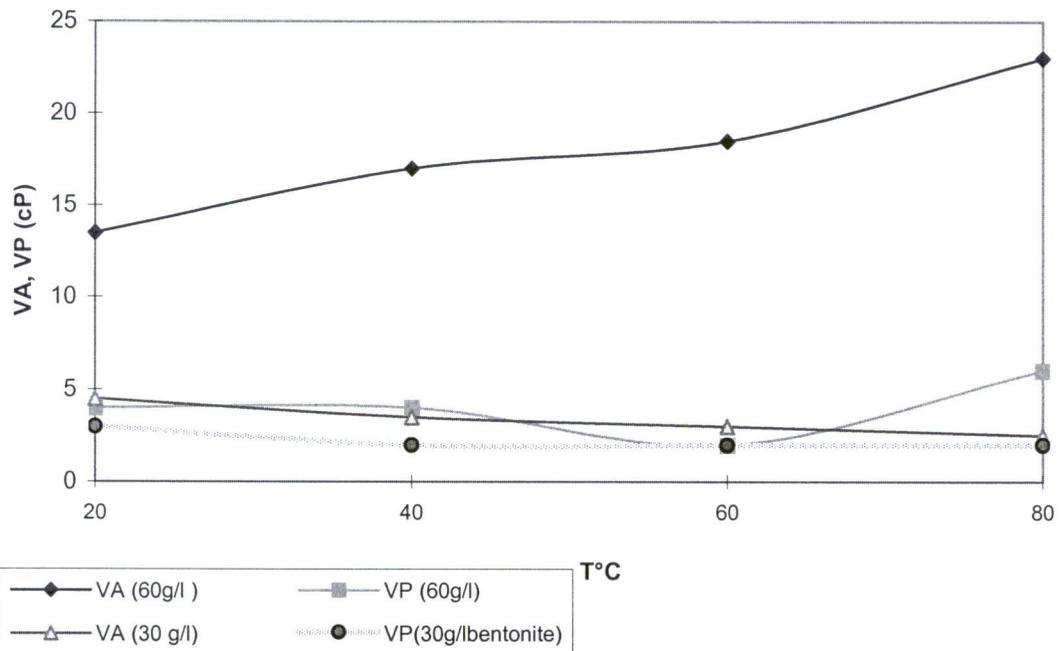


Figure 5.9 Evolution des gels 0; 10 et YV avec la température

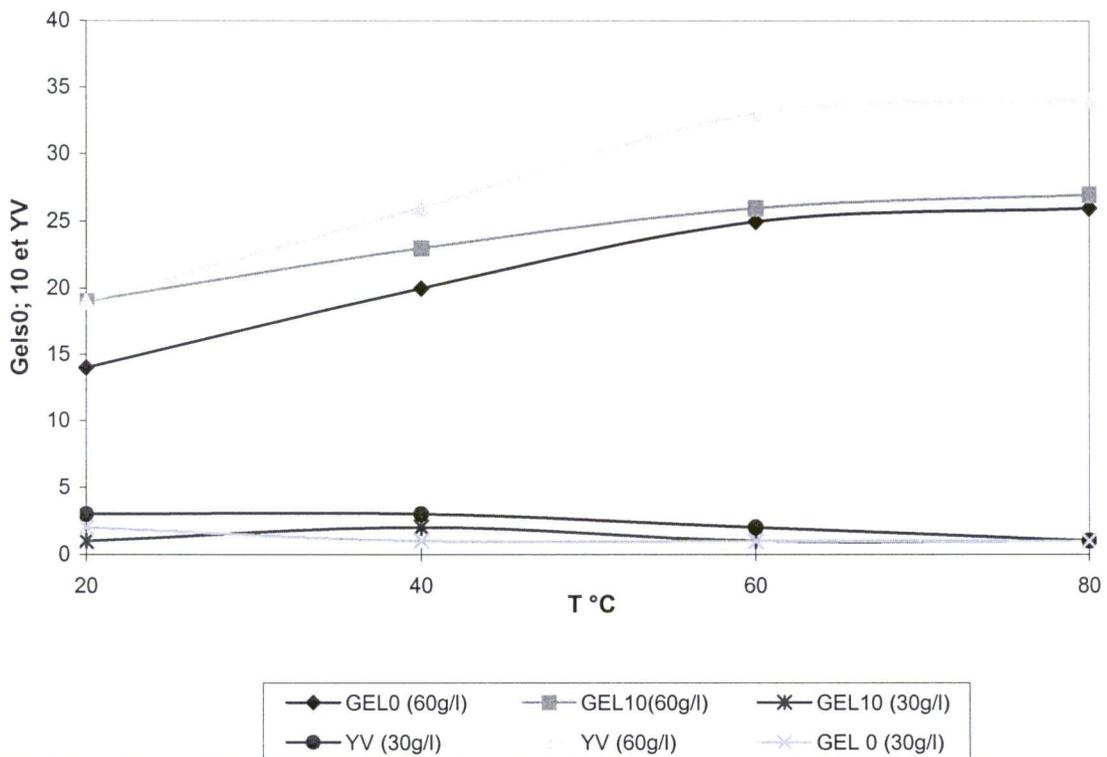


Figure 5.10 Evolution de VA et VP avec CaCL2

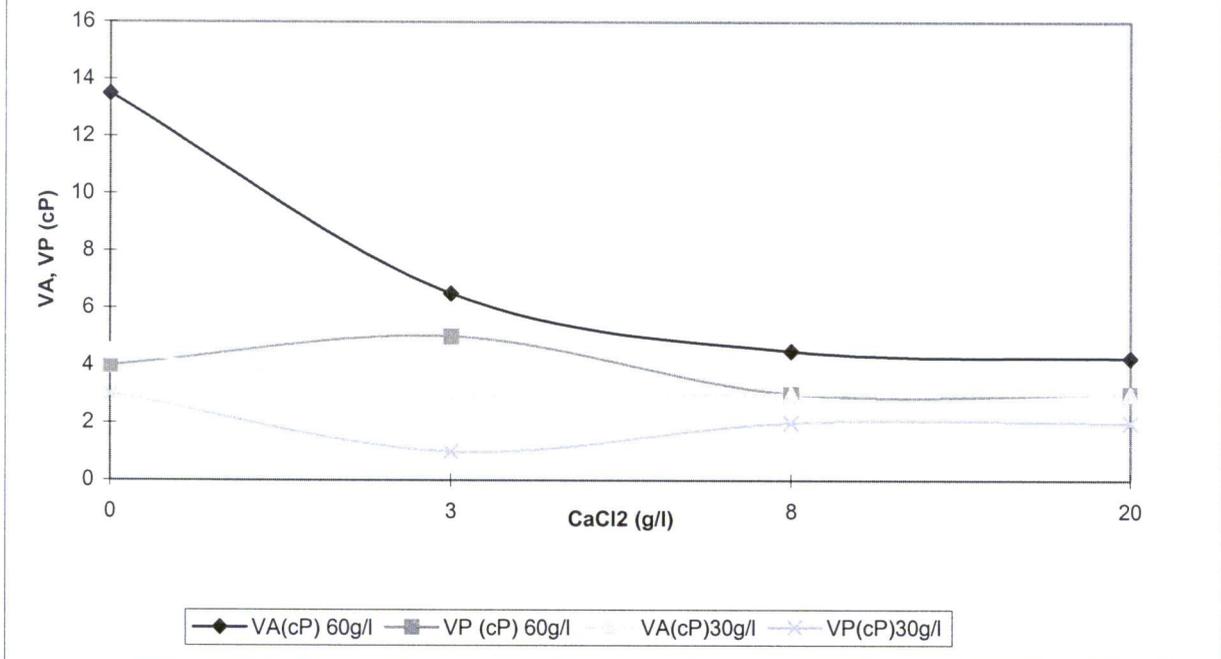


Figure 5.11 Evolution des GELS 0, 10 et YV avec CaCl2

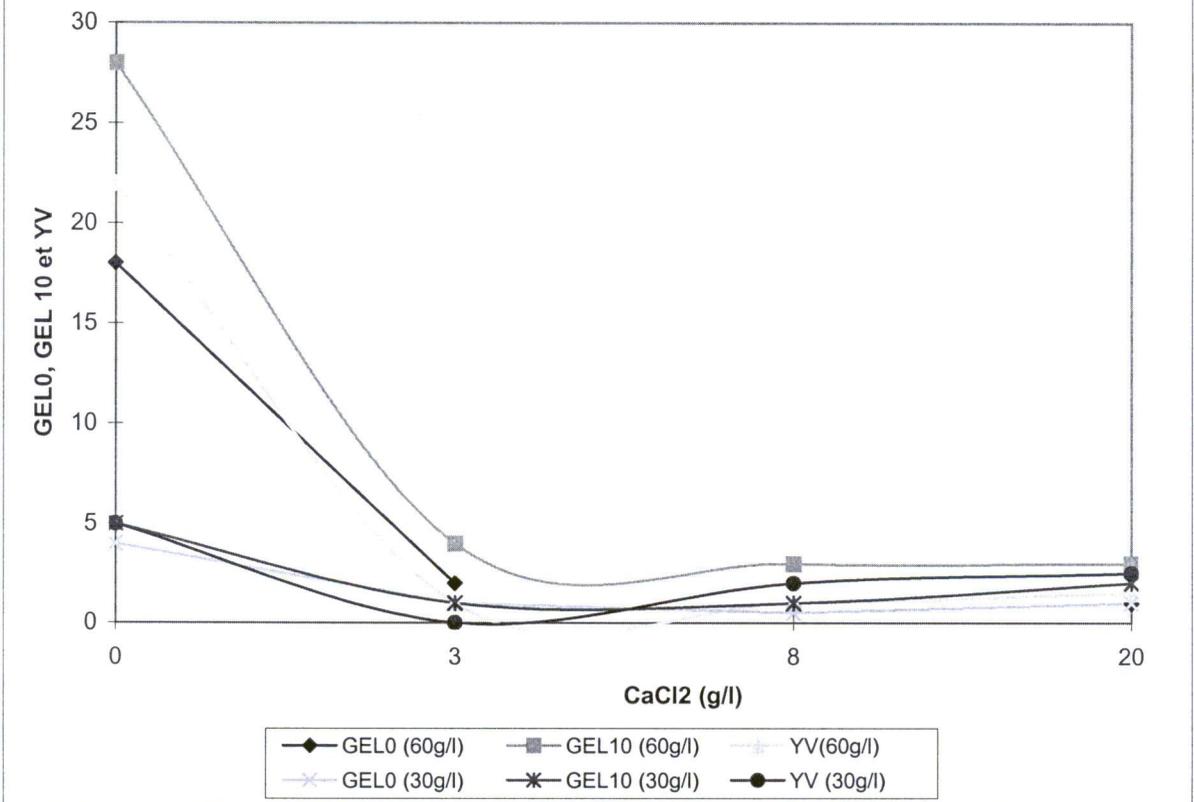


Figure 5.12. Evolution des VA et VP à différentes concentrations de NaCl

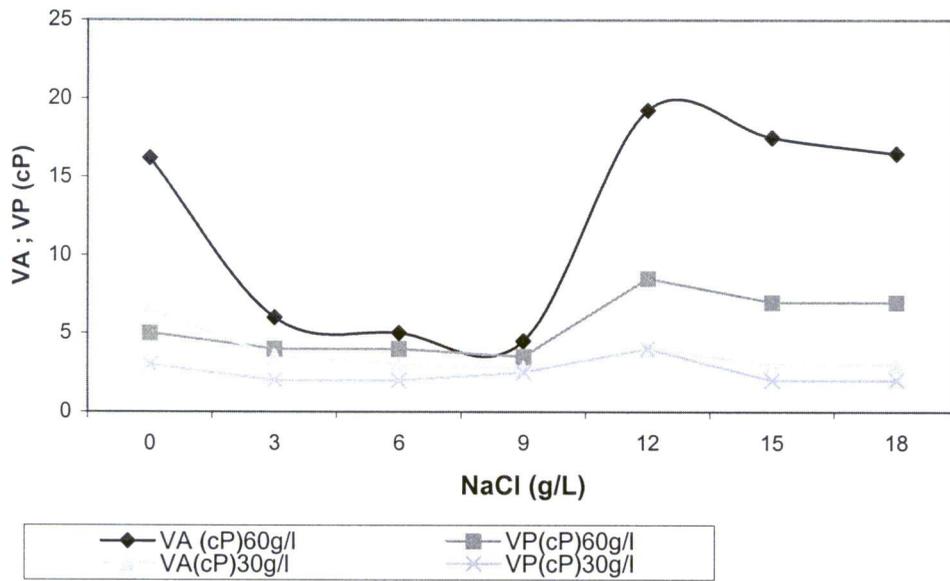
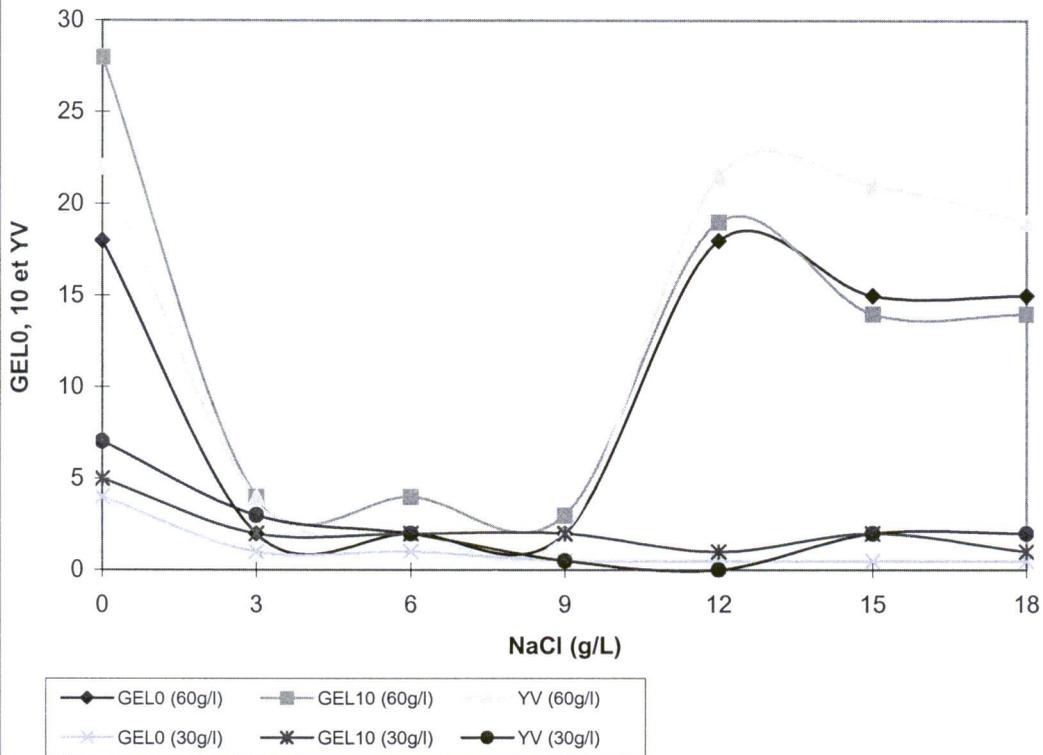


Figure 5.13. Evolution des GELS 0 et 10; YV avec NaCl



VI.2-. Filtration

Les courbes de filtration des suspensions bentonitiques confirment l'influence des sels sur le filtrat. En effet, le CaCl_2 agit en augmentant considérablement le filtrat par rapport à NaCl (figures 5.14 et 5.15). Cela est dû à la nature du cake déposé, étant donné la présence de valence plus élevée pour CaCl_2 électrolyte qui mène à une floculation plus rapide des particules et donc un gâteau plus perméable.

VI.3. Suspension de bentonite et de polymère

VI.3.1.- Rhéologie

La deuxième étape de ce travail a consisté à ajouter un polymère (xanthane) à la suspension de bentonite et à étudier son influence sur les paramètres rhéologiques et la filtration. On remarque qu'en absence de sels, l'addition de polymère aux suspensions de bentonite à 30 et 60 g/L augmente la viscosité apparente et les gels de celles-ci. Ceci est lié à la nature du polymère xanthane qui se présente comme un polyélectrolyte anionique de masse moléculaire élevée (Loeber, 1989) (Figures 5.16-5.17).

VI.3.1.1.- Effet des électrolytes

Lorsqu'un électrolyte est ajouté à la suspension de bentonite et de xanthane, la viscosité du mélange augmente. Cette différence de comportement vis à vis de la suspension de bentonite seule est due au fait que le xanthane n'est pas sensible aux sels (pas de changement de structure). De plus, en s'adsorbant, le polymère augmente la charge des particules d'argile du fait de son degré d'ionité très élevé. Par ailleurs, il ne provoque pas de pontage interparticulaire. Il en résulte que les agrégats présents dans la suspension restent lâches même en présence de sels (Figure 5.18-5.19). A forte concentration en polymère, la viscosité de la suspension est très élevée et très peu dépendante de la présence des sels.

VI.3.2.- Etude du polymère xanthane

La comparaison du pouvoir viscosifiant du xanthane avec d'autres polymères hydrosolubles en fonction du taux de cisaillement, montrent que l'effet viscoélastique de celui-ci est toujours présent même à très faibles valeurs.

VI.5.2.2.- Effet des électrolytes

Les solutions de filtrats recueillis, lors de la filtration des suspensions de bentonite-polymère additionnées de sels montrent que les viscosités obtenues sont plus grandes quand il s'agit de CaCl_2 , étant donné qu'il s'adsorbe à plat sur la particule argileuse. En présence de NaCl , le phénomène est moins apparent (figure 5.28).

VI.5.2.3.- Mécanismes d'adsorption du polymère xanthane

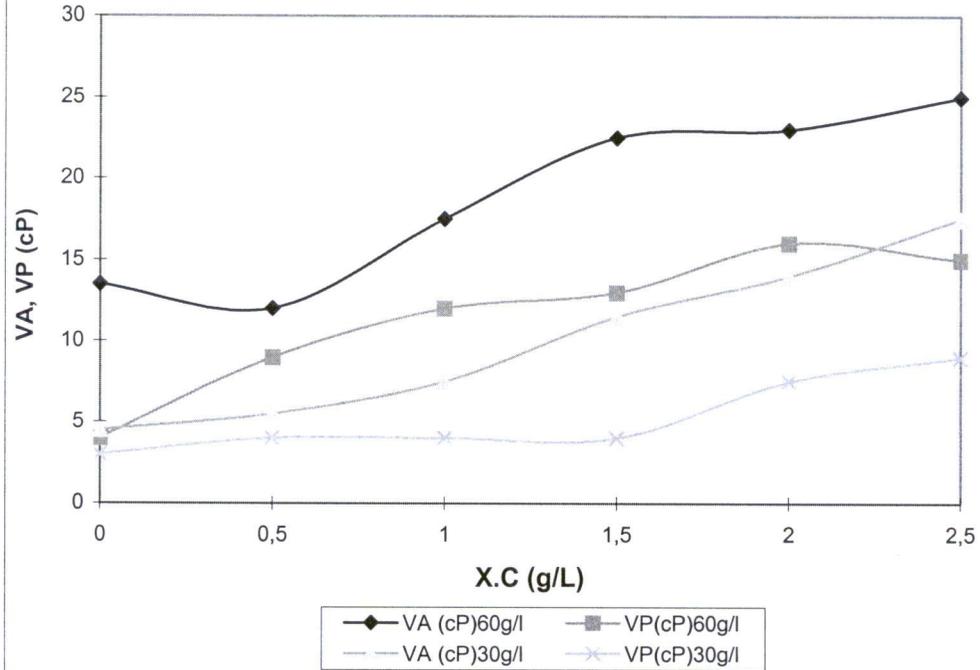
L'introduction du polymère dans la suspension d'argile favorise la dispersion des particules argileuses, par adsorption du polymère ou par augmentation des charges du système. Ceci peut même conduire à la destruction des agrégats initialement présents dans la suspension (plus les particules sont fines, plus la perméabilité du gâteau diminue). Ainsi, il conduit à une suspension dans laquelle les particules argiles-polymère de petites tailles sont réparties de façon homogène.

Par suite, la filtration qui permet la constitution du gâteau, concentre cette suspension par élimination de l'eau liée, car les particules d'argiles ainsi que les filons de polymères doivent former un réseau homogène. Celui-ci va servir à retenir au cours de la filtration les polymères encore libres. Ainsi piégé, le polymère contribue à la diminution de la perméabilité du gâteau de filtration.

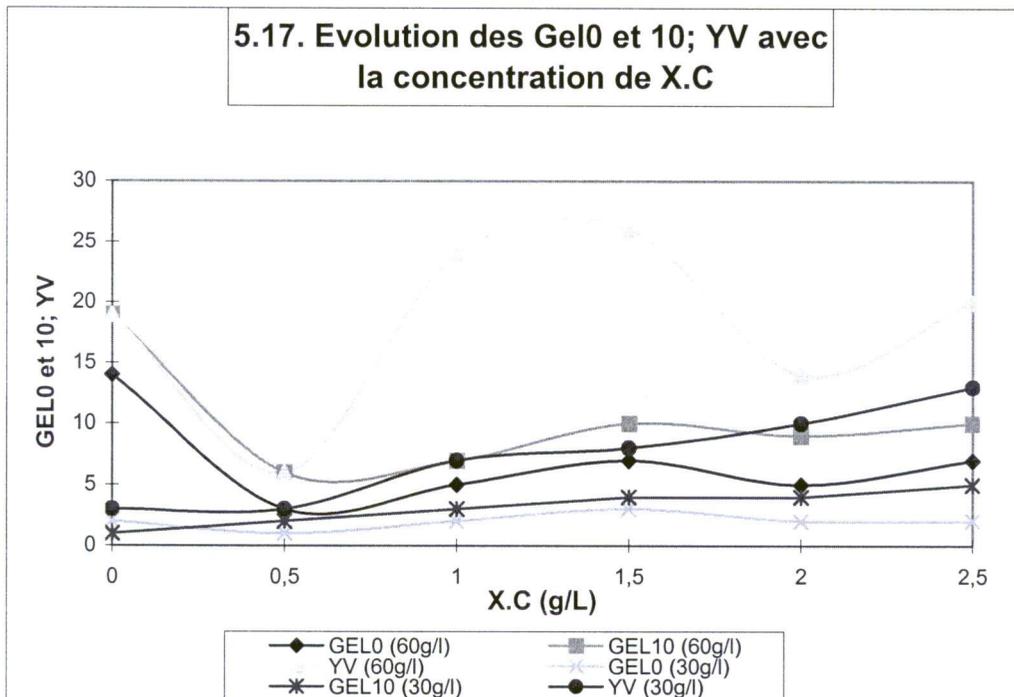
L'addition de NaCl aux suspensions étudiées conduit à une augmentation de l'adsorption du polymère sur l'argile et, par suite, l'effet dispersant du polymère augmente : lorsque la concentration en polymère est suffisamment élevée pour que le niveau d'adsorption atteigne son maximum, l'effet dispersant du polymère devient maximum (par rapport à la rétention du polymère qui diminue relativement). Nos résultats indiquent que dans le domaine de concentrations en NaCl considérés, l'effet dispersant du polymère vis à vis des particules d'argiles est alors dominant par rapport à l'effet d'agrégation du sel suivant le premier mécanisme, le filtrat diminue.

Concernant le comportement du xanthane en présence du CaCl_2 , il s'avère que dans le cas des suspensions xanthane-argile, on n'observe pas d'agrégation des particules d'argile car les ions Ca^{2+} ne se fixent pas sur la molécule de xanthane étant donné sa conformation en bâtonnets semi-rigide, dans ce cas, le filtrat varie peu.

Figure 5.16 Evolution des VA et VP à différentes concentrations X.C



5.17. Evolution des Gel0 et 10; YV avec la concentration de X.C



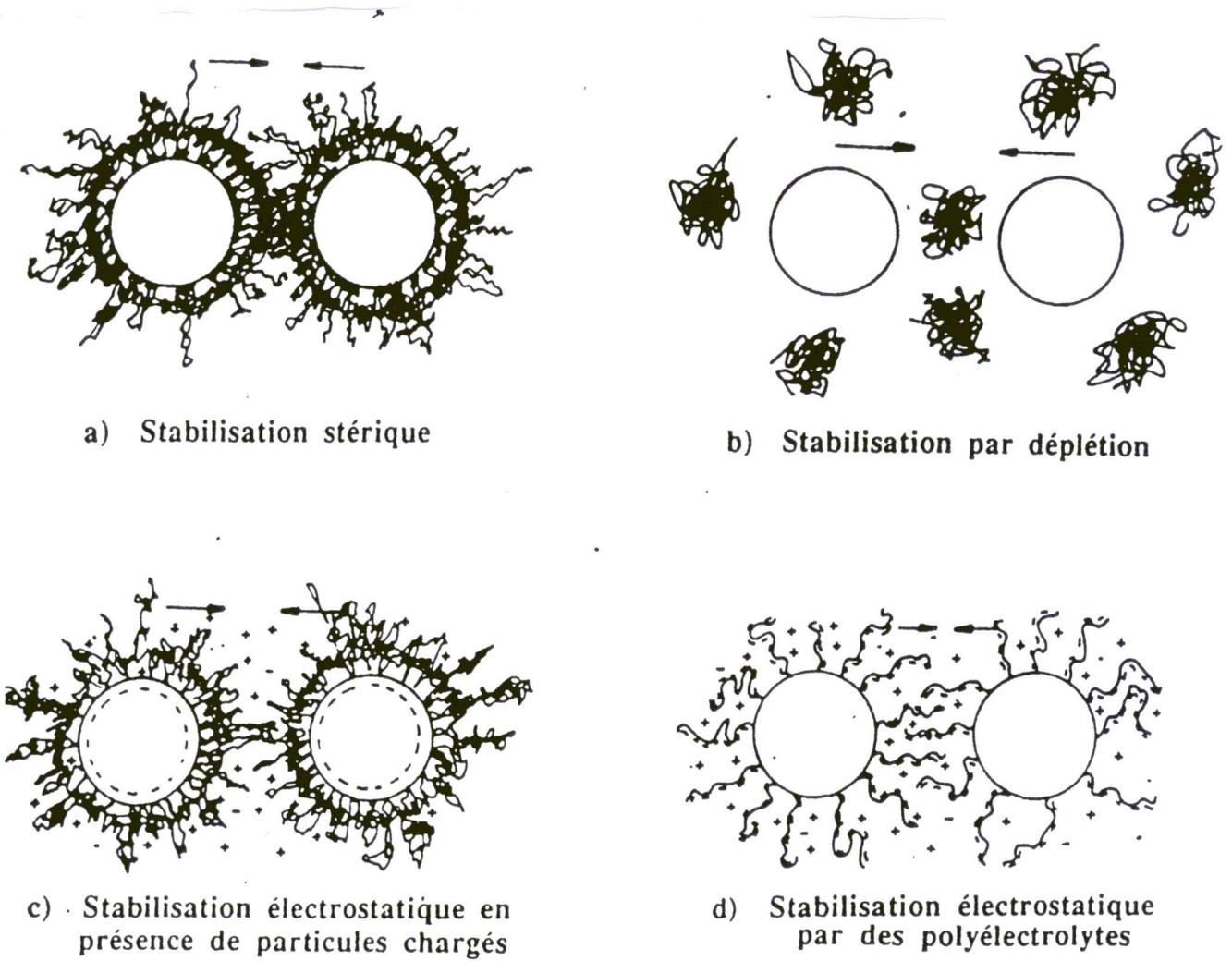


Figure 5.18. Les différents modèles de stabilisation en présence de macromolécules

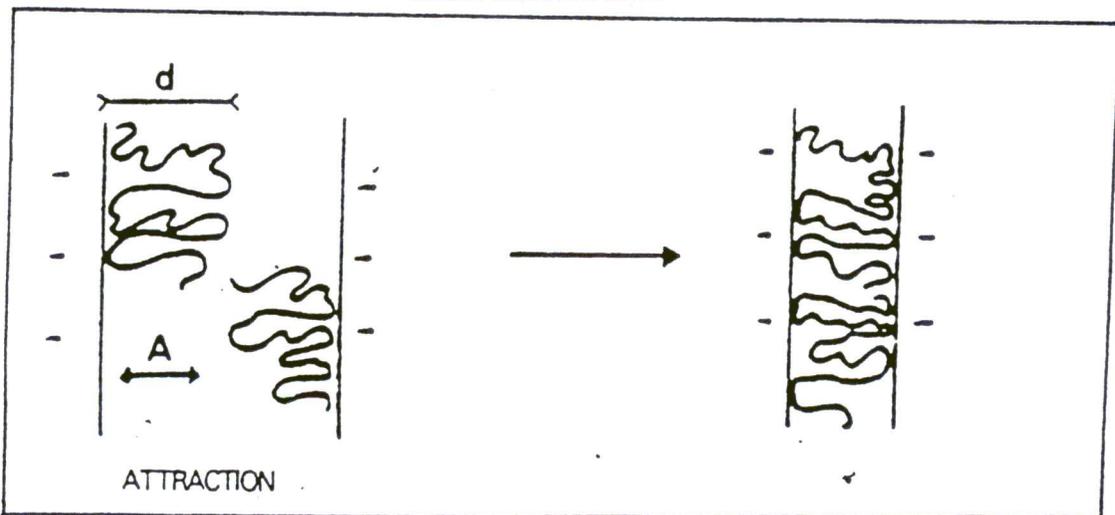


Figure 5.19. Floculation par pontage interparticulaire entre une macromolécule et une surface

VI.3.3.- Influence du taux de cisaillement

En ce qui concerne les mesures de viscosité aux faibles taux de cisaillement , il apparaît sur les figures 5.20 et 5.21 que les valeurs de viscosité sont importantes aux faibles taux de cisaillement et des viscosités peu élevés pour les taux élevés pour les suspensions (bentonite, bentonite-polymère, bentonite-polymère-électrolytes). Cela est lié au caractère viscoélastique du xanthane qui garde une forte propriété viscosifiante même à faible taux de cisaillement en présence d'électrolytes.

VI.4.- Filtration

Les courbes de filtration montrent que le volume filtré diminue en fonction de la concentration en polymères. En plus de ces propriétés de viscosifiant, les caractéristiques du xanthane ont pour effet de réduire le filtrat (Figure 5.22). D'autres part, les courbes de filtration en fonction de la racine carré du temps, sont quasi linéaires, quelque soit la concentration en polymère. Cela montre que l'équation de la loi de filtration s'applique au système. Le filtrat varie linéairement avec la racine carré du temps.

V-5.- Formation du cake (gâteau de filtration)

Etant donné la linéarité des courbes de filtration, on peut considérer que els gâteaux de filtration présentent des perméabilités et porosités constantes et sont de nature incompressibles. D'autres part, l'influence de la concentration en sel sur le filtrat d'une suspension de bentonite est une augmentation progressive. Cette évolution est d'autant plus marquée pour le CaCl₂.

V.5.1.- Epaisseur et teneur en eau des cakes

L'épaisseur et la teneur en eau des cakes pour les diverses suspensions, ont été mesurées après 30 mn de filtration et le démontage de la cellule de filtration.

Les cakes humides et séchés sont pesés soigneusement.

Les principales remarques sont que :

Figure 5.21. Evolution de la viscosité en présence de CaCl₂

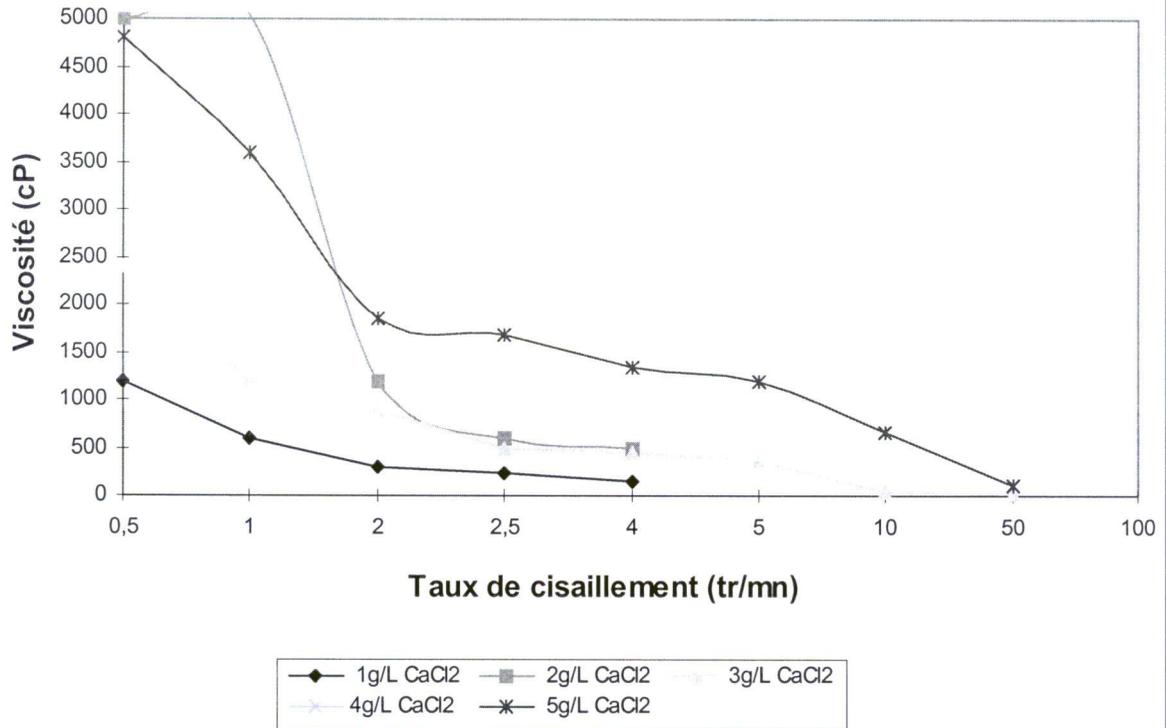


Figure 5.22. Evolution des viscosités en présence de NaCl

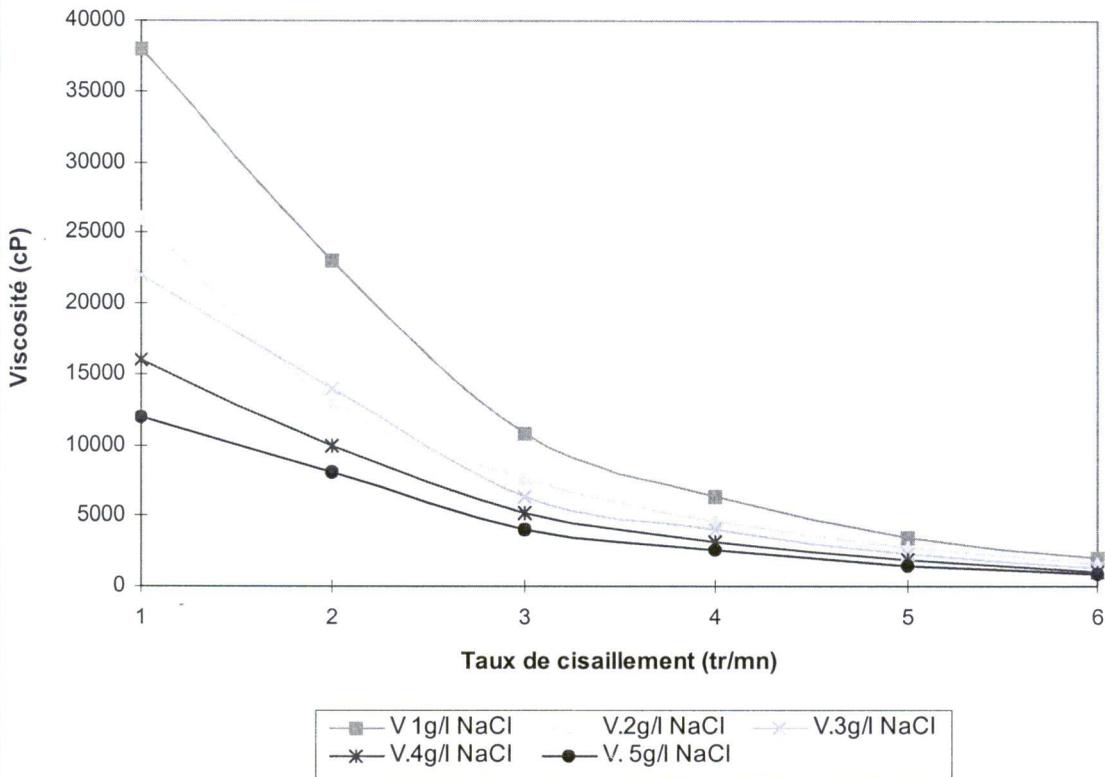


Figure 5.22. Evolution du filtrat pour différentes concentrations de bentonite et de xanthane,

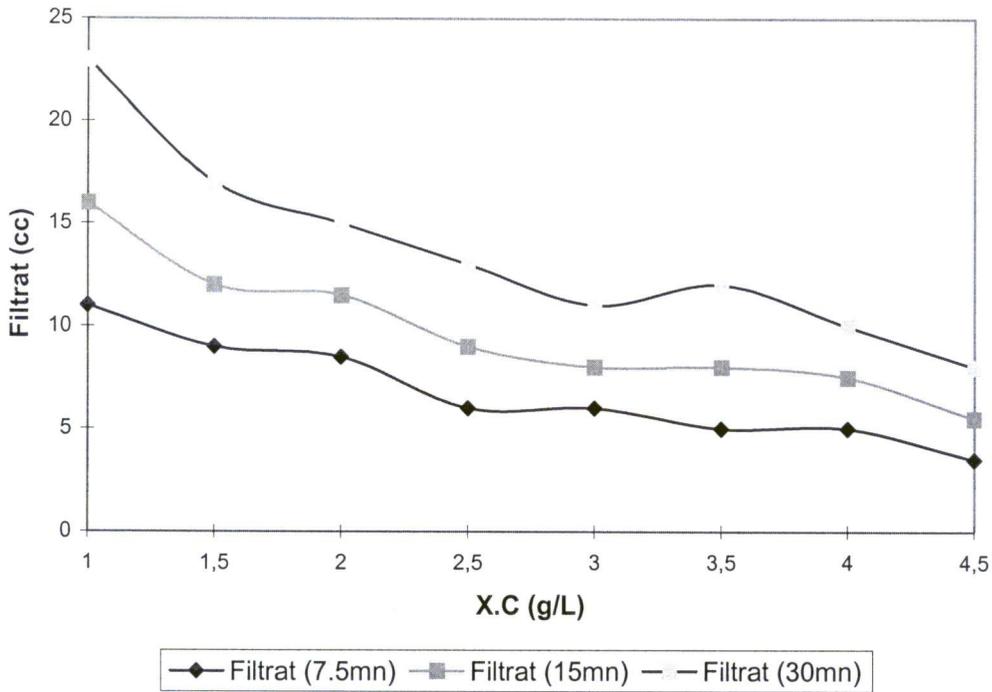
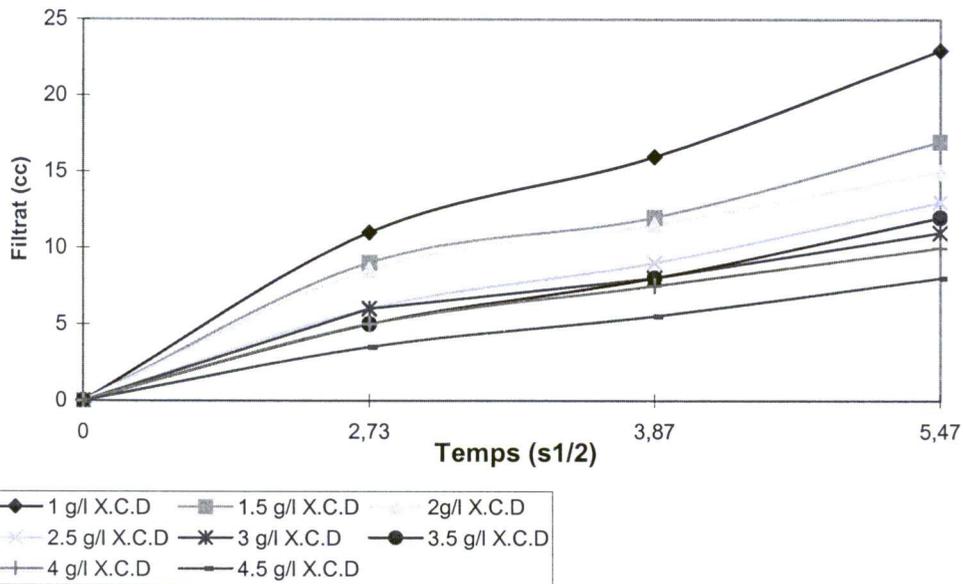


Figure 5.23. Evolution du filtrat racine carré du temps avec le polymère



- L'épaisseur des cakes augmente avec les volumes filtrés.
- L'épaisseur des cakes augmente avec la nature et la concentration des électrolytes (Figures 5.24-5.25)
- L'épaisseur cakes diminue avec l'augmentation de la concentration en polymère et en bentonite figures 5.26-5.27).
- La teneur en eau des cakes est du même ordre pour toutes les suspensions (entre 89 et 90%) sauf pour les cakes bentonite-CaCl₂ (73 %). Cette réduction est due à la nature du dépôt formé (la suspension aggloméré sous l'effet de CaCl₂), forme un réseau poreux.

VI.5.2.- Structure des cakes

Lors du processus de filtration, le polymère peut affecter le filtrat essentiellement par trois mécanismes différents.

Un gâteau défloculé va se tasser pour former une structure plus mince et plus imperméable de manière à réduire le filtrat. Si la phase liquide qui traverse le dépôt est visqueuse, cela le réduira également (Cartolas et al, 1997). Ces deux mécanismes sont générés lors de l'addition du polymère xanthane (Loeber et al, 1997). Un troisième mécanisme de réduction du filtrat consiste à ajouter des particules colloïdales afin de bouche les pores du cake.

VI.5.2.1.- Rétention des polymères sur les cakes d'argile

L'effet réducteur de filtrat du polymère n'est pas seulement du à la dispersion de la suspension initiale de bentonite ou à une diminution de la taille des particules (après adsorption). Le polymère participe dans la suspension à la construction du cake au cours du processus de filtration réduisant ainsi le volume filtré.

Figure 5.24. Evolution du cake avec la concentration en CaCl₂

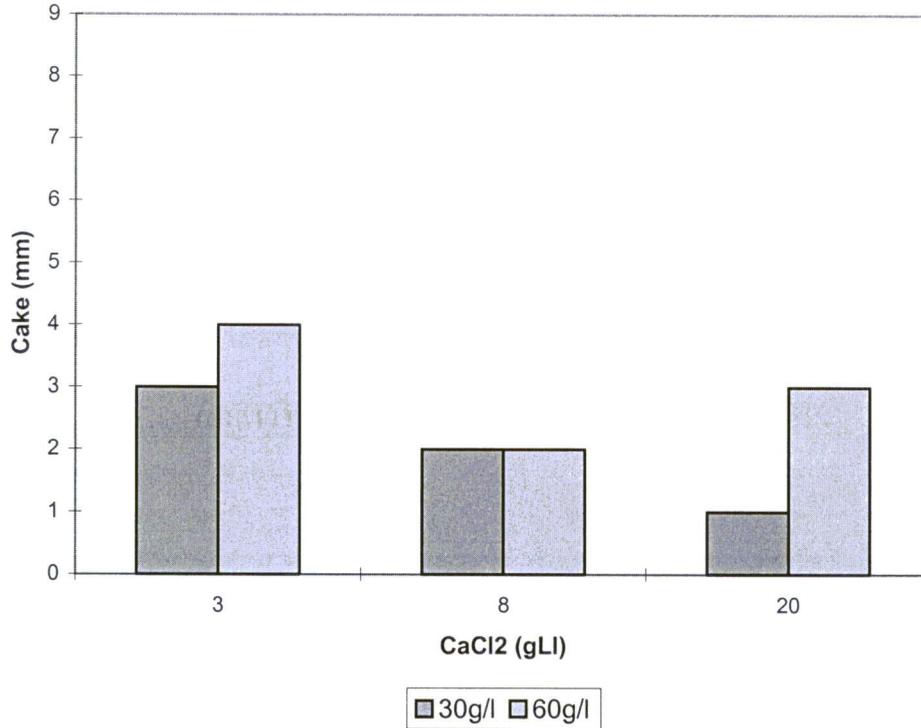


Figure 5.25. Evolution du cake avec NaCl

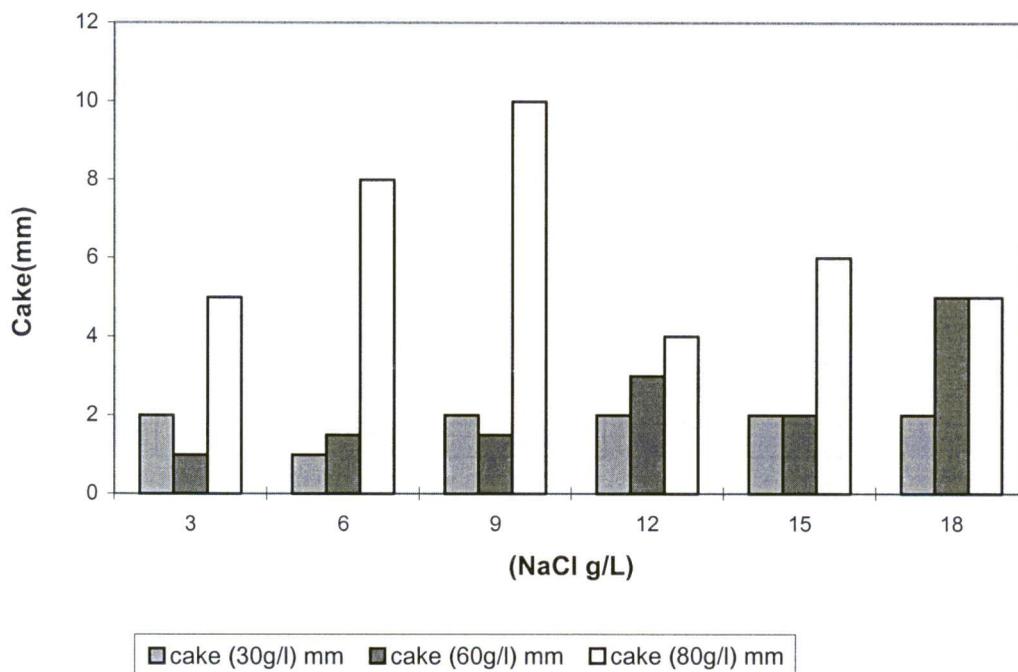


Figure 5. 6. Evolution du cake avec la concentration en bentonite

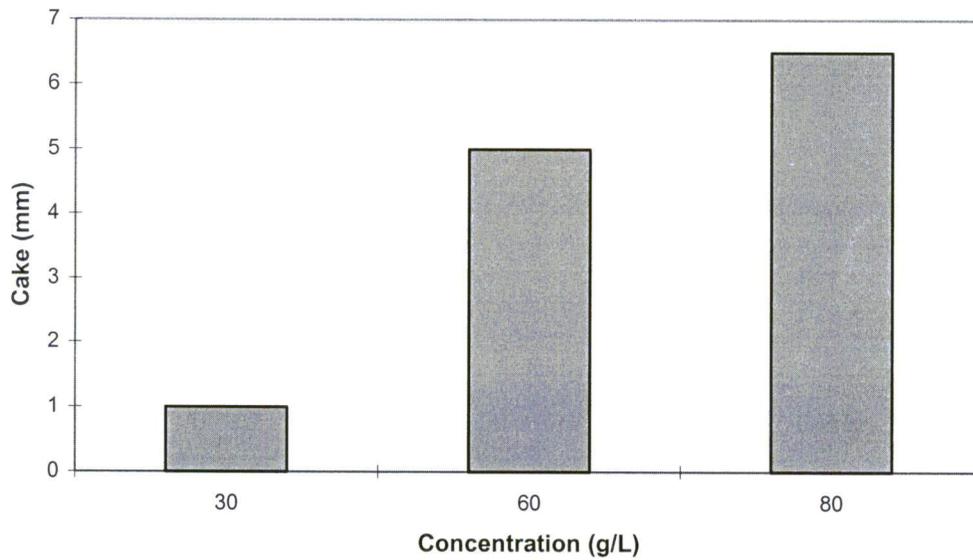
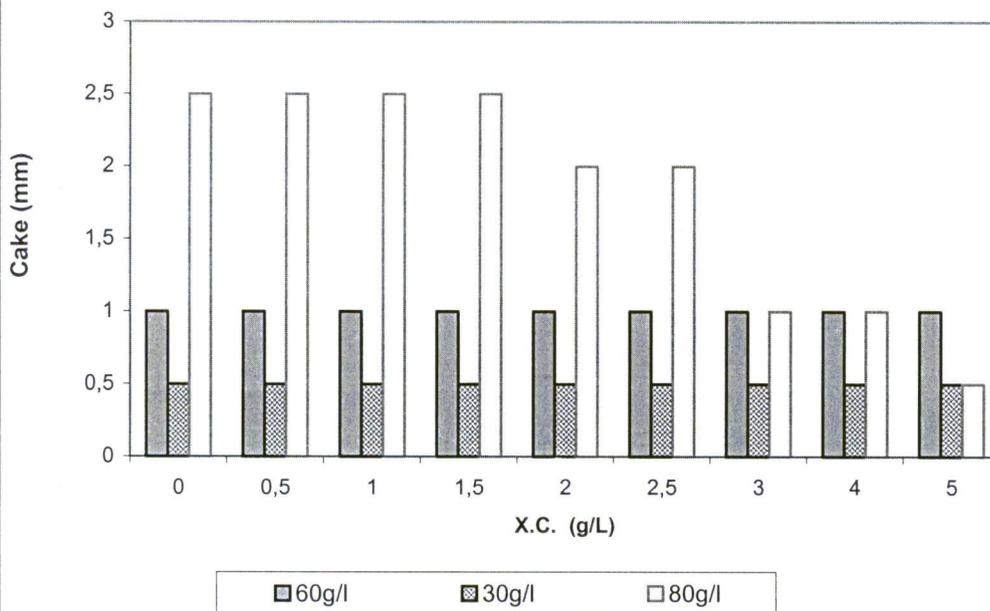


Figure 5.27. Evolutino du cake avec la concentration en X.C.



VI.5.2.2.- Effet des électrolytes

Les solutions de filtrats recueillis, lors de la filtration des suspensions de bentonite-polymère additionnées de sels montrent que les viscosités obtenues sont plus grandes quand il s'agit de CaCl_2 , étant donné qu'il s'adsorbe à plat sur la particule argileuse. En présence de NaCl , le phénomène est moins apparent (figure 5.28).

VI.5.2.3.- Mécanismes d'adsorption du polymère xanthane

L'introduction du polymère dans la suspension d'argile favorise la dispersion des particules argileuses, par adsorption du polymère ou par augmentation des charges du système. Ceci peut même conduire à la destruction des agrégats initialement présents dans la suspension (plus les particules sont fines, plus la perméabilité du gâteau diminue). Ainsi, il conduit à une suspension dans laquelle les particules argiles-polymère de petites tailles sont réparties de façon homogène.

Par suite, la filtration qui permet la constitution du gâteau, concentre cette suspension par élimination de l'eau liée, car les particules d'argiles ainsi que les filons de polymères doivent former un réseau homogène. Celui-ci va servir à retenir au cours de la filtration les polymères encore libres. Ainsi piégé, le polymère contribue à la diminution de la perméabilité du gâteau de filtration.

L'addition de NaCl aux suspensions étudiées conduit à une augmentation de l'adsorption du polymère sur l'argile et, par suite, l'effet dispersant du polymère augmente : lorsque la concentration en polymère est suffisamment élevée pour que le niveau d'adsorption atteigne son maximum, l'effet dispersant du polymère devient maximum (par rapport à la rétention du polymère qui diminue relativement). Nos résultats indiquent que dans le domaine de concentrations en NaCl considérés, l'effet dispersant du polymère vis à vis des particules d'argiles est alors dominant par rapport à l'effet d'agrégation du sel suivant le premier mécanisme, le filtrat diminue. Concernant le comportement du xanthane en présence du CaCl_2 , il s'avère que dans le cas des suspensions xanthane-argile, on n'observe pas d'agrégation des particules d'argile car les ions Ca^{2+} ne se fixent pas sur la molécule de xanthane étant donné sa conformation en bâtonnets semi-rigide, dans ce cas, le filtrat varie peu.

Figure 5.28. Evolution de la viscosité du filtrat

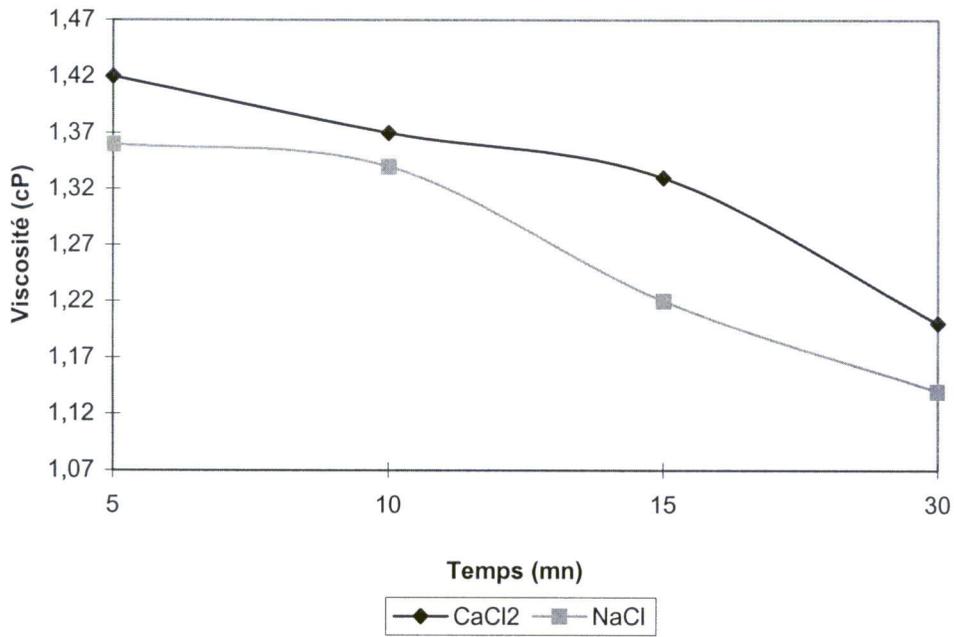
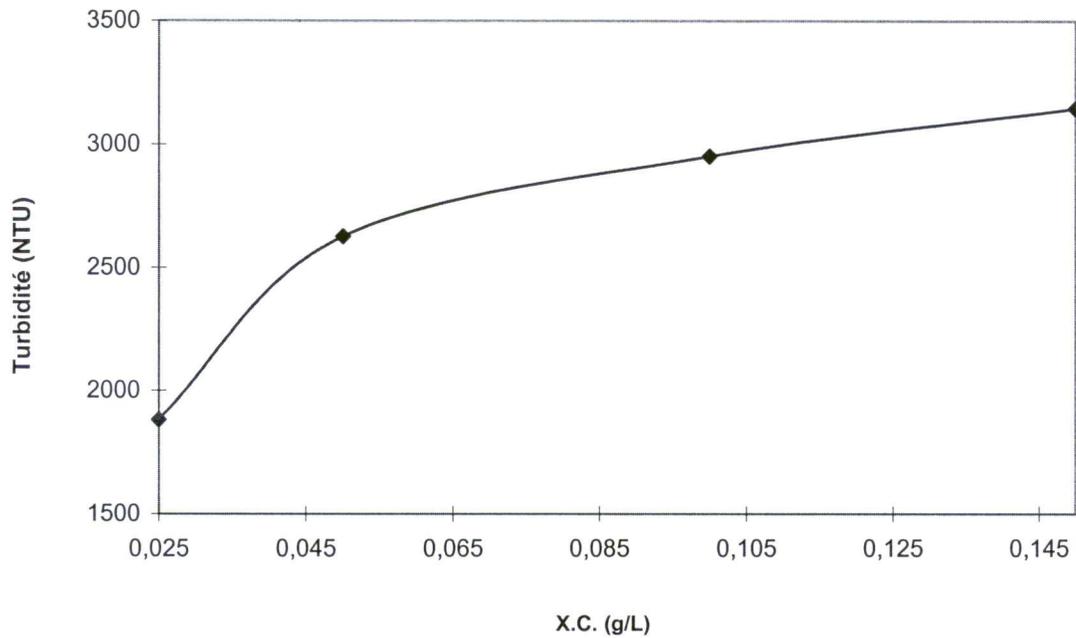


Figure 5.29. Evolution de la turbidité avec la concentration en X.C



VI.6.- Suivi de l'adsorption du xanthan epar des mesures turbidimétriques.

Les interactions polymère-argile ont été suivies par des mesures turbidimétriques. En effet, celles-ci augmentent avec la concentration en polymère car il réagit par adsorption sur les particules argileuses augmentant leurs charges négatives et favorisant la répulsion entre particules conduisant ainsi à une dispersion plus importante rendant la suspension plus stable (figure 5.29).

En ce qui concerne la contamination par le sel CaCl_2 ; on remarque que la turbidité augmente rapidement à faibles concentrations, pour diminuer brutalement à partir d'une concentration de 1g/L. Par ailleurs, le seuil de coalescence se déplace en présence de xanthane.

En effet l'effet viscosifiant de celui-ci retarde plus la floculation et donc la turbidité est toujours élevée (figure 5.30)

En présence de NaCl , l'agrégation des particules est plus lente étant donné la valence du cation Na^+ , la turbidité commence à diminuer à une valeur supérieure par rapport à celle du CaCl_2 . D'autres part, la turbidité augmente en présence de polymère (charges négatives), mais le seuil de floculation apparaît au même point.

Figure 5.30. Evolution de la turbidité en fonction de la concentration de CaCl₂ et X,C

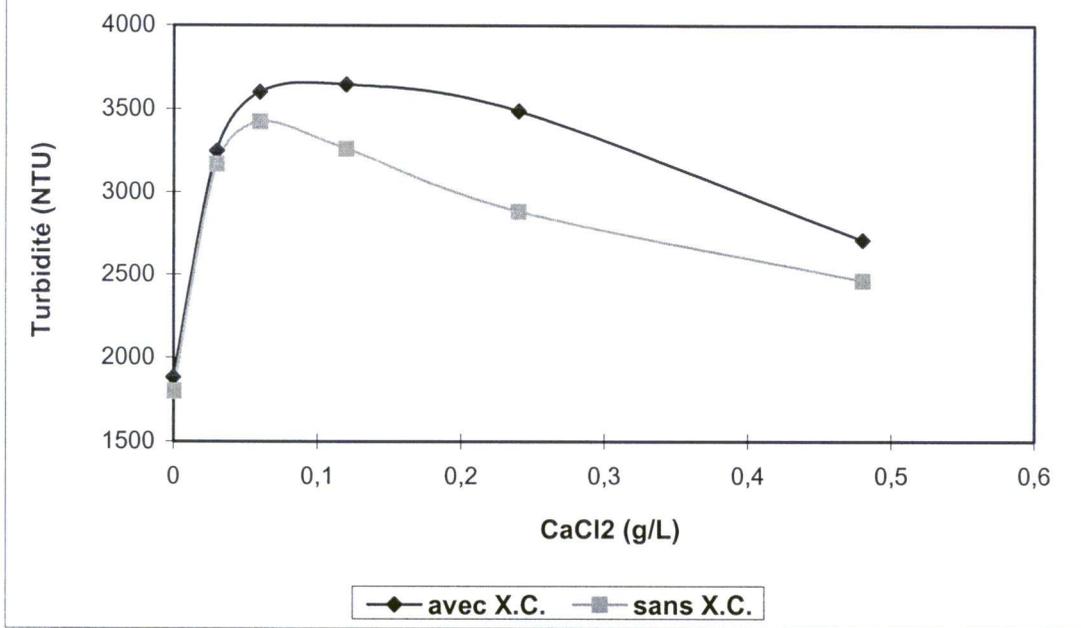
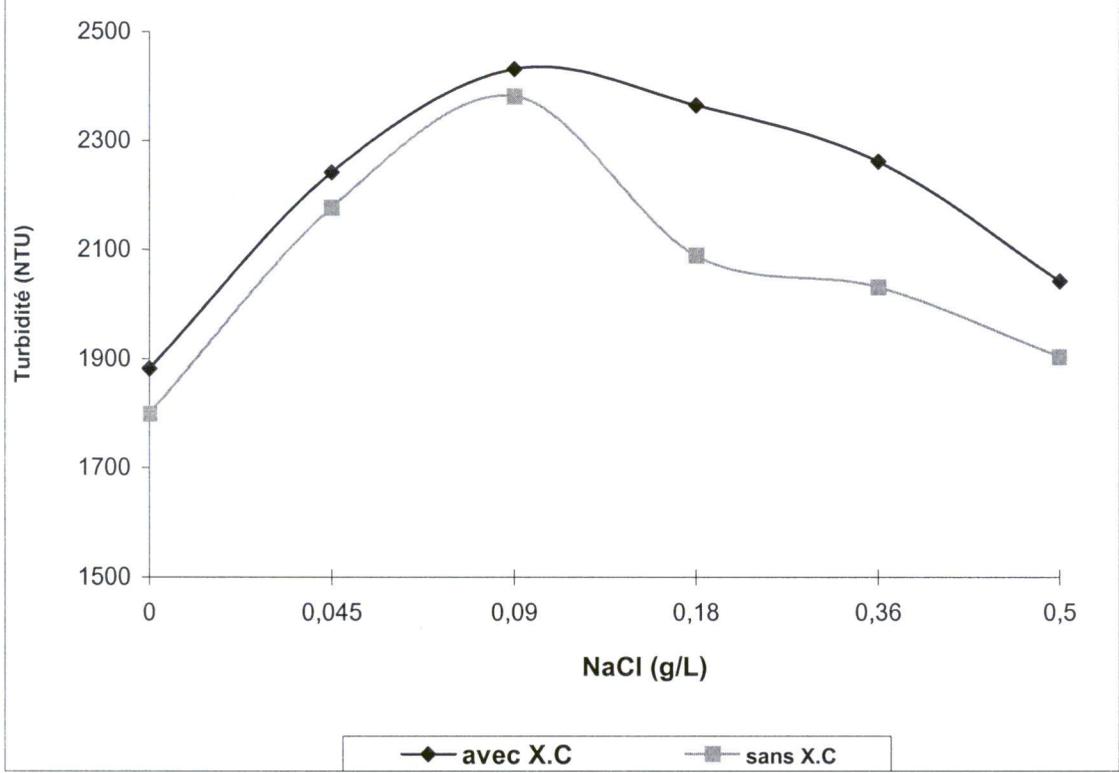


Figure 5.31. Evolution de la turbidité en fonction de la concentrations en NaCl et X,C



IV.7.- TESTS DE FILTRATION ET DE COLMATAGE SUR ECHANTILLONS DE ROCHE

Dans le but d'évaluer les propriétés de filtration et de viscosité conférées par le polymère xanthane, il nous a paru opportun d'effectuer des tests de filtration sur roche qui sont plus représentatif du phénomène de filtration observé lors d'un forage et du mécanisme régissant l'interaction entre le fluide de forage et la formation. Les échantillons de roche utilisés sont des grès de « Béréa ».

V.7.1.- CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES GRES DE BEREA

Les échantillons de grès de Béréa sont caractérisés par la présence de quartz qui est l'élément le plus abondant (66.17%). Ils présentent une morphoscopie subarrondie à contact droit et tangentiel. La granulométrie des échantillons étudiés varie de 0.108 à 0.126 mm. (tableau 1).

Le ciment est carbonaté (calcite et sidérite), peu argileux localement. On constate également la présence de feldspath et de sidérite en faible pourcentage qui sont souvent altérés. Les minéraux lourds (2%) sont composés de zircon, leucoxène et tourmaline. Ces grès présentent une bonne porosité intergranulaire avec des pores interconnectés. Ils sont très poreux à ciment rare représenté par quelques plages de calcite et d'argile.

TABLEAU 1. Analyse RX des échantillons de roches de Béréa

N° Echa	Lot	Minéraux non argileux						Minéraux argileux			
		Q	D	S	A	F		K	I	I-M	C
1	1	58	20	2	tr	6	tr	9.8	4.2	tr	-
2	1	53	18	4	tr	4	1	14.0	4.0	2.0	tr
3	1	40	13	1	tr	tr	tr	27.6	9.2	9.2	1.65
4	2	67	tr	-	tr	tr	-	18.15	4.95	4.95	tr
5	2	85	tr	-	tr	1	tr	9.1	2.1	2.1	-
6	2	96	tr	-	tr	1	-	2.25	0.30	0.30	

VI.7.2.- CARACTERISATION PETROPHYSIQUE DES GRES DE BERE A

TABLEAU 2. Caractéristiques pétrophysiques

Echantillon	K_{air} (mD)	\emptyset (%)	Densité (g/cm ³)
1	924.59	23.86	2.65
2	941.09	21.59	2.57
3	930.69	21.42	2.56
4	945.24	22.38	2.61
5	938.26	24.68	2.66
6	924.59	22.22	2.59
7	941.37	22.77	2.61
8	964.62	23.98	2.63
9	955.14	25.01	2.64
10	964.41	24.20	2.63
11	938.85	24.01	2.63
12	935.84	25.51	2.70
13	919.59	24.72	2.64
14)	967.38	23.72	2.64

avec :

K_{air} : perméabilité mesurée par rapport à l'air

Les grès utilisés présentent une grande perméabilité à l'air de l'ordre de 900mD avec une porosité de 20%. Ils présentent donc un milieu poreux important très sujet au colmatage (endommagement) par envahissement du filtrat du fluide de forage utilisé.

VI.7.3.- TESTS DE COLMATAGE ET DE FILTRATION

TABLEAU 3. Résultats des tests de filtration

Echantillon	Epaisseur du gâteau (mm)	Filtrat cumulé (cm ³)	Système
1	4	24.5	3g/L bentonite
2	3	15	30g/L bentonite
3	2.5	8	60g/L bentonite
4	1	5	30g/L bento.+ 1g/L X.C.D.
5	1	5	30g/L bento.+1.5g/L « »
6	1	5.5	30g/L bento.+ 2g/L « »
7	2	6.5	30g/L bento.+ 2.5g/L « »
8	1.5	7.5	30g/L bento.+3g/L « »
9	1	4.5	30g/l bento.+ 3.5g/l « »
10	1	3.5	30g/L bento.+ 4g/L « »
11	2.5	6	30g/L bento.+ 2.5g/L + CaCl ₂ 3g/L
12	3	8	30g/L bento.+ 2.5g/L + CaCl ₂ 8g/L
13	4	12.5	30g/L bento.+ 2.5g/l + CaCl ₂ 20g/L
14	2.5	5	30g/L bento.+ 2.5g/L + NaCl 50 g/L
15	3	6	30g/l bento.+ 2.5g/l + NaCl 100 g/L

Les tests de filtration sur roche sont différents de ceux effectués sur papier filtre étant donné que le fluide traverse des échantillons compacts avec une minéralogie très particulière (essentiellement quartzitique). Les volumes de filtrats cumulés sont de l'ordre de 2 à 25 cm³ selon la composition des fluides testés (Figure 5.32). Les plus importants ayant été obtenus à de faibles concentrations en bentonite (3g/L), en présence de CaCl₂ et les plus faibles dans les solutions à grandes concentrations en xanthane.

La variation du filtrat en fonction du temps pour les différents systèmes montre que pour des concentrations croissantes en polymère, le filtrat diminue.

On pourrait penser à un effet compétitif entre les particules argileuses et les molécules de polymères lors de la formation du gâteau, menant à une structure imperméable capable de réduire le filtrat, quelque soit la concentration en xanthane. Par ailleurs, l'addition de sel perturbe cette structure étant donné les filtrats enregistrés en présence de CaCl₂ (figure 5.33).

TABLEAU 4. Résultats des tests de colmatage

Echantillon	K _{air} (mD)	∅ (%)	K _i (mD)	K _f (mD)	%C
1	924.59	23.86	330.3	82.6	75
2	941.09	21.59	180.2	43.1	76.1
3	930.69	21.42	280	70.2	75

En ce qui concerne l'effet de colmatage du au polymère et à la bentonite, il est de l'ordre de 70%. Cela est du exclusivement à la nature du polymère qui présente des viscosités très élevés en solution, formant ainsi un film sur l'échantillon de roche et empêchant l'écoulement de la boue.

Dans le système argile-polymère, nous remarquons que les particules d'argile sont arrêtées très rapidement lors de la filtration, alors que l'on observe une filtration sélective des polymères qui peuvent pénétrer beaucoup plus profondément dans la roche.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail avait comme objectif de valoriser un matériau local qui est la bentonite en optimisant les conditions de son utilisation dans les boues à base d'eau, en présence d'autres composants comme les sels et les polymères. Il s'agissait d'étudier les interactions existant au sein des systèmes argile-eau-polymère-électrolyte qui constituent la majeure partie des fluides de forage.

Compte tenu de la complexité de ces fluides qui sont normalement préparés sur chantier (système à plus de cinq composants), nous avons dû travailler avec des fluides modèles représentant les principaux constituants du fluide de forage, à savoir :

- L'eau ;
- L'argile (bentonite de Maghnia).
- Un polymère anionique. (xanthane).
- Les électrolytes (CaCl₂, NaCl).

L'argile utilisée comme colloïde est une argile locale spécialement traitée pour les fluides de forage.

Les électrolytes choisis correspondent à ceux classiquement rencontrés et présentent l'avantage d'induire des états d'agrégation des suspensions différents.

Le polymère étudié (xanthane) est couramment utilisé comme viscosifiant et réducteur de filtrat.

Différentes analyses de caractérisation ont été menées sur la bentonite :

- L'analyse minéralogique a montré que l'échantillon de bentonite est composé essentiellement de montmorillonite avec présence d'impuretés sous forme de quartz, illite et kaolinite. Elle présente également un degré de cristallinité très prononcée.
- Du point de vue composition chimique, nous remarquons que la bentonite de Maghnia présente un faible pourcentage en fer, mais plus riche en MgO. La valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ correspond à l'intervalle donné par la littérature (Abdelouahab et al, 1988) et confirme la nature montmorillonitique de l'échantillon.
- Les tests de gonflement confirment le caractère d'expansion des feuillets de l'échantillon argileux.

- L'analyse granulométrique a montré des domaines de variation très similaire à l'argile bentonitique. A cet égard on peut signaler un diamètre moyen de l'ordre de 20 à 50 μm .
- Enfin la détermination des propriétés physico-chimiques révèle un pH alcalin et une CEC de l'ordre de 80meq/100g.

Les tests rhéologiques et de filtration sur papier et roche nous conduisent aux remarques suivantes :

- Pour la suspension de bentonite seule, il s'avère que la viscosité du système est importante, par suite du fort gonflement de l'argile dans l'eau.
- Il a été mis en évidence l'importance fondamentale de l'interaction entre les particules d'un système argile-polymère dans la suspension qui sert à fabriquer le gâteau. En effet, lorsque le polymère est ajouté à la suspension de bentonite/ il y a une stabilisation stérique lorsque le recouvrement de la surface par le polymère empêche l'approche des autres particules , favorisant leur dispersion et une stabilisation électrostatique empêchant l'agrégation des particules.
- L'état de dispersion de la suspension gouverne ses propriétés macroscopiques. Il y a formation d'un cake homogène de faible perméabilité quand la suspension est bien dispersée, alors qu'une suspension agrégée forme un gâteau hétérogène de perméabilité élevée.
- Il a été également constaté que les électrolytes ont une influence néfaste sur les systèmes que nous avons étudié. En effet, NaCl et CaCl₂ provoquent l'agrégation de suspensions bentonitiques d'autant plus prononcée que l'on est en présence de cations divalents.
- En présence de poly électrolytes comme le polymère xanthane, le système devient plus dispersé. En effet, en s'adsorbant même faiblement sur les feuillets argileux, la charge de surface est augmenté par suite de sa nature anionique, maintenant ainsi le système dispersé.
- Les propriétés viscoélastiques du polymère permettent son utilisation dans les fluides pour le nettoyage des puits étant donné sa capacité à mettre en suspension les déblais de forage.
- En présence d'électrolytes et de polymère dans la suspension argileuse, un effet compétitif intervient entre l'agrégation due aux électrolytes et sa dispersion par le polymère (tests de turbidité).

La capacité du polymère à former des liaisons spécifiques (liaisons de Van Der Waals) avec les ions multivalents est un facteur important pour évaluer son efficacité à réduire le filtrat. Il s'avère qu'en plus de ces propriétés de viscosifiant, le xanthane possède la propriété de réduire notablement le filtrat

Qualitativement, on observe la même évolution du filtrat sur les échantillons de roche que sur papier filtre, en présence de polymère

En ce qui concerne les suspensions de bentonite et polymère et au vu du taux de colmatage important, il est possible qu'une filtration sélective intervienne sur les échantillons de roche, due essentiellement à la conformation flexible du polymère et aux dimensions des pores de la roche.

Les différents tests ont permis d'étudier les phénomènes régissant les suspensions de bentonite en présence de sel et de polymères, et cela dans des conditions se rapprochant de celles du puits. Ils ont permis également de définir un intervalle de concentration optimisé à savoir :

- Un fluide modèle est constitué de :
 - Bentonite 2 à 3 %.
 - Polymère xanthane 1-1.5 kg/m³.

- Une résistance à la contamination pouvant aller jusqu'à :
 - 8 g/L de CaCl₂.
 - 200 g/L de NaCl.

- Une résistance thermique des caractéristiques à 70°C.

- Des caractéristiques rhéologiques et de filtration du fluide :
 - Filtrat limité entre 5 à 8 cc.
 - VP : 12 cP.
 - YV : 5 à 8 lb/100ft².

L'ensemble de ces résultats et pour le choix des polymères, les deux paramètres à prendre en compte sont, d'une part, ses propriétés d'adsorption sur l'argile et d'autre part, c'est le paramètre le plus important, sa faculté à colmater les pores.

Le point 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 des températures élevées.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

AKERS R.J, WARDS. R.S. in filtration principles and practice part I, Ed Corr, 10, Marcel Dekker, 1977.
31111111

ARGILLIER J.F, A.AUDUBERT et G.DURIEZ. « Evaluation des fluides de forage HP/HT pour forages profonds ». Rev de l'IFP 1995.

BARDON.C. Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux, Rev de l'I.F.P, 38 n°5 Sept-Oct 1983.

BARDON.C « L'importance des phénomènes ioniques sur les argiles » Rev de l'IFP. Avril 1964.

BRINDLEY G.W., BROWN G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, 1980.

BUSCALL R., WHITE L.R. Journal Chem. Soc. Faraday Trans. 83. P 110, 1974.

CAILLERE S. HENIN.S. "Minéralogie des argiles, Ed MASSON et CIE., 1963.

CHESSER.G, D.E.CLARK, ET W.V.WISE. Dynamic and static filtrate Loss techniques for monitoring filter cake quality improve drilling performances. SPE 20439. 1990.

CHENEVERT. Communication privée 1990.

CHEN.J.S. CHESHMAN.J.H « Rheological behavior of Na-Montmorillonite suspensions at low electrolyte concentration » Clays and Clays Minerals, vol.38, N°1, 57-62.,1990.

COURBIN.G « PAC ou CMC Une méthode rapide et simple de différentiation sur le terrain » Revue de l'I.F.P vol 49 n° 3, juin 1994.

DELTOUR J.E "Colmatage des formations dans les fluides de forage." Ed.Technip, collection Colloques et séminaires. P.165-234. (1968).

FLORY P.J Principles of polymer chemistry", Cornell University Press, Ithaca, (1953).

FORDHAME.J, H.K.J Lavda, et C.Hall. « Dynamic filtration of bentonite muds under different flow conditions ». SPE 18038. 1988.

GALENICA 5 , Les systèmes dispersés , Tome I, Technique et documentation. Lavoisier) 1983.

GARCIA.C, PARIGOT P, Les Boues de forage » Edition Technip 1974.

HALL S.B., DUFFIELD J.R. Journal of Colloid and Interface Science, 143, n°2, p.411, 1991.

HENDRICKS, NELSON ET ALEXANDER. « Mécanismes d'hydratation de la montmorillonite saturée de différents ions. J amer. che. soc, 62. 1964.

HERMAN "Chimie Macromoléculaire", Paris (1972).

ISRAELACHVILI J.N. Acc. Chem., Res, 20, p.415-421, 1987.

MULLER.G « Polymères hydrosolubles utilisés dans les fluides de forage. Rev de l'I.F.P 1990.

MARTIN. M , Etude de la structure des suspensions d'argile en vue d'une application au boues de forage. Vol XIII . N° 78 Juillet - Août 1959 - 1960

MARTIN.M ,V. VAUSSARD, J.M.PARTRONI, Filtration des fluides de forage à travers les parois du puits » Rev I.F.P Vol 39 N°6 Nov - Dec 1984 .

LAMBALLERIE.G, Filtration des boues de forage et colmatage des formations productrices » Rev I.F.P Novembre 1968.

LAWHON C.P, EVANS W.M, SIMPSON J.P. « Laboratory Drilling Rate and filtration Studies of Clay and Polymer Drilling fluids » J.P.T, mai 1967.

LECOURTIER J. AND D.DEGOUY. « Relations between structure and efficiency of polymeric additives for drilling fluids ». Rev de l'I.F.P .vol P. . 1994.

LIO.W.A., D.R. SIEMS. « Adsorption characteristics of PHPA on formation solids. »
.IADC/SPE 19945. 1990.

LOEBER Lana "Etude de la structure des cakes d'argile formés sur les parois des puits en
cours de forage. "Thèse (1992).

LOEBER. L., DURAND.C, .LECOURTIER .J, ROSENBERG.E."Relationship between
composition, structure and permeability of drilling filter cakes.Rev I.F.P vol 51. N°6. P.777-
788. Nov-Dec 1996

LUND. T, LECOURTIER.J, Properties of xanthan solutions after long heat
treatment. J . of Rheology année 1990

LYCLEMA.J : Interference of polymer adsorption from electrical double layer measurements,
Pure and Applied chemistry, 46, p.149-156, 1976.

NORRISH.K., Swelling of montmorillonite. Discussion of the Faraday Society, 18,
p.120,1954.

OUTMANS H.D.« Mechanics of static and dynamic filtration in the borehole» Trans AIME,
vol 228, sept 1963.

OVCHARENKO.F.D, NICHIPORENKO S.P., Investigation of the physico-chemical
mechanism of clay minerals dispersions, Israel Program for science Translations, Jerusalem,
1976.

PONS.C.H., BEN RHEIM., H.TESSIER D. In micromorphology des sols, Soil
Micromorphology, 1987.

POWELL.J.W, M-I Drilling, PARKS.C.F et SEHEULT J.M. Kelco Oilfield Group. "Xanthan
and Welan : The effect s of Critical Polymer Concentration on Rheology and Fluid
Performance. SPE 22066 . P1-10 .1991.

PROST.R. Etude de l'hydratation des argiles : interactions eau-minéral et mécanisme de la
rétention d'eau : Thèse Paris 6, in Ann Agron., 26, p.463-535, 1975.

RICO-GAMBOA R. Thermodynamique de l'échange cationique dans les argiles, Thèse
Strasbourg, 1984.

SLADE PG., QUIRK JP. Journal of Colloid and Interface Science, 144, n°1, p18, 1991.

SUQUET H., Propriétés de gonflement et structures de la saponite. Comparaison av la vermiculite. Thèse Paris 6, 1978.

TESSIER.D , "Behavior and microstructure of clay minerals and soil colloids and their association in aggregates", M.De Boodt, M.Hayes et A. Herbillon Eds., Plenum, p.387-415, (1991).

THENG.B.K.J, Clay polymer interactions : Summary and perspectives, Clays and Clays Minerals 30, p1-9., 1982.

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 DAMME H. Stacking, deformation and rupture in smectites clays, XI Reunion Cientifica-Sea, P 45-88., 1992.

VAN OLPHEN H. Fundamental aspects of the stability and rheology of clay suspensions, Clay minerals soc 26th Annual Meeting sept 25-26? Sacram. Cal 1989.

Xie.W , J . LECOURTIER « Xanthane behavior water based drilling fluids » J. of Rheology 1992.

CHAPITRE I : CARACTERISATION DES BENTONITES UTILISEES

I.1.- NATURE ET ORIGINE DES ECHANTILLONS ETUDIES

Nous avons mené ce travail avec un échantillons de bentonite algérienne qui provient de Maghnia :

- Un échantillon de bentonite tout venant traité à l'usine de Maghnia en vue de son utilisation en boue de forage et une bentonite de forage finie .

Nous avons 02 types de bentonite à savoir :

- La bentonite de charge
- La bentonite de forage

La première est utilisée dans l'industrie des pesticides et de l'agriculture, la seconde est utilisée dans les forages pétroliers et hydrauliques.

I.2.- PROCESSUS DE TRAITEMENT DES ARGILES BENTONITIQUES EN VUE DE LEUR UTILISATION DANS LES BOUES DE FORAGE

UNITE DE MAGHNA

La matière première (argiles bentonitiques) provenant du gisement des carrières de hammam boughrara de Maghnia est stockée pendant plusieurs semaines, au niveau de l'usine, pour avoir une humidité constante sachant que celle-ci se situe entre 20-30%. L'exploitation est à ciel ouvert.

Les argiles passent dans un concasseur puis elles sont activées à l'aide d'additifs chimiques environ 3% de carbonate de sodium Na_2CO_3 , ceci pour améliorer la viscosité et la thixotropie et diminuer le filtrat (eau libre).

Le mélange passe par un séchoir rotatif à une température de 800°C ou passe de l'air chaud provenant de la chambre de combustion, puis dirigé et transporté par une vis sans fin, et de l'élévateur vers le broyeur, après broyage le mélange est aspiré par un ventilateur vers le cyclone d'ensachage.

L'humidité du produit se situe entre 8-9%. Le produit traité est aussi mis en sac de 50 Kg, stocké à l'usine prêt à être expédié.

I.3.- ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES ECHANTILLONS DE BENTONITE UTILISES

I.3.1.- Colloïdalité

Principe

Le principe de cette méthode est déterminé par la stabilité de la suspension argileuse.

Mode opératoire

On part d'un échantillon passé au tamis 0.2mm, puis séché jusqu'à poids constant. Dans 100ml d'eau on introduit 4g d'argile séchée et 0.2g d'oxyde de magnésium.

La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 heures. La colloïdalité (C) est déterminée par la formule suivante :

$$C (\%) = 100 - V$$

C : colloïdalité en %

100 : volume de l'eau versé en ml

V : volume de l'eau qui reste après décantation

Les résultats sont donnés dans le tableau n°1.

I.3.2.- Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique C.E.C est la quantité de cations susceptible d'être échangée. Elle est effectuée selon la méthode spectrale.

Principe

Lors de la mise en suspension d'une quantité d'argile en solution d'électrolytes, une partie des ions compensateurs de l'argile migrent dans la solution. Ils sont remplacés par des ions contaminants venant de cette dernière. Un équilibre s'établit entre les concentrations des ions en solution et celles des ions fixés sur l'argile. Cet équilibre dépend de la valence des ions, et pour des ions de même valence, il dépend de leur masse molaire.

D'une manière générale, l'affinité des argiles pour les cations est d'autant plus grande que ces cations ont une valence et une masse molaire plus élevée.

Si le cation contaminant est trivalent, l'échange d'ions sera pratiquement total dès le premier contact. Cette propriété est mise à profit dans la méthode proposée pour la mesure de la capacité d'échange cationique à l'aide d'un ion complexe du Cobalt, l'ion Cobaltihéxamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Donc, l'agent de dosage est le chlorure de cobaltihéxamine $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, c'est un sel jaune orangé dont les solutions aqueuses sont stables plusieurs mois à l'abri de la lumière.

Mode opératoire

On introduit 2g d'argile broyée et séchée à 80°C pendant 24h dans 100ml de solution titrée 0.045N de cobaltihéxamine. Après un temps de contact de 1 heure avec agitation intermittente, la solution est filtrée et l'excès de sel de Cobalt est dosé sur une longueur d'onde de 470nm par spectroscopie UV visible.

L'étalonnage est fait à partir d'une solution contenant 4g/l de $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ de densité optique $\text{Do}_i = 0.888$

La masse molaire de $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$: $M = 267.50$

L'équivalent : $M / \text{valence} = 267.5 / 3 = 89.17$

Pour l'argile brute, la densité optique après filtration : $\text{DO} = 0.5579$

L'atténuation est donc : $\text{DO}/\text{DO}_{\text{in}} = 0.5579/0.888 = 0.628$

Quantité d'ions introduites : $0.045 \times 100/1000 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ eq} = 4.5\text{meq}$

Quantité retrouvée : $0.628 \times 4.5 = 2.826\text{meq}$

Quantité fixée : $4.5 - 2.826 = 1.674\text{meq}$ pour 2g d'argile

La capacité d'échange de cations pour cette argile est donc :

$$\text{C.E.C} = 83.7\text{meq} / 100\text{g d'argile}$$

De la même manière, on détermine la C.E.C des autres échantillons.

I.3.3.- Poids spécifique : densité (Norme API 13 A, 1991)

Principe

La méthode de Le Chatelier est consacrée aux échantillons d'argile sous forme de cuttings friables et très cassants. Elle est basée sur la mesure de la variation de volume V d'un liquide inerte (le Kérosène) vis à vis d'une masse connue d'argile.

- On remplit l'appareil de Le Chatelier de Kérosène anhydre dont le volume doit atteindre les divisions d'échelle situées entre 0 et 1. Cet appareil est placé dans un bain marie porté à une température de 32°C.
- On enregistre le volume initial de Kérosène V_1 après 15 mn de stabilisation de la température.
- On prélève ensuite une prise d'essai bien déterminé d'argile préalablement séchée pendant 2 h à une température de 105°C et refroidit dans un dessiccateur qu'on introduit dans le flacon.
- On note le volume V_2 après 15 mn de stabilisation.
- On détermine le poids spécifique P_s en g/cm^3 d'après la relation :

$$P_s = \frac{P}{V_2 - V_1}$$

P : poids de l'échantillon (g)

V_1 : première lecture du volume de Kérosène sans argile (cm³)

V_2 : deuxième lecture du volume après l'ajout de l'argile (cm³)

I.3.4.- Mesure du pH

La connaissance du pH des suspensions argileuses est un des éléments importants de leur étude théorique. Certains chercheurs ont montré que le pH d'une suspension argileuse dépend de sa concentration pour les faibles valeurs de celle-ci, mais qu'il est pratiquement constant pour les teneurs en matière sèches dépassant 20%. Il faut rappeler que le pH d'une solution est fonction de la température.

Il est donc tout à fait évident d'avoir effectué la mesure du pH pour la plupart des suspensions argileuses rentrant surtout dans la préparation des boues de forage.

Le pH de nos suspensions argileuses a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type **METROHM 650** utilisant une électrode en verre. Les résultats sont donnés dans le tableau n°1.

Chapitre II : ESSAIS DE PERFORMANCES

II.1.- TECHNIQUE GENERALE D'UTILISATION DES PROPRIETES GONFLANTES DES BENTONITES

La préparation des gels, suspensions, émulsions, qui est à la base d'un grand nombre d'applications des bentonites, s'effectue dans des conditions déterminées et donnent lieu à certaines observations.

La préparation d'un gel de bentonite exige un contact intime d'eau et des particules de bentonite amenées à l'état de division le plus poussé. En effet, tout agglomérat venant au contact de l'eau se recouvre immédiatement d'une pellicule gelifiée peu perméable, et forme alors un grumeau.

Ainsi est-il indispensable de se placer dans les conditions les plus favorables et d'observer les précautions suivantes pour favoriser la dispersion.

- Ajouter la bentonite dans l'eau et non l'eau dans la bentonite.
- Faire tomber la bentonite en pluie fine, par exemple à travers un tamis, dans la quantité d'eau voulue.
- Agiter l'eau violemment pendant toute l'opération.
- Puis on opère dans de l'eau tiède, la chaleur favorisant la dispersion.

Il est à remarquer toutefois que cette dernière condition n'est pas rigoureuse, et qu'il est possible de préparer des gels à froid, si l'on prolonge le temps d'agitation. Ainsi en 15 minutes à 80°C on obtient pratiquement le maximum de gonflement, tandis qu'en opérant à froid, il faudra pour obtenir le même résultat; une agitation de 30 à 40 minutes, suivi d'un repos de quelques heures.

II.2.- GONFLEMENT DE L'ARGILE

Le phénomène de gonflement des argiles est conditionné par plusieurs facteurs tels que le pH du milieu, la nature des électrolytes présents dans la suspension, etc...

1. Influence du pH et des électrolytes NaCl et CaCl₂ sur le gonflement de la bentonite

La mesure du gonflement de la bentonite a été réalisée en utilisant l'appareil proposé par Gégova (figure ci-après) . Le principe de la méthode repose sur la mesure du volume d'expansion de la bentonite préalablement séchée mise en contact avec une solution d'électrolytes ou en solution à un pH donné.

2. Appareil de gonflement et mode opératoire

Des solutions aqueuses à différents pH ainsi que des solutions aqueuses des électrolytes NaCl et CaCl₂ à différents concentrations sont préparées.

Dans un bêcher contenant un volume de 50ml de chacune de ces solutions, on immerge une cellule à membrane poreuse en verre fritté dans laquelle on introduit 3g de bentonite.

On procède à la mesure de la variation de la hauteur due au déplacement du piston dans la cellule qui est indiqué par la déviation de l'aiguille du micromètre et cela en fonction du temps jusqu'à cessation du gonflement.

Le volume du gonflement V est calculé d'après l'équation :

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h$$

r : rayon de la cellule et est égal à 1.6 cm

h : déplacement du piston (mm).

Les graphes de la cinétique du gonflement $V = f(t)$ sont construits pour différentes concentrations en électrolytes et à différentes valeurs de pH.

II.3.- TESTS DE CONFORMITE

Les bentonites sont utilisées comme viscosifiants minéralogiques dans les boues de forage, et elles doivent donc répondre à des conditions bien définies exigées par la norme OCMA .

Pour cela, nous avons effectué la mesure des caractéristiques rhéologiques pour différents échantillons de bentonite.

CHAPITRE III : METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

Dans ce chapitre nous donnerons uniquement la description des méthodes que nous avons utilisé pour vérifier l'appartenance de nos échantillons à la famille des argiles montmorillonitiques.

III.1.- DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE PAR TORCHE A PLASMA

L'analyse par plasma à couplage inductif a pour but de déterminer la composition chimique des échantillons de bentonite.

L'appareillage utilisé est du type HILGER ANALYTICAL, Modèle ICP 2500 composé d'un système polychromatique de 35 photomultiplicateurs permettant l'analyse de 35 éléments de façon simultanée. Ce système reçoit une émission de lumière provenant du plasma pour permettre l'analyse des éléments chimiques.

Le plasma est alimenté par un générateur de radiofréquence 25.12 Mhz possédant une puissance d'entrée de 500W et d'une puissance de sortie de 2500 W assurant une stabilité de fréquence de l'ordre de 0.05%.

Le pilotage des analyses et de la gestion des données sont assurés par un micro-ordinateur Octopus 256K bytes.

A- Traitement des échantillons

1- Séchage à 110°C

Une prise bien déterminée en poids de l'échantillon est portée en étuve à 110°C pendant 24 heures afin de pouvoir déterminer la teneur en eau.

2- Calcination à 1000°C

Pour déterminer la perte au feu, on pèse une quantité bien déterminée de masse m_1 dans un creuset en platine de masse m_0 que l'on calcine dans un four à moufle préalablement chauffé à 1000 °C pendant 3 heures. Une fois le creuset retiré du four, on le refroidit dans un dessiccateur puis on le pèse, sa masse est m_2 .

Le creuset est porté à nouveau à 1000°C pendant 1 heure puis pesé après refroidissement en dessiccateur.

La perte au feu est donnée par la relation : **P.A.F(%) = $m_2 - m_0 / m_1 - m_0$**

3- Fusion et mise en solution

On prélève 0.2g de l'échantillon calciné mélangé avec 1g de fondant (métaborate de Lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dans un creuset en platine, on place ce dernier dans un four à moufle porté à 1100°C pendant 20mn.

On retire le creuset du four, on le laisse refroidir puis on le plonge dans un réacteur en teflon contenant 20ml d'acide chlorhydrique à 5%.

On filtre la solution ainsi obtenue, on lui rajoute 5 mg/l de Cobalt ou Ytérium pris comme étalon interne et on ajuste dans des fioles de 100 ml avec de l'eau bidistillée.

Agiter pour homogénéiser, la solution sera utilisée pour l'analyse.

III.2.- ANALYSE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction par rayons X sur poudres à l'aide de la raie $K\alpha$ du cuivre, a été utilisée dans le but d'identifier les différentes phases de nos échantillons ainsi que la distance réticulaire.

Cette identification a été réalisée sur un diffractomètre (goniomètre) à compteur de marque PHILIPS de type PW 1710. L'anticathode de cuivre est alimentée par un courant de 30 mA sous une tension de 40KV.

A- Principe de la diffraction

Un solide cristallin est caractérisé par un arrangement régulier d'atomes, de molécules, d'ions suivant trois axes. Cet arrangement constitue un réseau qui, suivant la forme de la maille élémentaire définit différentes catégories de cristaux.

Lorsque un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ est dirigé sur un cristal, les rayons X sont diffusés dans toutes les directions de l'espace sous une incidence θ et sont diffractés par les particules (atomes, ions).

Dans cette direction si on considère deux rayons parallèles l'un des rayons parcourt plus de distance que l'autre. On dit qu'il y a entre eux une différence de marche.

Dans le cas où cette différence correspond à un nombre entier de longueur d'onde, les rayons émergent en phase, et leur intensité s'ajoute. Si au contraire ils ne sont pas en phase, le rayonnement dans son ensemble s'annule.

Donc pour qu'il y ait rayonnement il faut que la différence de marche soit égale à un nombre entier de longueur d'onde. Ceci correspond à la loi de BRAGG.

Loi de BRAGG

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

n : ordre de réflexion

λ : longueur d'onde incidente en Å

d : distance réticulaire en Å

θ : angle de diffraction

Cette loi met en évidence la notion de réflexion sélective et permet de mesurer les angles de BRAGG et de calculer les distances réticulaires. Tout se passe comme si chaque plan atomique se comportait comme un miroir.

Le sens physique de la relation de BRAGG est pour qu'il y ait faisceau réfléchi, il faut que les rayons qui émergent des plans réticulaires soient en phase, ce qui revient à dire que la différence de marche Δ de deux rayons parallèles soit un multiple de la longueur d'onde λ .

$$\Delta = n \lambda = 2x$$

L'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion θ .

B- Préparation de l'échantillon

L'analyse des échantillons de bentonite nécessite au préalable une préparation particulière. Le montage de la poudre se fait manuellement par simple pression sur un porte échantillon métallique.

La détermination des minéraux argileux est basée sur la connaissance de la distance réticulaire des plans 001. Pour certains minéraux, ces distances se déplacent d'une manière caractéristique après certains traitements spécifiques appliqués aux échantillons.

- Essai normal (sans traitement)

L'échantillon est séché à l'air libre et à température ambiante. C'est le diagramme de référence auquel on se reporte pour juger les déplacements des distances réticulaires provoqués par les autres traitements.

- Essai à l'éthylène glycol

On vaporise de l'éthylène glycol sur les échantillons à traiter et on laisse reposer un certain temps pour permettre sa pénétration entre les feuillets. Cet essai a pour but de faire gonfler les échantillons.

- Essai thermique

Ce traitement déshydrate les minéraux argileux hydratés de façon irréversible. Il consiste à chauffer l'argile à 550°C pendant une heure.

b Les diffractogrammes sont enregistrés sur papier à l'aide d'un enregistreur potentiométrique adapté à l'appareil, et dont la vitesse est synchronisée avec la vitesse de rotation de l'échantillon.

CHAPITRE IV DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES ET DE FILTRATION DES BOUES DE FORAGE

La mesure des caractéristiques rhéologiques déjà énumérées, se fait par un certain nombre d'appareils dont nous donnerons le principe et le mode opératoire pour chacun (Norme API 13 A, 1991).

IV.1.- Viscosimètre FANN

Principe

C'est un appareil à cylindres coaxiaux dont le rotor est entraîné à l'aide d'un moteur électrique. On mesure la résistance au cisaillement de la boue contenue dans l'annulaire entre le rotor (cylindre extérieur) et le stator (cylindre intérieur immobile).

Le gradient de vitesse est obtenu par la vitesse de rotation du rotor et le gradient de déformation par la résistance à l'écoulement qui naît entre les deux cylindres. Cette résistance est transformée par des ressorts tarés en lecture directe par l'intermédiaire d'un cadran gradué.

Mode d'emploi

- Prendre de la boue, tamiser sur le tamis de l'entonnoir de Marsh, agiter 5 mn à l'aide d'un agitateur, puis remplir le godet du viscosimètre.
- Immerger les cylindres coaxiaux (l'appareil est muni d'un système de coulisse avec une molette de blocage) jusqu'à ce que le trait repère du rotor affleure la surface de la boue.
- Entraîner le moteur et enfoncer le petit bouton moleté situé au dessus de l'appareil : le rotor tourne alors à 600 tr/mn.
- Lire la déviation sur le cadran.
- Sans arrêter l'entraînement du rotor, tirer vers le haut le petit bouton moleté situé au dessus de l'appareil : le rotor tourne alors à 300 tr/mn.
- Lire la déviation sur le cadran.

Ce viscosimètre permet de mesurer les viscosités apparente et plastique, la yield value et les gels.

IV.2.- LA FILTRATION

- **Le filtre-presse standard**

Principe

On soumet à la boue à une pression de 7 Bars dans un cylindre normalisé muni d'une surface semi perméable. On note la quantité d'eau qui filtre à travers cette plaque filtrante (imperméable aux colloïdes mais perméable aux liquides) pendant une durée de 30 mn.

Les solides déposés par filtration constituent ce que l'on appelle le « cake ». L'épaisseur de celui-ci est mesuré et renseigne sur l'état de la boue.

La filtration s'effectue donc en statique et à température ambiante et ne reflète que faiblement les condition de filtration dans le puits.

Mode d'emploi

- Mettre le papier filtre et le joint caoutchouc sur le tamis.
- Mettre le tamis dans l'embase que l'on fixe au cylindre.
- Remplir de boue.
- Monter le couvercle muni de son joint caoutchouc, placer l'ensemble sur le support et visser à l'aide du volant.
- Disposer une éprouvette graduée sur l'ajutage du filtre presse.
- Appliquer une pression de 7 bars et déclencher le chronomètre.
- Lire le volume d'eau recueilli dans l'éprouvette après 30 mn de filtration.

IV.3.- Densimètre API

Principe

La densité est mesuré à l'aide d'un densimètre API dont le principe est analogue à celui de la balance romaine.

Mode opératoire

- Remplir le godet de fluide de forage.
- Mettre le couvercle et évacuer l'excès de fluide qui sort du trou central.
- Placer le levier du godet sur le couteau et déplacer le curseur jusqu'à ce que le bras soit horizontal.
- Contrôler à l'aide de la bulle incorporée dans le levier et lire la graduation.

IV.4.- CARACTERISATION DU POLYMERE XANTHANE

IV-4.1 Généralités

Le xanthane utilisé pour l'étude est un échantillon fourni par la société M-I DRILLNG. Son nom commercial est X.C.D polymère. Il est fabriqué par précipitation à partir du mout de fermentation et vendu en poudre. Sa conformation est en double hélice et sa masse moléculaire est de 10^6 Dalton de substitution en groupement pyruvates est de 0.3.

Son comportement rhéologique a été caractérisé par des mesures de viscosité à différents taux de cisaillement, de même qu'une comparaison a été établit avec d'autres produits viscosifiants.

IV.4.2.- Spécifications

- * Poids spécifique : 1.5g/cm³
- * Dénomination chimique : gomme xanthane de la famille des polysaccharides
- * Masse molaire : 1 million Dalton
- * Température limite d'utilisation : 150°C
- * Aspect : poudre couleur crème
- * Solubilité dans l'eau : complète

IV.4.3.- Mesure des viscosités à différents taux de cisaillement

Pour les mesures de la viscosité des suspensions ainsi que des solutions de polymères, un rhéomètre de la société BROOKFIELD a été utilisé à cet effet, il permet d'accéder à une gamme de taux de cisaillement compris entre 5 et 2700s⁻¹.

IV-5 PROCEDURE EXPERIMENTALE DE LA PREPARATION DES FLUIDES

Le mode de préparation des fluides étudiés (mélange eau-polymère-sels) a une influence considérable sur leur stabilité dans le temps et leur comportement rhéologique.

Il importe que le même mode opératoire de préparation soit systématiquement utilisé afin d'obtenir des fluides reproductibles. Afin d'assurer une bonne hydratation des polymères ou des bentonites, il faut au préalable les mettre en suspension séparément, les laisser vieillir et enfin les mélanger dans des proportions adéquates.

IV.6.- TESTS DE TURBIDITE

IV.6.1.- Caractéristiques de l'appareillage

Pour les tests de turbidimétrie on a utilisé un turbidimètre modèle **2100 N de type HACH**; ce turbidimètre est désigné pour mesurer la turbidité de 0 à 1000 NTU (Nephelometric Turbidity Units), avec une sélection automatique de la plage de turbidité. L'appareil est étalonné à l'aide de quatre (04) solution étalons de turbidité de plus en plus grande.

principe de fonctionnement

- 1- Etalonner l'appareil avec les quatre solutions de références .
- 2- Prendre une cellule propre (laver à l'eau distillée puis séchée) .
- 3- Remplir la cellule avec l'échantillon représentatif à analyser jusqu'à la flèche trouvant en haut de la cellule .
- 4- Refermer la cellule .
- 5- Bien essuyer la cellule avec un chiffon spécial pour éliminer toutes traces de doigt ou d'eau lors du remplissage de la cellule.
- 6- Placer la cellule dans l'appareil.
- 7- Sélectionner le calibrage manuel ou automatique.
- 8- Prendre la première valeur affichée

CHAPITRE V- PROCEDURE EXPERIMENTALE DES TESTS DE COLMATAGE ET DE FILTRATION EFFECTUES SUR ROCHES

V.1.- PREPARATION DES ECHANTILLONS

- 1- Le bloc de grès artificiel de Béréa est taillé sous forme de plugs cylindriques de 40 mm de diamètre et 30 à 60 mm de longueur.
- 2- Les chutes de roches sont destinées aux essais sur poudres (RX), et pour l'observation sur lames minces.
- 3- Les échantillons ont été saturés sous vide avec une saumure de 40g/l de NaCl.

V.2.- Détermination des paramètres pétrophysiques

Les échantillons de grès de Béréa sont caractérisés par des paramètres pétrophysiques très hétérogènes variant de 0.18 à 255mD pour la perméabilité.

V.3.- Mode opératoire

- Les échantillons ont été saturés avec 5% d'une saumure de NaCl avant le montage dans le porte-échantillon. Les tests ont été effectués à température ambiante

***Pour les tests de filtration :**

Le filtrat recueilli est noté toutes les 5 mn.

*** Pour les tests de colmatage :**

- Le balayage de l'échantillon s'est effectué avec du Soltrol 170. Celui-ci s'est poursuivi jusqu'à l'obtention d'une perte de charge constante.

- L'échantillon a été exposé au fluide à tester dans le sens opposé, avec une pression de 7bar pendant une durée de 90mn.

- Après le temps d'exposition, le balayage au Soltrol 170 a été repris dans le même sens qu'initialement

- Le calcul de l'endommagement de la formation est basée sur la différence de la perméabilité avant et après l'exposition du fluide à tester.

ANNEXES

- La perméabilité est calculée comme suit:

$$K = \frac{Q \mu L 14700}{\Delta P \cdot A}$$

avec K = Perméabilité, mD

Q = Débit, cm³/s

μ = Viscosité, cP

L = Longueur de l'échantillon, cm

ΔP = Pression différentielle, psi

A = Section de l'échantillon, cm²

L'endommagement induit par le fluide étudié est évalué de la manière suivante :

$$\text{Retour de perméabilité (\%)} = \frac{K_f}{K_i} \cdot 100$$

avec K_i = Perméabilité mesurée avant l'exposition

K_f = Perméabilité mesurée après l'exposition