

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES DE L'INGENIEUR

Par Djivedé Elvire TOGNISSO

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Mécanique et Ingénierie

**Écoulements de fluides complexes en milieu poreux :
Utilisation de Micelles Géantes pour la Récupération
Améliorée du Pétrole**

Directeur de thèse : Henri BERTIN

Soutenue le : 09 Novembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

M. Fabien CHERBLANC, Professeur, Université de MontpellierRapporteur
M. Daniel BROSETA, Professeur, UPPARapporteur
M. Manuel MARCOUX, M&C, Université Paul SabatierExamineur
Mme Annie COLIN, Professeur, Université de Bordeaux 1Examineur
M. Mikel MORVAN, Directeur de Projet, RhodiaInvité
M. Aziz OMARI, Professeur, IPBExamineur
M. Henri BERTIN, Directeur de Recherche, CNRSExamineur

Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier du Conseil Régional d'Aquitaine

Résumé :

Parmi les méthodes de Récupération Améliorée du Pétrole (RAP) il en existe une, dite chimique, qui fait appel à des fluides complexes (polymères, gels, tensioactifs) qui permet de modifier la viscosité et/ou la tension interfaciale, et d'augmenter ainsi la récupération. Les solutions de polymères utilisées actuellement présentent l'inconvénient d'être sensibles de manière irréversible aux taux de cisaillement élevés observés au voisinage des puits. Une alternative à ces solutions de polymères pourrait nous être donnée par l'utilisation de micelles géantes. Il s'agit d'auto-assemblages de molécules amphiphiles dont le comportement est similaire à celui des polymères avec l'avantage d'une meilleure stabilité aux cisaillements élevés (capacité des micelles à se reformer après cisaillement). L'objectif de ce travail est d'étudier l'écoulement d'une solution de micelles géantes en milieu poreux, dans le but de déterminer son éventuelle utilité dans la RAP. Il s'agit d'une caractérisation en milieu poreux à l'échelle du laboratoire, utilisant des milieux poreux naturels, de façon à se placer dans un cadre d'étude le plus réaliste possible. Cette étude se divise en trois parties :

- Une étude rhéologique de la solution de micelles géantes
- Une étude monophasique de l'injection de la solution dans un milieu poreux naturel
- Une étude diphasique du déplacement d'huile par la solution de micelles.

Les résultats de cette étude sont comparés avec des expériences de références utilisant des techniques classiques de récupération telles que l'ASP et l'injection de polymères.

Mots Clefs :

Milieu poreux - Micelles Géantes - Rhéologie - Écoulements diphasiques - RAP

Abstract :

Among all the Enhanced Oil Recovery (EOR) methods used to improve oil recovery, chemical methods require the use of complex fluids like polymers or surfactant solutions. Those fluids present particular chemical and mechanical properties allowing to modify viscosity and/or interfacial tension to increase oil recovery. However, polymer solutions show a high sensitivity to shear rates existing close to wells and may lose their mechanical properties when they are injected in a porous media. An alternative method could be to use self arrangement of surfactant molecules (wormlike micelles) to displace oil in porous media. These systems show not only a similar behaviour as polymers but also a low sensibility to temperature and shear rates.

The goal of this experimental work is to study the flow of wormlike micelle solutions in natural porous media in order to determine its ability to flow and displace oil in place. It consists in a characterization at laboratoty scale. We will use natural porous media in order to be close to a realistic situation. This study is divided in three parts :

- A rheological characterization of the micellar system
- A monophasic injection within the porous medium
- A diphasic flow study of oil displacement

The results of this work are compared to standard reference experiments using classical techniques such as ASP or polymer injection.

Keywords :

Porous Media - Wormlike Micelles - Rheology - Two-phase Flows - EOR

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire « Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M) au sein du département TREFLE (Transferts-Écoulement-Fluide-Énergétique)

en collaboration avec le laboratoire LOF-Rhodia

grâce au soutien financier de la Région Aquitaine

Je voudrais remercier en premier lieu M. Eric Arquis pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, de même que M. Jean-Christophe Batsale, directeur du département TREFLE.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury, Fabien Cherblanc, Daniel Broseta, rapporteurs, et Aziz Omari, examinateur, d'avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je voudrais également remercier Henri Bertin pour son encadrement, Annie Colin et Mikel Morvan pour m'avoir proposé ce sujet de thèse pour avoir suivi de près son avancement. J'en profite aussi pour remercier tous les membres du LOF, Guillaume Degré, Max Chabert, Patrick Moreau et Nicolas Louvet, pour leur disponibilité à m'apporter aide ou éclaircissements, de même que Patrick Maestro pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire. Je remercie aussi les membres du CRPP, Olivier, Frédéric, Phillippe, Ashod, Virgine, Véronique, Marie-Christine et JC, pour leur aide et leur soutien.

Je remercie aussi Audrey pour son assistance au cours des expériences, Marian et Fred pour le soutien informatique et pour avoir sauvé tous les ordinateurs que j'ai fait « bugger », Alain Sommier pour son aide précieuse en instrumentation et Alain Oschenhofer pour son travail d'usinage. Je tiens aussi à remercier Mumu et Sylviane pour la gestion des comptes et des différentes commandes.

Azita, je te remercie profondément pour ton soutien, tes conseils éclairés et aussi et surtout l'attention et l'amitié que tu m'as offertes au cours de cette thèse. Je souhaite vraiment que nous continuerons ce que nous avons commencé.

Je voudrais remercier tous les doctorants et posts-docs du laboratoire pour les fous rires, les blagues et les bons moments passés, en particulier mes actuelles collègues de bureau, Sandra et Nisrine, qui ont supporté mon humeur massacrant pendant cette période difficile qu'a été la rédaction. Grâce à vous, cette thèse a vraiment été joyeuse et amusante. J'ai une pensée spéciale pour Benjamin Chollet, stagiaire, pour sa gentillesse et sa bonne humeur (et aussi ses chansons venues d'on ne sait où...)

Van's, Ekho et Cécile, je ne vous oublie pas. Je vous dit un grand merci pour votre bonne humeur et votre soutien. Van's, je n'oublie pas une certaine invitation au McDo et les moyens

tordus (oui ! tordus !) que tu as utilisé pour me motiver quand il le fallait. Même si sur le coup cela ne m'enchantait pas, je t'en remercie aujourd'hui. Cécile, tu m'as permis d'apprendre à faire des boutures !! et c'est grâce à toi que je m'intéresse au jardinage. Mais surtout, tu m'as fait découvrir NaturalChimie !! Accessoirement, tu m'as aussi bien supporté dans le bureau et aidé quand il le fallait. Merci beaucoup. Enfin, Arnaud merci aussi pour ton soutien, pour m'avoir passé tes codes, et pour les interminables débats du vendredi après midi ! Merci aussi à Céline et Olivier.

Pour finir, je remercie ma mère, mes frères et toute ma famille et mes amis d'ici et d'ailleurs. Merci à Marie-Odile, Hélène et Mikael pour leur amitié et leur soutien et merci à leurs enfants Malo et Clovis pour leur amour. Merci à Denis, pour son soutien indéfectible, pour son amour et sa patience (Dieu sait qu'elle a été mise à rude épreuve...).

Table des matières

1 Les écoulements en milieu poreux	16
1.1 Écoulement monophasique	17
1.1.1 Description à l'échelle du pore	17
1.1.2 Description à l'échelle locale	18
1.1.2.1 Porosité	18
1.1.2.2 Modèle de Darcy	18
1.1.2.3 Surface spécifique et adsorption	20
1.2 Écoulement diphasique	20
1.2.1 Description à l'échelle du pore	20
1.2.1.1 Phénomènes capillaires - Tension interfaciale	20
1.2.1.2 Mouillage	24
1.2.1.3 Pression capillaire	25
1.2.1.4 Nombre capillaire, rapport de viscosité	26
1.2.1.5 Équations générales	27
1.2.2 Description à l'échelle macroscopique	28
1.2.2.1 Saturations	28
1.2.2.2 Loi de Darcy Généralisée	28
1.2.2.3 Perméabilités relatives	29
1.2.2.4 Relation entre pression capillaire et saturation	30
1.3 Mécanismes de piégeage de l'huile	32
1.3.1 L'échelle du pore	32
1.3.2 L'échelle du réservoir	37
1.4 Les méthodes chimiques de récupération	37
1.4.1 Récupération par injection de polymères	39
1.4.2 Récupération par injection de tensioactifs	40
1.4.3 Récupération par injection de solution alcaline	40

2	Fluides complexes	42
2.1	Introduction	42
2.2	Généralités	43
2.2.1	Élasticité, viscosité et viscoélasticité	43
2.2.2	Régime linéaire	44
2.2.3	Régime non linéaire	45
2.2.4	Quelques exemples de fluides complexes	45
2.3	Techniques d'analyse	46
2.3.1	Rhéologie	46
2.3.1.1	Cellule cône-plan	47
2.3.1.2	Cellule de couette	47
2.3.2	Particle Image Velocimetry (PIV) et rhéologie locale	48
2.3.2.1	Cas général	48
2.3.2.2	Géométrie simplifiée	49
2.3.2.3	Mesure des profils de vitesse par PIV et instrumentation	50
2.4	Polymères	51
2.4.1	Généralités	51
2.4.2	Propriétés rhéologiques des polymères hors milieu poreux	52
2.4.3	Écoulement de polymères en milieu poreux	53
2.4.3.1	Écoulement de Darcy en milieu poreux - Viscosité apparente - Viscosité effective	54
2.4.3.2	Modèle du faisceau capillaire	55
2.4.3.3	Viscosité de solution de polymère en milieu poreux.	55
2.4.4	Utilisation des polymères en génie pétrolier	57
2.5	Micelles géantes	57
2.5.1	Les tensioactifs	57
2.5.2	Auto-assemblage des tensioactifs	59
2.5.3	Activité de surface	60
2.5.4	Adsorption des tensioactifs à l'interface liquide-solide	62
2.5.5	Utilisation des tensioactifs dans le génie pétrolier	66
2.5.6	Propriétés des micelles géantes	68
2.5.6.1	Comportement à l'équilibre	68
2.5.6.2	Comportement sous écoulement	70
2.5.6.3	Écoulement de micelles géantes en milieu poreux et utilisation en génie pétrolier	71

3	Etude expérimentale	72
3.1	Introduction	72
3.2	Description des caractérisations de la solution de micelles géantes	73
3.2.1	Description	73
3.2.2	Caractérisation du fluide « A »	74
3.2.2.1	Préparation des solutions	74
3.2.2.2	Étude rhéologique	79
3.2.2.3	Utilisation de la PIV	83
3.2.2.4	Résumé	85
3.3	Étude de l'écoulement monophasique de la solution en milieu poreux naturel	86
3.3.1	Montage expérimental	86
3.3.2	Milieux poreux-Préparation des échantillons	87
3.3.2.1	Milieux poreux consolidés	87
3.3.2.2	Milieux poreux non consolidés	88
3.3.3	Protocole expérimental	88
3.3.4	Résultats et discussions	88
3.3.4.1	Milieux consolidés	88
3.3.4.2	Milieux non consolidés	92
3.4	Étude diphasique et récupération assistée	94
3.4.1	Récupération assistée par « ASP »	94
3.4.1.1	Matériaux et fluides	94
3.4.1.2	Montage expérimental	95
3.4.1.3	Protocole expérimental	97
3.4.1.4	Résultats expérimentaux	98
3.4.2	Récupération assistée par injections de polymères et de tensioactifs .	101
3.4.2.1	Matériaux et fluides	101
3.4.2.2	Montage expérimental	101
3.4.2.3	Protocole expérimental	101
3.4.2.4	Résultats et discussion	102
3.4.3	Récupération assistée par injection de micelles géantes	105
3.4.3.1	Montage expérimental	105
3.4.3.2	Matériaux et fluides	105
3.4.3.3	Protocole expérimental	105
3.4.3.4	Résultats et discussions	106
3.5	Résultats et discussion	107

Bibliographie	112
----------------------	------------

Liste des symboles

α	Angle de géométrie conique du rhéomètre, en <i>rad</i>
σ	Tenseur des contraintes
g	Accélération de la pesanteur, en $m.s^{-2}$
I	Tenseur identité
K	Tenseur de perméabilité
v_β	Vitesse du fluide β , en $m.s$
χ_i	Potentiel chimique du soluté i dans la solution, en $J.mol^{-1}$
δ	Déformation
δ_c	Valeur critique de la déformation
$\dot{\delta}$	Taux de cisaillement, en s^{-1}
$\dot{\delta}_a$	Taux de cisaillement dans l'amortisseur, en s^{-1}
$\dot{\delta}_R$	Taux de cisaillement dans le ressort, en s^{-1}
$\dot{\sigma}$	Taux de contrainte, en $Pa.s^{-1}$
Γ	Concentration surfacique en soluté, en $mol.m^{-2}$
γ	Tension interfaciale, en $N.m^{-1}$
$\gamma_{\beta_1\beta_2}$	Tension interfaciale entre les fluides β_1 et β_2 , en $N.m^{-1}$
$\gamma_{\sigma\beta_i}$	Tension interfaciale entre le solide σ et le fluide β_i , en $N.m^{-1}$
κ	Epaisseur hydrodynamique, en m
Λ	Couple de force appliqué à la géométrie, en N
λ_d	Mobilité du fluide déplaçant
λ_h	Mobilité de l'huile déplacée
\mathcal{A}	Aire effective par tête polaire, en m^2
\mathcal{A}_s	Aire du solide adsorbant par unité de masse, en $m^2.g^{-1}$
\mathcal{D}	Coefficient de diffusion, en $m^2.s^{-1}$
\mathcal{N}_A	Nombre d'Avogadro, en mol^{-1}
\mathcal{R}	Constante des gaz parfaits, $\mathcal{R} = 8,314J.mol^{-1}.K^{-1}$

\mathcal{S}	Coefficient d'étalement, en $N.m^{-1}$
μ_β	Viscosité dynamique du fluide β , en $Pa.s$
μ_{app}	Viscosité dynamique apparente, en $Pa.s$
μ_{eff}	Viscosité dynamique effective, en $Pa.s$
Ω	Vitesse de rotation de l'axe de la géométrie, en $rad.s^{-1}$
ω	Fréquence d'oscillation du mouvement de déformation, en $rad.s^{-1}$
ϕ	Porosité
ϕ_r	Porosité résiduelle
ϕ_u	Porosité utile
ψ_{AB}	Energie surfacique d'interaction, en $J.m^{-2}$
ρ_β	Masse volumique de la phase β , en $kg.m^{-3}$
σ	Contrainte, en Pa
τ	Temps de relaxation viscoélastique ou temps caractéristique, en s
τ_{rep}	Temps caractéristique de reptation, en s
τ_{vie}	Temps de vie, en s
θ	Angle de mouillage
ε	Encombrement moléculaire surfacique, en m^2
ξ	Courbure de l'interface, en m^{-1}
ζ	Paramètre de maille, en m
A	Section du milieu, en m^2
a_i	Activité du soluté i en solution
C	Concentration, en $mol.m^3$
Ca	Nombre capillaire
d_g	Diamètre de grain, en m
e	Espacement des plaques de cisaillement, en m
F	Force appliquée aux plaques, en N
f_i	Coefficient d'activité du soluté i
G	Module de perte, partie imaginaire du module complexe G^* , en Pa
G'	Module élastique, partie réelle du module complexe G^* , en Pa
G^*	Module complexe de cisaillement
G^0	Energie libre d'adsorption, en J
G_0	Module élastique, en Pa
k	Perméabilité, en D ($1D = 0,984.10^{-12} m^2$)

k_B	Constante de Boltzmann, $k_B = 1,3806503.10^{-23}m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
L	Longueur du milieu poreux, en m
l_c	Longueur de la queue hydrophobe, en m
M	Rapport de mobilité
M_v	Rapport de viscosité
N_m	Nombre de moles de gaz adsorbées, en $mol.g^{-1}$
N_s	Nombre de mole de tensioactif adsorbé par unité de masse de solide, en $mol.g^{-1}$
p	Paramètre d'empilement
P_β	Pression dans la phase β , en Pa
P_c	Pression capillaire, en Pa
Q_β	Débit volumique de la phase fluide β , en $m^3.s^{-1}$
r	Rayon du capillaire, en m
R_k	Réduction de perméabilité
R_M	Réduction de mobilité
Re	Nombre de Reynolds
S	Surface des plaques, en m^2
S_{β_i}	Saturation de la phase β_i
S_{or}	Saturation résiduelle en huile
S_{wi}	Saturation irréductible en eau
T	Température absolue, en K
u_0	Déplacement de plaque de cisaillement, en m
V_β	Volume de la phase fluide β , en m^3
V_σ	Volume de la phase solide σ , en m^3
V_P	Volume de pore, en m^3
V_T	Volume total du milieu poreux, en m^3
x_i	Fraction molaire du soluté i

Introduction générale : La récupération des hydrocarbures

Un gisement pétrolier est formé d'un ou de plusieurs réservoirs rocheux souterrains contenant des hydrocarbures liquides et/ou gazeux, d'origine généralement sédimentaire. La roche-réservoir est poreuse et perméable, et la structure est limitée par des barrières qui piègent les hydrocarbures. Les pièges peuvent être dus à diverses raisons comme une déformation de la roche, des variations de faciès rendant la roche latéralement imperméable, des failles... La figure 1 représente une coupe schématique donnant un exemple de gisement d'hydrocarbures où l'on voit que les fluides sont piégés entre deux couches imperméables dans une structure anticlinale.

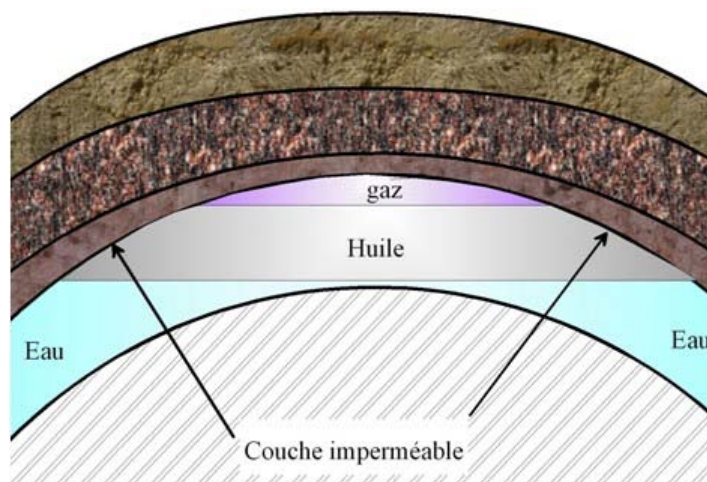


FIGURE 1 – Exemple de gisement

Les hydrocarbures ont pour origine les matières organiques contenues dans les sédiments. Ces matières organiques sont constituées très souvent de micro-organismes qui se déposent en milieu aquatique, notamment au fond des mers. Lors du dépôt et de l'enfouissement de ces sédiments, la plupart de ces matières organiques sont détruites principalement par oxydation. Ce qui subsiste contient du kérogène qui est la matière intermédiaire entre les sédiments organiques et les combustibles fossiles. L'enfouissement progressif des sédiments au cours d'un temps très long provoque une forte compression et une forte montée en température qui va transformer le kérogène en hydrocarbures par craquage thermique. Le kérogène, à l'origine immature se transforme en huile à partir d'un seuil de 50-70°C. Vers 120-150°C, l'huile est à son tour craquée, d'où la formation d'un gaz, d'abord humide puis sec. Entre ces deux seuils de températures se situe « la fenêtre à huile » qui correspond à des profondeurs d'enfouissement allant de 1000 à 3500 m.

Les roches mères sont celles qui contiennent ces matières organiques en quantité suffisante : au moins 0,5 % de carbone organique et 100 ppm de matière organique extractible au solvant [1]. Ce sont surtout des argiles et parfois des carbonates. A une époque où ces roches étaient encore perméables, les hydrocarbures ont été expulsés vers des zones de pression plus faible. On distingue deux étapes successives :

- **La migration primaire** : les hydrocarbures sont expulsés à l'extérieur de la roche mère vers un milieu adjacent plus poreux, où les fluides peuvent se déplacer. Ce déplacement, provoqué essentiellement par des forces liées à l'enfouissement et à la compaction, peut être latéral, « per descendum » ou « per ascendum » ;
- **La migration secondaire** : Elle a lieu depuis le voisinage de la roche mère jusqu'au réservoir où les hydrocarbures seront piégés. Ce déplacement peut se faire dans un (ou plusieurs) réservoir(s) par des failles, des zones de fissures, etc. Puisque les densités de l'huile et du gaz sont inférieures à celle de l'eau, le déplacement se fait vers le haut et les hydrocarbures remontent naturellement vers la surface. Les forces mises en jeu ici sont la gravité et la capillarité.

La récupération des hydrocarbures peut être divisée en 3 étapes : les récupérations primaire, secondaire et tertiaire. Dans la pratique actuelle, il arrive de commencer par l'une ou l'autre des étapes ou bien de les combiner, la tendance étant de réfléchir à l'exploitation dans son ensemble et non pas par étapes séparées.

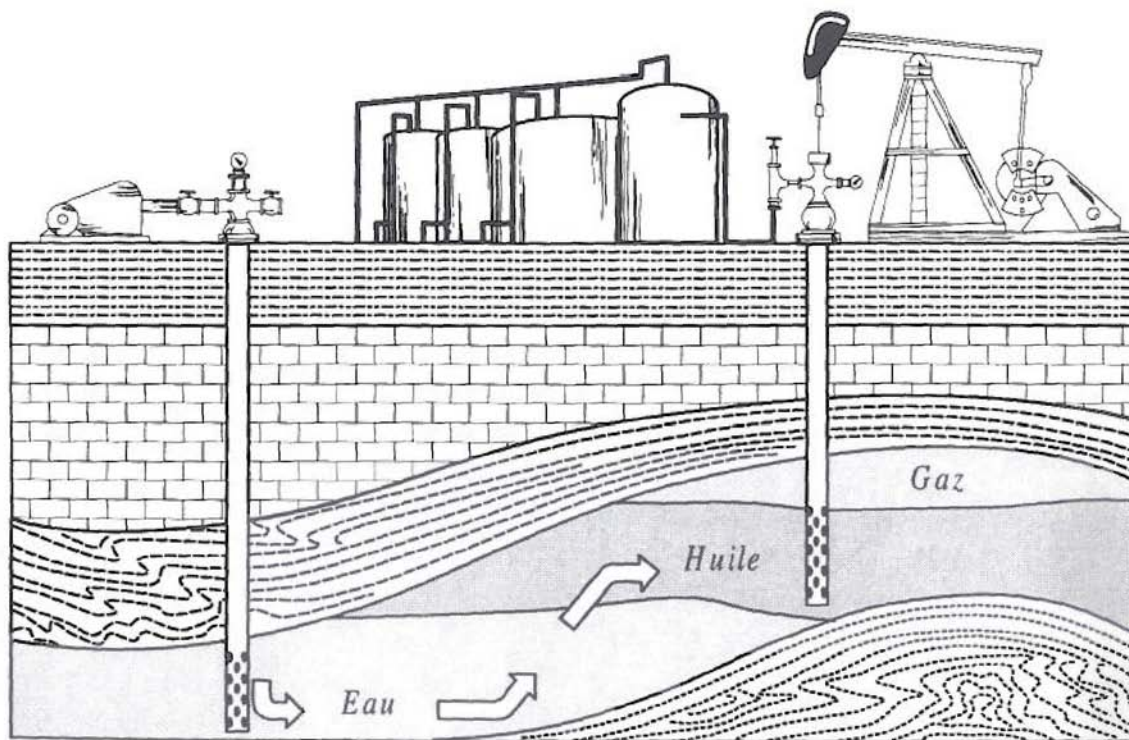
Afin de récupérer l'huile présente dans les réservoirs, un puits producteur est foré dans le réservoir jusqu'à la roche réservoir qui est celle contenant l'hydrocarbure. La pression du fluide présent dans le réservoir est le plus souvent supérieure à la pression hydrostatique. Ainsi, l'huile remonte naturellement à la surface grâce au puits producteur. Cette récupération qui ne fait intervenir que la différence de pression est appelée **récupération primaire**. Au fur et à mesure que l'huile est récupérée, la pression dans le réservoir chute avec la production d'huile. En outre, la différence de pression n'étant pas limitée à la zone d'huile, mais s'étendant dans tout le réservoir, la production donne à la fois de l'huile, de l'eau et du gaz.

Par ailleurs, lorsque la pression dans la zone d'huile diminue jusqu'à une valeur critique appelée point de bulle (dépendant de la nature de l'huile) certains hydrocarbures légers composant l'huile sont expulsés de la phase liquide et forment une nouvelle phase gazeuse. A cause de sa compressibilité plus grande que celle de la phase liquide, l'apparition de ce gaz ralentit la diminution de la pression induite par la production d'huile.

Cette technique simple, uniquement basée sur la différence de pression, atteint ses limites lorsque la pression dans le réservoir devient trop basse, rendant la production d'huile trop faible ou la production de gaz trop importante. Elle permet de récupérer environ 10 % de la quantité d'huile présente dans le réservoir. Cette fraction dépend fortement des conditions rencontrées dans le réservoir à savoir les proportions initiales d'eau, de gaz et d'huile ou les propriétés de la roche.

La **récupération secondaire** consiste à injecter un autre fluide, à l'aide de nouveaux forages, de manière à maintenir une certaine pression dans le réservoir et ainsi produire plus d'huile. Le principe de cette technique est illustré sur la figure 2. Cette injection a deux objectifs très proches : maintenir la pression dans le réservoir et « pousser » l'huile vers les puits de production. Pour les grands gisements, l'injection d'eau ou de gaz est distribuée sur tout le réservoir. Il se crée ainsi des zones d'eau ou de gaz qui déplacent l'huile vers les puits de production.

La récupération secondaire atteint ses limites lorsque la proportion d'eau est supérieure à



récupération secondaire

FIGURE 2 – Récupération secondaire [2]

celle de l'huile au niveau du mélange récupéré dans les puits de production. Elle permet néanmoins la récupération de 15 à 60 % de l'huile contenue dans le réservoir selon les conditions (propriétés de la roche, profondeur, configuration du réservoir, ...).

Les récupérations primaires et secondaires ne permettant de récupérer dans le meilleur des cas que jusqu'à 60 % de l'huile contenue dans les réservoirs, une troisième phase peut être déployée afin de tenter de récupérer une partie de l'huile restant dans le réservoir. Il s'agit de la **récupération tertiaire** ou récupération assistée (RAP).

Il existe différentes techniques de récupération tertiaire. Elles visent soit à récupérer de l'huile à des endroits qui ont déjà été balayés par le fluide déplaçant au cours de la récupération secondaire, soit à récupérer de l'huile à des endroits qui n'ont pas été balayés par le fluide déplaçant. La plupart des méthodes employées sont des méthodes chimiques (utilisation de polymères, tensioactifs, émulsions...), miscibles (injection de gaz, dioxyde de carbone, solvant...) ou thermiques (entraînement à la vapeur ou à l'eau chaude).

La consommation importante d'énergie induit une raréfaction des ressources d'hydrocarbures, obligeant à travailler dans des conditions extrêmes avec des conditions d'exploitation de plus en plus difficiles (réservoirs difficiles, profondeur, température, ...). Cela nécessite des techniques de récupération plus avancées dans lesquelles les fluides complexes trouvent leur place.

En effet, la récupération des hydrocarbures utilise plusieurs fluides complexes que sont les hydrocarbures eux-mêmes et les différents types de fluides (polymères, tensioactifs, émulsions) utilisés dans les méthodes chimiques de récupération.

Les fluides complexes sont utilisés au cours des différentes phases du processus de production. Les micelles géantes sont principalement utilisées dans les stimulations de réservoirs comme fluides fracturants. La stimulation est faite en injectant ou en pompant des fluides à travers un puits dans la formation souterraine sous forte pression de façon à pouvoir surpasser la contrainte principale de la roche et causer une fissure dans le milieu poreux. Quand la pression de fracture est dépassée, des fissures très pénétrantes ou des fossés de drainage sont initiés et propagés [3]. Les micelles géantes ont deux avantages évidents par rapport aux techniques connues [4] :

- Grâce à leur réseau micellaire elles peuvent transporter des solides en dépit de leur faible viscosité ; ainsi des additifs tels que les crosslinkers ne sont pas nécessaires
- Une fois que les micelles géantes rentrent en contact avec l’huile produite par la fracture, elles se transforment en petites micelles sphériques ou en microémulsions qui ont une viscosité de plusieurs ordres de grandeur plus petite que les polymères généralement utilisés, facilitant ainsi le flux de résidus vers l’extérieur de la fracture ; l’usage de briseurs de gels est ainsi économisé. La microstructure des tensioactifs et par conséquent la taille et la dureté des micelles géantes peut être contrôlée en jouant sur certains paramètres comme la force ionique, la température de la composition chimique. . . . Les propriétés rhéologiques de ces micelles et leur capacité à fracturer les milieux poreux sont ainsi contrôlées. Les tensioactifs amphotères sont aussi utiles pour cette application. Ils présentent l’avantage d’être plus respectueux de l’environnement et facilement biodégradables et ils sont de plus compatibles avec les autres additifs.

L’objectif de ce travail est d’étudier l’écoulement d’une solution de micelles géantes en milieu poreux, dans le but de déterminer son éventuelle utilité dans la Récupération Assistée du Pétrole. Il comporte une étude rhéologique de solutions de micelles géantes et une caractérisation en milieu poreux à l’échelle du laboratoire, utilisant des milieux poreux naturels, de façon à se placer dans un cadre d’étude le plus réaliste possible.

Chapitre 1

Les écoulements en milieu poreux

La compréhension des mécanismes d'écoulements polyphasiques en milieu poreux est très importante pour la récupération du pétrole. En effet les roches-réservoirs des gisements contiennent généralement plusieurs fluides non miscibles tels que l'huile, l'eau et le gaz. Lors de la mise en exploitation d'un gisement, il est fréquent qu'un fluide vienne déplacer l'hydrocarbure en place. Par exemple, sous l'effet de la baisse de pression due à l'exploitation, on peut être en présence d'une migration d'eau depuis les régions extérieures vers le gisement ou bien d'une libération du gaz dissous dans les huiles brutes. De plus, les techniques de récupération secondaire ou tertiaire nécessitent souvent l'injection d'un fluide initialement absent du réservoir, afin de déplacer l'huile vers le puits producteur. Ainsi les écoulements dans les roches-réservoirs sont la plupart du temps polyphasiques. L'étude des écoulements polyphasiques en milieu poreux peut se faire à différentes échelles d'observation (voir figure 1.1) :

- **L'échelle du pore** permettant de rendre compte des écoulements microscopiques qui peuvent être décrits par l'équation de Navier-Stokes. La dimension caractéristique de cette échelle est donnée par la taille des pores qui est micrométrique.
- **L'échelle locale** caractérisée par une dimension de l'ordre du mm au cm. A cette échelle, le milieu poreux est considéré comme un milieu continu et homogène. Il est suffisamment grand pour qu'un effet de moyenne se manifeste sur les phénomènes ayant lieu dans les différents pores tout en étant suffisamment petit pour que l'échantillon puisse être considéré comme homogène. L'écoulement est décrit à cette échelle par la loi de Darcy pour les écoulements monophasiques et la loi de Darcy généralisée pour les écoulements polyphasiques.
- **L'échelle du milieu poreux hétérogène** ou grande échelle est celle donnée par la taille caractéristique des hétérogénéités. Les écoulements sont modélisés par des équations à grande échelle telles que celles obtenues par la prise de moyenne volumique des équations locales [5]

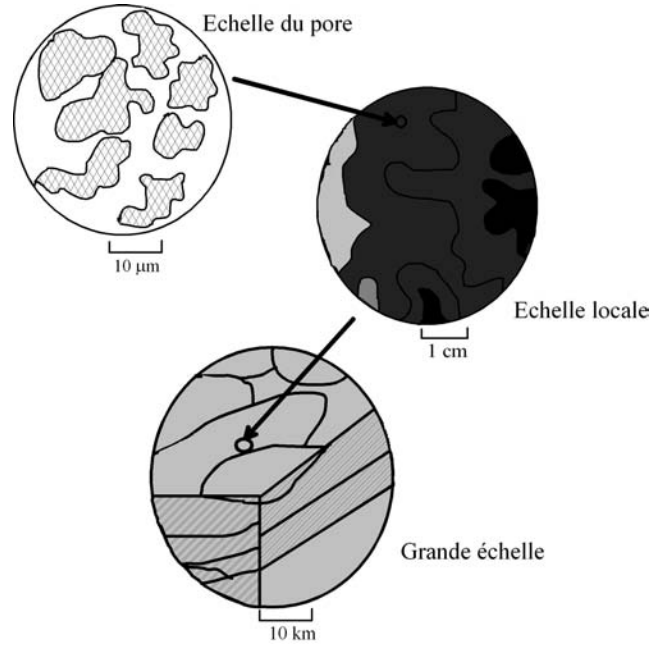


FIGURE 1.1 – Les différentes échelles en milieu poreux [6]

Les principales forces intervenant sur une particule fluide dans un milieu poreux sont :

- Les forces de pression
- Les forces de frottements
- Les forces de pesanteur
- Les forces d’inertie et
- Les forces superficielles.

Les écoulements ayant généralement lieu à faible vitesse, les forces d’inertie sont pratiquement toujours négligeables lorsque nous ne sommes pas à proximité des puits.

1.1 Écoulement monophasique

1.1.1 Description à l’échelle du pore

Soit un milieu constitué d’une phase solide σ , dans lequel s’écoule un fluide β . A l’échelle du pore, l’écoulement d’une phase fluide **newtonienne incompressible** est décrit par l’équation de Navier-Stokes (conservation de la quantité de mouvement) dans le domaine Ω_β :

$$-\nabla P_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} + \mu_\beta \nabla^2 \mathbf{v}_\beta = \rho_\beta \left(\frac{\partial \mathbf{v}_\beta}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{v}_\beta \right) \quad (1.1)$$

où ρ_β , μ_β , P_β et \mathbf{v}_β sont respectivement la masse volumique, la viscosité dynamique, la pression et la vitesse de la phase fluide, \mathbf{g} est l’accélération de la pesanteur, et Ω_β désigne le domaine occupé par la phase β . Le cas d’un écoulement **rampant et stationnaire** est décrit par l’équation de Stokes :

$$-\nabla P_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} + \mu_\beta \nabla^2 \mathbf{v}_\beta = \mathbf{0} \quad (1.2)$$

à laquelle est associée l'équation de conservation de la masse, qui, dans le cas d'un fluide **incompressible**, donne :

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0 \quad (1.3)$$

A cette échelle, la condition à l'interface solide-fluide est une vitesse relative nulle.

1.1.2 Description à l'échelle locale

Le passage de l'échelle du pore à l'échelle locale peut se faire par des méthodes de changement d'échelle telles que l'homogénéisation ou la prise de moyenne volumique des équations décrivant l'écoulement à l'échelle du pore [5].

1.1.2.1 Porosité

Considérons un milieu constitué d'une phase solide σ et d'une phase fluide β . La porosité du milieu est définie par :

$$\phi = \frac{V_\beta}{V_\sigma + V_\beta} \quad (1.4)$$

où V_β est le volume de la phase fluide β et V_σ celui de la phase solide σ . En notant le volume total du milieu poreux, la porosité ϕ s'écrit :

$$\phi = \frac{V_P}{V_T} \quad (1.5)$$

où V_P est le volume de pore du milieu poreux. La porosité est la grandeur physique à l'aide de laquelle on évalue la capacité d'un milieu poreux à contenir une certaine quantité de fluide. Il faut cependant distinguer la porosité dite utile, ϕ_u , qui concerne la circulation des fluides se trouvant dans les pores reliés entre eux et avec l'extérieur, de la porosité résiduelle, ϕ_r , qui ne tient compte que des pores isolés. La porosité totale de l'échantillon est égale à la somme de ces deux porosités. Dans ce qui suivra, la porosité que nous utiliserons se référera à la porosité utile.

1.1.2.2 Modèle de Darcy

On définit le nombre de Reynolds comme le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Il s'écrit sous la forme :

$$Re = \frac{\rho_\beta v_\beta D}{\mu_\beta} \quad (1.6)$$

où ρ_β est la masse volumique du fluide β , v_β sa vitesse moyenne, μ_β sa viscosité dynamique et D une dimension caractéristique de l'écoulement.

Dans le cas des écoulements en milieux poreux, la dimension caractéristique peut être soit le diamètre de grain, soit le diamètre de pore. En général, on préfère utiliser le diamètre de grain car on peut avoir directement accès à ce dernier par des méthodes de mesures tels que la granulométrie. Ainsi, le nombre de Reynolds en milieu poreux s'écrit :

$$Re = \frac{\rho_\beta v_\beta d_g}{\mu_\beta} \quad (1.7)$$

Dans le cas d'un écoulement incompressible à faible nombre de Reynolds, la prise de moyenne de l'équation 1.2 sur un volume V permet d'obtenir l'équation de Darcy [7]

$$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle = -\frac{\mathbf{K}}{\mu_\beta} \cdot \left(\nabla \langle P_\beta \rangle^\beta - \rho_\beta \cdot \mathbf{g} \right) \quad (1.8)$$

où $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle = \frac{1}{V} \int_{(V_\beta)} \mathbf{v}_\beta dV$ est la vitesse moyenne de l'écoulement ou vitesse de Darcy,

$\langle P_\beta \rangle^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{(V_\beta)} P_\beta dV$ est la pression moyenne sur la phase fluide β .

\mathbf{K} définit le tenseur de perméabilité. La perméabilité d'un milieu poreux est la grandeur physique qui quantifie l'aptitude de la roche à laisser circuler un fluide à travers ses pores. Dans les milieux anisotropes elle dépend généralement fortement de la direction de l'écoulement. Dans les gisements, par exemple, la perméabilité horizontale est souvent supérieure à la perméabilité verticale à cause de la présence de strates. Dans le cas d'un écoulement dans un milieu poreux isotrope, le tenseur de perméabilité s'exprime en fonction d'un coefficient de **perméabilité** intrinsèque ou absolue, k .

$$\mathbf{K} = k\mathbf{I} \quad (1.9)$$

\mathbf{I} étant le tenseur identité. La perméabilité est homogène à une surface et s'exprime en Darcy (1 Darcy = $0,987 \cdot 10^{-12}$ m²).

Dans le cas particulier d'un écoulement unidirectionnel, horizontal, en l'absence de gravité, l'équation 1.8 s'écrit sous la forme :

$$v_\beta = -\frac{k}{\mu_\beta} \frac{dP_\beta}{dx} \quad (1.10)$$

où v_β est la vitesse de Darcy, k , μ_β et P_β sont respectivement la perméabilité absolue, la viscosité dynamique et la pression dans le fluide β et x la direction de l'écoulement. En supposant que le milieu est de section A , de longueur L et en notant $P_{(\beta,1)}$ et $P_{(\beta,2)}$ la pression du fluide respectivement à l'entrée et à la sortie du milieu, l'équation 1.11 donne le modèle de Darcy 1D

$$\frac{Q_\beta}{A} = \frac{k}{\mu_\beta} \frac{\Delta P_\beta}{L} \quad (1.11)$$

avec Q_β le débit volumique de la phase fluide β et $\Delta P_\beta = P_{(\beta,1)} - P_{(\beta,2)}$, la perte de charge.

Ce modèle de Darcy n'est valable que pour des écoulements incompressibles et à faible nombre de Reynolds. Ces deux hypothèses ne sont pas toujours assurées comme c'est le cas par

exemple dans les écoulements de gaz ou bien à proximité des puits. Dans le cas des écoulements à nombre de Reynolds élevé aussi bien compressible, qu'incompressible, le modèle couramment utilisé est le modèle de Forchheimer [8, 9, 10, 11] qui tient compte des effets inertiels.

Pour les écoulements compressibles à faibles nombres de Reynolds, en injectant une loi d'état du type gaz parfait, on obtient le modèle de Darcy-compressible. Enfin, pour des écoulements compressibles et à nombre de Reynolds élevé, une combinaison des modèles de Darcy et de Forchheimer peut être utilisée ; il s'agit du modèle de Darcy-Forchheimer.

1.1.2.3 Surface spécifique et adsorption

On définit la surface spécifique comme l'aire superficielle par gramme de solide. Elle s'exprime en m^2/g . Elle peut être estimée via la détermination de la quantité de gaz adsorbée en monocouche (méthode BET [12]) selon :

$$a = \mathcal{N}_A N_m \varepsilon$$

avec ε l'encombrement moléculaire surfacique (m^2), \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), N_m le nombre de moles de gaz adsorbées en monocouche par gramme d'échantillon (mol/g).

En milieux poreux, les objets constituant les fluides complexes peuvent venir s'adsorber sur la paroi solide. Cette adsorption peut dépendre des charges respectives des objets et de la paroi et est donc pilotée par les forces de Van Der Waals. L'adsorption des tensioactifs sur une surface solide sera traitée dans les détails au Chapitre II.

1.2 Écoulement diphasique

Nous nous intéressons ici à l'écoulement de deux fluides non miscibles, tels que l'eau et l'huile, en écoulement incompressible et isotherme.

1.2.1 Description à l'échelle du pore

1.2.1.1 Phénomènes capillaires - Tension interfaciale

L'interface est la zone qui définit la frontière entre plusieurs milieux. Elle assure la continuité entre les différentes phases par un gradient de concentration. On l'assimile souvent à une ligne ou une surface (voir figure 1.2) .

Les forces agissant à l'interface de deux fluides non-miscibles, d'un fluide et d'un solide ou au contact à l'interface fluide-fluide et un solide se nomment **forces de surface**.

A l'intérieur d'un fluide, chaque molécule agit sur ses voisines et subit en retour une attraction ou une répulsion de la part de ces dernières. Comme on le voit sur la figure 1.3, les molécules du volume sont en équilibre car les différentes énergies d'interactions auxquelles elles sont soumises s'annulent. Il n'en est pas de même pour les molécules au voisinage de l'interface. En effet, les énergies d'interactions avec les molécules du volume et avec les molécules de

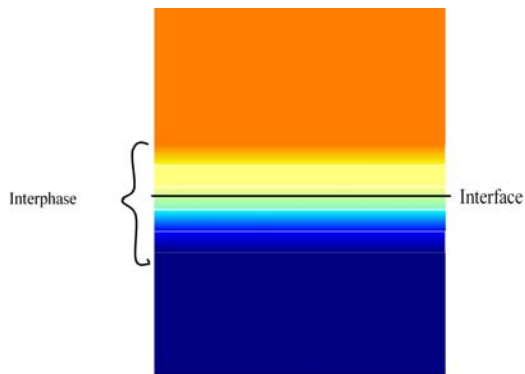


FIGURE 1.2 – Vision schématique de l'interface

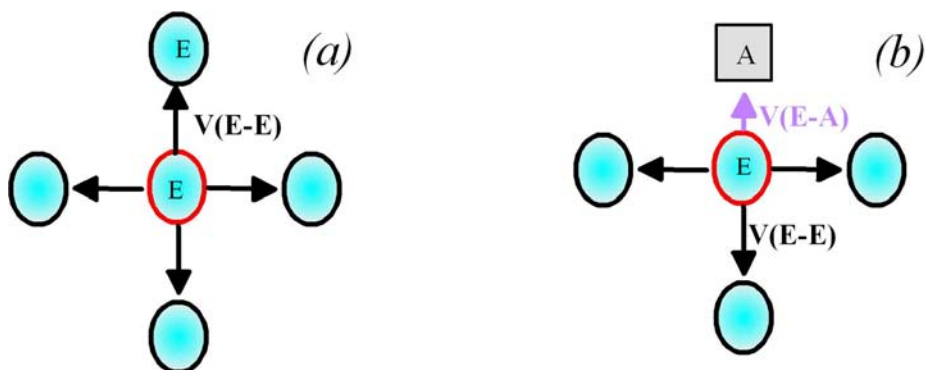


FIGURE 1.3 – États des molécules du volume (cas (a)) et des molécules à l'interface (cas(b))

la phase supérieure ne se compensent pas, ce qui induit une attraction des molécules de l'interface dans le volume.

Ce déséquilibre est à l'origine des forces à l'interface fluide-fluide et de la **tension interfaciale**. Les interfaces fluides-solides sont quant à elles à l'origine des forces d'adsorption et de répulsion. La tension interfaciale entre une substance et sa vapeur se nomme la **tension superficielle**. Elle se traduit par une tendance à minimiser l'étendue de sa surface de contact avec l'extérieur.

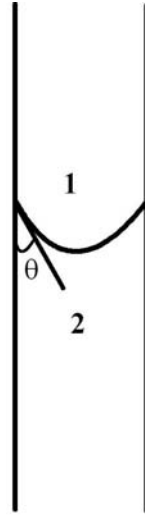
Les phénomènes capillaires sont des phénomènes de surface ayant lieu à l'échelle de la surface du pore qui est inférieure à l'échelle du pore. Dans un tube capillaire (figure 1.4) , on observe à l'interface de deux phases non miscibles une différence de pression qui s'exprime par la loi de Laplace :

$$P_1 - P_2 = \gamma \xi \quad (1.12)$$

où P_1 et P_2 sont respectivement les pressions dans les fluides 1 et 2. La courbure ξ est définie au point de l'interface considéré, grâce aux deux rayons principaux r et r' par la relation 1.13 :

$$\xi = \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \quad (1.13)$$

Lorsque le rapport de forces de gravité et de tension interfaciale est faible, l'interface entre les



Tube capillaire

FIGURE 1.4 – Représentation de deux phases non miscibles 1 et 2 dans un tube capillaire

deux fluides est sphérique dans un tube capillaire de petit diamètre, ce qui permet d'écrire l'équation de Laplace sous la forme :

$$P_1 - P_2 = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (1.14)$$

où r est le rayon du tube capillaire et θ l'angle de mouillage.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la tension interfaciale dont les plus courantes sont présentées ci-dessous.

La méthode d'ascension capillaire consiste à plonger un capillaire dans la phase liquide dans une cellule thermostatée et pressurisée. Cette mesure se base sur la loi de Jurin (figure 1.5) qui montre que :

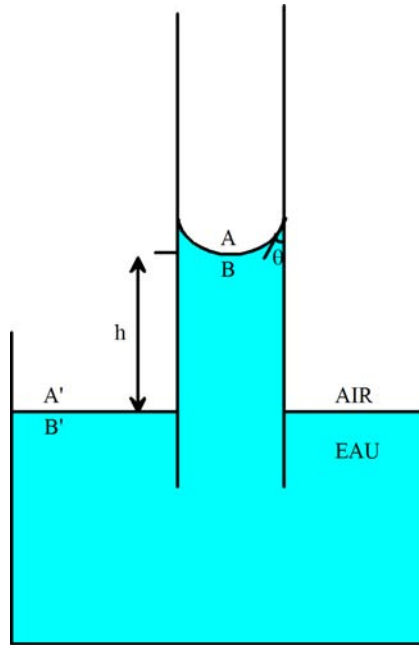
$$\gamma = \frac{1}{2} r g h \frac{\Delta\rho}{\cos\theta} \quad (1.15)$$

où γ est la tension interfaciale, r est le rayon du capillaire, g , l'accélération de pesanteur, h la montée du liquide le plus dense dans le capillaire, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique en valeur absolue et θ l'angle de contact à la ligne triple capillaire/ liquide 1/liquide 2.

La méthode de Wilhelmy sert aussi à mesurer la tension de surface (figure 1.6) . Elle consiste à plonger un objet de forme géométrique simple (le plus souvent une plaque rectangulaire) dans le liquide et à mesurer la force exercée par le film montant à l'aide d'une balance. Cette tension est une contribution du poids réduit (poids - poussée d'Archimède) et de la tension superficielle. Elle s'écrit de façon générale :

$$F = p\gamma \cos\theta \quad (1.16)$$

où p désigne la longueur de la ligne triple et θ l'angle de contact du fluide sur la plaque.



$$P_A = P_{A'} - \rho_{air}gh$$

$$P_B = P_{B'} - \rho_{eau}gh$$

$$P_A - P_B = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} = P_{A'} - P_{B'} + (\rho_{eau} - \rho_{air})gh$$

$$P_{A'} = P_{B'}$$

FIGURE 1.5 – Loi de Jurin appliquée au cas eau/air

La méthode de la goutte pendante est l'une des techniques les plus utilisées (voir figure 1.7). Une goutte de la phase la plus dense est formée dans la phase la moins dense et maintenue en équilibre à l'extrémité d'un capillaire. Une image de la goutte est alors numérisée et son profil est traité par un algorithme qui consiste à minimiser l'écart entre le profil théorique et le profil expérimental de la goutte. Cet écart dépend de la tension interfaciale par l'intermédiaire des phénomènes capillaires.

La **méthode de la goutte tournante** permet de mesurer des tensions interfaciales faibles comprises entre 10 et 10^{-5} mN/m. L'expérience consiste à faire tourner autour de son axe un cylindre rempli de la phase la plus dense et à introduire en son centre une goutte de la phase la moins dense avec une seringue. La rotation du cylindre entraîne un allongement de la goutte introduite qui fini par atteindre une longueur correspondant à l'équilibre entre les forces interfaciales et les forces centrifuges. La tension interfaciale est calculée à partir de la forme de la goutte et de la vitesse de rotation du cylindre.

Dans les conditions de gisement, la tension interfaciale entre l'huile et l'eau est de l'ordre de 15.10^{-3} à 35.10^{-3} N.m⁻¹, entre l'huile et le gaz de 1.10^{-3} à 8.10^{-3} N.m⁻¹ et entre l'eau et le gaz de 35.10^{-3} à 55.10^{-3} N.m⁻¹.

A 20 °C, la tension superficielle de l'eau est de l'ordre de 72.10^{-3} N.m⁻¹.

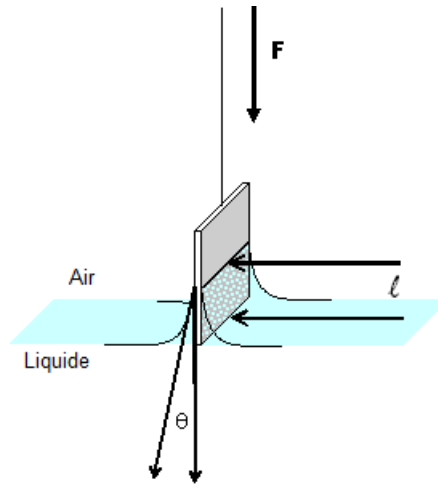


FIGURE 1.6 – Méthode de Wilhelmy

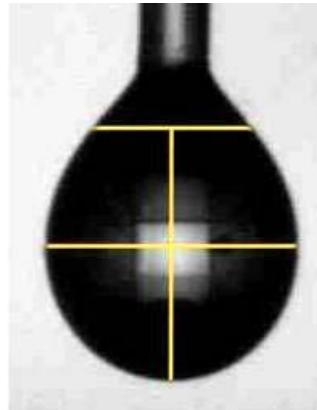


FIGURE 1.7 – Goutte pendante

1.2.1.2 Mouillage

La mouillabilité est la capacité d'un fluide à recouvrir une surface solide ou un autre liquide. L'angle caractéristique définissant la mouillabilité d'un fluide est nommé angle de contact (ou angle de mouillage) et est noté θ . Cet angle est mesuré à l'intérieur de l'un ou l'autre des fluides en présence (voir Figure 1.8).

D'un point de vue qualitatif, la définition de la mouillabilité est la suivante : une surface est en contact avec deux fluides séparés par une interface, cette surface est d'autant plus mouillable à l'un de ces fluides que l'angle de contact est proche de zéro. Toutefois, l'angle de contact n'a pas une valeur fixe et celle-ci dépend du processus de mise en place des fluides ainsi que des propriétés de la paroi solide. Elle diffère également selon que les fluides sont statiques ou mobiles. On définit un coefficient d'étalement \mathcal{S} dont le signe permet de déterminer si le mouillage est total ($\mathcal{S} > 0$) ou partiel ($\mathcal{S} < 0$)

$$\mathcal{S} = \gamma_{\sigma\beta_1} - (\gamma_{\sigma\beta_2} + \gamma_{\beta_1\beta_2}) \quad (1.17)$$

On notera que si les propriétés de mouillage ou de mouillabilité sont bien définies à l'échelle de la surface (échelle du pore), la mouillabilité d'un milieu poreux, qui est une propriété

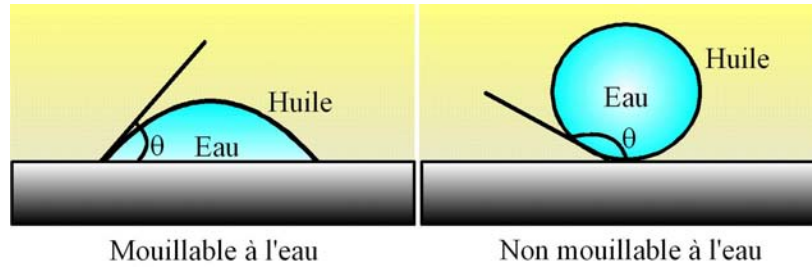


FIGURE 1.8 – Exemple de mouillage d’un solide par deux liquides non miscibles

macroscopique, est évaluée par diverses méthodes expérimentales. Un milieu poreux est dit mouillable à un fluide si ce fluide tend à déplacer spontanément un autre fluide initialement présent ; les milieux constitués de minéraux tels que la silice sont généralement mouillables à l’eau. Cependant, certaines roches calcaires sont préférentiellement mouillables à l’huile. Dans le cas des gisements pétroliers, on peut rencontrer des roches dans un état de mouillabilité mixte, où une partie de la roche sera mouillable à l’huile tandis que le reste sera mouillable à l’eau. Cela est principalement dû au fait que les roches-réservoirs sont constituées de minéraux ayant des mouillabilités très différentes. Il est possible qu’une roche mouillable initialement à l’eau ne le soit plus après le passage d’un liquide complexe comme une huile de gisement.

La mouillabilité ayant une influence importante sur les écoulements polyphasiques, sa connaissance exacte dans les milieux poreux utilisés est essentielle pour avoir une idée de la répartition des fluides à l’échelle microscopique.

A partir de la mouillabilité, les notions d’imbibition et de drainage peuvent être définies. L’imbibition est le déplacement d’un fluide non-mouillant par un fluide mouillant (pour un milieu mouillable à l’eau, le déplacement de l’huile par l’eau). Inversement, le drainage est le déplacement d’un fluide mouillant par un fluide non-mouillant (pour un milieu mouillable à l’eau, le déplacement de l’eau par l’huile).

1.2.1.3 Pression capillaire

La **pression capillaire**, notée P_c , est la différence de pression existant entre deux points infiniment voisins et situés de part et d’autre d’une interface à l’équilibre, délimitant un fluide non-mouillant 1 d’un fluide mouillant 2.

$$P_c = P_1 - P_2 \quad (1.18)$$

La pression capillaire met en jeu les principaux phénomènes observés à l’échelle du pore tels que les forces de surface ou la mouillabilité. A l’échelle du pore les forces capillaires prédominent devant les forces de gravité. La distribution des fluides à cette échelle est donc gouvernée par les forces capillaires. Le fluide mouillant tend à remplir les pores les plus fins tandis que le fluide non-mouillant tend à remplir les pores les plus gros. La pression capillaire est proportionnelle à la tension interfaciale et inversement proportionnelle à la taille des rayons de pores.

Dans le cas d’un tube capillaire mouillable à l’eau de rayon r contenant de l’huile et de l’eau, l’application des équations 1.14 et 1.18 permet d’obtenir la relation :

$$P_c = P_o - P_w = \frac{2\gamma_{(o,w)}\cos\theta}{r} \quad (1.19)$$

où $\gamma_{(o,w)}$ est la tension interfaciale eau/huile et θ l'angle de mouillage. D'après l'équation 1.19, dans le cas d'un mouillage parfait, la pression capillaire sera d'autant plus faible que le rayon r du tube capillaire sera élevé. Si le milieu poreux est modélisé par un ensemble de tubes capillaires, sa perméabilité sera alors proportionnelle à r^2 , et la pression capillaire sera donc inversement proportionnelle à \sqrt{k} . La pression capillaire d'un milieu sera, par conséquent, d'autant plus élevée que la perméabilité du milieu sera faible.

1.2.1.4 Nombre capillaire, rapport de viscosité

Considérons un écoulement diphasique (par exemple eau-huile) au cours duquel le fluide non mouillant est déplacé par le fluide mouillant. Les forces en présence sont :

- les forces capillaires liées à l'interface entre deux fluides,
- les forces visqueuses liées au fluide déplaçant et celles liées au fluide déplacé.

On peut définir un nombre adimensionnel, le nombre capillaire, qui est le rapport des forces visqueuses aux forces capillaires.

$$Ca = \frac{\mu v}{\gamma} \quad (1.20)$$

avec μ la viscosité du fluide déplaçant, v sa vitesse et γ la tension interfaciale.

Lorsque $Ca \ll 1$, les effets capillaires dominent les effets visqueux. Lors des opérations classiques de récupération des hydrocarbures, on peut considérer une vitesse d'avancée de front de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ (1 pied/jour), une viscosité du fluide déplaçant (eau) de 10^{-3} Pa.s et une tension interfaciale eau/huile de l'ordre de $30 \cdot 10^{-3} \text{ mN.m}^{-1}$. Ces conditions nous donnent une valeur de Ca de l'ordre de 10^{-7} . Cette valeur peut être modifiée en changeant la valeur de la viscosité, par l'utilisation par exemple de solutions de polymères, ou bien en réduisant la tension interfaciale par l'utilisation de tensioactifs. Loin des puits, il est difficile d'obtenir des vitesses élevées de déplacement.

On peut aussi définir un rapport de viscosité

$$M_v = \frac{\mu_1}{\mu_2} \quad (1.21)$$

avec μ_1 la viscosité du fluide déplaçant et μ_2 la viscosité du fluide déplacé. La différence entre les viscosités des fluides déplaçant et déplacé conduit à des phénomènes d'instabilités tels que les digitations visqueuses. Celles-ci se manifestent lorsque la viscosité du fluide déplaçant est inférieure à la viscosité du fluide déplacé. Dans ce cas, l'écoulement est plus facile dans les zones où le fluide déplacé a été remplacé par le fluide déplaçant ; ainsi, une petite irrégularité dans le front aura tendance à être amplifiée. Cette irrégularité est en général due à une inhomogénéité locale de la roche. Lorsque la viscosité du fluide déplacé est supérieure à la viscosité du fluide déplaçant les digitations naissantes se résorbent. Pour les éviter il « suffit » donc de diminuer le rapport de viscosité, soit en rendant le fluide déplacé moins visqueux, soit en rendant le fluide déplaçant plus visqueux.

Un « diagramme de phase » avec en abscisse le rapport de viscosité et en ordonnée le nombre capillaire a été proposé par Lenormand [13]. Il est présenté sur la figure 1.9 et aboutit aux conclusions suivantes :

- lorsque le nombre capillaire est élevé avec un rapport de viscosité inférieur à 1, on observe la formation de digitations visqueuses
- dans le cas d'un nombre capillaire élevé et d'un rapport de viscosité supérieur à 1, un front stable se propage dans le milieu poreux.
- lorsque le nombre capillaire est faible, on a selon les valeurs, un domaine capillaire continu ou un domaine capillaire discontinu.

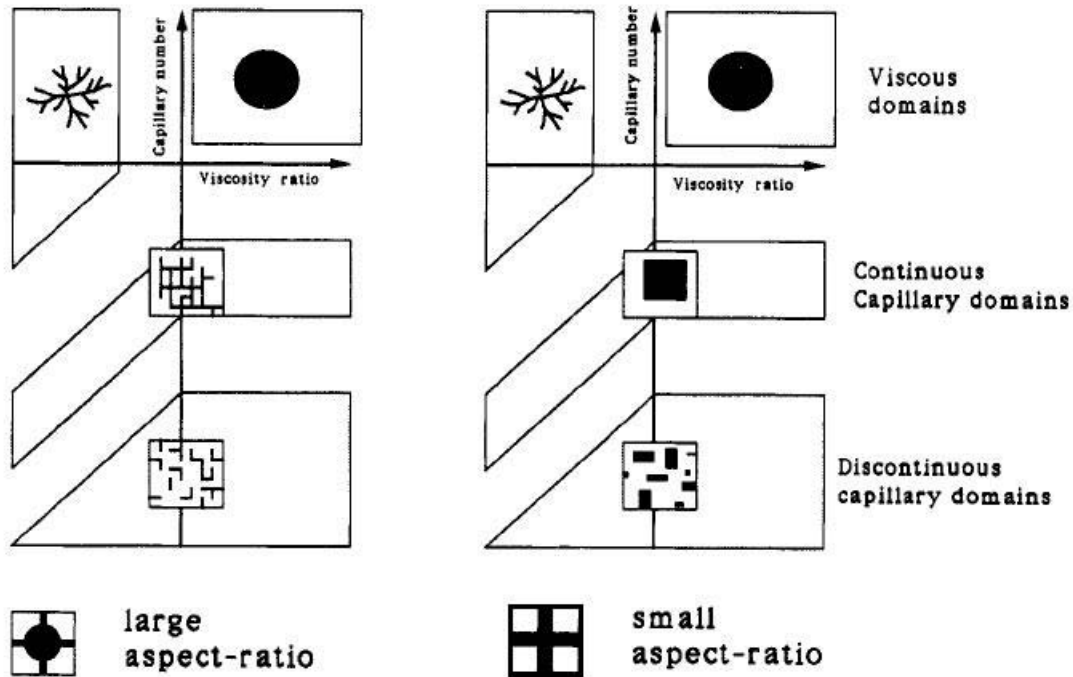


FIGURE 1.9 – Diagramme de phase pour l'imbibition ([13])

Les différentes forces mises en jeu à l'échelle du pore jouent un rôle dans l'efficacité de la production de pétrole, via le nombre capillaire. Ainsi, selon les roches, il advient que plus le nombre capillaire est élevé, plus la saturation résiduelle en huile diminue, donc plus la production augmente [14].

1.2.1.5 Équations générales

Dans le cas d'un écoulement de deux fluides non-miscibles le modèle de Stokes (voir les équations 1.2 et 1.3) permet de décrire l'écoulement de chacune des phases β_1 et β_2 :

$$-\nabla P_i + \rho_i \mathbf{g} + \mu_i \nabla^2 \mathbf{v}_i = 0 \quad (1.22)$$

L'équation de continuité, dans le cas incompressible, s'écrit :

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_i = 0 \quad (1.23)$$

pour $i = \beta_1, \beta_2$.

En notant la phase solide σ , les conditions aux limites s'écrivent :

- $\mathbf{v}_i = 0$ à l'interface phase fluide β_i - phase solide σ , pour $i = \beta_1, \beta_2$
- $\mathbf{v}_{\beta_1} = \mathbf{v}_{\beta_2}$ à l'interface fluide β_1 - fluide β_2
- $\mathbf{n} \cdot (\boldsymbol{\Sigma}_1 - \boldsymbol{\Sigma}_2) = \frac{\gamma}{R} \mathbf{n}$ à l'interface fluide β_1 - fluide β_2 avec \mathbf{n} , la normale unitaire à l'interface fluide β_1 - fluide β_2

Cette dernière condition aux limites exprime la différence de contraintes normales à l'interface de deux phases fluides en fonction du rayon de courbure R et de la tension interfaciale γ entre les deux fluides. Le tenseur de contraintes $\boldsymbol{\Sigma}_i$ (pour $i = \beta_1, \beta_2$) associé à la phase β_i est défini par

$$\boldsymbol{\Sigma}_i = -P_i \mathbf{I} + \mu_i (\nabla \mathbf{v}_i + \nabla^t \mathbf{v}_i) \quad (1.24)$$

1.2.2 Description à l'échelle macroscopique

1.2.2.1 Saturations

La saturation S_{β_i} d'une phase β_i est définie par la proportion du volume de pores occupé par cette phase :

$$S_{\beta_i} = \frac{V_{\beta_i}}{V_P} \quad (1.25)$$

où V_{β_i} et V_P sont respectivement le volume de la phase fluide β_i et le volume de pores. Pour un milieu saturé (en écoulement diphasique) la somme des saturations est égale à 1.

Lors du drainage d'un milieu poreux, la saturation en eau obtenue en fin de déplacement est dite irréductible et est notée S_{wi} . Lors d'une imbibition sur un milieu mouillable à l'eau, la saturation finale en huile est dite résiduelle et est notée S_{or} .

1.2.2.2 Loi de Darcy Généralisée

La prise de moyenne du système d'équations allant de 1.22 à 1.24 permet d'écrire, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement pour chacune des phases. Pour la quantité de mouvement on obtient [7, 15, 16] :

$$\langle \mathbf{v}_1 \rangle = -\frac{\mathbf{K}_{11}^*}{\mu_1} \cdot \left(\nabla \langle P_1 \rangle^{\beta_1} - \rho_1 \mathbf{g} \right) - \frac{-\mathbf{K}_{21}^*}{\mu_2} \cdot \left(\nabla \langle P_2 \rangle^{\beta_2} - \rho_2 \mathbf{g} \right) \quad (1.26)$$

$$\langle \mathbf{v}_2 \rangle = -\frac{\mathbf{K}_{22}^*}{\mu_2} \cdot \left(\nabla \langle P_2 \rangle^{\beta_2} - \rho_2 \mathbf{g} \right) - \frac{-\mathbf{K}_{12}^*}{\mu_1} \cdot \left(\nabla \langle P_1 \rangle^{\beta_1} - \rho_1 \mathbf{g} \right) \quad (1.27)$$

Dans l'équation 1.26 (respectivement 1.27), le tenseur \mathbf{K}_{11}^* (respectivement \mathbf{K}_{22}^*) est le tenseur de perméabilité effective de la phase fluide 1 (respectivement 2). Les tenseurs \mathbf{K}_{12}^* et

\mathbf{K}_{21}^* sont les tenseurs de couplage rendant compte des échanges de quantité de mouvement entre les phases au travers des interfaces 1/2.

Dans la pratique, le système d'équation précédent est peu utilisé à cause de la difficulté d'estimation des termes de couplage. De plus, des résultats expérimentaux [17] tendent à montrer que ces termes sont négligeables en milieu poreux. Ce qui nous conduit à la loi de Darcy Généralisée, Les tenseurs de perméabilité K_{ii}^* étant dorénavant notés \mathbf{K}_i^* :

$$\langle \mathbf{v}_i \rangle = -\frac{\mathbf{K}_i^*}{\mu_i} \cdot \left(\nabla \langle P_i \rangle^{\beta_i} - \rho_i \mathbf{g} \right) \quad (1.28)$$

où \mathbf{K}_i^* est le tenseur de perméabilité du fluide β_i et est fonction de la saturation S_i .

Dans le cas particulier d'un écoulement unidirectionnel, en l'absence de gravité, l'équation 1.28 donne, pour chacune des phases β_1 et β_2 :

$$\langle \mathbf{v}_i \rangle = -\frac{\mathbf{K}_i^*}{\mu_i} \frac{d \langle P_i \rangle^{\beta_i}}{dx} \quad (1.29)$$

En supposant un milieu poreux de section A et de longueur L , l'intégration de l'équation 1.29 donne le modèle de Darcy Généralisé 1D :

$$\frac{Q_i}{A} = \frac{k_i}{\mu_i} \frac{\Delta P_i}{L} \quad (1.30)$$

avec Q_i le débit volumique de la phase fluide i , k_i la perméabilité de la phase fluide i et $\Delta P_i = P_{(i,1)} - P_{(i,2)}$ la perte de charge.

1.2.2.3 Perméabilités relatives

Considérons un écoulement diphasique et unidirectionnel dans un milieu homogène et isotrope. D'une manière générale, on définit la perméabilité relative $k_{ri}(S_i)$ du milieu poreux à la phase i , pour une saturation S_i , à l'aide de la perméabilité effective k_i du milieu à cette même phase et d'une perméabilité de référence k , de la manière suivante :

$$k_{ri}(S_i) = \frac{k_i(S_i)}{k} \quad (1.31)$$

Lorsqu'un milieu poreux est mouillable à l'eau, on choisit généralement comme perméabilité de référence, la perméabilité du milieu à l'eau, lorsque celui-ci est totalement saturé en eau.

Pour un couple eau-huile, où l'eau est le fluide mouillant, l'allure des courbes de perméabilités relatives est donnée par la figure 1.10 [2]. Ces courbes peuvent être obtenues expérimentalement par des méthodes stationnaires ou instationnaires. Par exemple, une méthode stationnaire consiste à injecter graduellement une proportion d'eau dans un échantillon saturé en huile, à la saturation irréductible en eau S_{wi} , ce processus correspondant à une suite d'écoulements diphasiques permanents.

On observe que la perméabilité relative à l'eau k_{rw} augmente lorsque la saturation en huile diminue, jusqu'à une valeur maximale atteinte pour la saturation résiduelle en huile S_{or} . Dans le même temps, la perméabilité relative à l'huile k_{ro} diminue jusqu'à s'annuler.

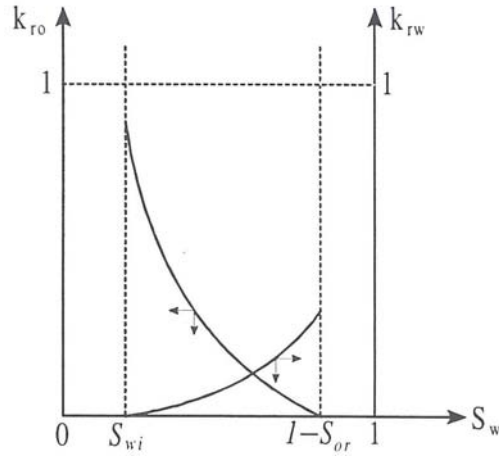


FIGURE 1.10 – Perméabilités relatives [2]

Dans le cas d'un milieu mouillable à l'eau, on note que la perméabilité relative à l'eau k_{rw} au S_{or} est nettement inférieure à la perméabilité à l'huile k_{ro} au S_{wi} .

$$k_{ro}(S_{wi}) \gg k_{rw}(S_{or}) \quad (1.32)$$

La mouillabilité d'un milieu a effectivement un effet sur les perméabilités relatives eau/huile du milieu [18]. Si un milieu poreux est mouillable à l'eau, alors l'eau s'écoule à travers un réseau de pores de petites tailles, donc de faible perméabilité, tandis que l'huile, ne pouvant pas accéder aux petits pores, circule au centre des gros pores constituant un réseau de forte perméabilité. C'est pourquoi pour un tel milieu, la perméabilité relative à l'huile à la saturation irréductible à l'eau est toujours supérieure à la perméabilité relative à l'eau à la saturation résiduelle en huile.

Dans un milieu poreux mouillable à l'eau, l'huile s'écoulant plus facilement du fait de la présence d'un film d'eau à la paroi, on parle d'effet de lubrification de la phase huile. La perméabilité relative à l'huile à la saturation irréductible en eau $k_{ro}(S_{wi})$ peut ainsi être supérieure à la perméabilité absolue du milieu à l'eau [19].

1.2.2.4 Relation entre pression capillaire et saturation

Les forces capillaires se décrivent de façon relativement satisfaisante à l'échelle du pore. Définir la capillarité à plus grande échelle nécessite d'avoir recours à des mesures expérimentales portant sur des échantillons de milieu poreux. L'équation de Laplace présentée à l'équation 1.12 exprime que la pression capillaire entre fluides dépend de la courbure ξ de l'interface.

$$P_c = P_1 - P_2 = \gamma\xi \quad (1.33)$$

Considérons un milieu poreux de dimensions suffisamment petites pour négliger l'influence de la pesanteur. Dans chacun des pores de cet échantillon, l'interface présente une courbure constante directement liée à la valeur de la pression capillaire comme le montre l'équation 1.33. Or, pour des raisons de mouillabilité, l'interface doit se raccrocher à la paroi avec un angle de mouillage θ bien déterminé. Dans un pore modélisé par une géométrie simple,

comme par exemple un pore conique (figure 1.11), la courbure et l'angle de contact étant imposés, la position du fluide dans le pore est parfaitement déterminée. Ainsi, la proportion des deux fluides contenus dans ce pore est implicitement liée à la pression capillaire. Ce type de raisonnement permet d'appréhender la relation entre la pression capillaire et la saturation.

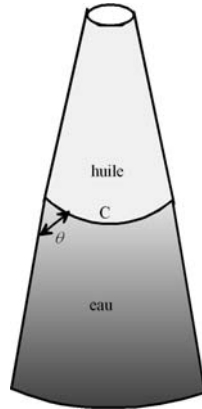


FIGURE 1.11 – Distribution de deux fluides dans un pore conique

Ce raisonnement simple ne peut pas s'appliquer à un milieu poreux réel. En effet, différentes formes d'interfaces peuvent satisfaire une même valeur de pression capillaire avec des saturations très différentes. D'où la nécessité de relations expérimentales reliant la pression capillaire à la saturation. Pour un état d'équilibre donné, la relation entre la pression capillaire et la saturation dépend de la façon dont cet état a été atteint. La figure 1.12 représente l'allure des courbes de pressions capillaires en fonction de la saturation du fluide mouillant.

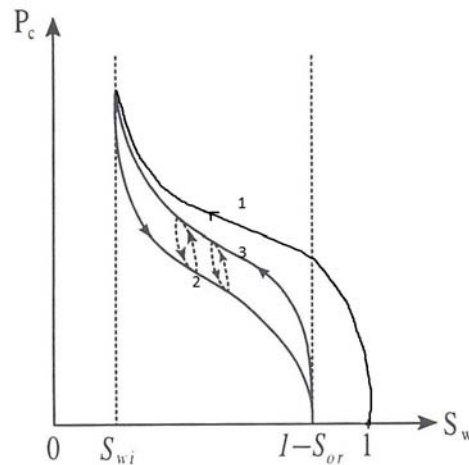


FIGURE 1.12 – Pression capillaire

La courbe 1 représente le processus de drainage initial d'un échantillon entièrement saturé en eau. Elle illustre la surpression nécessaire pour mettre en place une saturation en huile dans un milieu initialement saturé en eau. Au fur et à mesure de l'injection d'huile une pression capillaire de plus en plus élevée est nécessaire pour augmenter la saturation en huile. La courbe tend vers une valeur correspondant à la saturation irréductible en eau S_{wi} . Cette eau est immobilisée à l'intérieur de l'échantillon.

Si, à partir de la saturation irréductible en eau S_{wi} , on déplace lentement l'huile par l'eau, on obtient la courbe 2, associée au processus d'imbibition. L'augmentation de la saturation en

eau s'accompagne d'une diminution de la pression capillaire, qui tend vers 0 pour la saturation résiduelle en huile S_{or} .

La courbe 3 représente le processus de second drainage d'un échantillon saturé en eau, en présence d'huile résiduelle.

Les courbes en pointillés reliant la courbe de drainage et la courbe d'imbibition traduisent le fait que tout point de l'aire comprise entre les deux courbes est susceptible de représenter un état d'équilibre.

1.3 Mécanismes de piégeage de l'huile

En général, lors de l'exploitation d'un réservoir, l'huile initialement en place est déplacée vers le puits de production par un autre fluide. Les causes de récupération non-totales peuvent être analysées à différentes échelles : l'échelle du pore, l'échelle d'un tube d'écoulement et l'échelle du réservoir. Nous ne nous intéresserons ici qu'à l'échelle du pore et l'échelle du réservoir.

1.3.1 L'échelle du pore

A cette échelle, lors du déplacement d'huile par un fluide, on peut distinguer deux cas : le fluide déplaçant est complètement non miscible avec l'huile ou le fluide déplaçant est miscible (ou partiellement miscible) avec l'huile.

Étudions le cas d'un déplacement avec un fluide totalement non miscible. Considérons une zone de l'espace poral délimitée par une ligne. Elle est soumise à différentes forces : la force de gravité s'exerçant sur le volume de la gouttelette et les forces de contact s'exerçant le long de la ligne de contact.

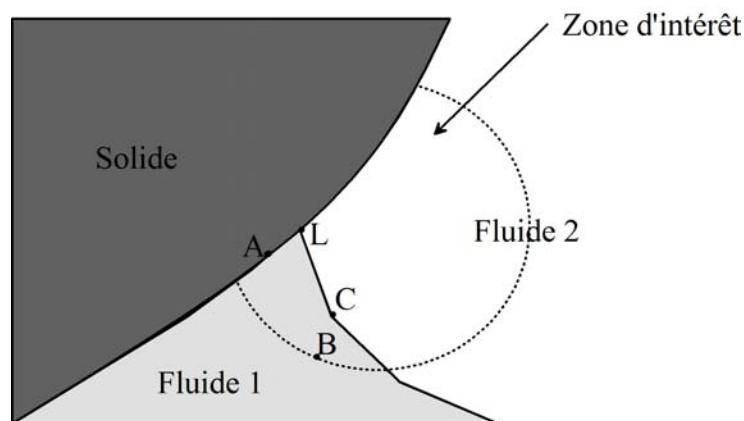


FIGURE 1.13 – Une « gouttelette » de fluide à l'échelle du pore [20]

Considérons la « gouttelette » de fluide représentée sur la figure 1.13 et examinons les forces de contact en présence. Au point A, la goutte est liée au solide et les forces de contact sont telles que l'écoulement de fluide satisfait la condition de non-glissement, ce qui implique que la vitesse du fluide est égale à celle du solide.

Au point B, le même fluide est présent de part et d'autre de la goutte et les forces de contact proviennent des contraintes existant à l'intérieur de la phase fluide. Ces contraintes viennent de la différence de pression entre les puits d'injection et de production et la non-uniformité de la vitesse du fluide. Lorsque le fluide s'écoule dans le pore, il subit une très grande déformation puisque, à cause de la condition de non-glisement, une partie de la goutte (celle attachée au grain) est au repos.

Au point C, la frontière se fait avec un autre fluide et les forces de contact sont les forces capillaires qui s'exercent sur l'interface fluide-fluide.

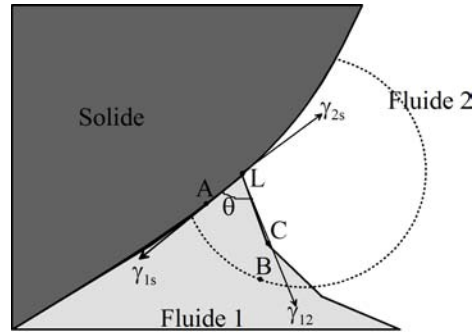


FIGURE 1.14 – Forces capillaires

Au niveau de la ligne de contact L (cf figure 1.14), l'interface entre les deux fluides est principalement contrôlée par les propriétés de mouillage de la surface. Les forces capillaires s'exercent sur la ligne de contact et ont pour origine les interfaces fluide-fluide et fluide-solide. La force exercée par chacune des interfaces est perpendiculaire à la ligne de contact, tangente à l'interface et dirigée vers celle-ci. Les valeurs de ces forces par unités de surface représentent les tensions interfaciales γ_{1s} , γ_{2s} et γ_{12} . A l'équilibre, ces tensions satisfont l'équation de Young

$$\gamma_{1s} + \gamma_{12}\cos\theta = \gamma_{2s} \quad (1.34)$$

où θ est l'angle de contact (pris dans la phase fluide 1). Lorsque ce dernier est inférieur à $\pi/2$, le fluide 1 est mouillant au solide et le fluide 2 est non mouillant.

A l'échelle du pore, les forces capillaires sont largement majoritaires et gouvernent la distribution des fluides. La phase mouillante (par exemple l'eau) occupe les zones étroites tandis que la phase non mouillante (par exemple l'huile) occupe préférentiellement les pores de grande taille.

Lorsque sa proportion dans l'espace poral devient suffisamment faible, la phase d'huile se divise en gouttes qui se retrouvent dans les gros pores et qui sont environnées par le fluide déplaçant. Les gouttes d'huiles en question continuent à circuler à travers le milieu mais il se peut que sur leur chemin elles rencontrent des pores trop étroits pour elles. Pour entrer dans de tels pores, il est nécessaire d'augmenter fortement la courbure de la goutte.

Comme nous l'avons vu en 1.2.1.1, lorsque les fluides sont au repos, la différence de pression entre les deux côtés de l'interface est donné par la pression de Laplace :

$$P_h - P_e = \gamma\xi \quad (1.35)$$

où ξ est la courbure de l'interface et γ la tension interfaciale. Cette équation reste valable lorsque les fluides sont en mouvement, car les forces visqueuses sont négligeables devant

les forces capillaires. Ainsi, pour permettre à la goutte de traverser le canal, la pression dans l'huile doit être supérieure à la pression dans le fluide environnant, d'une quantité proportionnelle à la tension interfaciale et inversement à la plus petite largeur du canal.

Une telle augmentation de la pression dans l'huile ne peut venir que d'une chute de pression dans la phase aqueuse environnante et cela sur toute la longueur de la goutte d'huile. Considérons le déplacement d'une goutte d'huile dans un canal comportant un étranglement (figure 1.15).

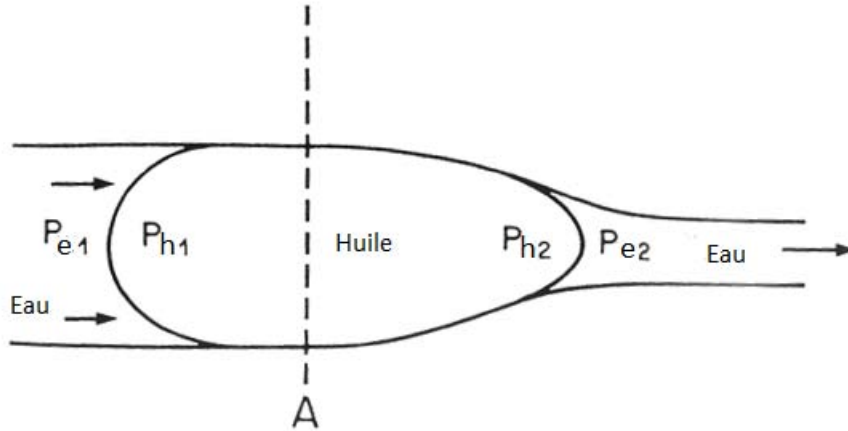


FIGURE 1.15 – Écoulement d'une goutte d'huile dans un canal comportant un étranglement

En amont comme en aval, la différence de pression entre l'eau et l'huile est donnée par la pression de Laplace.

$$P_{h1} - P_{e1} = \gamma \xi_1 \quad (1.36)$$

$$P_{h2} - P_{e2} = \gamma \xi_2 \quad (1.37)$$

L'écoulement ne peut se produire que si $P_{h2} < P_{h1}$, ce qui implique que

$$P_{w1} - P_{w2} > \gamma(\xi_2 - \xi_1) \quad (1.38)$$

En d'autres termes, si la perte de charge dans la phase aqueuse est trop faible, la goutte d'huile ne peut pas passer l'étranglement et reste piégée.

Il existe d'autres modèles de piégeage tels que le modèle du doublet de pore ou le snap-off [21]. La figure 1.16 présente le modèle du doublet de pore. Ce modèle permet d'illustrer une hétérogénéité locale qui consiste en une différence de rayon entre deux chemins d'écoulement possibles. Le doublet est ainsi constitué de deux pores parallèles dont l'un est bien plus large que l'autre et dont les entrées et sorties sont connectées. Ce modèle développé par More et Slobod [21] fait l'hypothèse que dans chaque pore, nous avons un écoulement de type Poiseuille et que la présence de l'interface ne perturbe pas l'écoulement. Ces hypothèses sont vérifiées si les pores sont bien plus longs que larges et que le déplacement se fait lentement. Nous faisons aussi l'hypothèse que lorsque l'interface arrive à la fin du doublet, la phase restant dans l'un ou l'autre des pores reste piégée. Dans le cas où les forces capillaires sont

négligeables, la vitesse d'avancée du front est supérieure dans le gros pore et le piégeage de l'huile a lieu dans le pore fin. Par contre, dans le cas où les forces capillaires sont dominantes sur les forces visqueuses (sans que celles-ci ne soient négligeables), la vitesse d'avancée est plus grande dans le pore fin et le piégeage de la phase non mouillante a lieu dans le pore le plus large (voir figure 1.16).

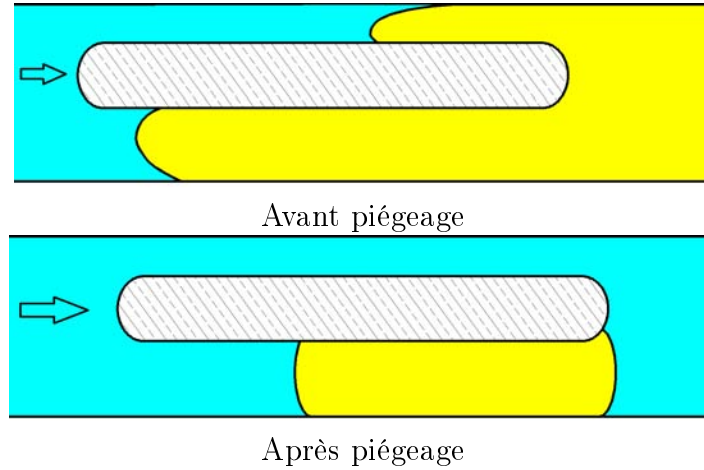


FIGURE 1.16 – Modèle du doublet de pore [21]

Le modèle du snap-off permet d'illustrer des différences de sections transversales le long de l'écoulement. Considérons une nappe d'huile poussée à travers un étranglement. Si la force appliquée est insuffisante pour forcer le passage de l'huile, celle-ci se divise en gouttes qui restent piégées à l'intérieur du pore tandis que l'eau les contourne (voir figure 1.17)

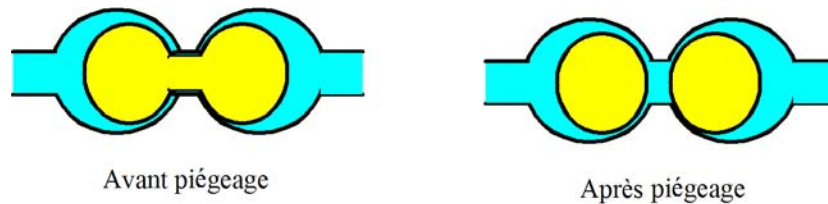


FIGURE 1.17 – Modèle du snap-off

Les trois situations décrites ci-dessus ne sont que des modèles simplifiés. Le piégeage dans un milieu réel est une combinaison de ces trois mécanismes. Ces mécanismes de piégeage conduisent directement aux notions de saturations résiduelles et irréductible décrites plus haut.

Nous avons défini le nombre capillaire (cf équation 1.20) $Ca = \frac{\mu v}{\gamma}$ qui représente le rapport des forces de viscosité aux forces interfaciales. μ est la viscosité du fluide déplaçant, v sa vitesse et γ la tension interfaciale avec l'huile. Augmenter considérablement le nombre capillaire permet de diminuer la saturation résiduelle en huile comme le montre la courbe de désaturation de la figure 1.18. Sur cette figure, on peut voir que la saturation résiduelle en huile ne commence à descendre que lorsque le nombre capillaire est de l'ordre de 10^{-5} et qu'elle tend vers zéro lorsque le nombre capillaire est de l'ordre de 10^{-2} . Or nous avons déterminé plus haut que le nombre capillaire moyen d'une imbibition est de 10^{-7} . Ce qui signifie qu'il faut réussir à le baisser de deux ordres de grandeurs au moins avant d'avoir un effet sur la saturation.

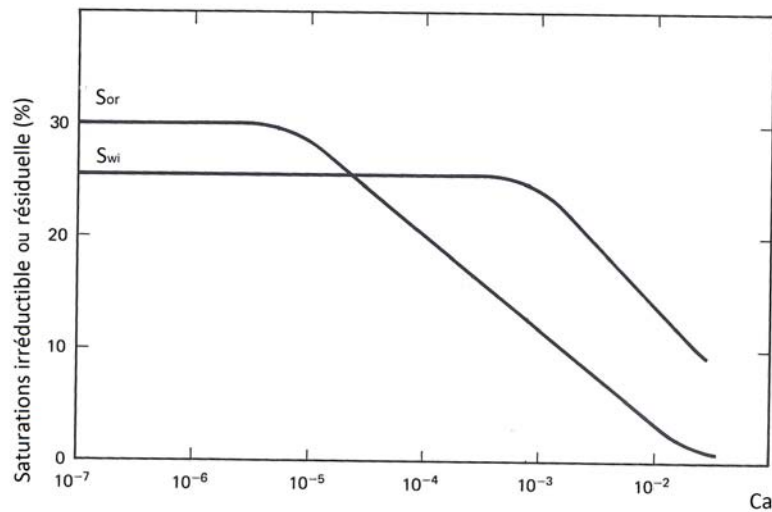


FIGURE 1.18 – Courbe de désaturation [21]

Dans le cas d'un déplacement de l'huile par un fluide totalement miscible, les fluides déplaçant et déplacé ne forment qu'une seule phase dont la vitesse varie en fonction de la position. Elle est maximale au centre des pores tandis qu'elle tend vers zéro le long de la surface des grains. Ainsi, le fluide déplaçant se déplace plus vite au centre des gros pores et l'huile non balayée reste dans les petits pores et le long des parois. Contrairement au cas totalement non miscible, l'huile non balayée n'est pas définitivement piégée car elle s'écoule encore même avec une vitesse très faible. De plus, la composition de l'écoulement n'étant pas uniforme, le phénomène de diffusion permet le transfert de l'huile des zones de faibles vitesses vers les zones de fortes vitesses. Cela peut aisément s'expliquer par la théorie de la diffusion-dispersion en milieu poreux. Ainsi, si le déplacement dure « suffisamment » longtemps, toute l'huile peut être récupérée.

Dans le cas où l'huile est déplacée par un fluide partiellement miscible, les phénomènes observés sont intermédiaires entre les deux cas décrits précédemment. Ainsi, des gouttes d'huile peuvent rester piégées à cause des forces capillaires. Cependant, des échanges peuvent se produire à l'interface fluide-fluide entre les gouttes piégées et le fluide déplaçant en écoulement, ce qui peut avoir un effet sur la récupération d'huile. En effet, les composants passant de l'huile vers le fluide déplaçant sont automatiquement déplacés, tandis que les composants passant du fluide déplaçant vers les gouttes d'huile piégées, augmentent leur volume, réduisent leur viscosité et abaissent la tension interfaciale, ce qui peut aider leur remobilisation. De plus, ces échanges peuvent induire la création d'une zone de mélange dont la composition varie entre celle du fluide déplaçant et celle de l'huile dans cette zone. Le déplacement peut donc être identique au cas de deux fluides totalement miscibles.

1.3.2 L'échelle du réservoir

Nous avons vu qu'à l'échelle du pore, la distribution des fluides est contrôlée par les forces capillaires. Cela n'est plus vrai à la grande échelle puisque ces forces, agissant dans toutes les directions s'annulent en grande partie. A l'échelle du réservoir les forces de gravité et la distribution de pertes de charge sont essentielles alors qu'on pouvait les négliger à l'échelle du pore.

Au cours de l'exploitation d'un réservoir, il est courant que lors de la percée du fluide déplaçant au puits producteur, une bonne partie de l'huile en place n'ait pas été déplacée. Cette huile n'est pas complètement piégée et si le déplacement continue, elle est lentement poussée vers le puits producteur. Cependant, la proportion de fluide déplaçant au niveau du puits producteur augmente avec le temps, ce qui rend l'exploitation du réservoir de moins en moins rentable (il faut en effet dans ce cas rajouter une étape de séparation pouvant être coûteuse).

Lors de l'injection d'un fluide déplaçant, on peut définir un rapport de mobilité :

$$M = \frac{\lambda_d}{\lambda_h} = \frac{k_d \mu_h}{k_h \mu_d} \quad (1.39)$$

Dans cette équation, μ_d et μ_h sont les viscosités du fluide déplaçant et de l'huile et k_d et k_h les perméabilités de ces fluides. Les rapports $\lambda_d = k_d/\mu_d$ et $\lambda_h = k_h/\mu_h$ sont les mobilités du fluide déplaçant et de l'huile. La proportion de la zone non balayée dépend fortement de ce rapport de mobilité M . En particulier, lorsqu'il est supérieur à 1, on assiste à un phénomène de digitations visqueuses qui induisent une percée précoce du fluide déplaçant au niveau du puits producteur.

Par ailleurs, les hétérogénéités du réservoir peuvent aussi avoir une incidence sur la vitesse de déplacement des deux fluides et en l'occurrence favoriser la vitesse du fluide déplaçant, induisant ainsi des zones non balayées. L'effet des hétérogénéités est amplifié lorsque le rapport de mobilité M est supérieur à 1 [20]. Considérons le modèle de réservoir à deux couches présenté à la figure 1.19. LA couche du bas étant de plus forte perméabilité que la couche du haut, le fluide déplaçant se déplace plus vite dans celle-ci. Si, en plus la mobilité du fluide déplaçant est plus grande que celle de l'huile, l'écoulement dans la couche de forte perméabilité est rendu d'autant plus facile, ce qui peut être perçu comme une amplification des effets d'hétérogénéités.

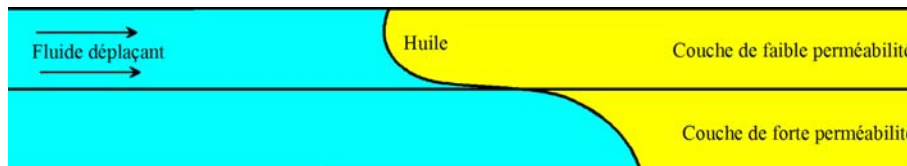


FIGURE 1.19 – Déplacement d'huile à travers un réservoir à deux couches [20]

1.4 Les méthodes chimiques de récupération

Nous avons vu qu'à l'échelle du pore, le piégeage de l'huile est principalement dû aux forces capillaires par l'intermédiaire du nombre capillaire. Certaines méthodes de récupération assistée permettent d'agir à cette échelle en améliorant le déplacement de l'huile.

A grande échelle, les forces de gravité et les hétérogénéités entraînent un mauvais balayage de l'huile par le fluide déplaçant et certaines zones ne sont pas balayées. En récupération assistée, il existe des méthodes permettant d'agir sur l'efficacité de balayage à grande échelle.

La figure 1.20 présente les facteurs sur lesquels permettent de jouer les méthodes de récupération assistée du pétrole les plus courantes.

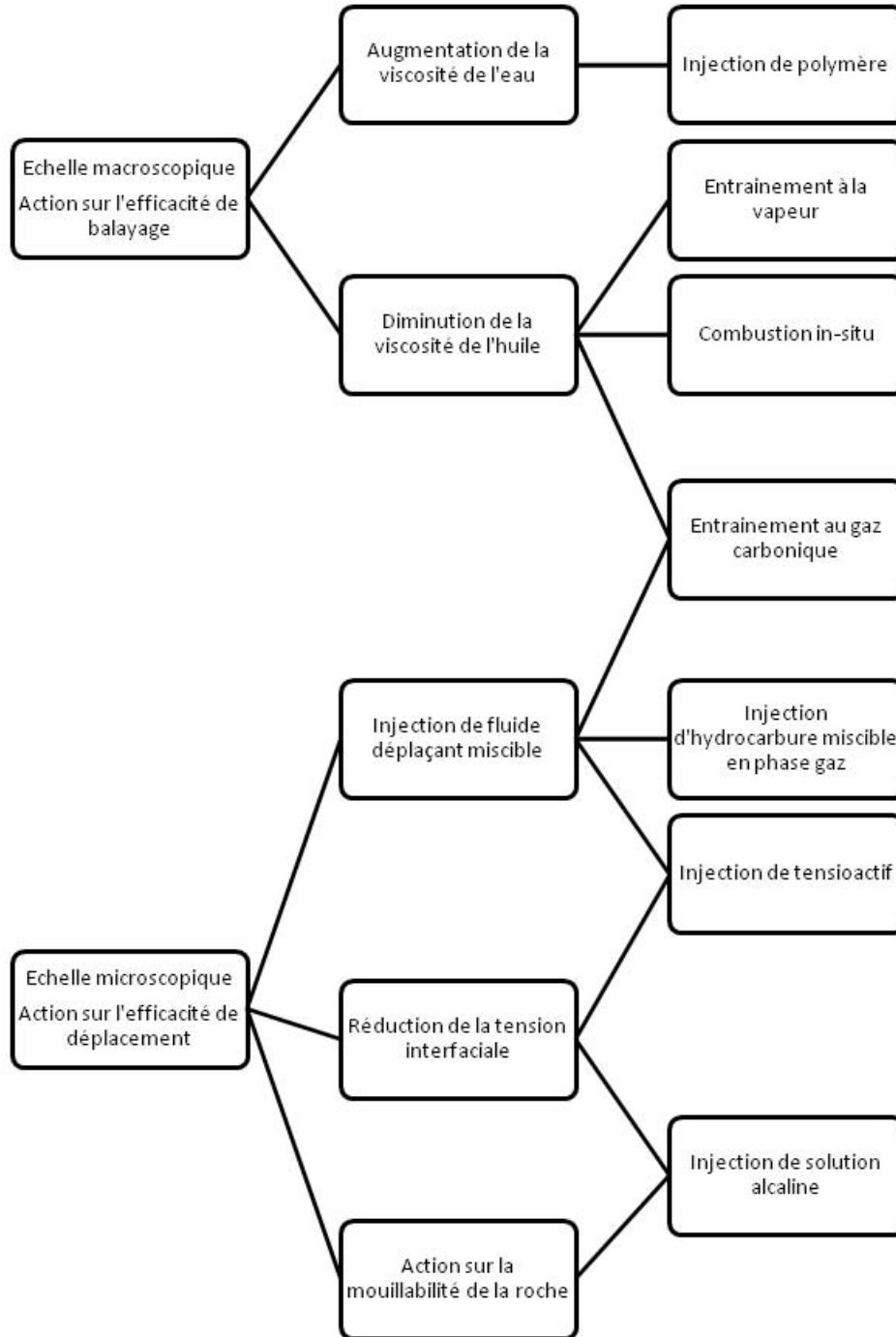


FIGURE 1.20 – Les méthodes de récupération assistée du pétrole [20]

Les méthodes chimiques consistent en l'utilisation de produits chimiques que sont les solutions

de polymères, les solutions de tensioactifs et les solutions alcalines.

1.4.1 Récupération par injection de polymères

Les polymères sont utilisés principalement dans le but de réduire le rapport de mobilité, cela en augmentant non seulement la viscosité de l'eau par ajout de quelques centaines de ppm, mais aussi en diminuant la perméabilité de la roche à l'eau. L'objectif ici, n'est pas l'huile résiduelle piégée par les forces capillaires à l'échelle microscopique, mais plutôt celle qui n'aurait pas été balayée à la fin de l'imbibition. Il s'agit donc d'une action à l'échelle macroscopique qui permet de diminuer la durée de balayage en générant une récupération plus rapide de l'huile. En effet, selon Sorbie [22], l'huile récupérée par injection de polymères aurait en théorie finie par l'être avec l'imbibition si elle avait duré plus longtemps. Ainsi, la saturation résiduelle en huile n'est pas modifiée. C'est pour cela que, pour tirer bénéfice de cette méthode, il est important de choisir le bon moment pour injecter les polymères.

Lorsqu'elles circulent en milieu poreux, les molécules de polymères sont « retenues », ce qui a pour avantage de réduire la perméabilité de la roche à l'eau mais pour inconvénient de diminuer l'efficacité de l'injection. Les mécanismes conduisant à la rétention des polymères sont l'adsorption, le piégeage mécanique et la rétention hydrodynamique (voir figure 1.21)

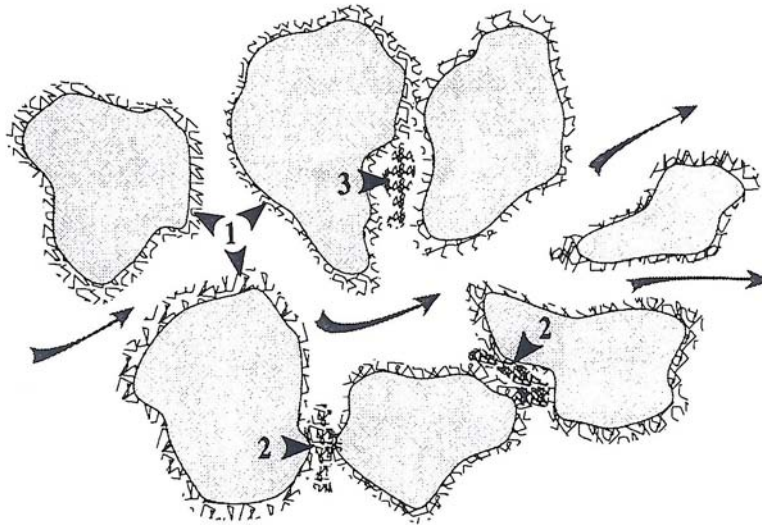


FIGURE 1.21 – Les différents types de piégeage [2]

1. L'**adsorption** résulte d'une interaction entre les molécules de polymère et la surface solide. Cette interaction se caractérise par une liaison des molécules à la surface de la roche due principalement à des liaisons physiques (Van der Waals, liaisons hydrogènes) plutôt qu'à des liaisons chimiques. Cette interaction provoque une fixation des molécules à la paroi, qui finissent par tapisser la surface solide accessible. Il s'agit du principal mécanisme de rétention de polymère
2. La rétention par **piégeage mécanique** a lieu lorsque les molécules de polymères de taille importante vont se loger dans des pores de petites tailles. Elle conduit à une obstruction de certains pores et donc à une réduction de perméabilité pouvant être irréversible.

3. La **rétenction hydrodynamique** est difficile à distinguer du piégeage mécanique. Elle correspond au piégeage de certaines macromolécules dans des pores ou apparaissent des points stagnants. Cette rétenction est réversible et varie avec le débit d'injection.

L'injection de polymères peut être utilisée avec succès lorsque la production d'eau commence à devenir supérieure à la production d'huile, pour des rapport de mobilité très défavorables à l'imbibition, pour des roches réservoirs de perméabilité assez élevée, très hétérogènes et peu argileuses. Parmi les polymères couramment utilisés il y a le xanthane et les polyacrylamides hydrolysés (HPAM) ou non (PAM).

1.4.2 Récupération par injection de tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui ont tendance à se positionner à l'interface de deux fluides non miscibles tout en réduisant la tension interfaciale. Ils seront étudiés plus en détails dans le chapitre II. Pour la récupération assistée des hydrocarbures ils sont utilisés afin d'agir à l'échelle du pore en réduisant la tension interfaciale entre l'huile et l'eau. De ce fait, ils permettent d'augmenter fortement le nombre capillaire et donc d'améliorer le déplacement de l'huile dans la roche. L'utilisation des tensioactifs permet en particulier de déplacer l'huile résiduelle non déplacée par imbibition et d'atteindre une saturation en huile proche de zéro, à condition d'atteindre des tensions interfaciales de l'ordre de 10^{-3} mN/m. Pour cela il est nécessaire d'utiliser des systèmes de micro-émulsions (cf Chapitre II 2.5.5).

En récupération assistée, les solutions de tensioactifs sont injectées sur une durée relativement courte, de façon à avoir un bouchon qui est suivi par un drainage avec une solution de polymère. Ce drainage permet d'assurer un contrôle de la mobilité par viscosité de façon à ce que l'huile résiduelle remobilisée par le bouchon de tensioactifs soit déplacée de façon uniforme et efficace vers le puits de production. Un bon contrôle de la mobilité permet d'assurer l'intégrité du bouchon de tensioactifs et d'éviter les effets de digitations visqueuses.

Des interactions entre le fluide et la roche peuvent avoir des effets sur l'efficacité de l'injection de tensioactifs. Il s'agit de l'adsorption, des phénomènes capillaires, des échanges de cations et phénomène de précipitation-dissolution. Ces phénomènes peuvent directement ou indirectement affecter la rétenction des molécules de tensioactifs et réduire l'efficacité de cette méthode.

1.4.3 Récupération par injection de solution alcaline

L'utilisation de solution alcaline permet d'agir à l'échelle microscopique par la création in-situ de composés tensioactifs. Ces composés sont issus d'une réaction entre les huiles brutes et les bases. La création de ces composés permet de réduire la tension interfaciale eau-huile. Ainsi, Jennings a montré que sur 160 huiles brutes testées, 80 % possèdent une activité de surface marquée lorsqu'elles sont mises en présence de bases [23]. Les composés qui réagissent sont des molécules de fort poids moléculaires tels que les asphaltènes et les résines.

Cependant, la réduction de la tension interfaciale n'est pas le mécanisme principal permettant une amélioration de la production d'huile. Comme nous l'avons vu précédemment, il est nécessaire d'obtenir des tensions interfaciales très basses avant d'obtenir un effet sur la récupération d'huile. Dans la majorité des cas décrits dans la littérature, les tensions interfaciales

mesurées sont supérieures à 0,01 mN/m [20], ce qui n'est pas suffisant pour avoir un effet sur le nombre capillaire. Néanmoins, de telles valeurs de tensions interfaciales favorisent la formation d'émulsions huile/eau à l'intérieur de la roche. Si la taille des gouttes d'huiles est plus petite que la taille des pores, les gouttes d'huiles sont facilement entraînées par le fluide déplaçant vers le puits de production. Lorsque la taille des gouttes est plus grande que les pores, les gouttes se retrouvent piégées dans le milieu, et l'amélioration de la production est issue d'une réduction de la mobilité de la phase aqueuse à l'échelle macroscopique.

En plus de l'effet sur la tension interfaciale, les solutions alcalines peuvent aussi avoir un effet sur la mouillabilité de la roche [24] et faciliter ainsi la production d'huile. Cependant, en fonction des bases utilisées, l'efficacité de cette méthode peut être altérée par des interactions avec la roche, induisant la formation de précipités et donc une réduction de perméabilité.

En général, les solutions alcalines sont couplées à des solutions de polymères et/ou de tensioactifs, donnant lieu à la méthode ASP (Alkaline-Surfactant-Polymer). Cette méthode a été testée en laboratoire et en champs et elle s'est révélée efficace pour déplacer la saturation résiduelle en huile [25, 26, 27]. Ainsi, l'utilisation de cette méthode dans le réservoir de Daqing en Chine a généré une augmentation de la production de 20 % de l'huile en place par rapport à l'imbibition [28]. La combinaison de ces trois agents chimiques ne permet pas seulement de combiner leurs avantages. Il existe en plus une synergie entre eux, c'est-à-dire que pris ensemble, leur action est meilleure que la somme de leurs effets individuels. Ainsi, la présence de polymère permet par exemple de diminuer l'adsorption des tensioactifs, ce qui permet d'obtenir une tension interfaciale plus basse que si le tensioactif était utilisé tout seul. De même, les tensioactifs formés in-situ par la réaction entre la base et l'huile se combinent avec les tensioactifs injectés et améliorent leur effet. Cela s'additionne aux effets de viscosité ou de mouillabilité induits respectivement par la présence de polymère ou de base. Cette méthode permet donc de récupérer le maximum de l'huile en place, à condition de trouver les bonnes proportions des différents constituants et la stratégie d'injection.

En effet, il est difficile de trouver les bonnes proportions car l'excès de l'un ou l'autre des constituants peut être contre-productif. Par exemple, une base trop forte peut réagir avec certains ions de la roche et entraîner des précipités. Ou alors une concentration trop élevée en base peut entraîner une réduction de la viscosité du polymère. Ainsi, l'ASP est une méthode dont l'efficacité a été prouvée mais elle peut être très coûteuse et difficile à mettre au point, d'où l'utilité de mettre au point d'autres méthodes de récupération.

Chapitre 2

Fluides complexes

2.1 Introduction

Préambule sémantique : Matière molle ou fluide complexe ?

La « matière molle » rassemble l'ensemble des états de la matière qui ont une réponse importante à une sollicitation faible, c'est-à-dire tous les systèmes intermédiaires existant entre les solides et les liquides habituels. Cela va des matières plastiques aux bulles de savon en passant par les gels, polymères, crèmes et cristaux liquides. Il s'agit d'un domaine de la physique très porteur et la littérature qui y est consacrée est importante. On y trouve aussi la notion de « fluide complexe » qui recouvre la même réalité. Tandis que le terme « matière molle » est très utilisé en physique (théorique, fondamentale), le terme « fluide complexe » est plutôt courant dans le domaine de la mécanique. Nous choisissons dans la suite de ce document de parler de « fluides complexes ».

Ainsi, les fluides complexes possèdent des propriétés intermédiaires entre le solide parfait et le liquide simple. Ce comportement particulier est dû à l'existence d'une échelle de taille caractéristique mésoscopique au sein du fluide complexe. Celle-ci est à l'origine d'un couplage entre la structure et l'écoulement. Les fluides complexes sont en effet composés d'« objets » qui, sous l'action d'une contrainte, peuvent se déformer (par exemple une goutte dans une émulsion ou une chaîne de polymère en solution). Un fluide complexe peut être décrit de façon simple en combinant les propriétés visqueuses d'un fluide et les propriétés élastiques d'un solide. Cette description est basée sur l'étude de la déformation d'un matériau δ en fonction d'une contrainte σ . La contrainte correspond à une force appliquée par unité de surface. La figure 2.1 présente l'illustration d'une expérience classique en rhéologie : le matériau est confiné entre deux plaques parallèles distantes de e ; on lui applique une contrainte σ . La contrainte est appliquée à l'une des plaques de surface S par l'intermédiaire de la force F :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2.1)$$

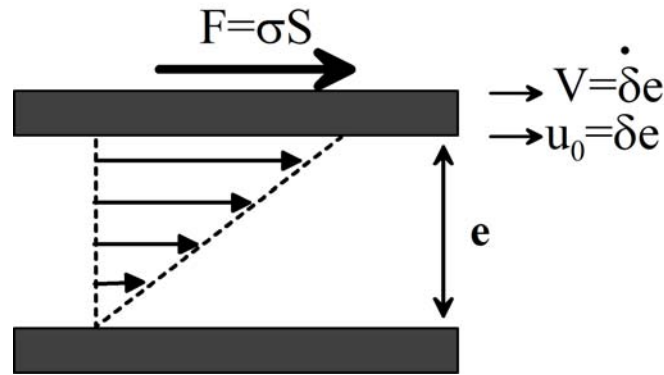


FIGURE 2.1 – Expérience de cisaillement simple

2.2 Généralités

2.2.1 Élasticité, viscosité et viscoélasticité

Un solide parfait est un matériau pour lequel la déformation est directement proportionnelle à la contrainte. Il est décrit par une loi de comportement appelée **Loi de Hooke** :

$$\sigma = G_0 \delta \quad (2.2)$$

où G_0 est l'élasticité et δ est la déformation. Cette dernière est constante dans toute la géométrie et donnée par $\delta = u_0/e$ où u_0 correspond au déplacement de la plaque. L'équation 2.2 montre que si la contrainte est supprimée, la déformation devient automatiquement nulle et le matériau retrouve sa forme initiale. Cet effet de mémoire de la forme initiale se traduit par l'élasticité.

Un fluide newtonien, ou fluide simple, est un matériau pour lequel le taux de déformation est directement proportionnel à la contrainte appliquée. Il est décrit par une loi de comportement appelée **Loi de Newton** :

$$\sigma = \mu \dot{\delta} \quad (2.3)$$

où μ est la viscosité dynamique et $\dot{\delta}$ est le taux de cisaillement (ou taux de déformation) subi par le fluide ; il est constant entre deux plaques et donné par $\dot{\delta} = v/e$. Contrairement au solide parfait, dans le fluide newtonien, la déformation ne disparaît pas avec la contrainte. Un fluide ayant subi une contrainte σ pendant un temps t subit une déformation permanente et irréversible donnée par $\delta = \sigma t/\mu$.

Que ce soit pour le solide parfait ou le fluide simple, la réponse du matériau à une sollicitation est instantanée. Les fluides complexes ont, quant à eux, des propriétés viscoélastiques, c'est à dire intermédiaires entre le solide parfait et le fluide newtonien. Ces propriétés sont dues à un couplage entre la structure et l'écoulement. A l'arrêt de la contrainte, les objets composant le fluide complexe retrouvent leur état initial en un temps caractéristique τ appelé **temps de relaxation viscoélastique**.

Deux régimes de sollicitation peuvent être distingués en fonction de la déformation ou du taux de déformation. Le régime est linéaire si les objets composant le fluide se déforment

proportionnellement à la contrainte appliquée. C'est le cas pour les écoulements à mouvement oscillatoire d'amplitude inférieure à une valeur critique de déformation δ_c . Pour les écoulements de cisaillement continu, le paramètre pertinent n'est pas la déformation mais le taux de déformation, pouvant être assimilé à une fréquence de sollicitation. Ainsi, dans ce cas, le régime est linéaire si $\dot{\delta} < \delta_c/\tau$. Le temps mis par les objets pour retrouver l'état initial est alors plus court que le temps de sollicitation du matériau. Lorsque $\dot{\delta} > \delta_c/\tau$, les objets n'ont plus le temps de retrouver leur configuration initiale entre deux sollicitations, le régime est dit non linéaire. Pour des contraintes élevées, le régime est également non linéaire quel que soit le type d'écoulement (oscillatoire ou continu). En effet, les objets étant déjà très déformés, ils ne peuvent plus se déformer proportionnellement à la sollicitation. Des termes non linéaires apparaissent donc dans la loi d'écoulement.

2.2.2 Régime linéaire

Une façon de décrire la viscoélasticité d'un matériau en régime linéaire a été proposée par Maxwell. Il s'agit d'une combinaison des modèles de Hooke et de Newton qui permet de faire intervenir un temps caractéristique. Il permet la description d'un fluide viscoélastique à un seul temps de relaxation en régime linéaire. Par analogie mécanique, le fluide viscoélastique peut être représenté par une association série d'un ressort (le solide élastique) et d'un amortisseur (le fluide visqueux) comme le montre la figure 2.2. En série, les déformations et donc les taux de déformation (cisaillements) s'additionnent.

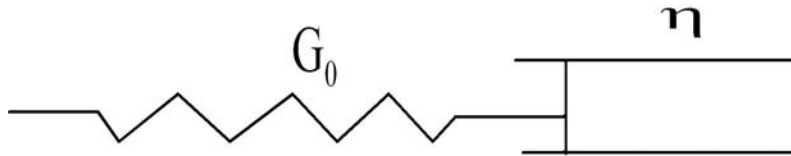


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du modèle de Maxwell

Ainsi, d'après les équations 2.2 et 2.3, le taux de déformation total du système est donné par :

$$\dot{\delta} = \dot{\delta}_R + \dot{\delta}_A = \frac{\dot{\sigma}}{G_0} + \frac{\sigma}{\mu} \quad (2.4)$$

Il s'agit de l'équation de Maxwell, équivalente à

$$\sigma + \tau \dot{\sigma} = \mu \dot{\delta} \quad (2.5)$$

où $\tau = \mu/G_0$ est le temps de relaxation de Maxwell. Un module complexe de cisaillement peut alors être défini tel que :

$$\sigma(t) = G^* \delta(t) = (G' + iG'') \delta(t) \quad (2.6)$$

où G' est le **module élastique**, ou module de conservation et G'' le **module visqueux**, ou module de perte. Ainsi, pour un fluide de Maxwell soumis à un mouvement de déformation oscillatoire de fréquence ω et d'amplitude suffisamment faible pour rester en régime linéaire, les modules élastique et visqueux sont donnés par :

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.7)$$

$$G'' = \frac{G_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.8)$$

G' représente la part d'énergie qui est restituée par le fluide à l'issue de la déformation tandis que G'' représente la part d'énergie dissipée. Ainsi, à la fin de la déformation appliquée, le fluide retourne vers son état initial sans y arriver complètement.

2.2.3 Régime non linéaire

Le régime d'écoulement est dit non linéaire si les objets n'ont pas le temps de retrouver leur configuration initiale de repos. C'est le cas pour des contraintes élevées et dans le cas de sollicitations oscillatoires ayant des taux de déformation supérieurs à une valeur critique ($\dot{\delta} > \delta_c/\tau$).

L'expérience non linéaire classique consiste à déterminer la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement subis par un échantillon de fluide. Dans le cas d'un fluide newtonien, quelle que soit la gamme de contrainte, cette relation est linéaire et donnée par l'équation 2.3, où μ est la viscosité du fluide. Pour les fluides complexes ou non newtoniens, le régime non linéaire est caractérisé par des objets constitutifs très déformés, qui ne peuvent plus se déformer proportionnellement à la contrainte, d'où une relation non linéaire entre la contrainte et le cisaillement.

Il existe différents types de fluides complexes. Un fluide est dit rhéofluidifiant quand sa viscosité diminue lorsque la contrainte (ou le cisaillement) augmente. Il s'agit par exemple de certaines solutions de polymères ou de micelles géantes. Pour ces systèmes, la rhéofluidification correspond à un désenchevêtrement des chaînes (voir figure 2.3).

Un fluide est rhéoépaississant lorsque sa viscosité augmente avec le cisaillement. Il est généralement provoqué par l'association « d'objets » constitutifs du fluide complexe sous cisaillement.

Les fluides à seuil sont une autre catégorie de fluides complexes. Ils sont caractérisés par une contrainte seuil en deçà de laquelle ils ne s'écoulent pas (par exemple le dentifrice).

Ces comportements sont typiques des fluides complexes. Il en existe d'autres plus complexes ou qui peuvent être une combinaison de ceux présentés plus haut.

2.2.4 Quelques exemples de fluides complexes

Comme exemples de fluides complexes largement étudiés il y a les matériaux vitreux mous [29]. Ils sont constitués d'une phase dispersée dans une autre, tels que les émulsions et les suspensions concentrées, ou les mousses par exemple. Ces matériaux sont caractérisés au

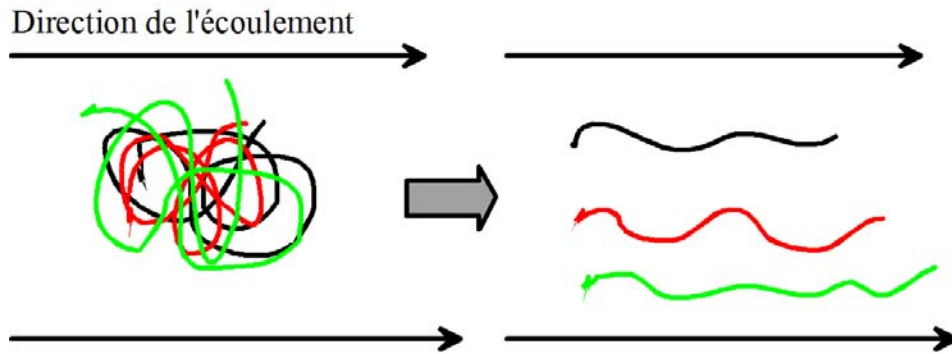


FIGURE 2.3 – Illustration du désenchevêtrement de chaînes de polymères au cours d'un écoulement

repos par une lente évolution de leurs propriétés physiques : ils ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique et ils vieillissent, c'est-à-dire qu'ils évoluent dans le temps et tendent vers un état d'équilibre. Les émulsions par exemple tendent toujours vers un état stable démixé. Cependant, ces systèmes, dont la fabrication nécessite un apport d'énergie afin de créer l'interface entre les deux phases non miscibles, peuvent être stabilisées par l'ajout de tensioactifs, ce qui permet d'augmenter leur durée de vie. Les études rhéologiques sont menées sur des émulsions cinétiquement stables. Au repos, les gouttes d'une émulsion concentrée sont au contact. Pour que l'émulsion s'écoule, il faut une contrainte suffisamment élevée pour qu'une goutte puisse passer par dessus sa voisine. Le couplage structure-écoulement est encore une fois parfaitement illustré par ce comportement.

Les tensioactifs sont aussi des fluides complexes très étudiés. Dans certaines conditions qui seront détaillées plus loin, ils forment des phases d'agrégats appelées micelles géantes. Ces phases peuvent avoir des propriétés rhéofluidifiantes : au repos, les micelles sont enchevêtrées et la solution a une viscosité élevée. Lorsque ces systèmes sont portés hors équilibre, par exemple sous l'action d'un cisaillement, les micelles se désenchevêtrent et s'alignent les unes par rapport aux autres, diminuant ainsi la viscosité de la phase.

2.3 Techniques d'analyse

2.3.1 Rhéologie

Les propriétés rhéologiques d'un fluide sont classiquement mesurées à l'aide un rhéomètre rotatif, constitué d'un axe tournant et d'une géométrie qui subit le mouvement de l'axe. Cette géométrie est elle-même constituée d'une partie mobile fixée à l'axe de rotation du rhéomètre (le rotor) et d'une partie fixe (le stator). L'échantillon de fluide est placé dans l'entrefer de la géométrie qui est la partie comprise entre le rotor et le stator. Les variables rhéologiques de l'expérience sont soit la vitesse de rotation Ω de l'axe du rhéomètre, soit le couple de forces Λ qui lui est appliqué. La mise en mouvement de l'axe de rotation du rhéomètre cisaille l'échantillon placé dans l'entrefer. Il est plus simple de mesurer les propriétés rhéologiques d'un échantillon quand celui-ci est soumis à un écoulement de cisaillement pur (cf figure 2.1).

En pratique, les géométries utilisées sont des approximations de ce cas et les plus couramment utilisées sont la géométrie cône-plan et la cellule de couette (voir figure 2.4).

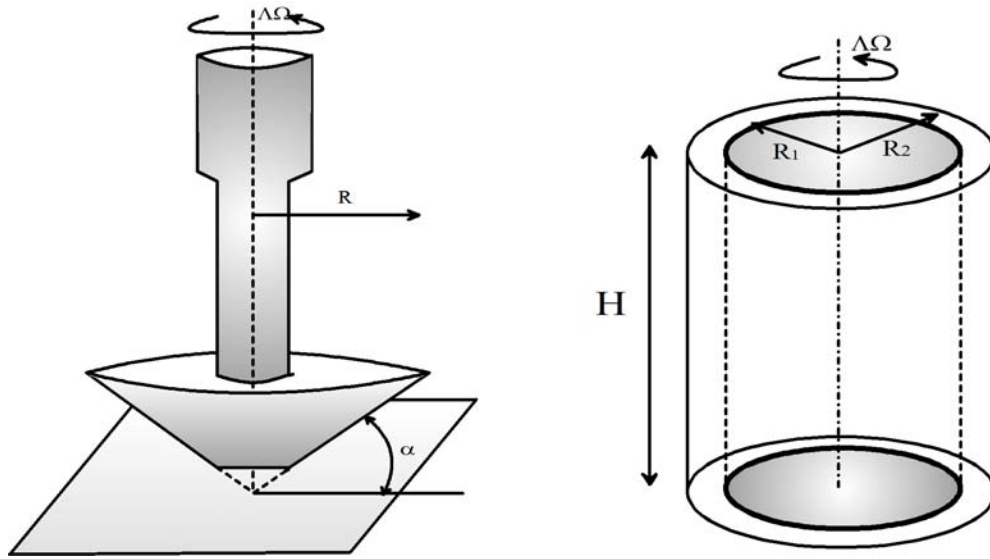


FIGURE 2.4 – Géométries de rhéologie courantes (à gauche une cellule cône plan et à droite une cellule couette)

2.3.1.1 Cellule cône-plan

La cellule cône-plan est constituée d'une surface plane, le stator et d'une géométrie conique d'angle α et de rayon R , le rotor. Si l'angle α est suffisamment petit ($\alpha < 5^\circ$), le cisaillement et la contrainte sont constants dans tout l'entrefer et peuvent être calculés par les expressions suivantes :

$$\dot{\delta} = \frac{\Omega}{\tan\alpha} \quad (2.9)$$

$$\sigma = \frac{3\Lambda}{2\pi R^3} \quad (2.10)$$

L'invariabilité de la contrainte et du cisaillement est un très grand avantage car cela permet d'avoir des mesures très précises. De plus, il permet de n'utiliser qu'un très faible volume d'échantillon et aussi d'atteindre des vitesses de cisaillement élevées. Par contre, la symétrie de l'écoulement laminaire est très sensible, en particulier à la position du sommet du cône sur le plateau. La géométrie cône-plan ne convient pas à l'étude de matériaux dont la structure est fragile et risque d'être détruite par la compression due à la cellule.

Dans notre étude, nous n'utiliserons que des géométries cône-plan.

2.3.1.2 Cellule de couette

Elle est constituée de deux cylindres coaxiaux de hauteur h et de rayons R_1 et R_2 . L'un des cylindres est statique et l'autre mobile. Compte tenu de la symétrie de la géométrie,

nous nous plaçons en coordonnées cylindriques (r, θ, z) . Le champ de vitesse est de la forme $\mathbf{v} = v(r)\boldsymbol{\theta}$, et la seule composante non nulle du tenseur de contraintes est donnée par :

$$\sigma_{r\theta}(r) = \frac{\Lambda}{2\pi hr^2} \quad (2.11)$$

Contrairement à la géométrie cône-plan, la contrainte n'est pas constante dans tout l'entrefer et varie en $1/r^2$. Dans cette configuration en coordonnées cylindriques, le taux de cisaillement, qui dépend également de la position de l'entrefer, est donné par :

$$\dot{\delta} = -r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) \quad (2.12)$$

La connaissance du champ de vitesse au sein de l'entrefer est donc nécessaire au calcul du cisaillement local, la seule connaissance de la vitesse de rotation de l'axe ne suffisant pas. Le cisaillement local est défini par la loi rhéologique du fluide, qui est cependant inconnue au moment de la mesure. Il faudrait donc présupposer une loi rhéologique afin de calculer les taux de cisaillement et la contrainte à partir de la vitesse de rotation de l'axe ainsi que du couple. Cette analyse est proposée par certains rhéomètres en mode avancé. En pratique, les rhéomètres travaillant avec ce type de cellule indiquent les valeurs moyennes de ces grandeurs rhéologiques pour un fluide newtonien. Dans le cas d'un entrefer étroit, les mesures rendent correctement compte de tous les comportements rhéologiques.

La précision des mesures est moindre que celle de la géométrie cône-plan. De plus, elle nécessite l'utilisation d'un grand volume d'échantillon et ne permet pas d'étudier les systèmes de viscosité très élevée (à partir de 10^7 Pa.s)

2.3.2 Particle Image Velocimetry (PIV) et rhéologie locale

La technique de rhéologie locale présentée ici a été développée au LOF au cours de la thèse de Masselon [29]. Elle est basée sur la mesure des profils de vitesse et le calcul du champ de contrainte en microcanal.

2.3.2.1 Cas général

Considérons un canal microfluidique droit de rapport d'aspect h/w comme illustré sur la figure 2.5.

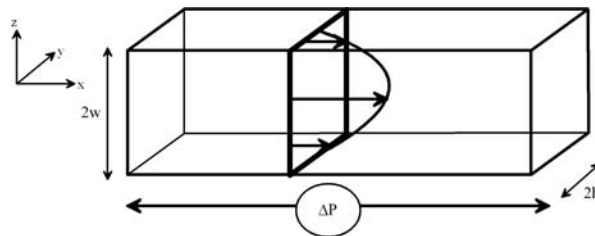


FIGURE 2.5 – Canal droit microfluidique

Pour un écoulement généré par une perte de charge ΔP , le tenseur de contraintes est obtenu par la résolution de l'équation de Stokes en régime stationnaire (cf équation 2.13) :

$$\nabla\sigma = \nabla P \quad (2.13)$$

L'écoulement étant considéré comme bidimensionnel selon les axes Y et Z, l'obtention de toutes les informations nécessaires suppose des mesures de profils de vitesse en 2D.

2.3.2.2 Géométrie simplifiée

Afin de simplifier le problème, on se place dans un écoulement à champ de vitesses et de contraintes 1D au lieu de 2D. Pour cela on utilise une géométrie dont le rapport d'aspect est élevé. En effet si $h \gg w$ comme illustré sur la figure 2.6, on a une géométrie « fente » et l'écoulement peut être assimilé à un écoulement entre plaques parallèles infinies. Cette approximation est valable autour de la position médiane pour l'axe Y et si $h/w \geq 3$ [29]. Dans ce cas, l'écoulement est unidirectionnel selon x et les champs de vitesses et de contraintes sont invariants selon x et y. La vitesse est donc donnée par $\mathbf{v} = v(z)\mathbf{X}$.

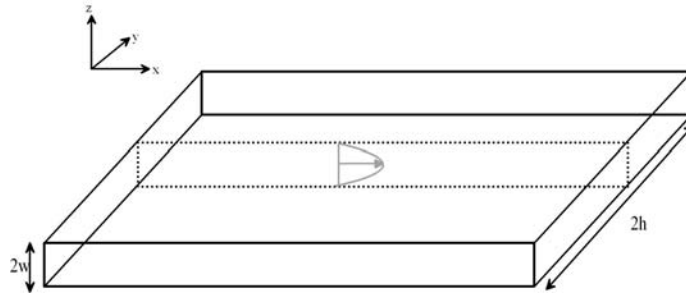


FIGURE 2.6 – Canal microfluidique à géométrie « fente »

Pour cette géométrie et quel que soit le fluide considéré, dans l'approximation de lubrification, l'équation de Stokes conduit à :

$$\sigma(z) = \frac{\partial P}{\partial X}(Z - Z_0) = \frac{\Delta P}{L}(Z - Z_0) = \frac{\Delta P}{L}w(z - z_0) \quad (2.14)$$

L étant la longueur du canal, w la demi-largeur du canal dans la direction Z, $\partial P/\partial X$ le gradient de pression local qui est égal à $\Delta P/L$. Z_0 traduit une dissymétrie du champ de contrainte qui peut se produire lorsque le glissement à la paroi n'est pas symétrique. Nous nous plaçons toujours dans des conditions telles que $Z_0 = z_0 = 0$. Cette hypothèse est valable quelle que soit la nature du fluide donc y compris pour les fluides complexes. A toute position Z correspond une contrainte. La connaissance de la vitesse $V(Z)$ permet de déterminer localement le taux de cisaillement par la mesure de la pente de la courbe en ce point. En pratique une estimation à l'ordre 2 de la dérivée en $Z+\delta Z$ et $Z-\delta Z$ est utilisée :

$$\delta(Z) = \frac{\partial V(Z)}{\partial Z} = \frac{V(Z + \delta Z) - V(Z - \delta Z)}{2\delta Z} \quad (2.15)$$

Ainsi à chaque position Z correspond un couple (σ, δ) estimé, ce qui permet de reconstruire la courbe d'écoulement.

2.3.2.3 Mesure des profils de vitesse par PIV et instrumentation

La mesure des profils de vitesse se fait par la technique de la PIV (pour *Particle Image Velocimetry*). Il s'agit d'une technique permettant de suivre le déplacement d'une particule à différents instants.

Principe de la PIV

Avec un appareillage approprié (voir figure 2.7) qui sera décrit plus loin, deux images d'une particule sont prises à un intervalle de temps très court δt . Ces deux images très rapprochées constituent une paire. On mesure ainsi le déplacement de cette particule par corrélation d'images et la connaissance de l'intervalle de temps permet de remonter au vecteur vitesse.

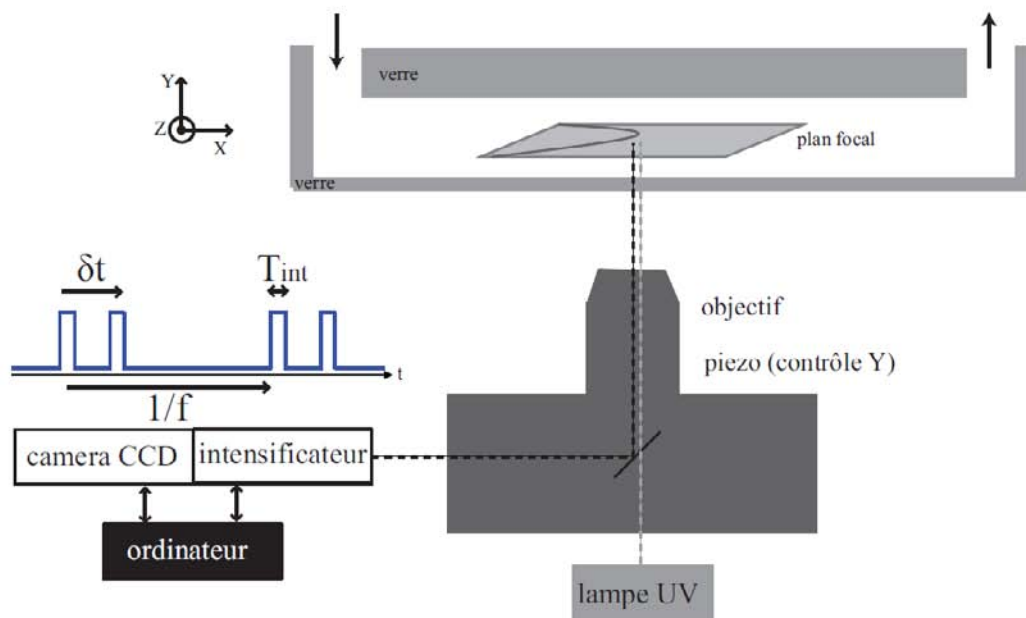


FIGURE 2.7 – Dispositif d'acquisition d'images pour la PIV [29]

Dispositif expérimental

L'observation se fait grâce à un microscope fluorescent inversé (Olympus modèle IX71) utilisé avec des objectifs de grossissement 20X à 40X. La profondeur de champ est déterminée par l'optique, sachant que plus elle est grande, plus la barre d'erreur sur la vitesse augmente. Le système d'acquisition d'image (réalisé par R&D vision) est composé d'une caméra, d'un intensificateur et d'un boîtier de synchronisation. Ce dernier permet de contrôler à la fois l'intervalle de temps δt entre deux images d'une même paire, le temps d'intensification T_{inf} et la fréquence d'acquisition entre deux paires f . L'intensificateur permet d'amplifier l'intensité du signal émis par les particules fluorescentes. Les images sont captées par caméra CCD (1344 x 1024 pixels) codée en 12 bits.

Pour obtenir une meilleure statistique, plusieurs couples d'images (200 couples) sont enregistrés à une fréquence de 3 Hz maximum.

La géométrie « fente » montrée sur la figure 2.6 nécessite d'enregistrer des images pour différentes positions afin de balayer tout le profil. Pour s'affranchir de cela, on passe en géométrie « canyon » (figure 2.8) pour laquelle une seule position permet d'avoir accès au profil entier.

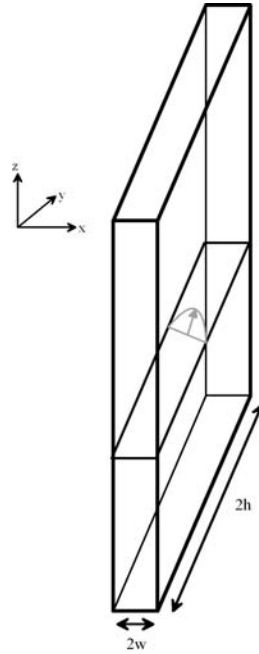


FIGURE 2.8 – Canal microfluidique à géométrie « canyon »

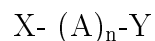
2.4 Polymères

2.4.1 Généralités

Les **polymères** sont des macromolécules résultant de la répétition d'un motif élémentaire appelé **monomère**. Les monomères sont reliés entre eux par des **liaisons covalentes**.



Une chaîne comporte un squelette, des groupements latéraux et deux groupements terminaux. Il existe différents types de polymères. Les macromolécules formées par une seule chaîne de monomères sont appelées polymères linéaires. Ils peuvent être représentés comme suit :



Lorsqu'ils ne sont constitués que d'un seul type de monomère ils sont appelés *homopolymères*. Lorsqu'il y a plusieurs types de monomères, on a affaire à des *copolymères*. Les copolymères peuvent être :

- à blocs : $X - (A)_n - (B)_m - Y$
- ou alternés : $X - A - B - A - B - \dots - A - B - Y$



FIGURE 2.9 – Schéma d'un polymère réticulé.

Des monomères ayant des fonctionnalités élevées offrent la possibilité de réaliser des polymères réticulés qui sont constitués d'une chaîne principale sur laquelle sont accrochées des chaînes plus courtes pouvant être identiques ou non (voir figure 2.9).

La réticulation d'une chaîne de polymère permet de jouer sur les propriétés physiques en augmentant la masse moléculaire et en restreignant la mobilité des chaînes.

Le degré de dissolution des polymères dans un solvant dépend des interactions solvant-soluté et soluté-soluté, ce qui permet de définir la qualité d'un solvant. Dans les bons solvants, l'intensité des interactions soluté-solvant est importante et les segments de molécules ont tendance à s'entourer de molécules de solvant, ce qui se manifeste par un gonflement des molécules de polymère. Dans les mauvais solvants, les interactions entre les différents segments de molécules sont plus importantes que les interactions solvant-soluté. Dans ce cas, la chaîne a tendance à se replier sur elle-même en éliminant les molécules de solvant qui l'entourent. De plus, les attractions entre segments de molécules différentes tendent à favoriser les agglomérats. Les solvants dits θ sont ceux pour lesquels il existe un équilibre entre le gonflement des macromolécules et la formation des agglomérats.

2.4.2 Propriétés rhéologiques des polymères hors milieu poreux

Pour des concentrations suffisamment importantes, les solutions de polymères présentent toujours un comportement non-newtonien.

On peut définir une viscosité relative égale au rapport de la viscosité de la solution de polymères à la viscosité du solvant et qui permet de décrire les écoulements des solutions soumises à un écoulement de cisaillement pur :

$$\mu_r = \frac{\mu_{poly}}{\mu_{solv}} \quad (2.16)$$

Lors d'un écoulement en cisaillement d'une solution de polymères, le rhéogramme montre trois zones (voir figure 2.10) :

- Zone 1 : aux très faibles vitesses, le régime est newtonien et la viscosité de la solution est constante et indépendante de la vitesse de l'écoulement. Dans cet état, les chaînes de polymères sont sous formes de pelotes et ne sont pas déformées par l'écoulement
- Zone 2 : Pour un taux de cisaillement critique $\dot{\delta}_c$, il apparaît une zone de transition ;
- Zone 3 : Pour un taux de cisaillement supérieur à $\dot{\delta}_c$, on se trouve dans la zone rhéofluidifiante ; les chaînes commencent à se déformer pour s'aligner dans le sens de l'écoulement, ce qui induit une diminution de la viscosité. Cette diminution se fait selon une loi de puissance :

$$\mu = m \left(\dot{\delta} \right)^{n-1} \quad (2.17)$$

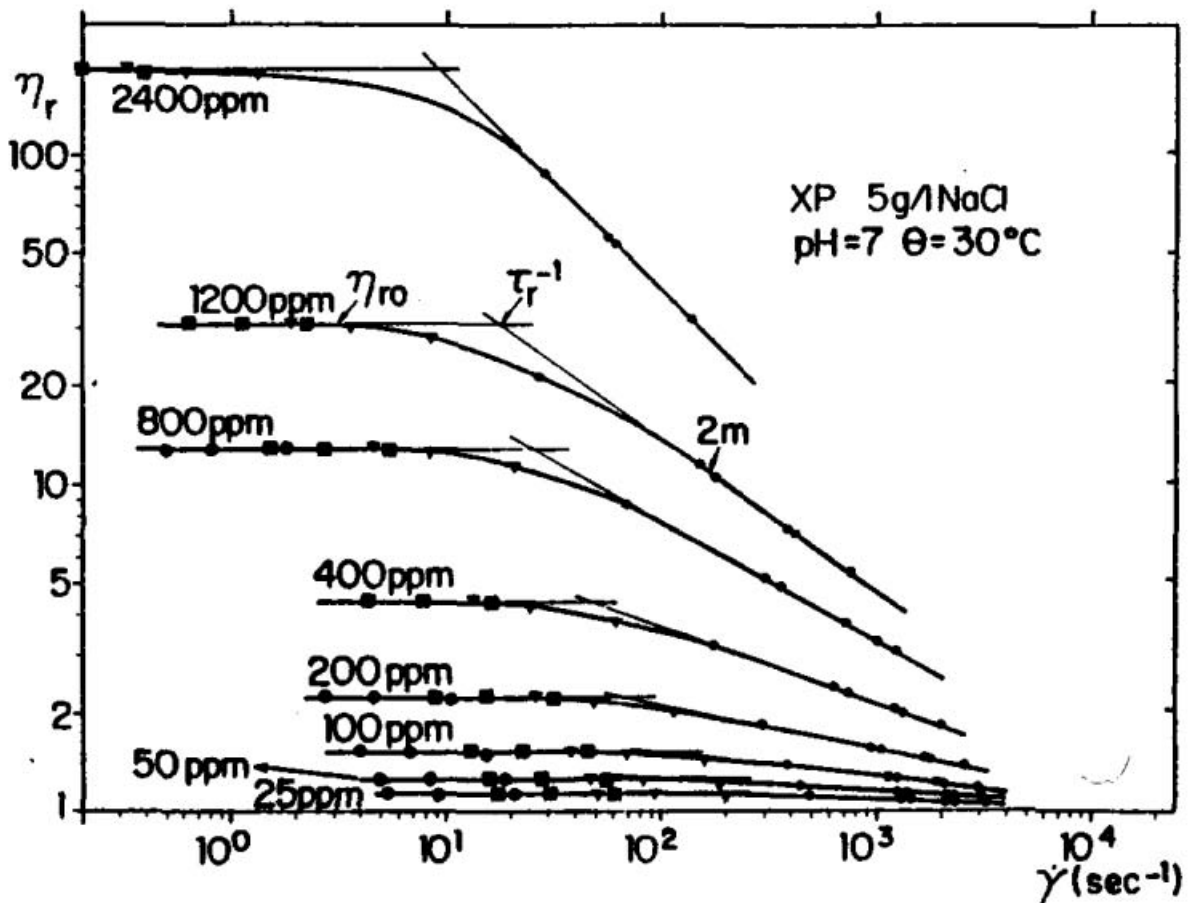


FIGURE 2.10 – Comportement rhéologique de solution de xanthane [30]

pour laquelle m (en $\text{N}\cdot\text{s}^n\cdot\text{m}^{-2}$) et la grandeur adimensionnelle n sont des constantes caractéristiques de la solution de polymère. La loi de puissance ne décrit pas le comportement visqueux aux faibles taux de cisaillement. Lorsque $n < 1$, le fluide est dit pseudoplastique ou **rhéofluidifiant**. Pour $n > 1$ le fluide présente un comportement **rhéoépaississant** ou dilatant.

2.4.3 Écoulement de polymères en milieu poreux

Les écoulements de polymères en milieu poreux présentent plusieurs phénomènes complexes parmi lesquels on retrouve ceux observés hors milieu poreux à savoir les comportements newtonien et rhéofluidifiant. A ceux-ci peut s'ajouter un comportement rhéoépaississant, qui se traduit par une augmentation de la viscosité apparente des solutions de polymères lorsque le taux de cisaillement dépasse une valeur critique.

Afin de caractériser et d'interpréter ce qui se passe à l'échelle du pore, le milieu poreux peut être schématisé par un faisceau de tubes capillaires. Ce modèle est souvent utilisé afin d'approcher certaines caractéristiques des milieux poreux tels que le taux de cisaillement, la réduction de perméabilité ou le rayon de pore.

2.4.3.1 Écoulement de Darcy en milieu poreux - Viscosité apparente - Viscosité effective

Les principales propriétés d'une roche sont sa perméabilité et sa porosité. La loi de Darcy appliquée à un écoulement unidirectionnel, horizontal et en l'absence de gravité permet d'obtenir une relation simple liant le débit à la perte de charge :

$$Q = \frac{kA \Delta P}{\mu L} \quad (2.18)$$

où A est la surface orthogonale à l'écoulement, L la longueur du milieu et μ la viscosité du fluide injecté dans le cas d'un fluide newtonien. La composante horizontale de la vitesse de Darcy est définie comme le débit volumique par unité de surface :

$$v = \frac{Q}{A} \quad (2.19)$$

Pour un fluide non-newtonien, la loi de Darcy peut être utilisée afin de définir une « viscosité apparente » in-situ, μ_{app} en réécrivant l'équation 2.18 comme suit [22] :

$$\mu_{app} = \frac{kA \Delta P}{Q L} \quad (2.20)$$

où ΔP n'est en général pas une fonction linéaire de Q .

Lors de l'injection de polymère, une certaine quantité est retenue dans le milieu poreux et conduit à une réduction de la perméabilité. Il est donc essentiel d'être certain que la différence de pression observée résulte uniquement des effets visqueux du fluide et non d'une réduction de la section de pore induisant une réduction de la perméabilité. La présence d'une réduction de la section de pore conduira à une viscosité apparente supérieure à celle observée en rhéologie.

Le terme « viscosité apparente » est utilisé afin de décrire le comportement rhéologique macroscopique en milieu poreux. La « viscosité effective » fait référence à la viscosité observée dans un tube capillaire simple. La viscosité apparente est définie par la loi de Darcy et la viscosité effective, μ_{eff} par la loi de Poiseuille :

$$\mu_{eff} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8Q_{NN} L} \quad (2.21)$$

où Q_{NN} est le débit d'un fluide non-newtonien associé à la différence de pression ΔP .

Lorsqu'on représente le milieu poreux par un modèle de réseau capillaire il est nécessaire de garder à l'esprit la distinction entre ces deux viscosités. La viscosité apparente μ_{app} est la viscosité totale du fluide non-newtonien dans l'ensemble du réseau, tandis que la viscosité effective μ_{eff} représente la viscosité dans chacun des tubes capillaires.

2.4.3.2 Modèle du faisceau capillaire

Ce modèle permet de représenter facilement les milieux poreux en considérant un ensemble de tubes capillaires parallèles entre eux. Sa forme la plus simple considère des tubes capillaires de rayon uniforme. La loi de Darcy appliquée à ce modèle permet d'écrire l'équation 2.18. Si on considère le milieu comme un réseau de n capillaires parallèles de rayon R et de longueur identique L ; la loi de poiseuille permet d'écrire :

$$Q = \frac{n\pi R^4}{8\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad (2.22)$$

La représentation de la surface d'écoulement impose que :

$$A\phi = n\pi R^2 \quad (2.23)$$

On montre ainsi que la porosité ϕ , la perméabilité k , et le rayon de pore R sont liés par la relation [22, 31] :

$$R = \sqrt{\frac{8k}{\phi}} \quad (2.24)$$

Cette équation appliquée à un milieu poreux réel nécessite de considérer R comme le rayon de pore moyen. Ce modèle présente de nombreuses limites. Le principal inconvénient vient du fait que la perméabilité n'est évaluée que dans une direction donnée alors que la plupart des milieux poreux ont un comportement anisotrope de la perméabilité. Une première modification de ce modèle consiste à distribuer les capillaires dans les trois directions. La perméabilité est alors divisée par trois [22].

Par ailleurs, ce modèle ne tient pas compte de la distribution des tailles de pores, il est donc insuffisant dans les cas où cette distribution doit être prise en compte comme par exemple les phénomènes de dispersion. Une deuxième modification peut être effectuée en introduisant une distribution de taille de pores.

2.4.3.3 Viscosité de solution de polymère en milieu poreux.

Plusieurs études menées par Chauveteau [30, 32, 33, 34] ont montré que la viscosité apparente de la solution de polymère peut être très différente de la viscosité de la même solution mesurée à l'aide d'un viscosimètre. La viscosité apparente en milieu poreux peut être supérieure ou inférieure selon que la paroi du pore est attractive ou répulsive.

Cas d'une paroi répulsive - Couche de déplétion

Dans le sable comme dans le grès, les régimes newtoniens et pseudoplastiques ont été observés [34] :

- dans le domaine newtonien, la viscosité apparente en milieu poreux est plus faible que la viscosité relative déterminée par mesure au viscosimètre, la différence étant d'autant plus grande que les pores sont petits et que la concentration en polymère est grande

– dans le domaine pseudoplastique (rhéofluidifiant ou rhéoépaississant), la diminution de la viscosité apparente quand la vitesse augmente est moins rapide que dans un viscosimètre. Ces expériences ont été réalisées dans la cas où la rétention n'a aucune influence sur l'écoulement. Il ne s'agit donc ni de rétention hydrodynamique, ni de rétention mécanique. Ainsi, en régime newtonien, la diminution de la viscosité apparente observée a été attribuée à l'existence d'une *couche de déplétion* proche de la paroi. Cette couche est due à une gêne stérique qui réduit la probabilité du centre de masse de la macromolécule de se trouver proche de la paroi du pore. La concentration en polymère augmente donc à partir d'une valeur nulle à la paroi jusqu'à une concentration égale à la concentration de la solution. Cette zone de déplétion est davantage accentuée dans les cas de polymères flexibles [34]. Ainsi, la viscosité est moins importante au niveau de la paroi que dans l'ensemble de la solution en écoulement dans le milieu poreux. Cet effet augmente avec une diminution du diamètre de pore. Cela signifie qu'un polymère s'écoulerait mieux dans des milieux de faible diamètre de pore et donc de faible perméabilité.

Cependant, l'effet de la couche de déplétion diminue lorsque le taux de cisaillement augmente : à fort taux de cisaillement, la viscosité apparente est indépendante de la taille des pores. De plus, la concentration en polymère a un effet non négligeable sur l'influence de la couche de déplétion, à savoir que l'écart entre la viscosité apparente de la solution en écoulement et la viscosité de la solution en viscosimètre est d'autant plus importante que la concentration est élevée.

Cas d'un paroi attractive

Dans le cas où il y a adsorption, la concentration à proximité immédiate de la paroi est déterminée grâce à l'énergie d'adsorption des segments de polymères à la paroi. Si l'épaisseur de la couche adsorbée est importante, elle peut exercer une influence sur les caractéristiques rhéologiques apparentes d'un fluide s'écoulant dans un pore dont la taille est du même ordre de grandeur que la macromolécule.

Réduction de perméabilité - Réduction de mobilité

Lors de deux écoulements successifs au même débit d'un solvant et d'un polymère de perte de charge respectivement ΔP_1 et ΔP_2 , la réduction de mobilité R_M est définie comme le rapport de la perte de charge ΔP_2 à la perte de charge ΔP_1 . Si l'écoulement de polymère est suivi par un nouvel écoulement de solvant avec une perte de charge ΔP_3 pour un même débit, alors la réduction de perméabilité R_k est le rapport de ΔP_3 à ΔP_1 .

$$R_M = \frac{\Delta P_2}{\Delta P_1} \quad (2.25)$$

$$R_k = \frac{\Delta P_3}{\Delta P_1} \quad (2.26)$$

Lors de faibles vitesses d'écoulement, la loi de Darcy est vérifiée et si on a μ_1 et μ_2 qui sont les viscosités respectivement du solvant et du polymère, k_1 et k_3 les perméabilités du milieu au solvant avant et après passage du polymère, et k_2 la perméabilité du milieu au polymère, alors pour un débit Q on a :

$$Q = \frac{k_1 A \Delta P_1}{\mu_1 L} = \frac{k_2 A \Delta P_2}{\mu_2 L} = \frac{k_3 A \Delta P_3}{\mu_3 L} \quad (2.27)$$

où A et L sont la surface d'écoulement et la longueur du milieu. La réduction de mobilité R_M et la réduction de perméabilité R_k sont données par :

$$R_M = \frac{k_1/\mu_1}{k_2/\mu_2} \quad (2.28)$$

$$R_k = \frac{k_1}{k_3} \quad (2.29)$$

Lors de l'adsorption de polymères flexibles à la paroi, ces derniers peuvent se déployer et réduire le rayon de pore d'une épaisseur hydrodynamique κ , ce qui induit une réduction de perméabilité R_k . A l'aide du modèle capillaire, cette réduction peut être évaluée par [33, 20] :

$$R_k = 1 - \left(\frac{\kappa}{r}\right)^4 \quad (2.30)$$

où r est le rayon du tube capillaire. On en déduit que :

$$\kappa = r(1 - (R_k)^{-1/4}) \quad (2.31)$$

2.4.4 Utilisation des polymères en génie pétrolier

Lors de la récupération assistée du pétrole, l'injection de polymères permet d'améliorer l'efficacité de balayage à l'échelle macroscopique en augmentant la viscosité du fluide déplaçant. A l'échelle microscopique, grâce aux différents mécanismes de rétention des molécules, les polymères permettent de diminuer la perméabilité relative à l'eau du réservoir. De ce fait, ils permettent aussi de prévenir les venues d'eau au puits producteur. Les polymères les plus utilisés sont les polyacrylamides, généralement sous leur forme hydrolysée, les polysaccharides et les gommes de xanthane.

2.5 Micelles géantes

2.5.1 Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles c'est-à-dire qu'elles sont constituées de deux parties : un groupe hydrophile polaire et une partie hydrophobe apolaire. La tête polaire rend le tensioactif soluble dans l'eau et les solvants polaires tandis que la queue hydrophobe le rend soluble dans les solvants apolaires et l'huile. Les tailles relatives des deux groupes déterminent un certain nombre de propriétés. Les molécules de tensioactifs peuvent avoir :

- Une tête hydrophile et une queue hydrophobe
- Une tête hydrophile et deux queues hydrophobes
- Une queue hydrophobe terminée par deux têtes hydrophiles (tensioactif α, ω)

- Deux groupes hydrophiles reliés entre eux par une structure rigide qui peut être linéaire ou annulaire (tensioactif gémellaire)
 - Un certain nombre de groupes hydrophiles et hydrophobes (plus de deux) reliés entre eux par des liaisons covalentes (tensioactif polymérique)
- Ces différents types de tensioactifs sont schématisés sur la figure 2.11 [35]

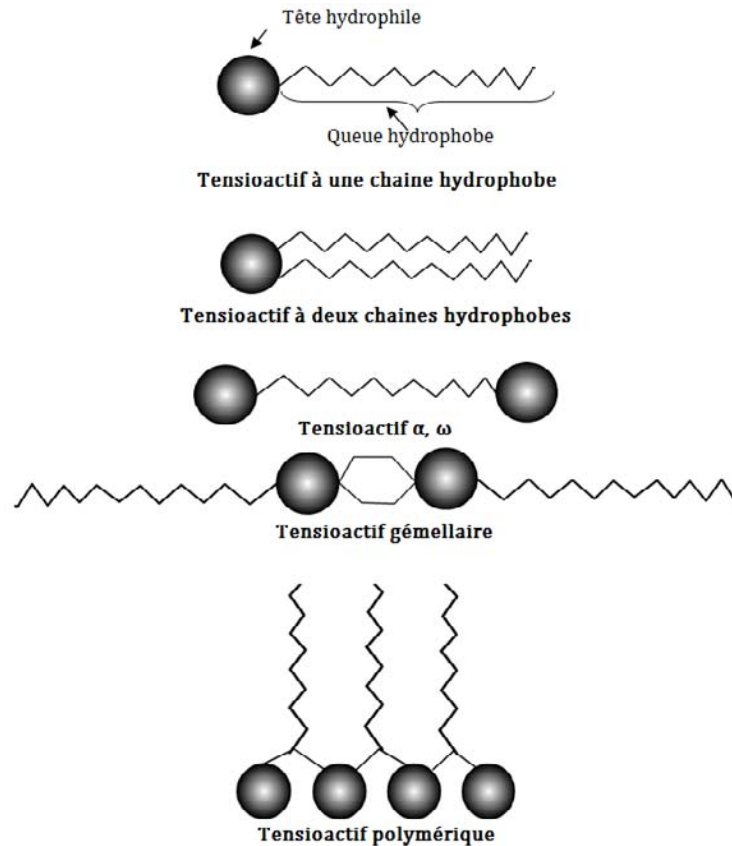


FIGURE 2.11 – Les différents types de tensioactifs [35]

Suivant la nature de la tête polaire le tensioactif est anionique, cationique, non ionique ou amphotérique. Ces différents types de tensioactifs peuvent former des micelles géantes. Les tensioactifs cationiques, combinés avec un contre-ion organique, ont été les plus étudiés comme modèles de micelles géantes aussi bien dans la théorie que dans la pratique [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]. Ces études ont permis de comprendre la microstructure de ces micelles géantes en la présence de différents additifs. Les autres types de tensioactifs avec une éco-toxicité moindre et une meilleure biodégradabilité ont aussi été étudiés. Les tensioactifs anioniques peuvent aussi former des micelles géantes après addition de sel inorganique [43, 44]. Les tensioactifs non-ioniques sont quant à eux très sensibles à la température. Les tensioactifs zwitterioniques qui ont à la fois des charges positives et négatives comme les bêtaines forment aussi des micelles géantes. Ils ont l'avantage d'être beaucoup moins toxiques et plus biodégradables que les autres types [3]. C'est ce dernier type de tensioactifs que nous utiliserons pour notre étude.

2.5.2 Auto-assemblage des tensioactifs

À une faible concentration, les tensioactifs existent à l'état d'unimères en solution aqueuse. Ces unimères s'entassent à l'interface et forment une monocouche qui contribue à abaisser la tension de surface. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la place disponible à la surface devient de plus en plus faible et les molécules commencent à s'accumuler dans la solution. La queue hydrophobe des tensioactifs les rendant peu solubles en phase aqueuse, ceux-ci s'agrègent spontanément au-delà d'une certaine concentration appelée la Concentration Micellaire Critique (CMC) (voir figure 2.12). Les agrégats peuvent prendre entre autres la forme de micelles sphériques, cylindriques ou de bicouches (voir figure 2.13). Dans un solvant de polarité inversée, les structures inverses peuvent également être formées (les têtes hydrophiles à l'intérieur et les queues hydrophobes à l'extérieur).

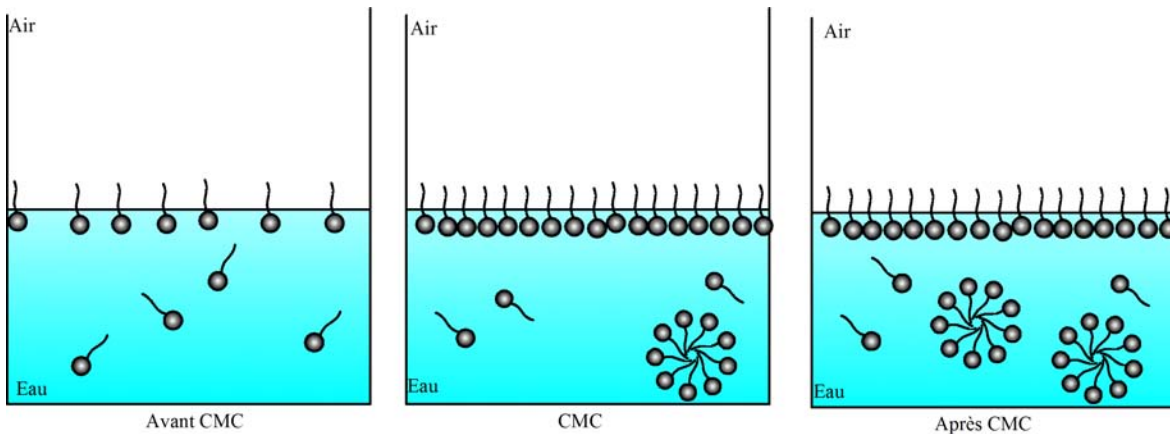


FIGURE 2.12 – Évolution de l'équilibre en fonction de la concentration en tensioactifs

Ces agrégats sont en équilibre dynamique avec les unimères de la surface. Toutes ces structures sont de nature dynamique et les molécules de tensioactifs y entrent et en sortent continuellement. Par exemple le temps de vie d'une micelle sphérique est de l'ordre de la microseconde. La différence d'énergie entre les différentes structures est très faible. Ainsi les forces d'interaction physique sont dominantes. Il en résulte qu'un léger changement de la concentration, de la température, du pH ou de la force ionique fait basculer le système d'une structure à l'autre.

La forme de ces agrégats dépend de l'aire de la tête hydrophile, du volume et de la longueur de la queue hydrophobe, de la concentration en tensioactifs et, dans le cas de tensioactifs ioniques, de la présence de contre-ions en solution.

On définit ainsi le paramètre d'empilement p :

$$p = \frac{V}{\mathcal{A}l_c} \quad (2.32)$$

où V est le volume occupé par la queue hydrophobe, \mathcal{A} l'aire effective par tête polaire (qui tient compte de la solvation et de l'écrantage) et l_c la longueur de la queue hydrophobe [35].

$$V = 27,4 + 26,9n \quad (2.33)$$

$$l_c \leq 1,5 + 1,265n \quad (2.34)$$

Où n est le nombre total de carbone ou le nombre total de carbone moins 1 de la queue hydrophobe.

Les micelles sphériques sont formées lorsque le paramètre d'empilement p est inférieur à $1/3$. Il s'agit de molécules avec une large tête polaire. Les micelles cylindriques sont formées pour p compris entre $1/3$ et $1/2$. Il s'agit ici de molécules avec une petite tête polaire comme les tensioactifs non ioniques ou en présence de forte concentration de sel. Le passage de l'une des phases à l'autre, pour une même molécule de tensioactif, est dirigée par l'énergie de courbure. Lorsque celle-ci devient trop importante pour les micelles sphériques, les agrégats s'allongent et prennent la forme de cylindres.

Tout changement dans la solution qui peut causer une réduction de l'aire effective de la tête polaire est susceptible d'entraîner un changement de phase des micelles sphériques vers les micelles cylindriques. Par exemple l'addition d'un électrolyte entraîne une réduction de l'aire de la tête polaire car la présence de contre ions permet une diminution des répulsions entre celles-ci. De même l'ajout d'un co-tensioactif, l'augmentation de la température et le changement de pH peuvent entraîner un changement de phase en fonction de la nature chimique des groupes polaires. Le passage de la phase de micelles sphériques à la phase de micelles cylindriques se traduit par **une augmentation drastique de l'élasticité et de la viscosité du fluide**.

Des vésicules, liposomes et bicouches flexibles sont formés lorsque le paramètre d'empilement p est compris entre $1/2$ et 1 . Il s'agit en général de tensioactifs à chaîne double ou de tensioactifs branchés. Enfin lorsque p est supérieur à 1 on a des micelles inverses (pour des tensioactifs avec une petite tête polaire et une grande partie hydrophobe).

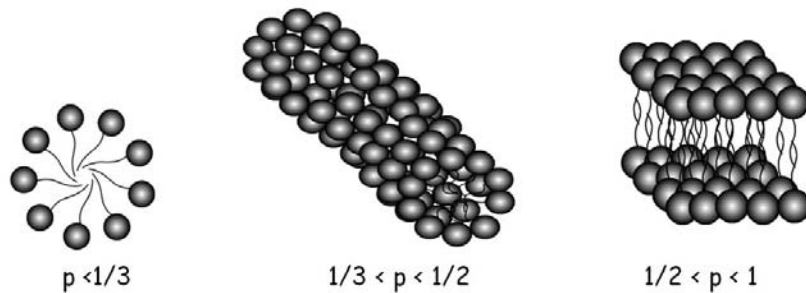


FIGURE 2.13 – Auto assemblage de tensioactifs en fonction du paramètre d'empilement

2.5.3 Activité de surface

Les forces attractives entre les molécules d'une solution liquide sont uniformes, ce qui donne une résultante nulle pour les molécules dans le volume. Cependant les molécules situées à la surface n'ont pas de résultante nulle car elles sont en partie en interaction avec des molécules de gaz. Cet excès d'énergie est à l'origine de la **tension de surface** (γ). Cette dernière représente le travail minimum à fournir pour augmenter la surface d'une unité. On peut aussi l'interpréter comme la force normale nécessaire pour augmenter l'interface d'une unité de longueur. Elle s'exprime en N/m ou J/m².

La **tension interfaciale** est la tension qui existe à l'interface de deux phases non miscibles. Elle a la même unité que la tension de surface. Entre deux phases A et B, la tension de surface est donnée par l'expression :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\psi_{AB} \quad (2.35)$$

où γ_A , γ_B et ψ_{AB} sont respectivement les tensions de surface des phases A et B et l'énergie surfacique d'interaction entre A et B. Plus les deux phases sont similaires, plus la tension interfaciale est basse (puisque l'énergie d'interaction est élevée).

Lorsque des tensioactifs sont ajoutés à un système de deux phases non miscibles, ceux-ci migrent vers l'interface et la queue hydrophobe s'aplatit sur l'interface (peu de tensioactif à l'interface) ou plonge dans le fluide le moins polaire (assez de tensioactif à l'interface) pendant que la tête hydrophile est orientée vers la phase la plus polaire. Les molécules de tensioactif détruisent les forces de cohésion entre les molécules de la phase polaire et non-polaire et remplacent celles-ci à l'interface. Ce phénomène a pour conséquence de réduire la tension interfaciale puisque l'énergie d'interaction devient plus grande.

L'activité de surface d'un tensioactif est facilement mesurable et peut être quantifiée par l'équation de Gibbs :

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\chi_i \quad (2.36)$$

Où $d\gamma$ est la variation de la tension interfaciale, Γ_i l'excès de concentration surfacique en soluté en mol.m^{-2} et $d\chi_i$ la variation de potentiel chimique du soluté dans la solution. A l'équilibre entre l'interface et le volume, $d\chi_i = \mathcal{R}T d\ln(a_i)$ où \mathcal{R} est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température absolue en Kelvin et a_i l'activité du soluté dans la solution. Ainsi l'équation de Gibbs devient :

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\chi_i = -\mathcal{R}T \sum_i \Gamma_i d\ln(a_i) = -\mathcal{R}T \sum_i \Gamma_i d\ln(x_i f_i) = -\mathcal{R}T \sum_i \Gamma_i d[\ln(x_i) + \ln(f_i)] \quad (2.37)$$

Où x_i est la fraction molaire en tensioactif dans le volume et f_i son coefficient d'activité. Pour les solutions diluées constituées d'un seul type de tensioactifs non-ioniques, l'activité peut être considérée comme constante et la fraction molaire remplacée par la concentration molaire C . Ainsi l'équation devient :

$$d\gamma = -\mathcal{R}T\Gamma d\ln(C) \quad (2.38)$$

Dans le cas d'un tensioactif ionique, l'équation de Gibbs donne :

$$d\gamma = -\mathcal{R}T[\Gamma_A d\ln(a_A) + \Gamma_B d\ln(a_B)] \quad (2.39)$$

or $\Gamma_A = \Gamma_B$ et $a_A = a_B$ donc,

$$d\gamma = -2\mathcal{R}T\Gamma d\ln(C) \quad (2.40)$$

Γ est positif si la tension de surface est réduite et négatif si la tension de surface est augmentée. Il s'agit de l'excès de concentration en tensioactif, qui correspond à la concentration surfacique. Le tracé de la courbe $\gamma = f(\ln[C])$ permet d'obtenir Γ grâce à la pente. En effet d'après l'équation de Gibbs, pour des tensioactifs non dilués, $\Gamma(\text{mol}/\text{m}^2) = -\frac{1}{\mathcal{R}T} \frac{d\gamma}{d\ln C}$

Dans le cas de tensioactifs dilués, un coefficient 2 apparaît au dénominateur. On peut ainsi calculer l'aire par tête polaire exprimée en Å^2 :

$$\mathcal{A} = \frac{10^{20}}{\mathcal{N}_A \Gamma} \quad (2.41)$$

Où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro. Plus la concentration en tensioactif augmente plus la tension de surface diminue. Cela est vrai jusqu'au moment où il n'y a plus d'espace disponible à l'interface et que les molécules de tensioactif commencent à former des micelles à la concentration micellaire critique (CMC). A partir de cette concentration la tension de surface n'évolue plus (cf. figure 2.14)

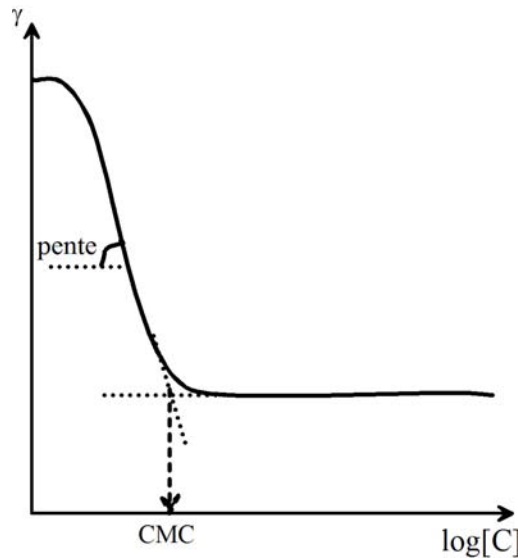


FIGURE 2.14 – Évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactifs

En milieu diphasique, les solutions micellaires peuvent spontanément solubiliser une partie de l'une des deux phases existantes et créer ainsi des microémulsions thermodynamiquement stables. Ces dernières ne sont pas à confondre avec les émulsions qui doivent être créées avec ajout d'une énergie extérieure et qui sont des systèmes métastables.

2.5.4 Adsorption des tensioactifs à l'interface liquide-solide

Les tensioactifs s'adsorbent sur les surfaces solides par liaisons hydrophobes, interactions électrostatiques, acido-basiques, polarisation des électrons π ou forces de dispersion. Les liaisons hydrophobes peuvent se créer :

- entre la queue hydrophobe du tensioactif et une surface hydrophobe [45],
- entre les queues hydrophobes de deux tensioactifs dont l'un est adsorbé par la tête sur une surface hydrophile .

Les interactions électrostatiques se font entre les groupes ioniques des tensioactifs et les surfaces solides de charges opposées. Pour ce qui est des interactions acido-basiques, elles interviennent via les liaisons hydrogènes ou des réactions acides et basiques de Lewis intervenant entre les molécules de tensioactifs et la surface solide [46]. La polarisation des électrons π existe lorsque des molécules de tensioactif possédant un noyau aromatique riche en électrons sont à proximité d'une surface positivement chargée [47]. Enfin les forces de dispersion proviennent des forces de London - Van der Waals existant entre les molécules de tensioactifs et la surface solide (les queues hydrophobes s'alignent sur les surfaces hydrophiles tandis que les groupes hydrophiles s'orientent vers le liquide polaire).

L'adsorption des tensioactifs sur les surfaces solides est généralement décrite par des isothermes d'adsorption. Celles-ci permettent de relier la concentration en tensioactifs C à la concentration surfacique Γ décrite par l'équation de Gibbs 2.36. Les solutions de tensioactif sont généralement représentées par l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{C}{C + c} \quad (2.42)$$

dans laquelle Γ_{max} est l'adsorption maximale à dilution infinie en mol/m² et c est une constante en mol/m³ exprimée par :

$$c = \frac{\Gamma_{max}}{\kappa} \exp\left(\frac{\Delta G^0}{\mathcal{R}T}\right) \quad (2.43)$$

où κ est l'épaisseur de la couche adsorbée, ΔG^0 est l'énergie libre d'adsorption à dilution infinie, \mathcal{R} la constante des gaz parfaits et T la température absolue [48, 49, 50, 51].

La forme linéaire de l'équation 2.42 est donnée par :

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{max}} + \frac{c}{\Gamma_{max}} \quad (2.44)$$

Une expérience simple d'adsorption peut être réalisée à température constante en dispersant une quantité connue de solide dans un volume constant de solution diluée de tensioactif de concentrations variables. Ces mélanges sont agités jusqu'à atteindre l'équilibre. Le nombre de mole de tensioactif adsorbé par unité de masse de solide (N_s) pour chaque solution est donné par :

$$N_s = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.45)$$

où C_0 est la concentration initiale en tensioactif dans le liquide et C_e la concentration à l'équilibre après adsorption, V est le volume de la phase liquide et m la masse d'adsorbant. L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut alors être exprimée linéairement par :

$$\frac{C}{N_s} = \frac{C}{N_{s,max}} + \frac{a}{N_{s,max}} \quad (2.46)$$

où $N_{s,max}$ est le nombre de moles maximal de tensioactif adsorbé par gramme de solide. De plus, la concentration surfacique de tensioactif adsorbé sur la surface solide, Γ , peut être déterminé à partir de l'équation :

$$\Gamma = \frac{N_s}{\mathcal{A}_s} = \frac{(C_0 - C_e)V}{\mathcal{A}_s m} \quad (2.47)$$

où \mathcal{A}_s est l'aire par unité de masse de la surface de solide adsorbant.

Les caractéristiques de l'adsorption des tensioactifs sont généralement analysées grâce au tracé de N_s ou Γ en fonction de C_e .

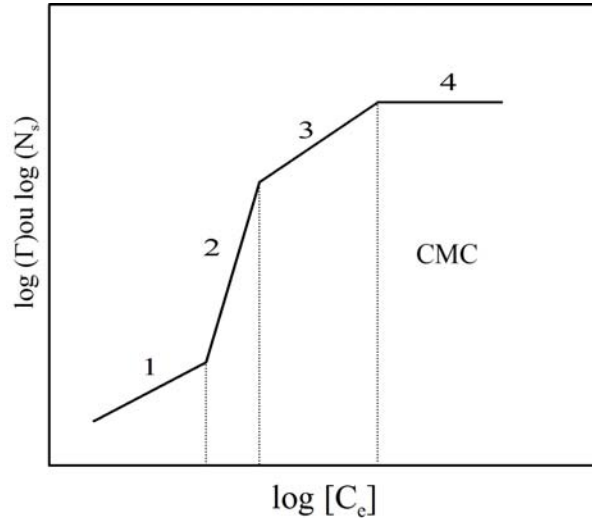


FIGURE 2.15 – Quatre régions d'isothermes d'adsorption de tensioactif [35]

Ces courbes montrent quatre régions comme sur la figure 2.15. La région 1 représente l'adsorption pour des solutions de faibles concentrations en tensioactif. Dans cette région, l'isotherme d'adsorption présente une pente de 1. Les molécules adsorbées à la surface n'interagissent pas entre elles. Les tensioactifs non ioniques s'adsorbent par liaisons hydrogène ou hydrophobes tandis que les molécules ioniques s'adsorbent par interactions électrostatiques ou liaisons hydrophobes [45, 52] (voir figure 2.16) .

Dans le région 2, l'isotherme d'adsorption montre une augmentation de la pente qui devient supérieure à 1. Dans cette région, les molécules de tensioactif se déplacent vers la surface solide pour former des hemimicelles sur les surfaces hydrophiles (tête polaire adsorbée) ou des monocouches sur des surface hydrophobes (queue adsorbée). Lorsque la concentration de la solution augmente, les molécules de tensioactif interagissent avec les molécules préalablement adsorbées par liaison hydrophobe et créent ainsi des agrégats de surface (formation de bicouches à la surface solide aussi connues sous le nom de **admicelles**).

Concentration en tensioactif	Surface hydrophile	Surface hydrophobe
très inférieure à la CMC (région 1)		
inférieure à la CMC (régions 2 et 3)	 Hemimicelle Bicouche ou admicelle	
supérieure à la CMC (région 4)	 Micelle Admicelle	 Micelle Monocouche

FIGURE 2.16 – Adsorption de tensioactif sur une surface solide

La rupture de pente entre les régions 1 et 2 représente la concentration à partir de laquelle la première hémimicelle ou bicouche est formée. Cette concentration est très inférieure à la CMC. Dans cette région, la charge de la surface solide est neutralisée par l'adsorption de charges ioniques opposées.

Dans la troisième région, la pente de l'isotherme décroît puisque la vitesse de formation des bicouches diminue. L'adsorption se passe aux endroits les moins énergétiques de la surface [53, 52, 54]. Enfin dans la région 4, le plateau d'adsorption est dû à la formation de micelles dans la solution.

Il peut arriver que la région 2 n'existe pas lorsque les queues hydrophobes des molécules sont très courtes et que la force ionique de la solution est faible. Dans ce cas, les interactions entre les queues hydrophobes ne peuvent se faire et l'adsorption continue dans la région 1 jusqu'à ce que la charge de la surface soit neutralisée. On passe donc directement à la région 3. Lorsque la force ionique de la solution est élevée les pentes des régions 1 et 3 sont égales.

L'adsorption de tensioactifs à l'interface liquide-solide est affectée par la nature de la surface (charges surfaciques, polarité), la structure moléculaire des molécules de tensioactif et les caractéristiques de la phase liquide (pH, concentration en électrolytes, présence d'additifs et la température).

Si la surface est composée de sites fortement chargés, l'adsorption de têtes polaires de charges opposées est fortement corrélée aux interactions électrostatiques. A la fin du processus, les queues hydrophobes s'orientent vers la solution aqueuse (région 2) et cela rend la surface hydrophobe. L'augmentation de la concentration en tensioactif dans la solution entraîne une augmentation de l'adsorption de tensioactif sur la surface due aux liaisons hydrophobes entre les queues hydrophobes. Si la surface est non polaire et hydrophobe, les molécules s'adsorbent par leur queue, ce qui la rend hydrophile. Si le tensioactif est ionique, la charge de la surface

augmente et le solide peut être dispersé facilement dans la solution aqueuse. Si la surface du solide contient des groupes polaires, le tensioactif s'adsorbe sur celle-ci par la tête hydrophile dans les solvants polaires. Ceci rend le solide dispersible dans les solvants non polaires.

L'augmentation de la taille de la tête hydrophile entraîne une réduction de la quantité de tensioactif adsorbé nécessaire pour saturer la surface. D'un autre côté, l'augmentation de la queue hydrophobe peut entraîner une augmentation, diminution ou un maintien de l'adsorption du tensioactif. En effet, si les molécules de tensioactif ne sont pas serrées les unes contre les autres, l'augmentation de la longueur de la chaîne entraîne une augmentation de l'adsorption sur la surface. Si l'adsorption est due à une polarisation des électrons π , la quantité de tensioactif adsorbé est réduite à la saturation de la surface. Dans le cas où les molécules sont serrées les unes contre les autres sur la surface, l'augmentation de la chaîne n'aura aucun effet sur l'adsorption.

Un changement du pH de la solution affecte l'adsorption des molécules de tensioactif sur des surfaces solides chargées car la charge du solide est modifiée par le pH. Le surface solide devient plus négative avec une augmentation du pH, ce qui diminue l'adsorption de tensioactifs anioniques mais augmente celle de tensioactifs cationiques. La modification du pH a aussi un effet sur les groupes ioniques des tensioactifs amphotères, rendant leur structure positive, négative ou neutre selon les situations.

L'adsorption de tensioactifs non ioniques est augmentée par l'augmentation de la température puisque cette dernière entraîne une diminution des molécules non ioniques dans l'eau. Par ailleurs, l'augmentation de la température entraîne une diminution de l'adsorption des molécules ioniques car leur solubilité dans l'eau est augmentée. Enfin, la présence d'électrolytes augmente l'adsorption des tensioactifs ioniques, à condition que la surface solide ait la même charge que les têtes polaires.

2.5.5 Utilisation des tensioactifs dans le génie pétrolier

Les tensioactifs sont utilisés en génie pétrolier pour la récupération assistée du pétrole. Nous avons vu au chapitre I qu'ils agissent en réduisant la tension interfaciale entre l'eau, l'huile et le solide et/ou en modifiant la mouillabilité de la roche [55]. Pour une action efficace sur la tension interfaciale, il est nécessaire de la faire descendre très bas (10^{-3} mN/m). Pour cela, on utilise des systèmes de micro-émulsions.

Il s'agit de solutions de tensioactifs micellaires (donc au-delà de la CMC) qui solubilisent une partie de l'huile présente au sein des micelles. Ces systèmes nécessitent des formulations très complexes, utilisant des co-solvants et des co-tensioactifs, en plus de solutions salines. Si la quantité d'huile présente dépasse la capacité de solubilisation des micelles, une phase huileuse se crée, qui contient des traces d'eau et de tensioactifs ; il s'agit de micro émulsions de type I.

Dans le cas où les micelles sont inversées avec la partie hydrophobe dirigée vers l'extérieur, une partie de l'eau en place est solubilisée par les micelles, et le reste forme une phase aqueuse contenant des traces d'huiles et de tensioactifs ; il s'agit de micro-émulsions de type II.

Le passage du type I au type II peut se faire graduellement en changeant les proportions des différents constituants ou la salinité. On comprend donc qu'un système intermédiaire est aussi possible dans lequel coexistent une phase aqueuse, une phase huileuse et une phase bicontinue dans laquelle se trouve la microémulsion ; il s'agit de microémulsion de type III

(cf figure 2.17). En se basant sur le critère de la salinité, toutes choses égales par ailleurs, on peut dire que :

- A basse salinité, on a des microémulsions de type I
- A moyenne salinité, on a des microémulsions de type III
- A haute salinité, on a des microémulsions de type II.

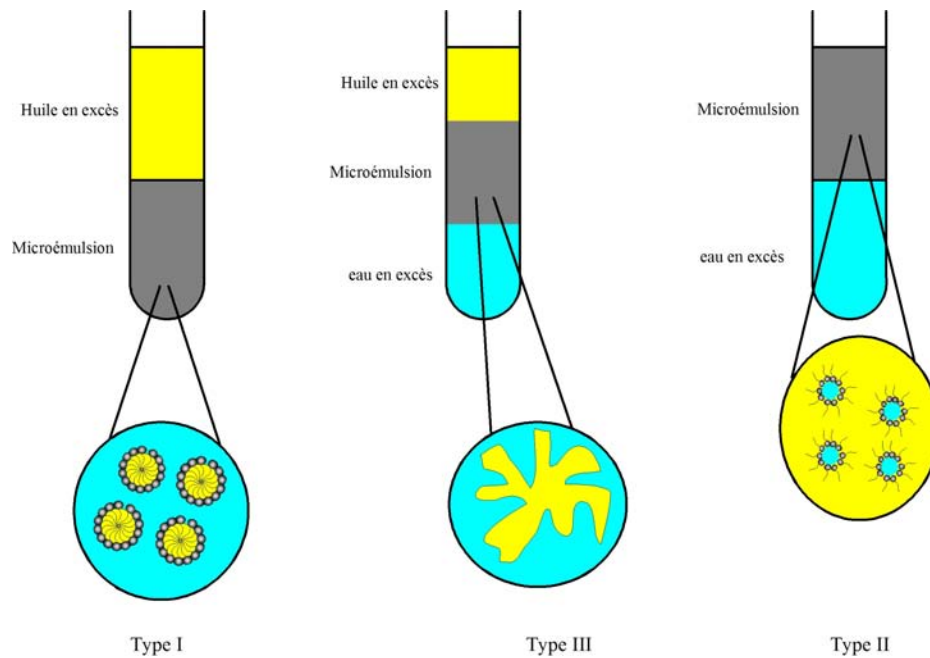


FIGURE 2.17 – Microémulsions

Les microémulsions de type III sont celles possédant la plus faible tension interfaciale entre les phases. Cependant, il peut être intéressant suivant les situations rencontrées d'avoir des microémulsions de type I ou II. Cela peut se contrôler en faisant varier la salinité de la solution injectée.

Contrairement aux émulsions classiques, les micro-émulsions sont des systèmes thermodynamiquement stables. Ils sont en général associés à des polymères et des bases (méthode ASP).

Les tensioactifs cationiques ne sont pas utilisés en génie pétrolier car ils ont tendance à s'adsorber fortement sur les surfaces minérales anioniques tels que la silice ou l'argile. Les tensioactifs non ioniques ne sont pas utilisés non plus car leur solubilité dans les phases aqueuses est limitée par la température. Enfin les tensioactifs zwitterioniques sont encore peu utilisés à cause de leur coût élevé et de leur niveau d'adsorption important.

Les tensioactifs anioniques tels que les sulfonates sont les plus utilisés dans la récupération assistée des hydrocarbures à cause de leur faible adsorption sur la paroi du réservoir, en comparaison aux autres types de tensioactifs. Ils sont de plus moins chers et faciles à trouver. Les sulfonates sont généralement synthétisés par sulfonation puis neutralisation des sous produits aromatiques de raffinages tels que les huiles de lubrification, ce qui donne lieu à un mélange de molécules de différentes structures et de différents poids moléculaires. Les sous-produits de raffinerie étant souvent polyaromatiques, ces sulfonates sont en général constitués de molécules polysulfonatées particulièrement solubles dans l'eau et de molécules plutôt solubles dans l'huile.

Plusieurs autres tensioactifs étudiés ont aussi montré leur efficacité pour la récupération assistée du pétrole [55, 56, 57]. Il a été montré récemment que les tensioactifs biologiques peuvent être intéressants dans les processus de récupération assistée du pétrole [58].

2.5.6 Propriétés des micelles géantes

2.5.6.1 Comportement à l'équilibre

La flexibilité constitue une caractéristique essentielle des micelles cylindriques car c'est elle qui détermine leur comportement sous écoulement. Comme pour les chaînes de polymères, on peut définir une longueur de persistance l_p , correspondant à la longueur maximale sur laquelle la micelle est rigide :

$$l_p = \frac{w}{k_B T} \quad (2.48)$$

où w est le module de courbure [4]. Au-delà de cette longueur, le coût énergétique pour courber la micelle devient négligeable.

Par ailleurs, contrairement aux polymères, la taille des micelles cylindriques n'est pas fixée par une synthèse chimique, mais par un équilibre thermodynamique. La longueur d'une micelle cylindrique résulte de la compétition entre une énergie de scission favorable à leur croissance et un terme entropique qui favorise la formation de petits objets. Lorsque les micelles sont neutres, l'énergie de scission correspond à l'énergie nécessaire pour former les extrémités hémisphériques des micelles (on parle d'énergie de bouts ΔE_{bouts}). Dans ce cas, la longueur moyenne des micelles est donnée par :

$$\langle L \rangle = C^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta E_{bouts}}{2k_B T}\right) \quad (2.49)$$

où C est la concentration en tensioactifs.

Lorsque les micelles sont chargées électrostatiquement, leur scission est favorisée et leur taille moyenne tend à diminuer.

Les micelles cylindriques sont donc des objets de taille finie, qui ont la propriété de se couper et de se recombinaison sous l'action de l'agitation thermique et sous cisaillement. Elles sont pour cette raison appelées « polymères vivants ». En raison de la taille que peuvent atteindre les cylindres, à savoir plusieurs microns de longueur pour quelques nanomètres de rayon, les micelles cylindriques sont également appelées **micelles géantes**.

En dépit du phénomène de coupure-recombinaison expliqué plus haut qui entraîne une large distribution de leur longueur, le comportement des micelles géantes en régime linéaire est en général bien décrit par le modèle de Maxwell. Ce dernier est bien adapté pour les systèmes à un temps de relaxation, ce qui pour les polymères correspond à un système très monodisperse. En ce qui concerne les micelles géantes, le caractère dynamique du système entraîne l'émergence d'un temps de relaxation moyen capté par le modèle de Maxwell et qui correspond à la longueur moyenne des chaînes.

A faible concentration en tensioactifs, ou en régime dilué, les micelles géantes sont isolées. La viscosité varie alors linéairement avec la fraction volumique des micelles [59]. A partir

d'une concentration critique C^* , les micelles forment un réseau enchevêtré (voir figure 2.18) : on entre dans le régime semi-dilué et ce réseau constitue la mésostructure de l'échantillon. Ces enchevêtrements modifient considérablement les propriétés rhéologiques du système et la viscosité est une loi de puissance de la fraction volumique en micelles géantes. Le système est alors caractérisé par la distance entre enchevêtrements ou paramètre de maille. Lorsque la concentration en tensioactifs augmente, le paramètre de maille diminue. Il peut alors atteindre la longueur de persistance ou être plus petit lorsqu'on passe dans le régime concentré [60].



FIGURE 2.18 – Illustration d'un réseau de micelles géantes enchevêtrées [3]

Le modèle de Cates [61, 62, 63] fournit une description théorique des systèmes de micelles géantes en régime semi-dilué, construite sur la combinaison de deux temps caractéristiques du système : le temps de reptation τ_{rep} et le temps de coupure-recombinaison ou temps de vie τ_{vie} . Il permet de prédire la viscoélasticité linéaire et la viscosité du système.

Par analogie avec les polymères, la relaxation de la contrainte s'opère par un phénomène de reptation de la chaîne primitive [64, 65]. En régime semi-dilué, une chaîne est confinée dans un tube fictif formé par ses voisines. La chaîne primitive correspond à l'axe du tube entre deux enchevêtrements. Le concept de reptation implique qu'en réponse à une sollicitation, les chaînes étirées ont la possibilité de se déplacer le long du tube initial par des mouvements de va-et-vient, et ainsi de relaxer les contraintes engendrées par la déformation. Ce mouvement est caractérisé par un temps τ_{rep} qui correspond au temps mis par la chaîne pour quitter son tube initial par mouvement de reptation.

Contrairement aux polymères, les micelles géantes possèdent une dynamique de coupure-recombinaison qui participe également à la relaxation de la contrainte engendrée par une déformation. Cette dynamique est caractérisée par un temps τ_{vie} qui est inversement proportionnel à la longueur des chaînes.

Dans le cas où $\tau_{vie} < \tau_{rep}$, le phénomène de coupure-recombinaison doit être pris en compte. Lors du mouvement de reptation, les micelles peuvent se scinder et créer des nouvelles micelles dont les configurations initiales sont différentes. Ce processus accélère la relaxation par rapport à un mouvement de reptation simple. Le temps caractéristique est alors défini par :

$$\tau_0 \approx \sqrt{\tau_{vie}\tau_{rep}} \quad (2.50)$$

L'existence d'un seul temps caractéristique résulte donc d'un « brassage » des micelles au cours du temps. Cette théorie permet également de calculer la valeur du module élastique G_0 , qui dépend entre autres du paramètre de maille ($G_0 \approx k_B T / \zeta$, où k_B est la constante

de Boltzmann et T la température), ainsi que la viscosité à cisaillement nul ($\mu_0 \approx \tau_0 G_0$). Le modèle de Cates fournit donc une description microscopique des systèmes de micelles géantes en régime linéaire.

En plus de la reptation et des coupures-recombinaisons, on peut aussi noter les modes de respiration (conduisant à des fluctuations de la longueur du tube), qui concernent uniquement les chaînes dont la longueur est supérieure au paramètre de maille, et les modes de Rouse qui caractérisent le comportement des chaînes de longueur inférieure au paramètre de maille.

2.5.6.2 Comportement sous écoulement

Le comportement des micelles sous écoulement dépend fortement de la concentration en tensioactifs. A faible concentration, les micelles géantes sont en régime dilué et ont un comportement rhéoépaississant. Ce comportement est attribué à la formation de structures se formant sous écoulement, les SIS (Shear Induced Structures), pouvant être dues à des interactions inter micellaires [66] ou à la formation de gel.

L'entrée dans le régime semi-dilué résulte en un comportement rhéofluidifiant comme cela a été montré pour le cétyltriméthylammonium p-toluène (CTAT) en présence de sodium dodécyl sulfate (SDS) [37]. Ce comportement est caractérisé par l'existence d'un plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement. Il a été mis en évidence pour la première fois en 1991 pour le système CPCL-NaSal (mélange de cétylpyridinium et de salicylate de sodium) [67]. La figure 2.19 représente schématiquement une courbe d'écoulement typique pour un système de micelles géantes rhéofluidifiant en régime semi-dilué. Cette courbe est caractérisée par la présence d'un plateau de contrainte, qui se manifeste sous écoulement par un phénomène de « shear-banding » ou écoulement en bandes de cisaillement, ce qui signifie que pour une contrainte donnée l'écoulement se sépare en deux parties subissant des taux de cisaillement différents, ce qui conduit à des inhomogénéités du profil de vitesse [68]. Ce plateau de contrainte sépare une branche visqueuse à bas taux de cisaillement d'une bande fluide à forts taux de cisaillement.

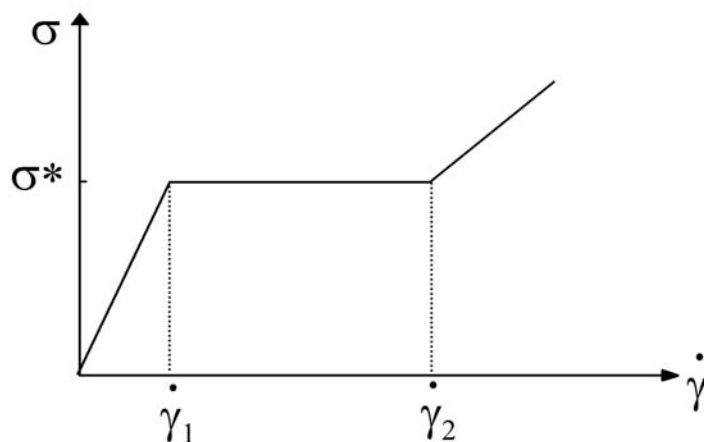


FIGURE 2.19 – Représentation schématique de la courbe d'écoulement typique des micelles géantes rhéofluidifiantes en régime semi-dilué

2.5.6.3 Écoulement de micelles géantes en milieu poreux et utilisation en génie pétrolier

Des études sur l'écoulement de solutions de micelles géantes en milieux poreux modèles ont été effectuées et ont conduit à plusieurs conclusions. Une étude expérimentale à l'échelle du pore, grâce à des puces microfluidiques, montre que, dans les milieux poreux très confinés, les solutions de micelles géantes ont un écoulement à fort gradient de contrainte, ce qui n'est pas le cas dans les milieux moins confinés [29]. Moss et Rothstein [69] ont mené une étude d'écoulement de micelles géantes formées par CTAB-NaSal (mélange de bromure de cétyltriméthyl ammonium et de salicylate de sodium) dans un réseau de cylindres périodiques et ils ont montré que la perte de charge dans le milieu décroît initialement à cause de la rhéofluidification du fluide avant d'augmenter pour des taux de cisaillement élevés pour lesquels l'écoulement est dominé par des effets extensionnels. Müller *et al.* [38] ont quant à eux étudié l'écoulement de CTAT (cétyltriméthylammonium p-toluène sulfonate) à travers un empilement monodisperse de sphères de verre [38] et ils ont observé une augmentation significative de la viscosité s'expliquant par le couplage entre les composantes élongationnelle et tangentielle de l'écoulement dans le milieu poreux. De même, pour un système composé de CTAT et de SDS, il a été montré qu'en milieu poreux, la composante élongationnelle de l'écoulement induit un renforcement des interactions entre les micelles [37].

En génie pétrolier, les micelles géantes issues de tensioactifs cationiques peuvent être utilisées comme fluides fracturants [3, 70] dans des réservoirs afin d'en améliorer l'injectivité ou la production. Par rapport aux polymères, les micelles géantes, de part leur nature, ne laissent pas de résidus de la taille des pores pouvant obstruer la fracture créée. Elles sont par ailleurs plus faciles à nettoyer. Les micelles géantes issues de tensioactifs amphotères sont aussi utilisables pour ces applications. Ils présentent l'avantage d'être moins toxiques pour l'environnement et biodégradables. Un fluide acide auto-déviant utilisant les micelles géantes a aussi été développé [71] pour les réservoirs carbonatés. Les tensioactifs ne deviennent viscoélastiques qu'en présence d'une quantité suffisante d'ions Ca^{2+} issus de la réaction entre l'acide et la roche. Ce faisant, ils créent un gel qui protège les zones déjà acidifiées, permettant à l'acide de se diriger vers les zones non acidifiées.

Une étude récente [72] en milieu poreux naturel a comparé l'efficacité de récupération du pétrole d'une solution de micelles géantes formées par un tensioactif anionique avec l'efficacité de l'eau. La solution utilisée est un mélange d'oléate de sodium (NaOA) en présence de phosphate de sodium (Na_3PO_4). Elle est injectée pendant 0,3 Vp après une phase d'imbibition et suivie par une injection d'une solution de polymère et d'eau. Cette solution de micelles géantes permet d'obtenir une saturation résiduelle en eau de 32,7 % contre 48,4 % pour l'eau [72]. Par ailleurs, l'injection d'une solution viscoélastique de micelles géantes dans un grès de Clasach a généré un déplacement de la saturation résiduelle en huile, la faisant passer de 49 % à 20 % [73].

Chapitre 3

Etude expérimentale

3.1 Introduction

L'objectif de cette étude est de comparer entre elles différentes méthodes de RAP dites chimiques (voir Chapitre I) en mettant l'accent sur l'utilisation des micelles géantes. Celles-ci consistent à injecter des solutions d'agents chimiques dans les réservoirs pour déplacer l'huile en place. Les agents chimiques peuvent être des polymères, des tensioactifs ou des solutions alcalines, en fonction des problématiques rencontrées que peuvent être la nature du réservoir, le type de piégeage ou les conditions thermiques.

Ainsi, l'injection de polymère permet d'agir principalement au niveau macroscopique en augmentant la viscosité du fluide déplaçant. Le rapport de mobilité eau/huile est ainsi augmenté, ce qui permet un retard de la percée aqueuse et un déplacement plus homogène du front. Les polymères peuvent aussi, selon les cas, agir à l'échelle microscopique en diminuant la perméabilité de la roche à l'eau notamment par adsorption à la paroi. Selon Sorbie [22], l'injection de polymères permet d'atteindre en moins de temps, la saturation résiduelle en huile qu'on finirait par obtenir par imbibition au bout d'un temps plus long. Les polymères présentent cependant l'inconvénient d'être très sensibles aux taux de cisaillement élevés rencontrés à proximité des puits d'injection.

Les tensioactifs permettent d'agir à l'échelle microscopique en diminuant la tension interfaciale eau/huile, ce qui permet de déplacer l'huile résiduelle piégée par les phénomènes capillaires. Ils agissent principalement par la création de microémulsions qui rendent l'huile partiellement soluble et améliorent ainsi son déplacement.

Les solutions alcalines quant à elles permettent d'agir à l'échelle microscopique sur la mouillabilité de la roche et aussi sur la tension interfaciale. Il arrive aussi que les alcalins réagissent avec certains acides gras composant les huiles brutes pour en faire des composés tensioactifs partiellement solubles dans l'eau et donc plus facilement déplaçables.

Une combinaison entre les différents agents chimiques est possible afin d'agir sur plusieurs paramètres à la fois. Ainsi une combinaison tensioactif-polymère permet d'avoir à la fois un effet de viscosité et de tension de surface par exemple. De même une combinaison alcalin-tensioactif-polymère (ASP) permet d'agir à la fois sur la mouillabilité, la tension de surface et la viscosité. Cette dernière combinaison est très utilisée et conduit souvent à des saturations résiduelles finales en huile très faibles.

Démarche expérimentale

L'objectif de cette étude est d'évaluer les possibilités de récupération offertes par l'injection de micelles géantes. Il s'agit d'une méthode innovante permettant *a priori* d'une part de modifier, comme avec les polymères, la viscosité du fluide déplaçant, et d'autre part d'affecter en partie la tension interfaciale eau/huile, tout en évitant une trop grande sensibilité au cisaillement et à la température.

Nous commencerons donc notre présentation par une caractérisation de la solution de micelles géantes, qui sera suivie par une étude monophasique de l'écoulement en milieu poreux. Cette étude nous permettra d'orienter nos choix pour l'étude diphasique.

Afin de mettre en perspective les résultats obtenus par injection de micelles géantes, nous avons choisi de la comparer à des méthodes classiques de récupération que sont l'ASP et l'injection de polymères. En effet, comme mentionné précédemment, l'ASP est une méthode bien connue et largement décrite dans la littérature. Elle combine les avantages des différentes méthodes chimiques et permet d'obtenir, dans le meilleur des cas, des récupérations maximales, proches de 100 %. L'injection de polymères, quant à elle, permet de modifier la viscosité du fluide déplaçant et d'améliorer ainsi son écoulement.

Les résultats de ces deux expériences seront présentés au cours de l'étude diphasique à titre de comparaison.

3.2 Description des caractérisations de la solution de micelles géantes

3.2.1 Description

Les fluides complexes utilisés sont des bétaïnes. En chimie, les bétaïnes sont des molécules zwitterioniques (donc globalement neutres) possédant :

- un groupe fonctionnel cationique, tels que les ammoniums quaternaires ou phosphoniums, n'étant liés à aucun atome d'hydrogène
- et un groupe carboxylate (COO^-)

A l'origine, ce nom n'était réservé qu'à la triméthylglycine (voir figure 3.1), une molécule naturelle issue de la betterave sucrière, aussi appelée glycine bétaïne.

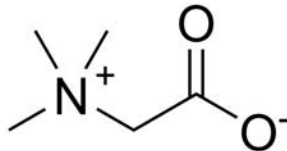


FIGURE 3.1 – Formule semi-développée de la triméthylglycine

Les bétaïnes sont largement répandues dans les systèmes biologiques tels que les micro-organismes, les plantes et les animaux. Au sein de ces systèmes, elles jouent le rôle d'osmolytes c'est-à-dire régulateurs de la pression osmotique en permettant aux cellules de résister au stress hydrique, aux températures et aux salinités élevées. Elles sont en particulier très utiles

aux organismes vivant dans des conditions extrêmes en permettant la rétention d'eau dans les cellules.

Outre les bétaines naturelles, il existe des bétaines de synthèse dont l'une des plus connues est la bétaine de cocamidopropyle (voir figure 3.2). Il s'agit d'un tensioactif dérivé de l'huile de coco très utilisé dans les produits cosmétiques tels que les gels douches en raison de son caractère peu irritant en comparaison aux autres tensioactifs. Ce tensioactif est de plus biodégradable.

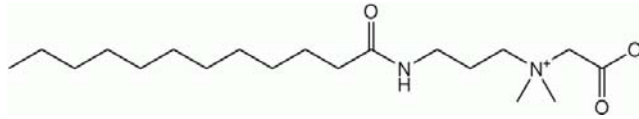


FIGURE 3.2 – Bétaine de cocamidopropyle

Le choix des bétaines pour les expériences en milieu poreux a été motivé par leur biodégradabilité et leur capacité à former des systèmes viscoélastiques dont les micelles géantes. Les produits utilisés sont des molécules de synthèse fournis par l'entreprise de chimie Rhodia et dont la structure chimique n'est pas connue. Nous les nommerons « A » et « B ».

3.2.2 Caractérisation du fluide « A »

3.2.2.1 Préparation des solutions

Procédure

Nous disposons d'une solution-mère fournie par Rhodia contenant 35 % en masse de tensioactif.

Les solutions sont préparées par dilution de la solution-mère dans une saumure de salinité variable. La quantité de solution-mère nécessaire est mesurée grâce à une balance de précision et incorporée dans la saumure. Le mélange est ensuite agité à l'Ultra-Turrax[®] (voir figure 3.3) à 14000 tr/min pendant 2 minutes puis à 10000 tr/min pendant 5 minutes.



FIGURE 3.3 – Ultra-Turrax[®]

Les différentes saumures utilisées sont des solutions de NaCl, de NaI et de KI.

Effet de la nature du sel

Nous avons réalisé des solutions de « A » à 0,5 % en masse dans des saumures d'iodure de sodium (NaI) et d'iodure de potassium (KI) à 50 g/L. Nous avons noté que ces solutions se déstabilisent rapidement. On observe en effet à la surface de la solution une « crème » blanche et visqueuse. Par ailleurs, les mesures de rhéologie effectuées sur ces solutions montrent que leur viscosité est constante et de l'ordre de celle de l'eau, ce qui signifie qu'il n'y a pas de micelles géantes formées. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, la formation de micelles géantes implique une augmentation notable de la viscosité de la solution. Comme nous le verrons plus loin, ces résultats ne sont pas observés pour les saumures de NaCl. Ces différents éléments nous amènent à la conclusion que les molécules de « A » ne forment pas de micelles géantes en présence d'ions iodure. Cela peut s'expliquer par la taille des ions iodure qui, bien qu'ayant la même valence que les ions chlorures, sont beaucoup plus gros que ces derniers, d'où un écrantage des molécules plus important.

Effet de la salinité et de la concentration en tensioactif

En présence de NaCl, les solutions sont préparées à une concentration en « A » fixée et égale à 0,5 % tandis que la concentration en NaCl varie de 10 g/L à 100 g/L.

Entre 60 et 100 g/L, on voit systématiquement apparaître un surnageant, ce qui traduit une mauvaise dissolution des molécules de « A » à ces salinités. Nous avons noté dans le chapitre Fluides Complexes que l'équilibre des solutions de micelles géantes est très sensible à divers facteurs dont la force ionique. Une modification de celle-ci peut entraîner une déstabilisation du système. Nous pensons donc que ici la mauvaise dissolution de « A » est due à une force ionique trop élevée. En effet, les ions présents dans la solution peuvent écranter les charges des molécules de A et donc en empêcher la dissolution complète.

Les expériences de caractérisation des solutions ont donc été effectuées pour des salinités inférieures à 60 g/L.

Effet de la température

Nous comparons ici deux méthodes de préparation des solutions de A. Il s'agit de deux solutions à 0,5 % de « A » dans une saumure de NaCl à 50 g/L

Solution « bleue » :

- Dilution de la solution-mère dans la saumure
- Agitation à l'Ultra-Turrax[®]
- Mise à l'étuve à 80 °C pendant une nuit
- Retour de la solution à la température ambiante

Solution « rouge » :

- Dilution de la solution-mère dans la saumure
- Agitation à l'Ultra-Turrax[®]

Il est à noter que le temps global s'écoulant entre la préparation des solutions et leur analyse est le même dans les deux cas. La différence entre ces deux préparations vient du fait que la solution « bleue » a subi une montée en température, ce qui n'est pas le cas de la solution « rouge ». Des mesures de rhéologie effectuées sur les deux solutions se sont déroulées à température ambiante.

La figure 3.4 montre l'effet de cette différence de préparation sur la viscosité de la solution. Sur le plateau newtonien, la viscosité de la solution « bleue » est bien plus élevée que celle de la solution « rouge ».

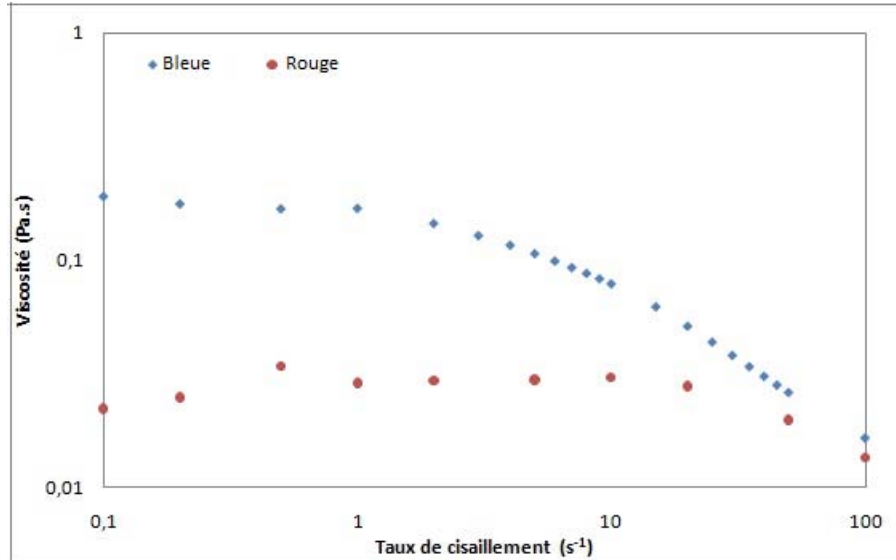


FIGURE 3.4 – Effet de la température de préparation sur la viscosité

La montée en température permet une meilleure dissolution de « A » dans la solution. Cela induit la formation de micelles géantes plus longues, d'où une viscosité plus importante sur le plateau newtonien. Dans la zone de rhéofluidification, les micelles s'alignant dans la direction de l'écoulement, la longueur des micelles n'a plus d'effet sur la viscosité. Nous pouvons en déduire que la température favorise la formation de micelles géantes qui subsistent après refroidissement.

En plus de la concentration en tensioactif et de la concentration en sel, la température joue un rôle déterminant dans la stabilité des solutions de micelles géantes. L'étude de l'influence de ces trois paramètres se fait en suivant une procédure automatisée (utilisation d'un robot Genesis Tecan) qui permet de faire varier à la fois la concentration en tensioactifs et la concentration en sel à partir de solutions mères. Nous avons ainsi préparé 96 échantillons en faisant varier la concentration en NaCl de 0 à 105 g/L et la concentration en tensioactif de 0 à 10 g/L à partir de solutions mères de respectivement 205 g/L et 20 g/L.

L'évolution de ces différentes solutions en fonction de la température est étudiée par analyse d'image. Pour cela, la plaque d'échantillons est soumise à un gradient de température allant de 5 à 90 °C par palier de 1,36 °C. La totalité de l'expérience dure 2h30.

Pour chaque palier de température, une image du porte échantillon est prise par appareil photo numérique (Nikon D70). Ces images sont traitées et analysées à l'aide d'un programme Matlab[®] utilisant la boîte à outils Image Processing. Ainsi sur chaque image, on commence par déterminer les zones d'intérêt, c'est-à-dire la position des échantillons, puis on corrige

l'écart angulaire pouvant exister entre la position réelle de la plaque et l'horizontale. L'image est ensuite convertie en niveaux de gris auxquels sont associées des valeurs (voir figure 3.5).

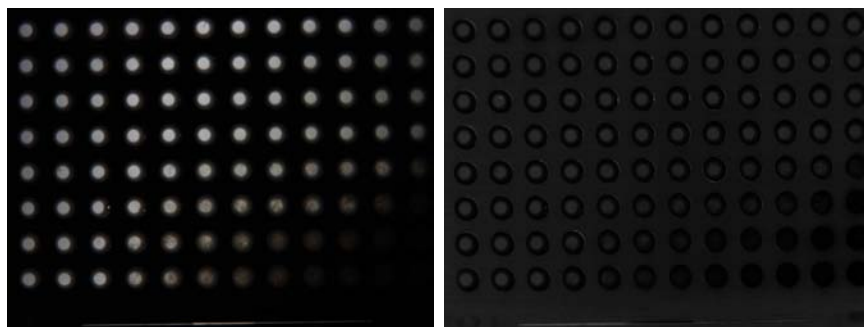


FIGURE 3.5 – Photo du porte-échantillon avant et après traitement de l'image.

Nous avons donc à la fin de ce processus de traitement une base de données (Température, [NaCl], [Tensioactif], niveau de gris).

Nous avons choisi de présenter les résultats sur la figure 3.6 sous forme de plans de concentration fixée en sel sur lesquels les niveaux de gris varient en fonction de la température et de la concentration en tensioactif. La quantité de précipité est directement corrélée aux niveaux de gris des images. Ainsi, en absence de sel, la solution est stable à toutes les températures et à toute concentration en A, tandis que pour une concentration en sel de 50 g/L et en tensioactif de 5 g/L, on observe un début de précipitation dès 30 °C.

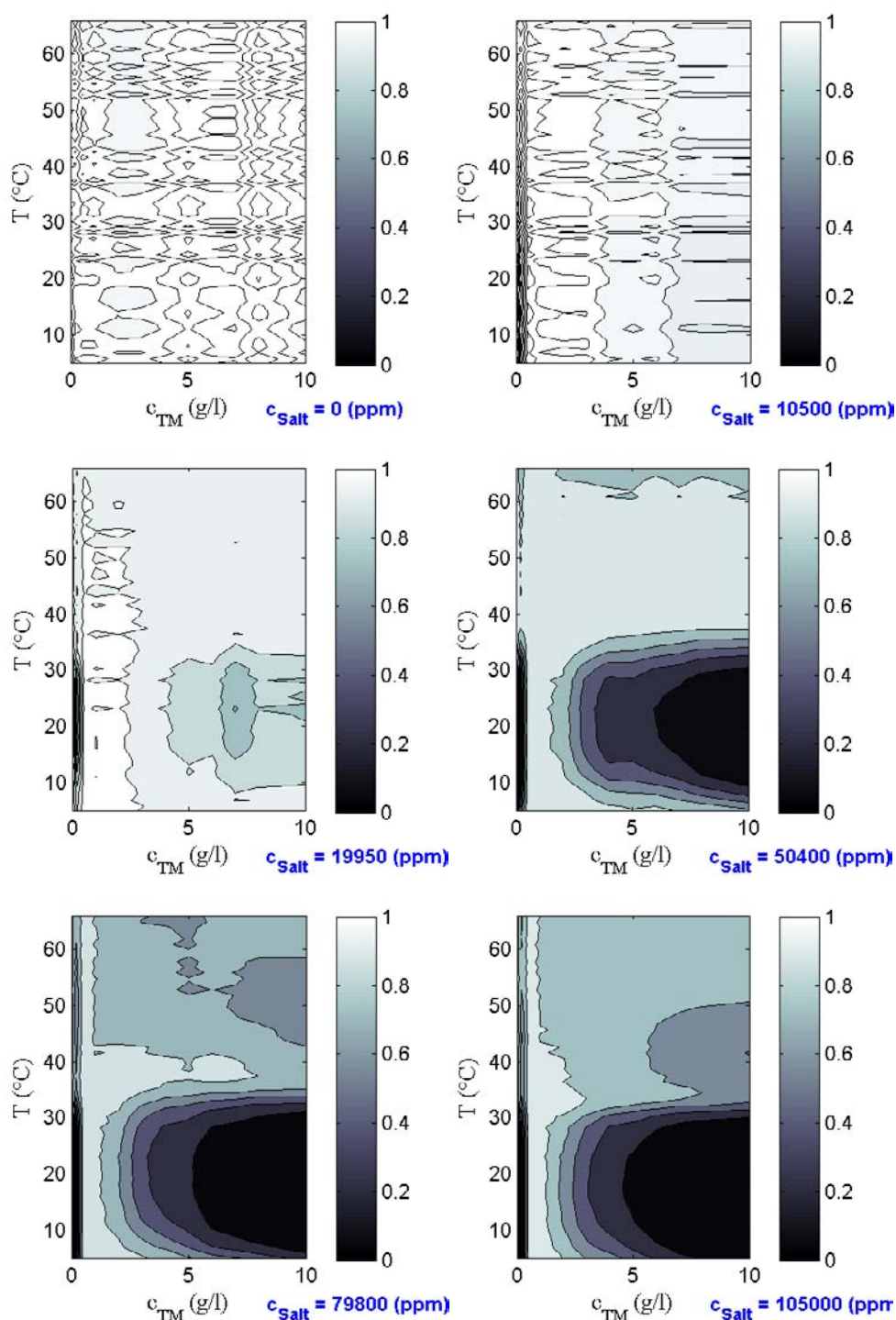


FIGURE 3.6 – « Coupes » en fonction de la salinité du diagramme Température-Concentration

On peut noter aussi que le système commence à précipiter à des températures de plus en plus hautes lorsque la concentration en sel augmente. Ce résultat est cohérent avec les effets de sel mis en évidence précédemment, à savoir que la présence de sel entraîne une diminution de la solubilité des molécules de tensioactifs. Nous illustrons ici la notion de point de Kraff qui est la température à laquelle les tensioactifs ioniques commencent à précipiter. Nous voyons donc que le système est d'autant plus stable à température ambiante que la concentration en sel et la concentration en tensioactifs sont faibles. Cependant, dans le cas de températures plus

élevées, comme c'est le cas parfois dans les réservoirs, ces micelles géantes sont stables c'est-à-dire qu'elles ne précipitent pas. Nous pouvons en conclure que par rapport aux polymères, les solutions de micelles géantes résistent mieux à l'augmentation de température, ce qui est un avantage dans la récupération assistée du pétrole.

3.2.2.2 Étude rhéologique

Les différentes solutions réalisées ont principalement été caractérisées par des mesures de rhéologie. Celles-ci ont été réalisées en cellule cône-plan sablée sur un rhéomètre à contrainte imposée (rhéomètre AR-G2 Thermal Analysis[®] présenté sur la figure 3.7). Ce rhéomètre permet d'appliquer un couple de force variant de $0,1 \mu N.m$ à $150 mN.m$ avec une résolution de $1 \mu N.m$, une vitesse angulaire de 0 à $300 rad.s^{-1}$ et une fréquence angulaire de $7,5.10^{-7}$ à $628 rad.s^{-1}$.



FIGURE 3.7 – Rhéomètre

Comportement général

La figure 3.8 représente l'évolution de la viscosité d'une solution de A à 0,5 % dans une saumure de NaCl à 50 g/L en fonction du taux de cisaillement. Trois zones sont visibles sur la courbe :

- Zone 1 : la viscosité reste constante en fonction du taux de cisaillement ; on est dans la zone d'écoulement newtonien pour laquelle les micelles ne sont pas affectées par le cisaillement
- Zone 2 : la viscosité commence à décroître avec le cisaillement ; on rentre dans une zone intermédiaire où l'effet du cisaillement devient notable et les micelles commencent à se désenchevêtrer
- Zone 3 : la viscosité décroît en fonction du taux de cisaillement ; le désenchevêtrement s'accroît et les micelles se mettent de plus en plus dans la direction de l'écoulement.

Ce comportement montre que la solution de micelles géantes possède un caractère rhéofluidifiant dans la gamme de sollicitation considérée.

Une étude en rhéologie dynamique permet d'avoir accès à l'évolution du module élastique G' et du module de perte G'' . Cette évolution est présentée sur la figure 3.9 en fonction

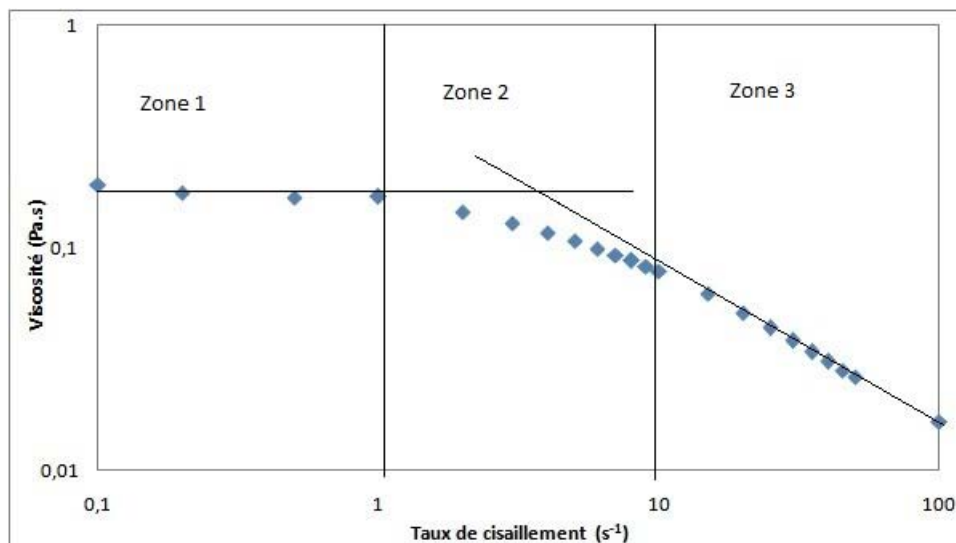


FIGURE 3.8 – Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement ($[\text{NaCl}] = 50 \text{ g/L}$; $\text{wt \% (A)} = 0,5$; $T_{\text{prep}} = 80 \text{ °C}$)

de la fréquence angulaire de sollicitation, pour une solution à 0,5 % en tensioactif dans une saumure de NaCl à 50 g/l. Les courbes en pointillés représentent l'ajustement des données au modèle théorique de Maxwell présenté au chapitre précédent. Le modèle de Maxwell s'avère être une bonne approximation du comportement de la solution de micelles géantes aux temps longs. Il est alors possible de définir un temps caractéristique $\tau = 0,2 \text{ s}$ et un module $G_0 = 0,35 \text{ Pa}$

L'écart observé aux temps courts (hautes fréquences) peut être interprété comme la signature de modes de déplacements à temps courts qui ne sont pas pris en compte par le modèle de Maxwell. En effet ce dernier a été développé uniquement pour des systèmes à un seul temps caractéristique avec une longueur de chaîne uniforme. Or les solutions de micelles géantes ont plusieurs temps caractéristiques dûs à des mécanismes qui leur sont propres comme les coupures-recombinaisons ou les modes de respiration.

Influence de la salinité

La figure 3.10 montre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des solutions préparées avec des salinités comprises entre 10 g/L à 55 g/L. Toutes les solutions ont été préparées en suivant la même procédure expérimentale y compris une montée en température (80 °C) lors de la préparation. Le comportement de chacune des solutions est globalement le même que celui présenté sur la figure 3.8. Cependant, les valeurs des viscosités au plateau newtonien présentent des différences qui sont commentées ci-dessous.

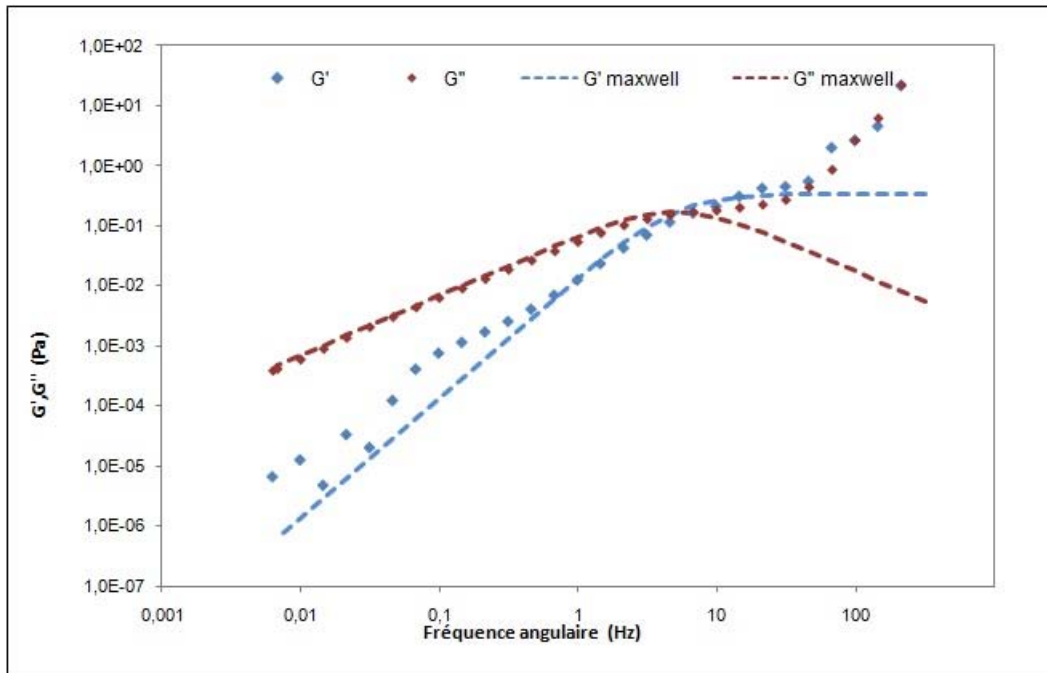


FIGURE 3.9 – Évolution des modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence angulaire

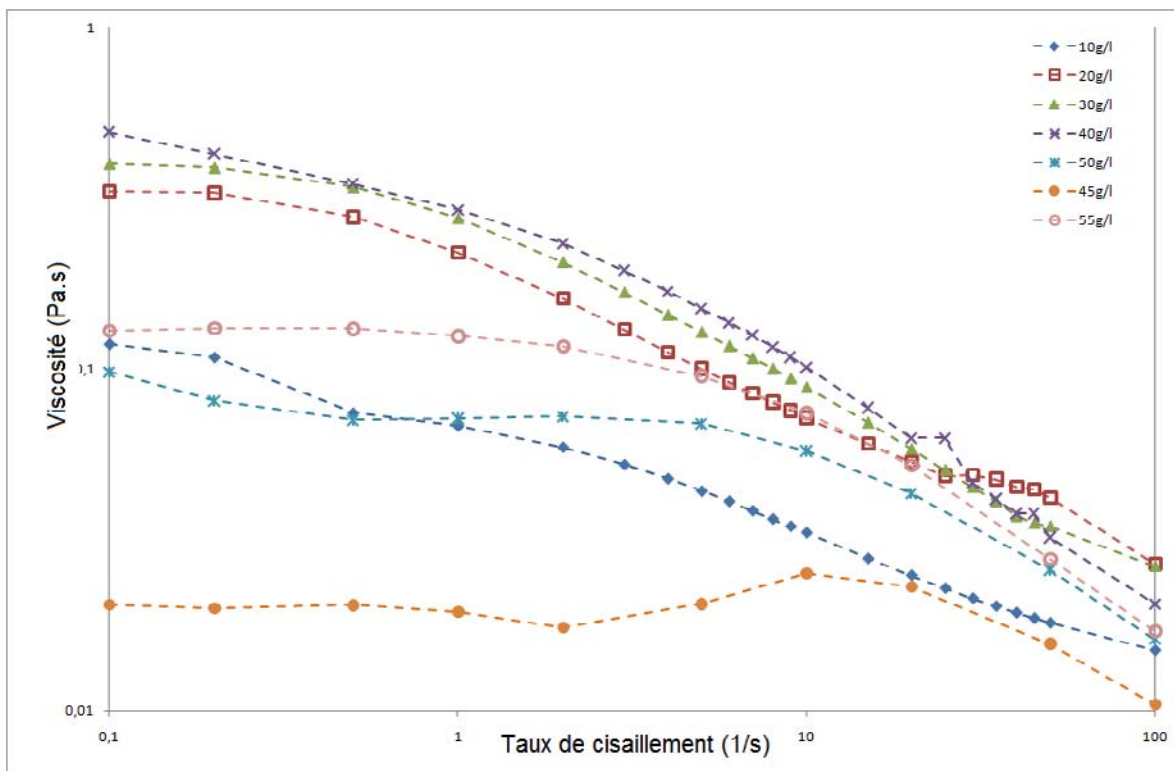


FIGURE 3.10 – Courbes d'écoulement des solutions de A à 0,5 % en fonction de la salinité

Sur la figure 3.11 nous avons représenté l'évolution de la viscosité au plateau newtonien en fonction de la salinité.

Sur cette courbe, on remarque l'existence de deux régimes différents. Lorsque la salinité

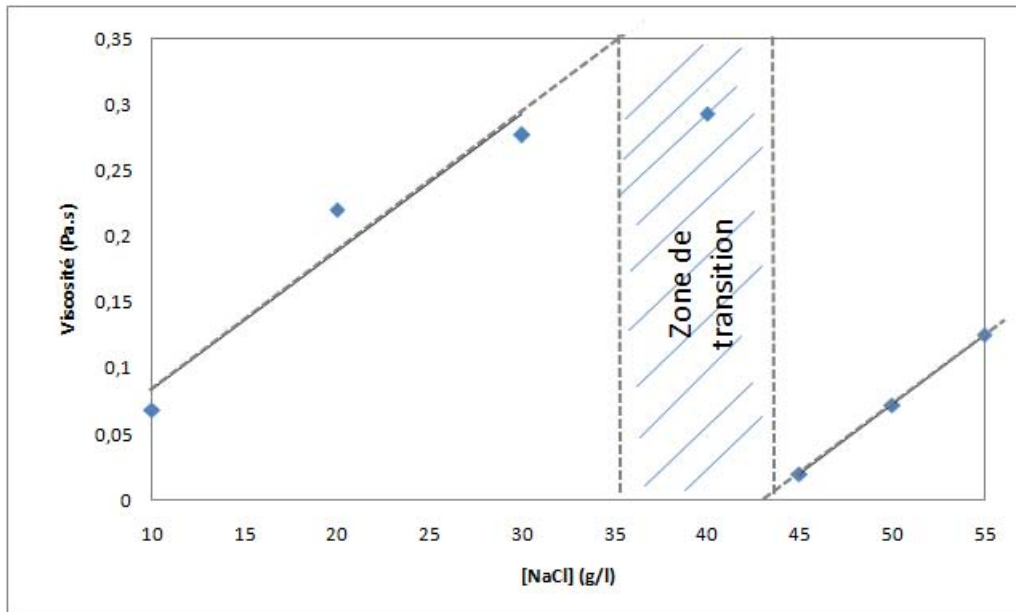


FIGURE 3.11 – Évolution de la viscosité de plateau en fonction de la concentration en NaCl

croît de 10 à 40 g/L la viscosité de la solution augmente régulièrement. Un deuxième régime correspondant à des salinités supérieures à 45 g/L présente la même tendance. Entre ces deux régimes, on observe une zone de transition où la viscosité au plateau newtonien chute de manière brusque et importante. Cela laisse supposer l'existence d'une concentration critique en sel.

Ce comportement peut s'expliquer par des considérations énergétiques. Pour des faibles valeurs de la concentration en sel, on considère qu'il est plus favorable de stabiliser des chaînes micellaires « longues » qui minimisent les énergies. Lorsque la concentration en sel est plus élevée, on passe dans un régime de chaînes plus courtes.

Influence de la concentration en tensioactif

La figure 3.12 présente l'effet de la concentration en tensioactif sur les courbes d'écoulement. Dans la gamme de concentration étudiée, on observe que la viscosité de la solution augmente avec la concentration. Ce comportement, attendu, confirme que l'on génère plus de micelles géantes quand la concentration augmente.

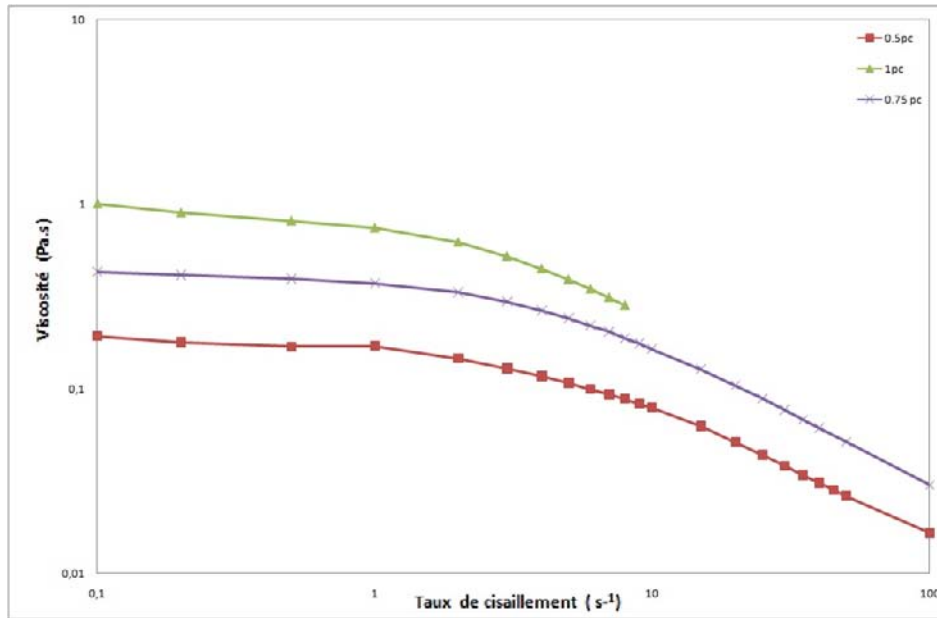


FIGURE 3.12 – Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Effet de la concentration en tensioactif ($C_{\text{Sel}} = 50 \text{ g/L}$)

3.2.2.3 Utilisation de la PIV

Afin de confirmer les résultats obtenus grâce aux mesures en rhéomètre et préciser la rhéologie locale, des expériences de PIV ont été réalisées sur une solution de « A » à 0,5 % dans une saumure de NaCl à 50 g/l. Ces expériences ont été réalisées avec une géométrie « canyon » de dimensions 6,5 cm x 1 mm x 220 μm (cf figure 3.13).

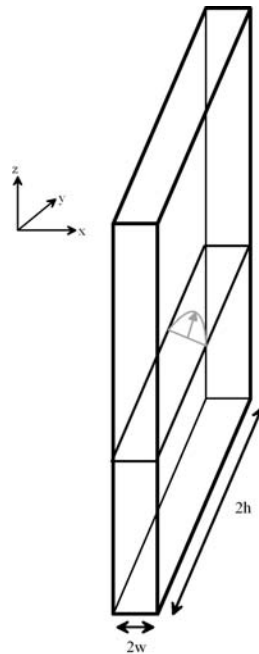


FIGURE 3.13 – Géométrie « canyon »

Pour avoir accès à plusieurs contraintes, les expériences ont été réalisées pour des pressions

de 2, 5, 8, 10 et 13 mbar. La pression est imposée grâce à une arrivée d'air sous pression (voir figure 3.14). Les détails du montage expérimental et du traitement de données se trouvent au chapitre Fluides complexes 2.3.2.

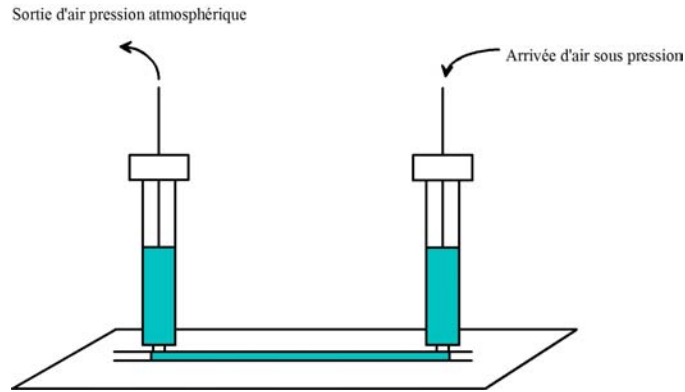


FIGURE 3.14 – Cellule de PIV

La figure 3.15 représente les profils de vitesse à l'intérieur de la géométrie, pour des pressions de 2 et 5 mbar.

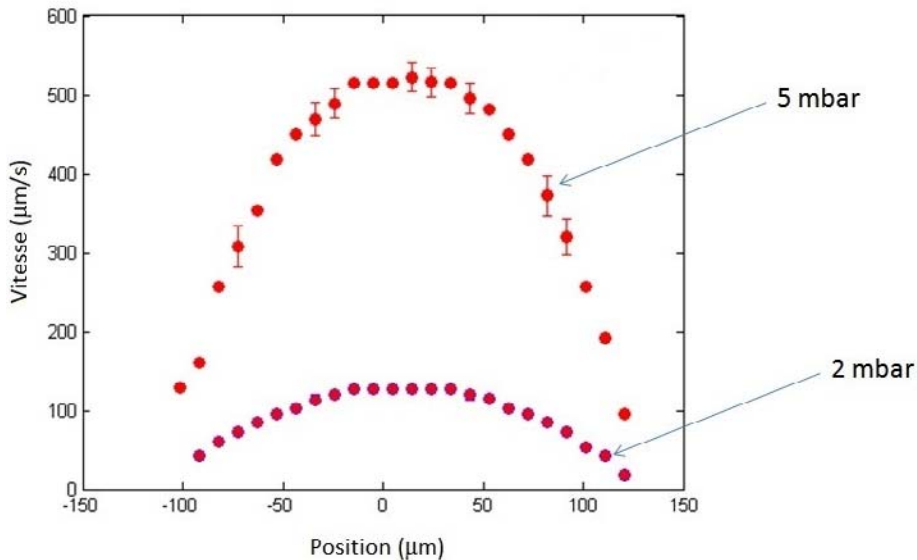


FIGURE 3.15 – Profils de vitesse d'une solution de A à 0,5 % dans une saumure de NaCl à 50 g/l

Une première caractéristique remarquable de ces profils est que nous avons un glissement à la paroi puisque l'extrapolation de ces profils aux murs ne donne pas une vitesse nulle. Par ailleurs, nous remarquons que nous n'obtenons pas un profil de poiseuille puisque le sommet du profil est plat. Cela est la signature de l'apparition d'une bande de cisaillement pour laquelle il existe une hétérogénéité des vitesses à une contrainte donnée. Ces résultats sont cohérents avec la littérature, en particulier avec les résultats obtenus par Masselon [29].

La connaissance de ces profils et des contraintes appliquées nous permet de remonter à une rhéologie locale. Celle-ci est présentée par les points sur la figure 3.16. La comparaison de

celle-ci avec la mesure faite au rhéomètre (en trait plein) montre que la tendance de la courbe est la même dans les deux cas mais avec un écart systématique. Cela peut être interprété comme un glissement à la paroi dans la cellule cône-plan du rhéomètre .

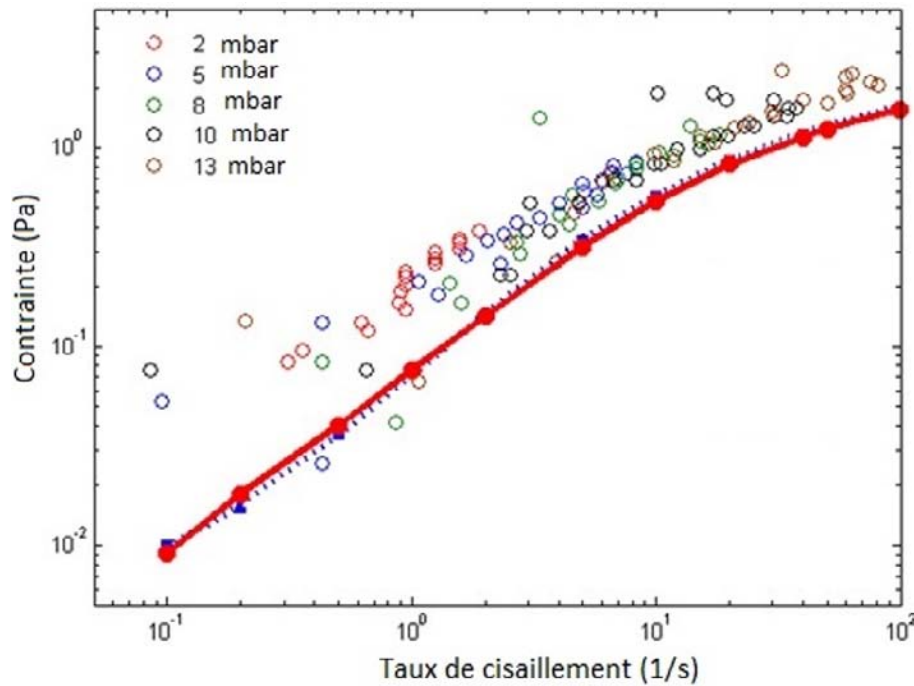


FIGURE 3.16 – Comparaison entre la rhéologie locale (en points) et la rhéologie globale (en trait plein)

3.2.2.4 Résumé

Nous avons montré que la molécule « A » est un tensioactif qui forme des micelles géantes en présence de NaCl. Cela est attesté par la viscosité des solutions que nous avons analysées. Des expériences précédentes, on peut conclure que la force ionique est un paramètre important pour la dissolution de cette molécule. Nous avons en effet montré qu'à température ambiante, un surnageant apparaît au delà d'une concentration en sel égale à 60 g/L. Par ailleurs la concentration en sel fait aussi varier la viscosité de la solution ce qui traduit un effet direct sur la croissance des micelles géantes avec en particulier un changement du régime de croissance à partir de 45 g/L.

La nature du sel utilisé a aussi un effet sur la formation des micelles géantes. Cet effet pourrait être corrélé à la taille des contre-ions. C'est ce que laisse supposer l'expérience faisant varier la nature de sel, avec en particulier la présence d'ions iodures. Nous avons en effet vu qu'en présence d'iode les solutions de « A » réalisées crèment quasi instantanément et que leur viscosité est égale à celle de l'eau, ce qui signifie que les micelles géantes ne sont pas formées. Il se pourrait aussi que cette observation soit due à la concentration en sel utilisée, une concentration inférieure permettant de réaliser des systèmes stables. Notre conclusion reste néanmoins valable dans la mesure où nous pouvons dire que la limite de solubilité intervient plus rapidement pour les sels iodés utilisés en comparaison avec le chlorure de sodium.

Les études rhéologiques montrent un caractère rhéofluidifiant entre 0 et 100 s^{-1} . Ce caractère nous permet de conclure que les systèmes formulés se trouvent dans le régime enchevêtré,

ce qui nous permet de baser notre raisonnement sur une analogie avec les polymères. De plus, le diagramme de phase montre une sensibilité à la température qui évolue avec la salinité de la solution. Nous avons en effet vu que les solutions de « A » précipitent à des températures d'autant plus élevées que la concentration en sel est élevée, ce qui permet de mettre l'accent à nouveau sur l'importance de la force ionique. Cependant, nous avons aussi vu qu'à concentration en sel et en tensioactif fixées, la solution de micelles géantes est d'autant plus stable que la température est « élevée », ce qui est un avantage pour les applications que nous visons.

3.3 Étude de l'écoulement monophasique de la solution en milieu poreux naturel

Dans cette partie nous présentons des résultats expérimentaux obtenus sur trois types de milieux poreux, à savoir deux milieux consolidés de faible et de forte perméabilités et un milieu non consolidé de forte perméabilité.

3.3.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est représenté sur la figure 3.17.

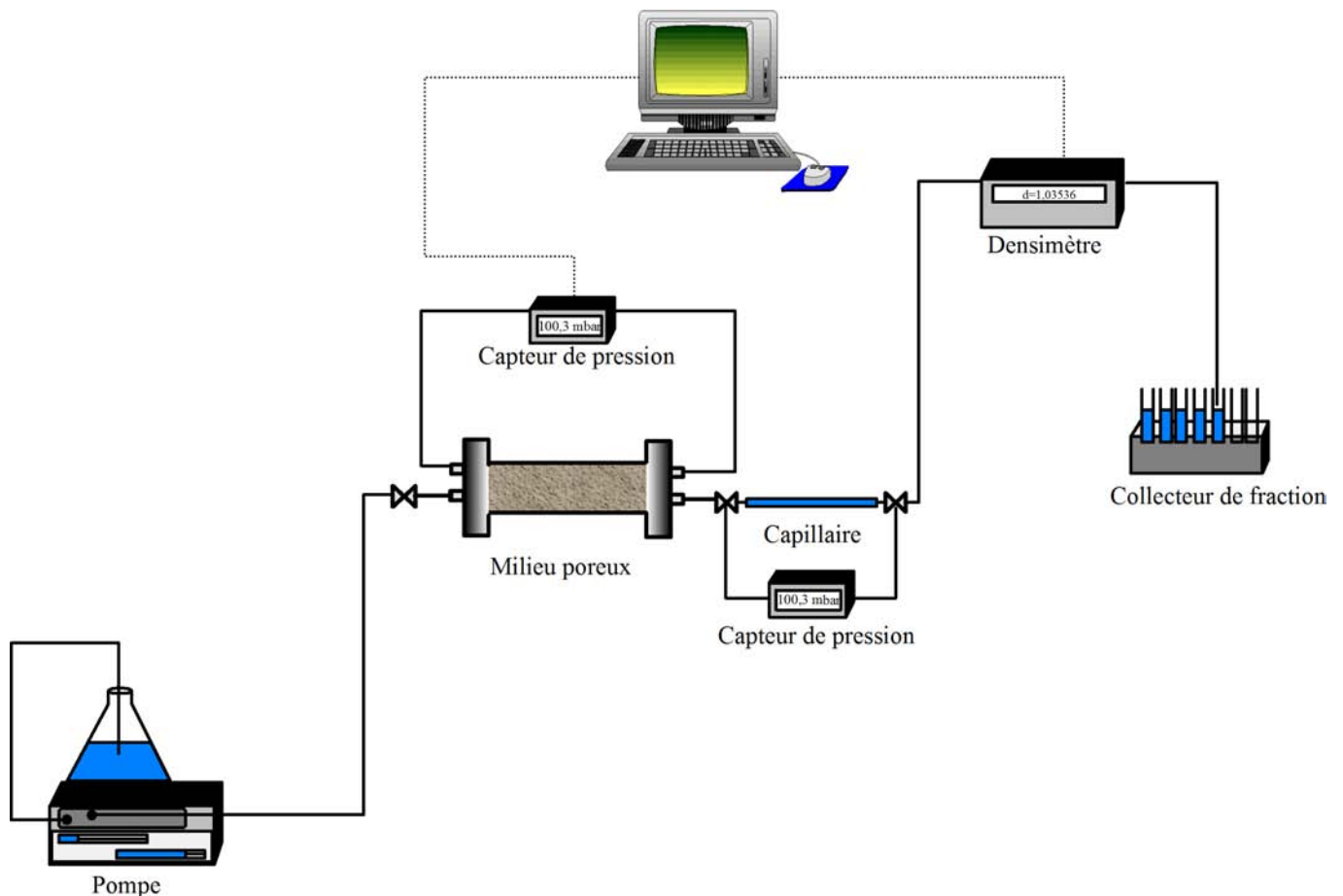


FIGURE 3.17 – Schéma du montage expérimental.

- La pompe : Il s’agit d’une pompe Pharmacia[®] P500 permettant d’imposer un débit compris dans une gamme allant de 0 à 499 mL/h. Elle permet d’injecter les différents fluides dans le milieu poreux.
 - Le milieu poreux est constitué d’un échantillon (consolidé ou non) monté de façon à pouvoir à la fois injecter la solution et mesurer la perte de charge.
 - Le capillaire en verre de longueur 23 cm et de diamètre intérieur 0,33 mm ; il permet de repérer le passage du front de micelles de façon plus précise par mesure de la perte de charge.
 - Les capteurs de pression : Il s’agit de capteurs de pression différentielle de la marque Rosemount[®]. Ils permettent de mesurer des différences de pressions entre une entrée et une sortie sur une gamme allant de 0 à 620 mbar pour celui branché au milieu poreux et de 0 à 3 bar pour celui branché au capillaire. La gamme de mesure peut être adaptée en fonction des besoins à l’aide d’une « Interface de Communication 375 » de marque Emmerson[®] utilisant le protocole HART.
- L’acquisition des données se fait par ordinateur à l’aide d’une carte d’acquisition National Instruments[®] NI-Daq disposant d’un train analogique et pouvant être branchée en USB. Cette carte est pilotée à l’aide d’un programme Labview[®].
- Afin de corriger les erreurs pouvant subvenir le long de la chaîne de mesures, les capteurs de pression sont étalonnés à l’aide d’un système étalon.
- Le densimètre Anton Paar[®] (mDPS 2000) permettant de faire des mesures de traçages monophasiques afin d’évaluer l’homogénéité et le volume de pore de l’échantillon ; il est relié à l’ordinateur par une sortie analogique et contrôlé depuis l’ordinateur
 - Le collecteur de fraction de marque Gilson[®] permet de récupérer les effluents en sortie de l’échantillon. Ce collecteur permet de contrôler le temps passé pour remplir chaque tube qui est choisi en fonction du débit de la pompe.

3.3.2 Milieux poreux-Préparation des échantillons

3.3.2.1 Milieux poreux consolidés

Les milieux poreux consolidés utilisés sont des échantillons de grès de Berea ou de Bentheimer. Ces échantillons sont des carottes parallépipédiques d’une longueur de 15 cm environ et d’une section carrée de 4 ou 5 cm de côté suivant les échantillons.

Ils sont munis de flasques en aluminium percés de deux trous dont l’un permet l’injection de fluides dans l’échantillon tandis que le deuxième permet de brancher le capteur de pression de part et d’autre de l’échantillon. La face intérieure des flasques est sablée, de façon à permettre une meilleure adhérence de la colle. La partie en contact avec l’échantillon comporte des rainures afin de permettre une répartition homogène du fluide lorsque celui-ci arrive au contact de l’échantillon.

Les flasques sont collés à l’échantillon à l’aide d’une colle araldite 2013B. Cette dernière permet aussi d’enduire la surface latérale de l’échantillon afin de permettre un écoulement unidirectionnel.

L’échantillon est ensuite recouvert de fibre de verre et de résine époxy afin d’en assurer la tenue mécanique et l’étanchéité latérale (voir figure 3.18).

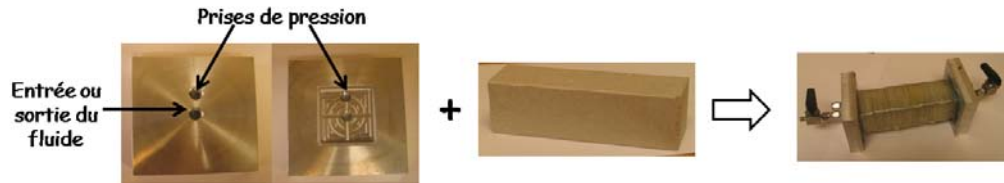


FIGURE 3.18 – Préparation des échantillons

3.3.2.2 Milieux poreux non consolidés

Le milieu poreux non consolidé utilisé est constitué d'un sable dont le composant majoritaire est du quartz. La préparation des échantillons consiste à remplir un cylindre de diamètre interne égal à 4,2 cm sur 10 cm de longueur environ. De part et d'autre du cylindre sont adaptés des injecteurs munis de joints toriques afin d'assurer l'étanchéité du milieu. De la même façon que les flasques pour les milieux consolidés, les injecteurs sont munis d'une vanne assurant le branchement à la pompe d'injection et de prises de pression pour les mesures de perte de charge (voir figure 3.19).



FIGURE 3.19 – Exemple d'échantillon non consolidé

3.3.3 Protocole expérimental

1. Saturation de l'échantillon avec du CO_2 en position verticale
2. Saturation de l'échantillon avec une solution de NaCl de concentration C_1
 Mesure de la porosité par pesée
 Détermination de la perméabilité à l'eau k_1 par mesure de perte de charge
3. Saturation avec une solution de NaCl de concentration C_2
 Traçage miscible par mesure de la densité et détermination de la porosité
4. Saturation avec une solution de micelles géantes
 Mesure de la perte de charge et détermination de la perméabilité à l'eau k_2
 Détermination de la réduction de perméabilité R_k

3.3.4 Résultats et discussions

3.3.4.1 Milieux consolidés

Considérons un échantillon de grès de Berea de dimensions $15 \times 5 \times 5,1 \text{ cm}^3$ et de volume de pore 71,5 mL. La perméabilité mesurée de cet échantillon est de 33,9 mD et sa porosité est

de 18,7 %.

L'injection dans le milieu poreux du produit « A » à une concentration de 0,5 % dans une saumure de NaCl à 50 g/L se fait à un débit de 20 mL/h, ce qui correspond à une vitesse de $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ soit 1 m/ jour.

En faisant l'approximation d'un écoulement se déroulant dans un faisceau capillaire, nous pouvons évaluer le taux de cisaillement à l'intérieur du milieu poreux grâce à l'équation [30] :

$$\dot{\delta} = 4v\alpha\sqrt{\frac{\phi}{8k}} \quad (3.1)$$

où $v = \frac{Q}{S\phi}$ est la vitesse moyenne de l'écoulement, ϕ la porosité, k la perméabilité de l'échantillon à l'eau et α un paramètre caractéristique de l'échantillon que dans notre approximation nous prendrons égal à 1.

Ainsi, nous trouvons pour cet échantillon un taux de cisaillement de $38,7 \text{ s}^{-1}$. La mesure de perte de charge effectuée au cours de l'injection de « A » est présentée sur la figure 3.20

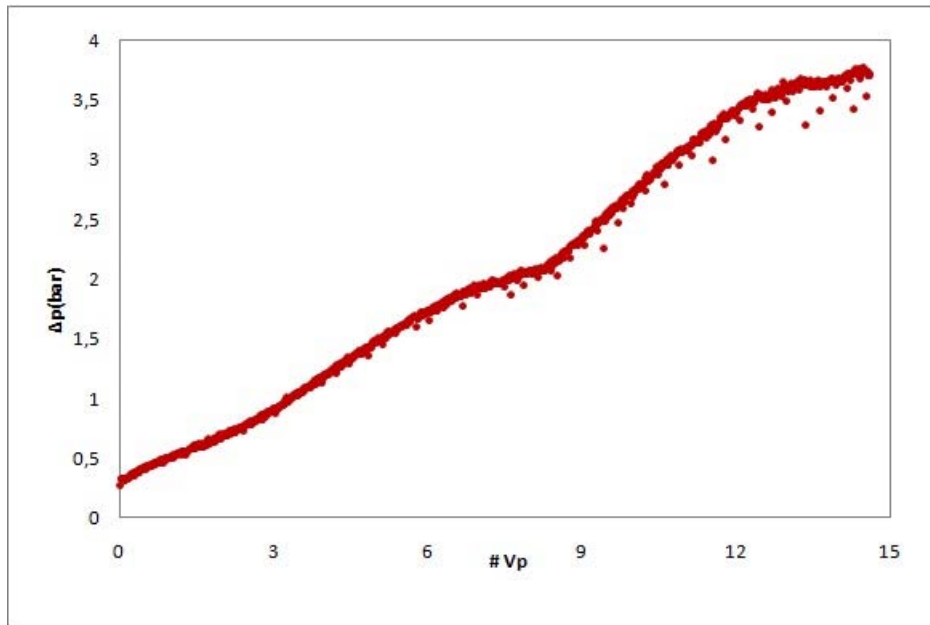


FIGURE 3.20 – Perte de charge en fonction du nombre de volumes de pore injectés

On remarque que cette perte de charge augmente avec le nombre de volume de pores injectés sans vraiment se stabiliser. De plus l'analyse des effluents récupérés en sortie de milieu poreux montre une viscosité constante et égale à celle de l'eau. Cela laisse penser que le milieu retient les molécules de tensioactifs soit par adsorption soit par piégeage mécanique des micelles géantes.

Par ailleurs, une mesure en fin d'expérience nous donne une perméabilité de 8,9 mD soit une réduction de perméabilité de 3,8. La perte de charge finale de 3,71 bar correspond à une viscosité apparente de 37,7 cP. Or, la viscosité de la solution injectée est à ce débit de l'ordre de 25 cP, comme le montre la figure 3.21. De plus, le démontage de l'échantillon en fin d'expérience montre une gelée blanche et visqueuse à l'entrée de l'échantillon.

De toutes ces observations, nous pouvons déduire que les micelles géantes sont retenues à l'entrée du milieu, ce qui expliquerait l'augmentation progressive de la perte de charge et la récupération d'eau dans les effluents. Nous attribuons cette rétention à une perméabilité trop faible du milieu et par conséquent à une taille de pores trop faible puisqu'en effet, ces deux grandeurs sont directement liées. Nous pouvons évaluer une moyenne du rayon de pore grâce à l'équation :

$$R = \sqrt{\frac{8k}{\phi}} \quad (3.2)$$

Appliquée à l'échantillon considéré, nous obtenons un rayon de pore moyen de l'ordre du micromètre. Un tel rayon de pore nécessite une pression d'injection très élevée pour faire pénétrer la solution dans l'échantillon. Or un débit trop élevé, ne permet pas de saturer l'échantillon de façon homogène. Suite à ces observations nous avons choisi de nous tourner vers des échantillons de perméabilité plus élevée.

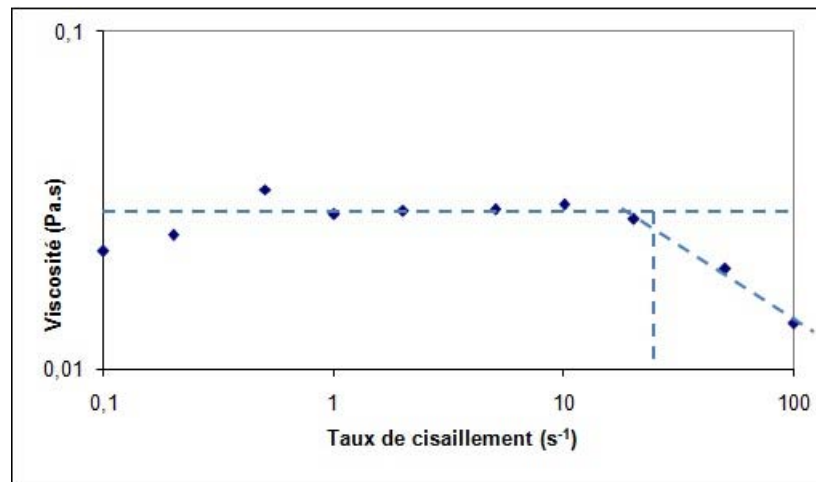


FIGURE 3.21 – Évolution de la viscosité du produit A en fonction du taux de cisaillement

Considérons maintenant un échantillon de grès de Bentheimer de dimensions 14,7x4,14x4,25 cm³ et de volume de pore 60,5 mL. Cet échantillon est bien plus perméable que le précédent avec une perméabilité de 1,7 D. Sa porosité est de 23,4 %. L'injection d'une solution de « A » (à 0,5 % dans une saumure de NaCl à 50 g/L) s'effectue à un débit de 20 mL/h. En considérant l'écoulement comme étant capillaire, le taux de cisaillement correspondant à ce débit peut être évalué par l'équation 3.1. Nous trouvons donc un taux de cisaillement de 7,1 s⁻¹.

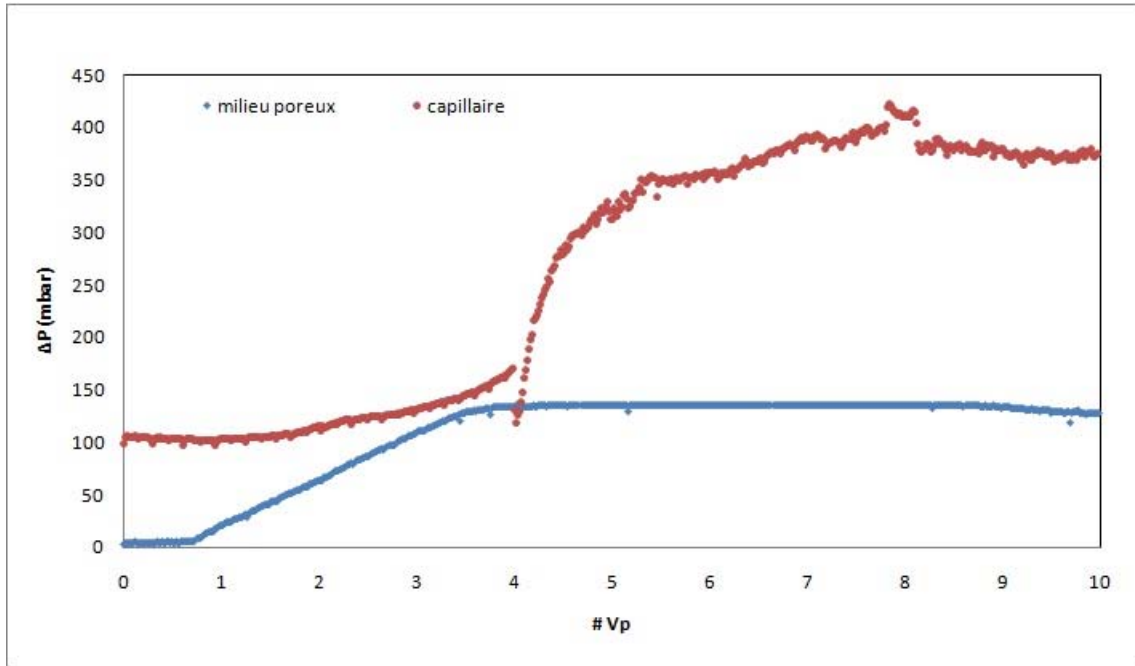


FIGURE 3.22 – Perte de charge en fonction du nombre de volumes de pore

La mesure de perte de charge présentée sur la figure 3.22 montre pour le milieu poreux, une augmentation préalable de celle-ci sur 4 volumes de pore suivie d'une stabilisation du signal. Dans le capillaire, on note aussi une augmentation de la perte de charge. De plus, la valeur mesurée en fin d'expérience correspond à la perte de charge de la solution de micelles injectée directement dans le capillaire.

Par ailleurs, l'analyse des effluents montre une augmentation de leur viscosité en fonction du nombre de volumes de pore injectés, la viscosité finale étant égale à la viscosité initiale de la solution, avant son passage dans le milieu poreux (figure 3.23).

Ces différents éléments (mesure de perte de charge et de viscosité des effluents) montrent bien que la solution traverse le milieu poreux après une étape d'adsorption qui correspond à 4 volumes de pores.

La perméabilité à l'eau après le passage de la solution est de 0,4 D soit une réduction de perméabilité R_k de 4. Nous pouvons donc déterminer une épaisseur hydrodynamique grâce à l'équation :

$$e = (1 - R_k^{-1/4}) \sqrt{\frac{8k}{\phi}} \quad (3.3)$$

On obtient une épaisseur de couche égale à 2,2 μm . Avant toute interprétation de cette valeur, il est important de garder à l'esprit que les micelles géantes ne sont pas des polymères et que les molécules qui les composent ne sont pas liées entre elles par des liaisons covalentes et sont donc en perpétuel mouvement dans les micelles. Cela implique concrètement que, en fonction des obstacles rencontrés, les micelles se désassemblent au cours du temps. Il serait donc erroné de penser que les micelles puissent s'adsorber sur la paroi du milieu poreux telles quelles.

Une fois cette précision faite, nous sommes obligés de réfléchir en termes de molécules de tensioactifs. Dans ce contexte, la valeur de l'épaisseur trouvée signifie que l'adsorption, s'il s'agit du mécanisme mis en jeu ici, ne se fait pas en monocouche, puisqu'en effet, nous savons que les molécules de « A » ont une taille de l'ordre de quelques nanomètres. Nous avons vu au chapitre II que lorsqu'on se trouve au delà de la CMC en présence d'une surface hydrophile, ce qui est notre cas, l'adsorption peut se faire sur plusieurs couches (voir figure 2.16). Nous supposons qu'il s'agit du mécanisme mis en jeu ici.

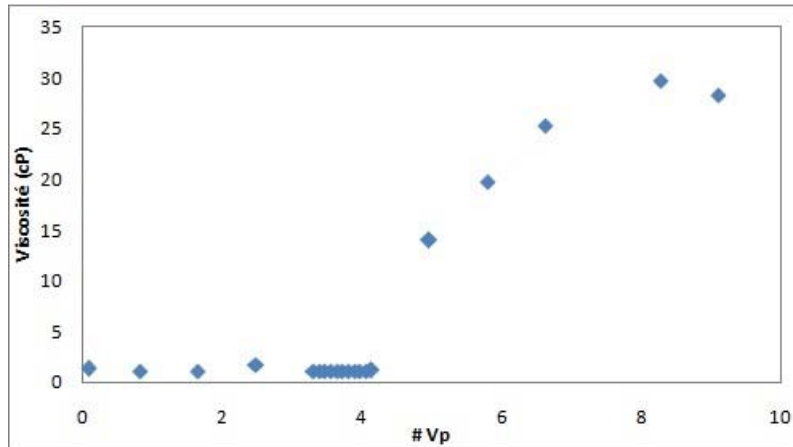


FIGURE 3.23 – Évolution de la viscosité des effluents

De ce qui précède, on peut d'ores et déjà conclure que la perméabilité du milieu poreux utilisé se doit d'être suffisamment élevée pour permettre aux micelles géantes de pénétrer dans le milieu. De plus, à cette valeur de la concentration, une adsorption importante durant 4 Vp se produit, ce qui implique un temps d'expérience long. Un autre mécanisme qui pourrait être envisagé est un colmatage des petits pores lors des premiers volumes de pores, suivi d'une circulation de la solution à travers les pores plus gros et non obstrués. On peut aussi envisager une combinaison de ces deux mécanismes pour expliquer la forme du signal.

3.3.4.2 Milieux non consolidés

Nous considérons un échantillon cylindrique de sable de longueur 10,4 cm et de diamètre interne 4,2 cm. Le volume total de cet échantillon est de 144,4 cm³ et son volume poreux de 56,5 mL, soit une porosité de 39,1 %. Sa perméabilité est de 4,2 D.

Une solution de micelles géantes de « A » à 0,5 % dans une saumure de NaCl à 50 g/L est injectée dans le milieu à un débit de 20 mL/h soit un taux de cisaillement pour la solution de 4,4 s⁻¹.

La mesure de la perte de charge en fonction du nombre de volumes poreux injectés montre une évolution quasi-linéaire de celle-ci sans stabilisation finale (figure 3.24). L'augmentation de la perte de charge peut traduire une adsorption des molécules sur la paroi, auquel cas, au bout d'un moment on observerait une stabilisation du signal (comme constaté avec les milieux consolidés). N'observant pas la stabilisation attendue, nous pouvons conclure à un colmatage du milieu poreux par la solution « A ».

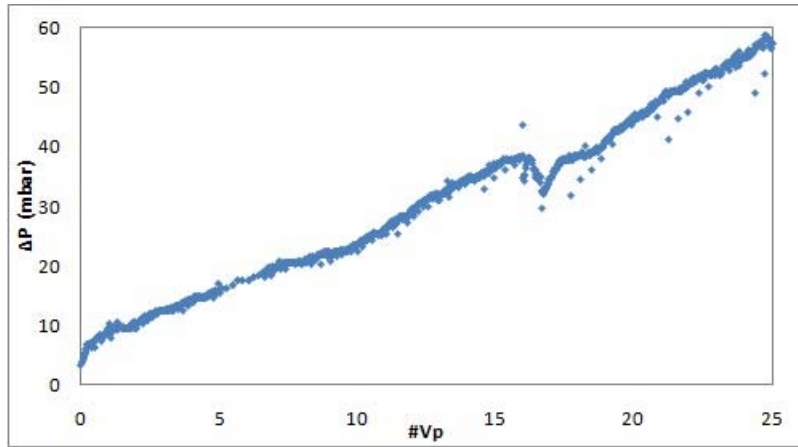


FIGURE 3.24 – Perte de charge en fonction du nombre de volumes de pore injecté

Ce comportement n'est pas un artefact ou un problème expérimental car il a été observé pour diverses expériences effectuées en milieu non consolidé et qui ne sont pas présentées ici.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons effectué une expérience avec une solution de A toujours à 0,5 % mais dans une saumure de NaCl à 10 g/L de façon à avoir une solution moins visqueuse et plus stable à température ambiante (cf diagramme de phase sur la figure 3.6). Cette solution est injectée dans un échantillon de sable de volume total 147,4 cm³ et de volume poreux 57,1 mL. La mesure de la perméabilité initiale à l'eau donne 5,2 D. L'évolution de la perte de charge au cours de l'injection de la solution de micelles est montrée sur la figure 3.25

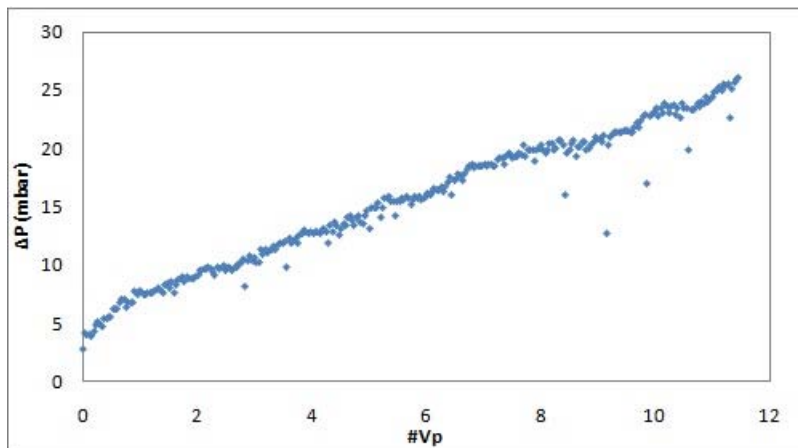


FIGURE 3.25 – Perte de charge en fonction du nombre de volumes de pore injecté

Ici aussi on note le même comportement que dans le cas précédent, à savoir que la perte de charge suit une évolution quasi-linéaire.

Ce milieu est bien plus perméable que les milieux consolidés qui, on l'a vu, se laissent traverser par la solution de micelles géantes après une période d'adsorption de quelques volumes de pores. Or, il est inattendu qu'un échantillon plus perméable retienne plus les tensioactifs. Nous avons donc soupçonné l'existence d'une interaction chimique défavorable qui se produirait entre le sable et les tensioactifs. Nous avons en effet déjà remarqué qu'en présence de certains

ions comme les ions iodures, le produit « A » se déstabilise. La solution de micelles a donc été mise en contact directement avec du sable, sans cisaillement préalable, et nous avons noté, au bout de quelques jours, la formation d'un gel/voile blanc, signe sinon d'une précipitation, d'un processus de déstabilisation de la solution de tensioactifs.

Suite aux conclusions précédentes des expériences sur le sable, les expériences d'écoulements diphasiques n'ont été effectuées que sur des milieux poreux consolidés et dont les perméabilités sont de l'ordre du darcy.

3.4 Étude diphasique et récupération assistée

Suite à l'étude monophasique, nous avons choisi d'effectuer les expériences diphasiques sur des échantillons consolidés de forte perméabilité (autour de 1D). Nous comparons ici, trois types d'expériences : l'une utilisant la méthode ASP, une qui utilise l'injection de polymère et la dernière utilisant une solution de micelles géantes.

3.4.1 Récupération assistée par « ASP »

3.4.1.1 Matériaux et fluides

- Matériau : Il s'agit d'un échantillon de grès de Clashash cylindrique de dimensions 4 cm x 7 cm environ, de porosité 18 % environ et de perméabilité de l'ordre du Darcy (voir figure 3.26).



FIGURE 3.26 – Échantillon de grès Clashash

- Fluides
 - des solutions de NaCl de concentrations variables en présence de 300 ppm de dithionite de sodium afin d'éviter les interactions entre les ions fer et les molécules de tensioactifs ; ces solutions sont utilisées pour la saturation initiale de l'échantillon et l'imbibition lors de la récupération
 - du dodécane de densité 0,74 et de viscosité 1,34 cP utilisé pour le drainage
 - une formulation « ASP », contenant à la fois des tensioactifs, des bases et des polymères, fournie par Rhodia dont la composition et la proportion sont confidentielles. Sa viscosité est de 2,27 cP à 55°C ; elle est utilisée pour la phase de récupération tertiaire suivant l'imbibition
 - une solution de HPAM à 1 g/L dans une solution aqueuse de NaCl à 40 g/L de viscosité 2,37 cP à 55 °C utilisée après l'injection de la formulation « ASP ».

3.4.1.2 Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé est présenté sur la figure 3.27. Il est constitué d'une pompe d'injection, de l'échantillon monté dans une cellule de type Hassler, d'un collecteur de fraction, d'un densimètre et d'un capteur de pression.

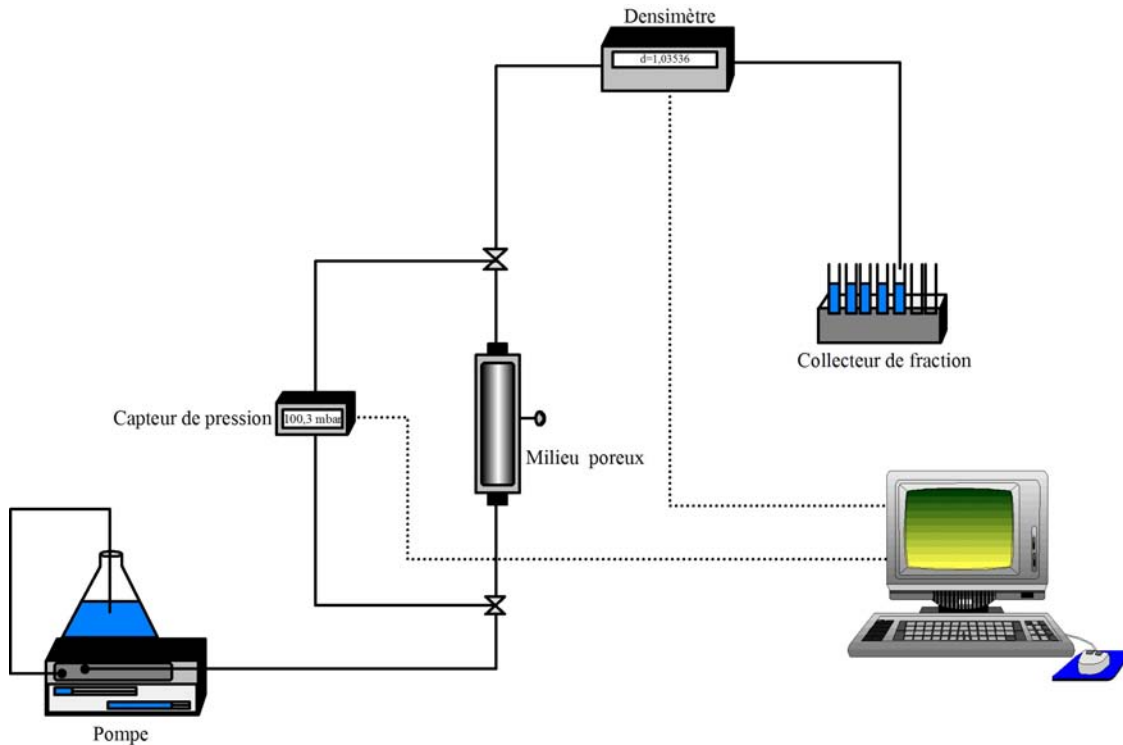


FIGURE 3.27 – Montage expérimental

- La pompe : il s'agit d'une pompe Pharmacia[®] P500 permettant d'imposer un débit d'injection compris entre 0 et 499 mL/h. En dessous de 5 mL/h la précision de la pompe n'étant pas satisfaisante, nous ne descendrons jamais en dessous de cette valeur.
- Le capteur de pression : il s'agit d'un capteur de pression différentielle de marque Rosemount[®] permettant de mesurer une perte de charge comprise entre 0 et 620 mbar et de précision 1 mbar ; les mesures effectuées sont stockées sur un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition de marque National Instruments[®] contrôlée par un programme Labview[®].
- Le collecteur de fraction de marque Gilson[®] permet de récupérer les effluents en sortie de l'échantillon (voir figure 3.28).



FIGURE 3.28 – Capteur de pression et collecteur de fraction

- L'échantillon est inséré dans une jaquette en caoutchouc (cf. figure 3.29) et monté dans une cellule Hassler (cf. figure 3.30). Celle-ci est constituée d'un cylindre creux et de deux embouts permettant l'injection des fluides et les prises de pressions. Au niveau du cylindre une vanne est branchée afin de pouvoir injecter de l'azote (15 à 20 bar), ce qui permet de confiner l'échantillon dans la jaquette et ainsi d'en assurer l'étanchéité. L'échantillon est placé dans une étuve à 50 °C pendant la phase de récupération (figure 3.31).



FIGURE 3.29 – Jaquette



FIGURE 3.30 – Échantillon monté en cellule Hassler



FIGURE 3.31 – L'échantillon est placé dans l'étuve en position verticale

- Le densimètre de marque Anton Paar[®] (mDPS 2000) qui permet de mesurer des densités jusqu'à la cinquième décimale.

3.4.1.3 Protocole expérimental

1. Saturation du milieu avec du dioxyde de carbone en position verticale et par le bas afin d'évacuer l'air contenu dans le milieu pour faciliter la saturation du milieu par la solution aqueuse.
2. Saturation du milieu: Injection pendant 3 à 6 heures d'une solution de NaCl à 110 g/L en présence de dithionite de sodium (300 ppm) à un débit $Q = 40$ mL/h; T ambiante, en position verticale et par le bas.

Mesure de la perméabilité à l'eau k_w qui se fait par l'intermédiaire de la loi de Darcy par mesure de la perte de charge en fonction du débit d'injection.

Mesure de la porosité par pesée.

3. Traçage monophasique : Injection de 3 volumes de pores (V_p) d'une solution de NaCl à 100 g/L en position verticale et par le haut à un débit $Q = 5$ mL/h; T ambiante.

Grâce aux mesures de densité prises pendant ce traçage, un volume de pore (et donc une porosité) plus précis est déterminé. En effet, la solution analytique de l'équation de diffusion-dispersion prédit que le rapport de densité mesuré est égal à $1/2$ pour un volume de pore, à condition que le nombre de Péclet de l'écoulement soit inférieur à 1.

$$Pe = \frac{vd_g}{\mathcal{D}} < 1 \quad (3.4)$$

où d_g est le diamètre d'un grain ; v la vitesse de l'écoulement ($v = \frac{Q}{S\phi}$), et \mathcal{D} le coefficient de diffusion, de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La relation semi-empirique de Kozeny-Carman (équation 3.5) permet d'évaluer le diamètre de grain et de choisir un débit de façon à ce que $Pe = 1/2$, afin de respecter les conditions de validité de ce résultat.

$$k = \frac{d_p^2}{180} \frac{\phi^3}{(1 - \phi^2)} \quad (3.5)$$

4. Drainage: Injection de dodécane ; T ambiante; Q variant par paliers de 40 à 400 mL/h.
Mesure de la saturation irréductible en eau S_{wi} par mesure de volumes.
Mesure de $k_o(S_{wi})$.
5. Imbibition: Injection d'une solution de NaCl à 100 g/L à $Q = 5$ mL/h en position verticale et par le bas.
Récupération des effluents
Mesure de la saturation résiduelle en huile S_{OR1} par bilan de volume
Mesure de la perte de charge en continu
Mesure de la perméabilité à l'eau à S_{OR1} ; $k_w(S_{OR1})$.
6. Injection d'un bouchon de solution ASP: ($[NaCl] = 60$ g/L) pendant 0,4 Vp à un débit $Q = 5$ mL/h à $T = 50$ °C; ce volume correspond au volume accessible.
7. Injection de polymère: ($[NaCl] = 40$ g/L) pendant 1,6 Vp à un débit $Q = 5$ mL/h à $T = 50$ °C.
8. Injection d'une solution de NaCl à 40 g/L pendant 2 Vp à $T = 50$ °C à un débit $Q = 10$ mL/h.
Mesure de $k_w(S_{OR2})$.

Au cours des étapes 5 à 7, des effluents sont récupérés à la sortie de l'échantillon et sont analysés afin de déterminer la vitesse de récupération de même que la percée. Le gradient de salinité observé au cours de ce protocole permet d'être sûr de passer par la salinité optimale pour les tensioactifs tout en profitant de leurs caractéristiques à faible et à forte salinité.

3.4.1.4 Résultats expérimentaux

Le milieu poreux utilisé dans ce cas a une perméabilité de 1,08 D, un volume poreux de 16,8 mL et un porosité de 18 %. La phase de drainage conduit à un volume d'huile en place (OOIP) de 10,4 mL soit une saturation irréductible en eau de 38 %. La mesure de la perméabilité à l'huile au S_{wi} est $k_o(S_{wi}) = 0,42$ D.

La figure 3.32 présente :

- En bleu la courbe de production d'huile mesurée en pourcentage par rapport au OOIP
- En rouge, le pourcentage d'huile présent dans les effluents par rapport au volume total de la fraction considérée.

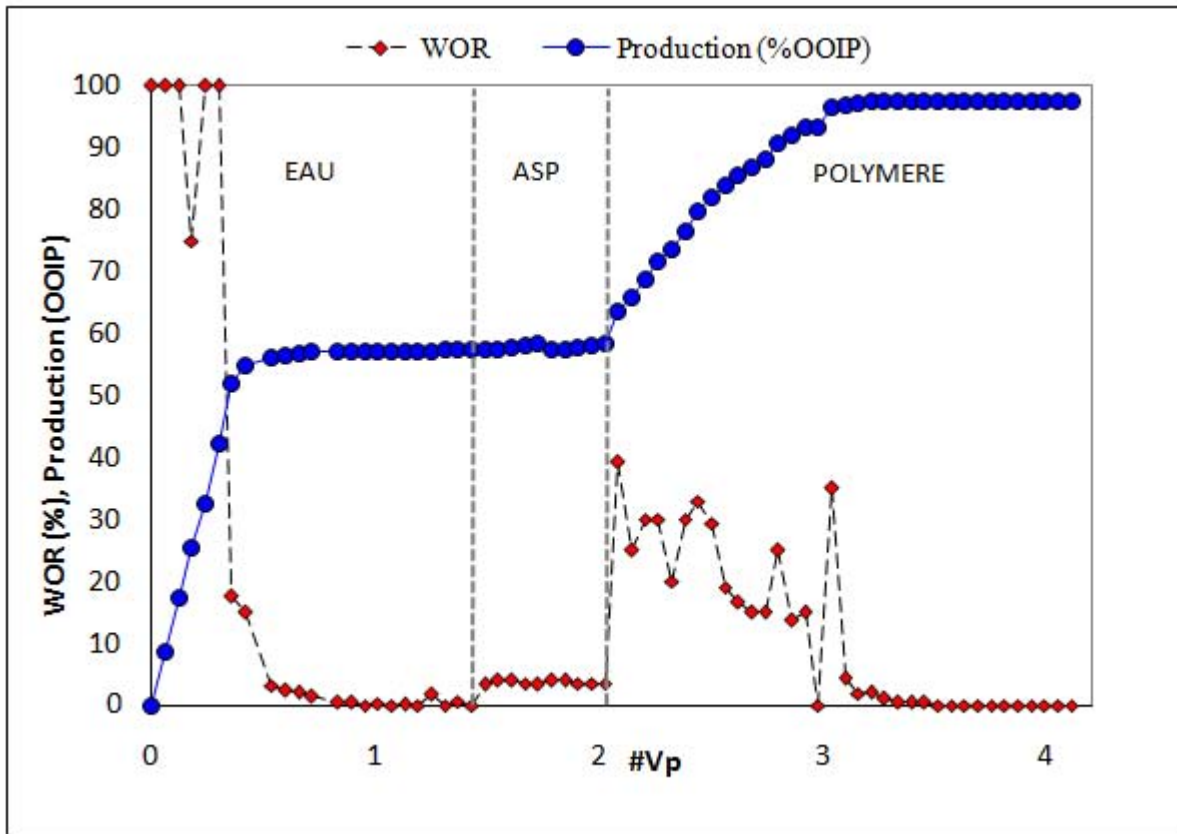


FIGURE 3.32 – Production et percée de l’huile en procédure ASP

La figure 3.33 représente l’évolution de la perte de charge pendant toute la phase de récupération (étapes 5 à 7).

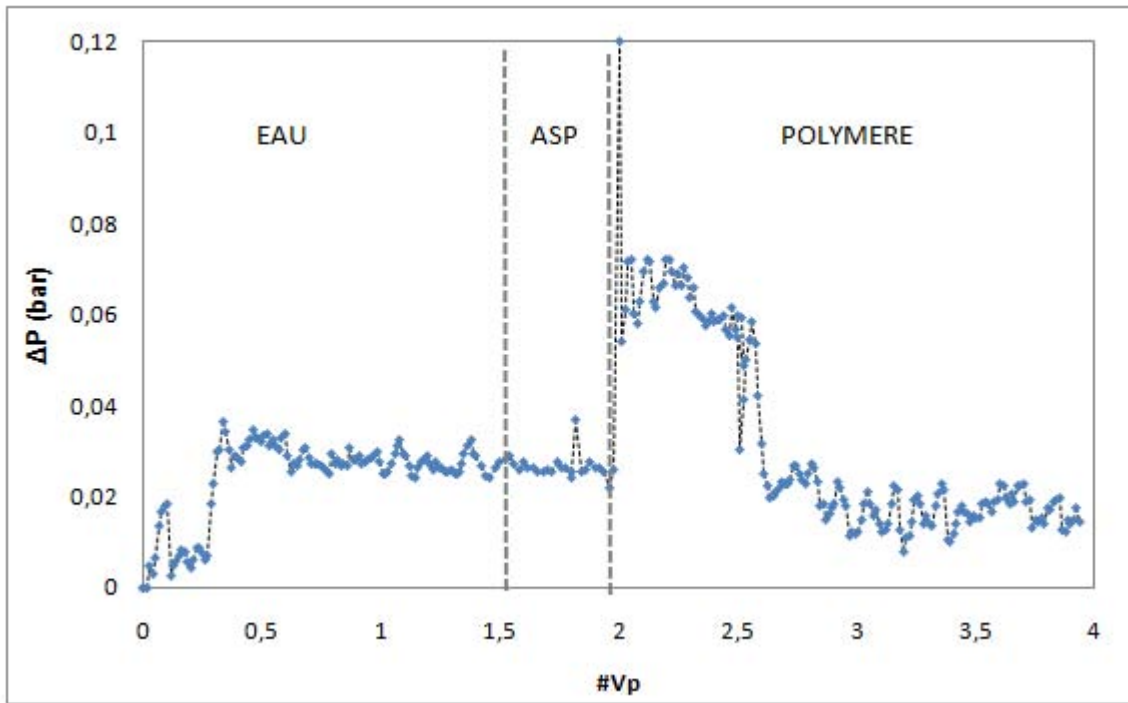


FIGURE 3.33 – Perte de charge mesurée au cours des étapes 5 à 7

La phase d'imbibition permet de récupérer 57 % de OOIP. Au cours de cette phase nous avons affaire à un écoulement de type piston au cours duquel l'huile est « poussée » de façon uniforme par un front d'eau. On note en effet que les effluents récupérés en début d'imbibition ne contiennent que de l'huile. Par ailleurs la pente de la courbe de récupération dans cette première phase correspond bien au débit d'injection qui est de 5 mL/h.

La phase d'injection ASP+Polymère permet de récupérer 40 % de OOIP. Contrairement à l'imbibition, l'écoulement ici n'est plus de type « piston » puisqu'on récupère à la fois de l'eau et de l'huile dans les effluents, comme en témoigne la courbe rouge sur la figure 3.32. On note aussi que la pente de cette phase est plus faible que celle de l'imbibition et ne correspond pas au débit d'injection, ce qui est logique si on considère que nous sommes en présence d'un écoulement diphasique.

On arrive en fin d'expérience à une saturation résiduelle en huile finale de 1,4 %.

Grâce au comportement en micro-émulsion, on estime la tension interfaciale de l'ordre de 8.10^{-4} mN/m. On peut calculer le nombre capillaire donné par :

$$Ca = \frac{\mu v}{\gamma}$$

où $\mu = 2,27$ cP est la viscosité de la solution de ASP, γ est la tension interfaciale, et $v = \frac{Q}{S\phi}$ la vitesse de déplacement égale à $6,5.10^{-6}$ m/s. Le nombre capillaire est donc égal à $1,7.10^{-2}$ en récupération tertiaire tandis qu'il n'est que de $1,3.10^{-7}$ en récupération secondaire.

Ce nombre capillaire est cohérent avec la récupération quasi totale de l'huile dans cette expérience. En effet, avec les tensioactifs contenus dans la formulation ASP, la tension interfaciale eau/huile est considérablement réduite passant de 50 mN/m environ à 8.10^{-4} mN/m, ce qui

permet de réduire de façon drastique les phénomènes de piégeage capillaire. De plus, la viscosité de cette solution de même que celle de la solution de polymère permettent d'obtenir un écoulement du fluide déplaçant avec un front homogène et donc de limiter les instabilités du front du type digitations visqueuses.

3.4.2 Récupération assistée par injections de polymères et de tensioactifs

3.4.2.1 Matériaux et fluides

- Les milieux poreux utilisés sont des carottes de grès de Clashach cylindriques de diamètre 4 cm et de longueur 7 cm environ introduits dans une cellule Hassler comme présenté au paragraphe traitant de l'expérience « ASP » (3.4.1.2) ; de perméabilité 0,5 D environ et de porosité de l'ordre de 20 %
- Les solutions de NaCl de concentrations 40 ; 60 et 100 g/L
- La phase huileuse utilisée est du dodécane de viscosité 1,3 cP et de densité 0,7 à température ambiante
- Les solutions utilisées pour la phase tertiaire de récupération sont
 - une solution newtonienne de « B » dans une solution de NaCl à 0,1 % en masse dans une solution de NaCl à 40 g/L de viscosité 1 cP
 - une solution de polymère HPAM dans une solution de NaCl à 0,1 % en masse dans une solution de NaCl à 40 g/L de viscosité 2,3 cP à 55 °C
 - une solution de HPAM à 0,1 % et de « B » à 0,1 % dans une solution de NaCl à 40 g/L dont la viscosité est de 2,3 cP à 55 °C

3.4.2.2 Montage expérimental

Le montage utilisé est le même que celui décrit précédemment puisqu'il s'agit d'expériences utilisant un grès de Clashash monté en cellule Hassler.

3.4.2.3 Protocole expérimental

1. Saturation de l'échantillon avec du CO₂ pendant une nuit à 10ml/min pour faciliter la saturation en eau et éviter les bulles d'air
2. Saturation avec une solution de NaCl à C₁ en position verticale et par le bas
 Mesure de la porosité par pesée
 Mesure de la perméabilité à l'eau k_w
3. Saturation avec une solution de NaCl à C₂
 Traçage monophasique par mesure de densité ; l'injection se fait à un débit tel que Pe < 1 et en position verticale par le bas (resp. par le haut) si C₂ > C₁ (resp. si C₂ < C₁)
 Mesure de la porosité
4. Drainage : Injection de la phase huileuse à fort débit Q₁ variant par paliers entre 40 et 400 ml/h
 Mesure de la perméabilité à l'huile k_o(S_{wi})
 Détermination de la saturation irréductible en eau S_{wi}

5. Imbibition : Injection d'une solution de NaCl à C_2 à faible débit Q_2 se déroulant à 50 °C
Mesure de perte de charge
Détermination de la saturation résiduelle en eau S_{OR1}
6. Récupération tertiaire : injection de solution de tensioactif et/ou de polymère selon les cas, à faible débit Q_2 se déroulant à 50 °C
Mesure de la perte de charge
Détermination de la saturation résiduelle en eau S_{OR2}

3.4.2.4 Résultats et discussion

Injection de polymère et de tensioactif

L'échantillon considéré fait 4 cm de diamètre par 7,65 cm de longueur. Il a une perméabilité de 0,6 D, un volume poreux de 17,3 mL et une porosité de 18 %.

Le drainage se fait à un débit $Q_1 = 60$ mL/h pendant 3 Vp puis 400 mL/h jusqu'à arrêt de la production d'eau. On arrive à un volume d'huile initialement en place de 12 mL, soit une saturation irréductible en eau S_{wi} de 30,6 %.

L'imbibition se fait avec une solution de NaCl à 40 g/L à un débit de 5 mL/h pendant environ 2 Vp. La figure 3.34 montre que pendant cette étape, les tubes récupérés en sortie sont composés à 100% d'huile, ce qui signifie que nous avons un écoulement piston au cours duquel un banc d'huile est déplacé uniformément par l'eau. Cette phase d'imbibition permet d'obtenir 5,53 mL d'huile soit 46 % de OOIP.

Après imbibition, la solution de HPAM présentée plus haut est utilisée avec un débit de 5 mL/h. Cette solution est injectée pendant 2 Vp. La figure 3.34 montre que la production d'huile n'évolue pas avec l'injection de HPAM, malgré l'effet de viscosité.

Cette absence de réponse à l'injection de polymère peut s'expliquer par le fait que toute l'huile non piégée par les forces capillaires pouvant être déplacée l'a été lors de la phase d'imbibition. Une suite intéressante de cette expérience aurait été l'injection d'une formulation permettant de diminuer considérablement la tension de surface, par exemple un bouchon d' « ASP » suivi d'une autre injection de polymère.

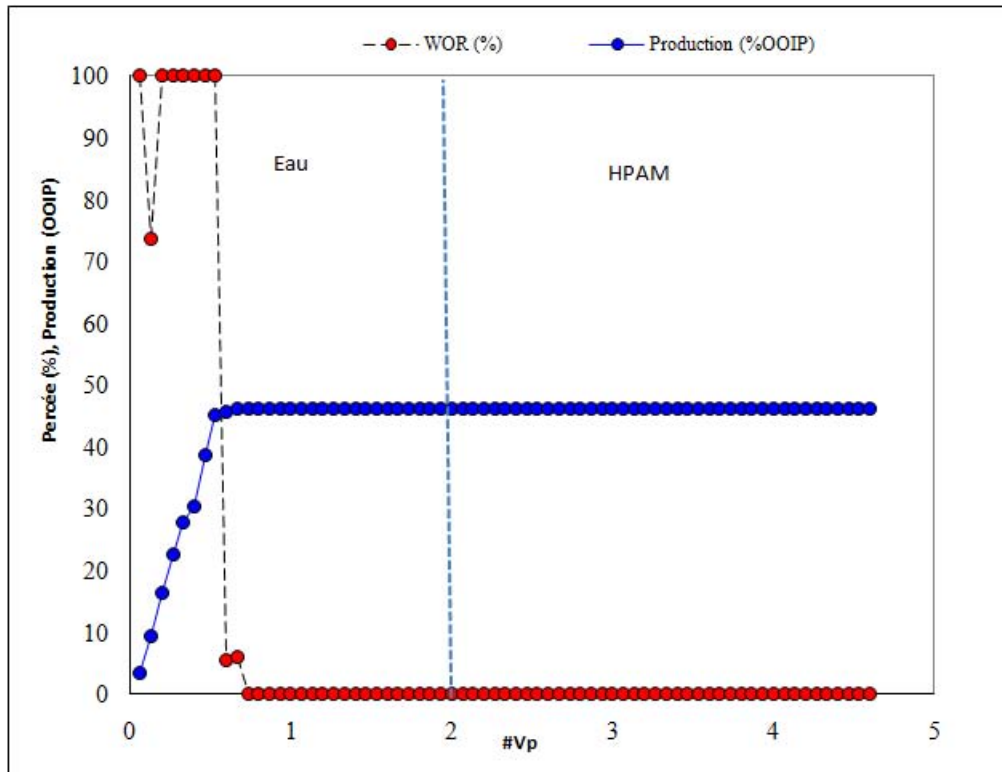


FIGURE 3.34 – Évolution de la production d’huile avec utilisation de HPAM

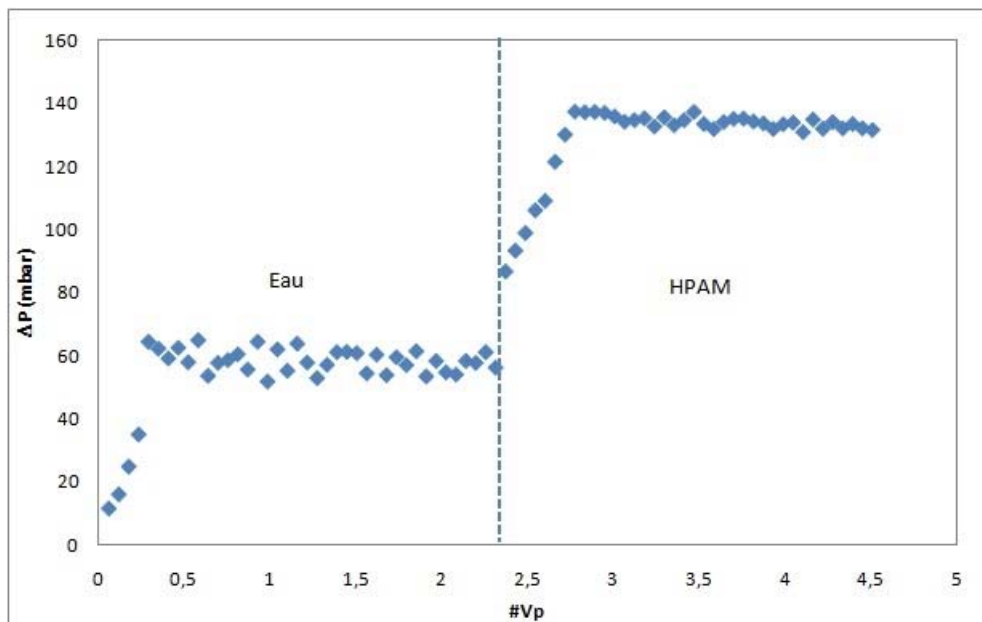


FIGURE 3.35 – Perte de charge au cours de la phase de récupération

Sachant que la tension de surface eau/huile pour la solution de polymère est de 47 mN/m, nous pouvons calculer un nombre capillaire pour l’écoulement, ce qui nous conduit à une valeur égale à $3 \cdot 10^{-7}$. Cette valeur de nombre capillaire diffère peu de celle trouvée lors de l’imbibition qui est de $4,9 \cdot 10^{-7}$. Cela explique pourquoi la production d’huile ne reprend pas.

A la suite du HPAM, la solution contenant à la fois HPAM et « B » a été injectée à un débit de 20 mL/h pendant 2 Vp, ce qui a généré une reprise de production de 12,5 % de OOIP. La viscosité de cette dernière solution et celle de la solution de HPAM étant identiques, nous pensons que cette reprise de production peut être due à l'augmentation de débit (qui a été multiplié par 4) éventuellement combiné à un léger effet de la tension interfaciale qui passe de 47 mN/m à 0,18 mN/m.

Nous pouvons déterminer le nombre capillaire qui est ici de $3 \cdot 10^{-4}$. Afin de trancher entre l'effet de la vitesse ou de la tension de surface nous avons fait une expérience utilisant une solution de « B » uniquement.

Injection de tensioactif uniquement

Nous avons ici un échantillon de 3,8 cm par 7,3 cm, de porosité 14 % et de perméabilité 0,7 D.

Le drainage se fait par injection de dodécane à un débit de 60 mL/h pendant 3 Vp puis 400 mL/h jusqu'à arrêt de la production d'eau. Il permet d'avoir 9,5 mL d'huile en place soit une saturation irréductible en eau S_{wi} de 21,4 %.

La phase d'imbibition, effectuée avec une solution de NaCl à 40 g/L à 5 mL/h pendant 2 Vp, permet de récupérer 33 % d'huile initialement en place. Comme on peut le voir sur la figure 3.36, lors de l'imbibition nous avons un écoulement de type piston puisqu'on ne récupère que de l'huile dans les premiers tubes. Ensuite, la proportion d'huile récupérée diminue rapidement et la production n'évolue plus.

Lors de la récupération tertiaire, nous utilisons ici la solution de « B », qui est injectée à un débit de 5 mL/h pendant 2 Vp. Nous pouvons voir sur la figure 3.36 que l'utilisation de cette solution à faible débit n'entraîne pas de reprise de production. La tension interfaciale mesurée entre les phases aqueuse et huileuse est égale à 0,17 mN/m et le capillaire associé à l'écoulement est de $5,2 \cdot 10^{-5}$.

Bien que nous ayons une tension interfaciale inférieure à celle de l'expérience précédente, celle-ci n'est pas suffisante pour générer une reprise de production. Nous n'avons ici aucun effet de viscosité puisque cette solution de « B » se comporte comme un fluide newtonien avec une viscosité égale à celle de l'eau. Par ailleurs, on peut aussi noter que le nombre capillaire associé à cette expérience est supérieur à celui de l'expérience utilisant la solution de « A ». Pourtant aucune amélioration de la production n'est observée.

Nous pouvons donc en déduire qu'il est important d'utiliser une solution de micelles géantes de viscosité bien supérieure à celle de l'eau et pas seulement une solution de micelles sphériques.

Par rapport à l'expérience précédente, nous pouvons aussi conclure que la reprise de production observée est principalement due à l'augmentation du débit d'injection, et non à la présence de molécules de « B » dans le fluide déplaçant, ces molécules n'ayant comme nous l'avons vu aucune incidence sur la récupération d'huile.

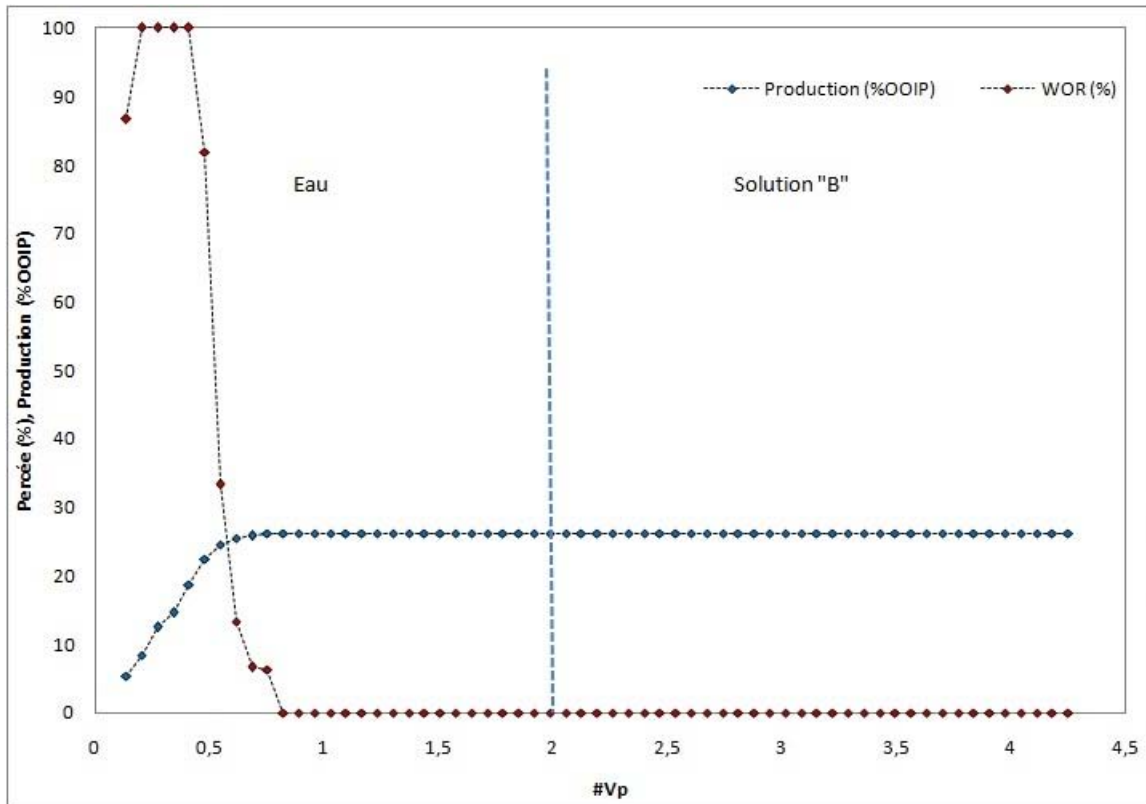


FIGURE 3.36 – Évolution de la production et de la percée avec injection de B

3.4.3 Récupération assistée par injection de micelles géantes

3.4.3.1 Montage expérimental

Le montage utilisé pour les expériences à suivre est le même que celui décrit au cours de l'étude monophasique.

3.4.3.2 Matériaux et fluides

- Le milieu poreux utilisé est une carotte de grès de Bentheimer de dimensions 4 cm x 4 cm x 14 cm environ. Ce type d'échantillon préparé comme présenté dans le paragraphe traitant des expériences d'écoulements monophasiques (3.3.2.1) ; sa perméabilité est proche de 1 D et sa porosité de l'ordre de 20 %
- Les solutions de NaCl de concentrations 10 ; 40 ; 50 et 60 g/L
- La phase huileuse utilisée est du Marcol 52 ; il s'agit d'un mélange d'huiles paraffiniques dont la viscosité est de 12 cP et la densité égale à 0,8 à température ambiante
- La solutions utilisée pour la phase tertiaire de récupération est une solution de « A » à 0,5 % en masse dans une solution de NaCl à 50 g/L

3.4.3.3 Protocole expérimental

1. Saturation de l'échantillon avec du CO₂ pendant une nuit à 10mL/min pour faciliter la saturation en eau et éviter les bulles d'air

2. Saturation avec une solution de NaCl à C_1 en position verticale et par le bas
 Mesure de la porosité par pesée
 Mesure de la perméabilité à l'eau k_w
3. Saturation avec une solution de NaCl à C_2
 Traçage monophasique par mesure de densité ; l'injection se fait à un débit tel que $Pe < 1$ et en position verticale par le bas (resp. par le haut) si $C_2 > C_1$ (resp. si $C_2 < C_1$)
 Mesure de la porosité
4. Drainage : Injection de la phase huileuse à fort débit Q_1 variant par paliers entre 40 et 400 ml/h
 Mesure de la perméabilité à l'huile $k_o(S_{wi})$
 Détermination de la saturation irréductible en eau S_{wi}
5. Imbibition : Injection de NaCl à C_2 à faible débit Q_2
 Mesure de perte de charge
 Détermination de la saturation résiduelle en eau S_{OR1}
6. Récupération tertiaire : injection de solution de micelles géantes à faible débit Q_2
 Mesure de la perte de charge
 Détermination de la saturation résiduelle en eau S_{OR2}

3.4.3.4 Résultats et discussions

Les dimensions du milieu poreux sont 13,9 cm x 4,2 cm x 4,2 cm. Il a une porosité de 22,1 % et une perméabilité à l'eau mesurée égale à 0,87 D. La saturation initiale est effectuée avec une solution de NaCl à 60 g/L.

Au début du drainage, l'échantillon est saturé avec une solution de NaCl à 50 g/L. Le drainage se fait avec un débit $Q_1 = 60$ mL/h pendant 3 V_p puis à 400 mL/h jusqu'à arrêt de la production d'eau. On aboutit à un volume d'huile initialement en place de 46 mL, soit une saturation irréductible en eau S_{wi} de 20,2 %. La perméabilité à l'huile à S_{wi} mesurée, $k_o(S_{wi})$, est égale à 0,48 D.

L'étape d'imbibition s'effectue avec une solution de NaCl à 50 g/L et avec un débit $Q_2 = 5$ mL/h. Elle conduit à une récupération de 22 mL soit 47 % de OOIP et à une saturation résiduelle S_{OR1} de 39,4 %. La perméabilité à l'eau est calculée à partir du signal de pression présenté sur la figure 3.37 et est égale à $k_w(S_{OR1}) = 0,08$ D.

L'injection de la solution de micelles se fait aussi à 5 mL/h et conduit quant à elle, à une production de 6 mL soit 13 % de OOIP et une saturation résiduelle S_{OR2} de 28,7 %. La perméabilité à l'eau calculée en fin d'expérience à partir du signal de pression est égale à $k_w(S_{OR2}) = 0,43$ D. A ce débit, le taux de cisaillement à l'intérieur du milieu poreux est de $2,5 \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond à une viscosité théorique dans le milieu poreux de 30 cP (voir figure 3.21).

Ces différentes données nous permettent de calculer le nombre capillaire associé à l'écoulement qui est de $1,3 \cdot 10^{-5}$.

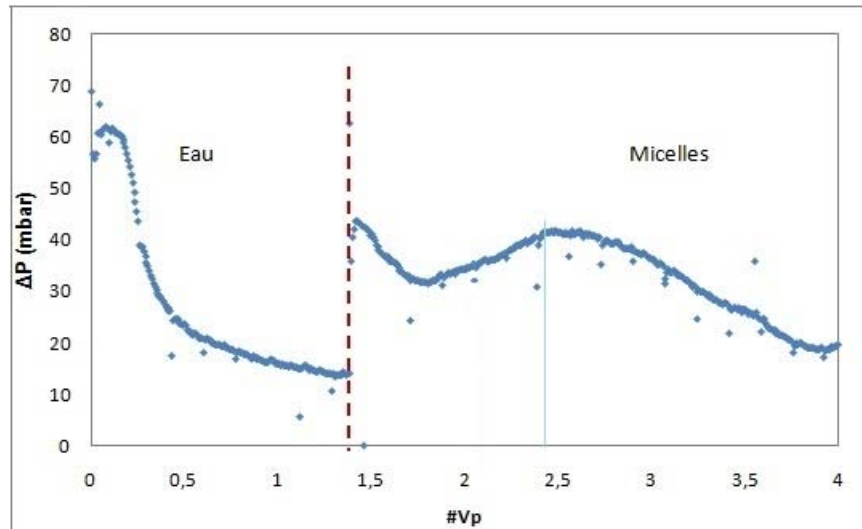


FIGURE 3.37 – Perte de charge en fonction nombre de volumes de pores

Le signal de pression présenté sur la figure 3.37 correspond à toute la phase de récupération. La première partie (avant les pointillés rouge) correspond à la phase d'imbibition et la deuxième correspond à l'injection de la solution de micelles.

Lors de l'injection de la solution de micelles, on peut voir une zone initiale durant 2 Vp au cours de laquelle il n'y a pas de production d'huile, celle-ci ne commençant qu'à partir de 2,5 Vp. Cette durée pendant laquelle il n'y a pas de production peut être interprétée comme une phase d'adsorption des molécules, la production d'huile n'ayant lieu qu'une fois l'adsorption satisfaite. Ce processus est différent de celui observé lors de « l'ASP » pour laquelle la production d'huile est quasi immédiate après l'injection du bouchon.

La différence tient au fait que dans ce cas nous n'avons qu'un effet de viscosité, celle-ci diminuant avec l'adsorption des molécules. Dans le cas de « l'ASP », nous avons un effet combiné intervenant à la fois sur la viscosité et la tension de surface. Ici l'effet sur la tension de surface n'est pas suffisamment prononcé pour agir sur la production de l'huile. En effet, la mesure des tensions de surface entre l'huile et la phase aqueuse montre que la présence de micelles géantes de « A » permet de passer de 38 mN/m à 8 mN/m. Une telle diminution est loin d'être suffisante car nous avons vu qu'il est nécessaire que la tension de surface soit de l'ordre de 10^{-3} mN/m pour avoir un effet. De plus, on peut penser que le polymère a plus d'affinité avec la roche que le tensioactif, ce qui fait que même pendant une éventuelle phase d'adsorption, l'effet de la tension de surface ne serait pas affecté.

On peut aussi noter la différence de pente lors de la chute de pression lors de l'injection de micelles et lors de l'injection d'eau. Cette pente étant bien plus importante lors de l'imbibition, on peut en déduire que la production se fait pas bancs lors de l'imbibition tandis que lors de la phase tertiaire on a affaire à un écoulement diphasique.

3.5 Résultats et discussion

Lors de l'étude monophasique, des expériences ont été effectuées sur des milieux consolidés et non consolidés. L'étude en milieu non consolidé nous a montré l'importance des interactions

chimiques dans l'utilisation de solutions de tensioactifs ioniques. Nous avons en effet pu constater qu'en présence de sable, le système constitué de « A » précipite spontanément en l'absence de cisaillement. Comme nous l'avons montré au cours de la caractérisation de ce système, « A » a tendance à précipiter en présence d'ions iodure. Des interactions de ce type sont envisageables avec d'autres types d'ions, ce qui expliquerait la précipitation de la solution en présence de sable.

Au cours de l'étude en milieu consolidé, nous avons pu mettre en évidence l'importance de la perméabilité pour ce genre de système. Nous avons en effet montré que pour des perméabilités trop faibles, les micelles géantes ne pénètrent pas dans le milieu car pour un tel système visqueux, il est nécessaire d'imposer des pressions et par conséquent des débits élevés, ce qui est incompatible avec les vitesses de déplacement lentes requises.

Pour les milieux de perméabilité suffisante, nous avons pu constater l'existence d'un phénomène d'adsorption. Étant dans un milieu hydrophile au delà de la CMC, nous pensons qu'il s'agit d'une adsorption en bicouches, ce qui serait cohérent avec la valeur de l'épaisseur de couche déposée calculée. Étant à des concentrations très faibles, au cours de notre expérience l'adsorption s'est étalée sur 4 volumes de pores, ce qui est conséquent. Il serait possible de réduire un peu cette valeur en augmentant la concentration en micelles et en diminuant la quantité de sel de façon à travailler à la même viscosité.

Produit utilisé	Nombre Capillaire	ΔS_{OR}	Facteur déterminant
HPAM	3.10^{-7}	0 %	...
B	$5,1.10^{-5}$	0 %	...
A	$1,34.10^{-5}$	13 %	Viscosité
HPAM+B	$3,2.10^{-4}$	9 %	Viscosité + Débit
« ASP »	$1,7.10^{-2}$	24 %	Tension de surface

TABLE 3.1 – Récapitulatif des expériences diphasiques réalisées

Au cours de l'étude diphasique nous avons pu constater qu'en général lorsque le nombre capillaire augmente, la saturation résiduelle en huile est diminuée. En général, nous avons surtout un effet de la viscosité du fluide déplaçant et du débit. Les effets des micelles géantes sur la tension de surface sont négligeables car comme nous l'avons vu, il est nécessaire que celle-ci soit très basse. Cela n'est possible qu'avec des formulations complexes comme dans les méthodes ASP. Nous avons aussi pu constater que pour des nombres capillaires du même ordre de grandeur, l'augmentation de la viscosité du fluide déplaçant joue un rôle primordial dans l'amélioration de la production. En effet, comme nous l'avons vu pour les expériences avec « A » et « B », ces deux expériences ont des nombres capillaires du même ordre de grandeur et pourtant, la solution « A » visqueuse génère un déplacement du S_{OR} de 13 % tandis que la solution de « B » non visqueuse ne génère pas d'amélioration de la production.

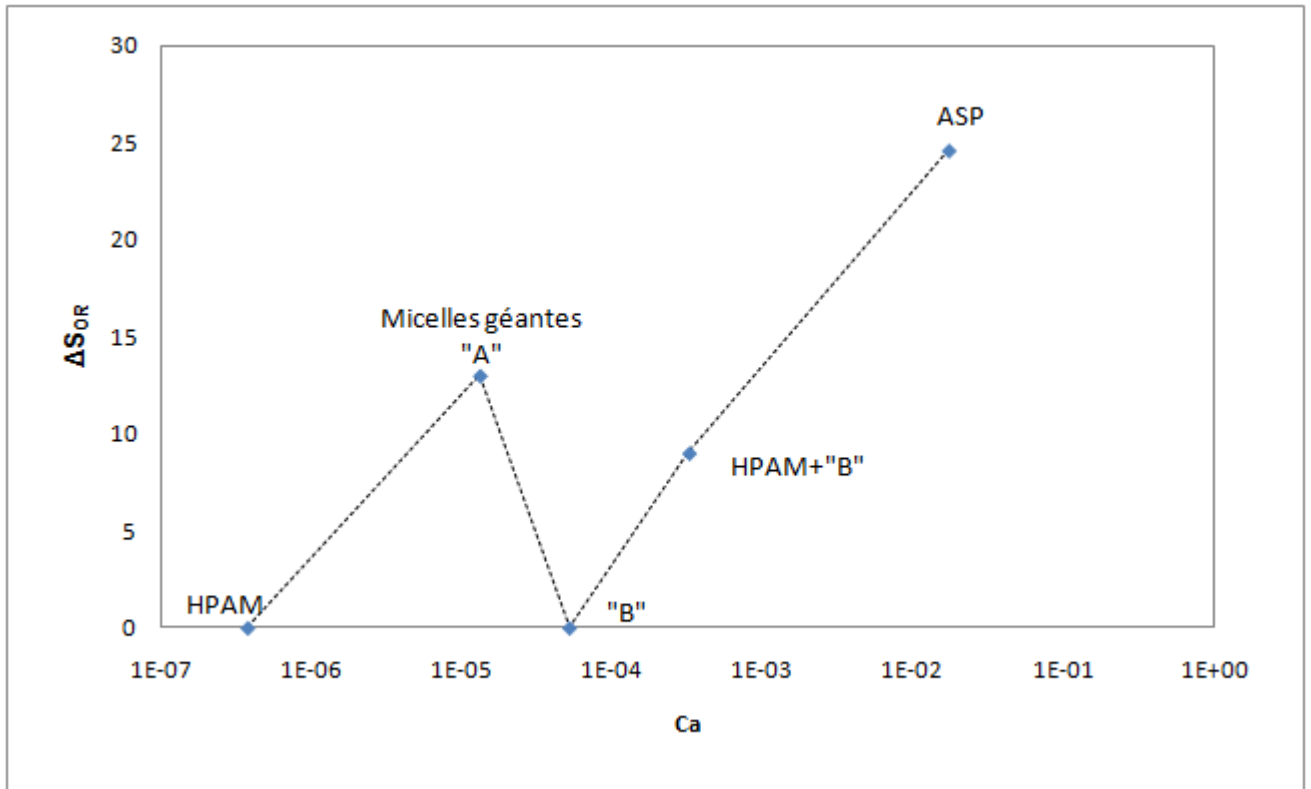


FIGURE 3.38 – Évolution de la variation du S_{OR} en fonction du nombre capillaire

Conclusions et perspectives

Les méthodes chimiques de récupération améliorée du pétrole permettent d'augmenter la production de pétrole par ajout d'agents agissant sur différents paramètres physiques. Ainsi, les solutions de polymères permettent d'augmenter la viscosité du fluide déplaçant, ce qui conduit, lors de l'injection, à une réduction des instabilités de front ; les solutions alcalines permettent de modifier la mouillabilité de la roche et de créer des tensioactifs in-situ tandis que l'injection de tensioactifs permet de diminuer la tension interfaciale eau/huile et ainsi de remobiliser des gouttes d'huile piégées par les effets capillaires. Il est maintenant courant de combiner ces différentes méthodes pour augmenter l'efficacité de balayage. Ainsi, une des méthodes chimiques les plus efficaces est l'« ASP » (pour « Alkaline-Surfactant-Polymer ») qui, comme son nom l'indique, combine polymères, tensioactifs et solutions alcalines. De ce fait, elle combine non seulement les avantages des différentes techniques mais elle permet aussi de tirer profit d'une synergie existant entre les différents éléments. Elle permet d'obtenir des récupérations d'huile proches de 100%. Cette méthode est cependant coûteuse et relativement difficile à mettre en oeuvre, puisqu'elle nécessite un ajustement fin entre les types de constituants et leurs proportions relatives.

La récupération par injection de polymères utilise des molécules qui ont l'inconvénient d'être fragiles et facilement détruites par les forts cisaillements existant à proximité des puits. Les micelles géantes, qui sont des auto-assemblages de tensioactifs, ont des propriétés viscoélastiques similaires à celles des polymères et pourraient donc être utilisées à leur place. L'étude expérimentale menée sur les bêtaïnes (molécules de type zwitterionique) nous a permis de montrer que, dans le cas de carottes de grès, les micelles géantes utilisées à la suite d'une imbibition permettent d'augmenter la récupération d'huile et que la réduction du S_{OR} est de l'ordre de 10 %, ce qui n'est pas négligeable. Nous avons pu montrer que les micelles géantes agissent principalement en augmentant la viscosité du fluide déplaçant. Nous avons noté un léger effet sur la tension interfaciale eau/huile mais celui-ci ne nous semble pas significatif. Un effet sur la mouillabilité de la roche pourrait exister mais n'avons pas eu l'occasion de confirmer cette hypothèse.

L'adsorption est un phénomène que l'on observe dans toutes les méthodes chimiques et qui, de part la consommation de produit et la modification des propriétés, est un facteur limitant pour l'utilisation de ces méthodes. En ce qui concerne l'utilisation des micelles géantes, nous avons observé un phénomène d'adsorption relativement important qui, en condition diphasique, retarde la reprise de production d'huile.

Un autre facteur limitant concerne la nature et les propriétés du milieu poreux. Nos expériences ont montré que nous devons utiliser des milieux de perméabilité supérieure à 500 mD pour assurer l'écoulement des micelles géantes. Des interactions chimiques entre les tensioactifs et le milieu poreux peuvent avoir un effet négatif, comme nous l'avons observé dans le cas du sable.

Nous avons de plus observé que la température, le type de sel et la salinité sont des paramètres importants dont il faut tenir compte. Nous avons ainsi mis en évidence que le point de Kraff, qui est la température à laquelle le tensioactif précipite, est d'autant plus élevé que la concentration en sel augmente. Nous avons aussi vu que la température de préparation de la solution a un effet sur les propriétés de la solution à température ambiante. Ainsi, une solution portée à 80 °C à l'étuve est plus visqueuse après refroidissement qu'une solution non chauffée. Ce genre de comportement, s'il est maîtrisé, peut permettre d'ajuster les propriétés des solutions préparées en fonction des besoins. De même, il a aussi été mis en évidence une interaction chimique forte entre notre système et la présence d'ions iodure en solution, ce qui a conduit à une déstabilisation de la solution de micelles géantes se traduisant par un crémage des molécules de tensioactifs.

On voit clairement à l'issue de cette étude, que l'utilisation de micelles géantes pour la RAP, si elle peut être favorable dans certaines circonstances, nécessite une bonne connaissance du milieu poreux (de ses propriétés et de sa composition), des conditions d'écoulement et de la nature des fluides présents.

Les perspectives de cette étude concernent plusieurs points qu'il serait intéressant d'approfondir. Tout d'abord, il serait judicieux de changer la nature du tensioactif utilisé afin de limiter les phénomènes d'adsorption. Une étude à l'échelle du pore pourrait aider à mieux comprendre les mécanismes de déplacement. La disposition de milieux poreux modèle, de géométrie et de constitution bien contrôlées permettrait probablement de mieux cerner les problèmes d'adsorption et d'interactions avec les roches.

L'influence de la mouillabilité n'a pas été étudiée ici ; des expériences sur des milieux carbonatés seraient une première approche de ce problème difficile. Enfin, il serait nécessaire de s'intéresser à de nouvelles « stratégies » d'injection, c'est-à-dire par exemple combiner cette méthode avec d'autres méthodes chimiques tel que cela peut être fait avec la méthode ASP.

Bibliographie

- [1] R. Cossé. *Le gisement. Techniques d'exploitation pétrolière*. Editions Technip, 1989.
- [2] P. Barreau. *Modification des propriétés polyphasiques d'un milieu poreux en présence d'une couche de polymère adsorbé : Etudes expérimentale et numérique*. PhD thesis, Ecole Nationale des Arts et Métiers, 1996.
- [3] J. Yang. Viscoelastic wormlike micelles and their applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(5-6) :276–281, November 2002.
- [4] S. Ezrahi, E. Tuval, and A. Aserin. Properties, main applications and perspectives of worm micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130 :77–102, December 2006.
- [5] M. Quintard and S. Whitaker. Two phase flow in heterogeneous porous media : the method of large scale averaging. *Transport in Porous Media*, 3 :357–413, 1988.
- [6] V. Blanchard. *Etude de l'influence d'une couche de polymère adsorbé sur des écoulements diphasiques (gaz/eau) dans des milieux poreux modèles*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, Bordeaux, 2005.
- [7] S. Whitaker. Flow in porous media : A theoretical derivation of darcy's law. *Transport in Porous Media*, 1 :3–35, 1986.
- [8] P. Forchheimer. Wasserbewegung durch boden. *Z.Ver.Deutsch. Ing.*, 45 :1782–1788, 1901.
- [9] J. Geertsma. Estimating the coefficient of inertial resistance in fluid flow through porous media. *SPE Journal*, pages 415–450, 1974.
- [10] R.D. Evans, C.S. Hudson, and J.E. Greenlee. The effect of an immobile liquid saturation on the non-darcy flow coefficient in porous media. *SPE Production Engineering (14206)*, pages 331–338, 1987.
- [11] M.E. Coles and K.J. Hartman. Non-darcy measurements in dry core and the effect of immobile liquid. In *papier SPE*, volume 39977, Calgary, Alberta, Canada, March 1998.
- [12] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2) :309–319, February 1938.
- [13] R. Lenormand. Liquids in porous media. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2(S) :SA79–SA88, December 1990.
- [14] D. W. Green and G. P. Willhite. *Enhanced Oil Recovery*, volume vol.6 of *SPE Textbooks series*. Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, Texas, 1998.
- [15] D. Lasseux, M. Quintard, and S. Whitaker. Determination of permeability tensors for two-phase flow in homogeneous porous media : Theory. *Transport in Porous Media*, 24(2) :107–137, 1996.

- [16] N. Zabararas and D. Samanta. A stabilized volume-averaging finite element method for flow in porous media and binary alloy solidification processes. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 60(6) :1103–1138, 2004.
- [17] C. Zarcone and R. Lenormand. Experimental determination of viscous coupling during 2-phase flow in porous media. *Comptes Rendus - Academie des Sciences, Serie II : Mecanique, Physique, Chimie, Astronomie*, 318(11) :1429–1435, 1994.
- [18] W.G. Anderson. The effects of wettability on relative permeability. *Journal of Petroleum Technology*, 1986.
- [19] M. Danis. *Modélisation de l'écoulement dans un milieu poreux d'un fluide en présence d'une phase piégée*. PhD thesis, Bordeaux 1, 1982.
- [20] M. Baviere. *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes*. Kluwer Academic Publishers, September 1991.
- [21] L. W. Lake. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice-Hall, January 1989.
- [22] K. S. Sorbie. *Polymer-Improved Oil Recovery*. CRC Press, September 1991.
- [23] Jr. H. Y. Jennings. Study of caustic solution-crude oil interfacial tensions. *Soc Pet Eng AIME J*, 15(3) :197–202, 1975.
- [24] H.A. Nasr-El-Din, B.F. Hawkins, and K.A. Green. Recovery of residual oil using the alkali/surfactant/polymer process : effect of alkali concentration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 6(4) :381 – 401, 1992.
- [25] J. Vargo, J. Turner, B. Vergnani, M.J. Pitts, K. Wyatt, H. Surkalo, and D. Patterson. Alkaline-surfactant/polymer flooding of the cambridge field. *Journal of Petroleum Technology*, 52(1) :48–49, 2000.
- [26] J.J. Meyers, M.J. Pitts, and Kon Wyatt. Alkaline-surfactant-polymer flood of the west kiehl, minnelusa unit. 1992. SPE 16474 ; Eighth Symposium on Enhanced Oil Recovery (Proceedings) ; Tulsa ; 22-24 April 1992.
- [27] S.R. Clark, M.J. Pitts, and S.M. Smith. Design and application of an alkaline-surfactant-polymer recovery system for the west kiehl field. *SPE Advanced Technology Series*, 1(1) :172–177, 1993.
- [28] D. Wang, J. Cheng, J. Wu, Z. Yang, Y. Yao, and H. Li. Summary of ASP pilots in Daqing oil field. 1999. SPE N° 62811 ; SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery ; Kuala Lumpur ; 25-26 October 1999.
- [29] C. Masselon. *Effets non locaux dans un écoulement microfluidique de micelles géantes*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2008.
- [30] G. Chauveteau and A. Zaitoun. Basic rheological behavior of xanthan polysaccharide solutions in porous media : Effects of pore size and polymer concentration. 1981. 3rd European Symposium. ; Bournemouth, England ; 1981.
- [31] A. Zaitoun and N. Kohler. Two-Phase flow through porous media : Effect of an adsorbed polymer layer. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2-5 October 1988, Houston, Texas*, 1988.
- [32] G. Chauveteau. Molecular interpretation of several different properties of flow of coiled polymer solutions through porous media in oil recovery conditions. 1981. SPE N° 10060 ; 56th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME. ; San Antonio, Texas ; 1981.

- [33] G. Chauveteau, M. Tirrell, and A. Omari. Concentration dependence of the effective viscosity of polymer solutions in small pores with repulsive or attractive walls. *Journal of Colloid And Interface Science*, 100(1) :41–54, 1984.
- [34] G. Chauveteau. Ecoulement laminaire en milieu poreux de solutions de macromolécules de taille non négligeable devant les dimensions des pores. *C.R. Acad. Sc. Paris, t., N°6* :107–110, 1979.
- [35] R. Farn. *Chemistry And Technology of Surfactants*. Blackwell Publishing Ltd, March 2006.
- [36] M. F. Torres, J. M. Gonzalez, M. R. Rojas, A. J. Müller, A. E. Saez, D. Löf, and K. Schillén. Effect of ionic strength on the rheological behavior of aqueous cetyltrimethylammonium p-toluene sulfonate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(1) :221–228, March 2007.
- [37] M. R. Rojas, A. J. Müller, and A. E. Saez. Shear rheology and porous media flow of wormlike micelle solutions formed by mixtures of surfactants of opposite charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326(1) :221–226, October 2008.
- [38] A. J. Müller, M. F. Torres, and A. E. Saez. Effect of the flow field on the rheological behavior of aqueous cetyltrimethylammonium p-Toluenesulfonate solutions. *Langmuir*, 20(10) :3838–3841, May 2004.
- [39] S Candau. Linear viscoelasticity of salt-free wormlike micellar solutions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 183-185(1-2) :5–14, July 2001.
- [40] L.J. Magid, Z. Han, Z. Li, and P.D. Butler. Tuning the contour lengths and persistence lengths of cationic micelles : The role of electrostatics and specific ion binding. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(29) :6717–6727, 2000.
- [41] S.R. Raghavan, H. Edlund, and E.W. Kaler. Cloud-Point phenomena in wormlike micellar systems containing cationic surfactant and salt. *Langmuir*, 18(4) :1056–1064, February 2002.
- [42] Z Lin. Influence of surfactant concentration and counterion to surfactant ratio on rheology of wormlike micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239(2) :543–554, July 2001.
- [43] J.-H. Mu and G.-Z. Li. The formation of wormlike micelles in anionic surfactant aqueous solutions in the presence of bivalent counterion. *Chemical Physics Letters*, 345(1-2) :100–104, 2001.
- [44] J.-H. Mu and G.-Z. Li. Rheology of viscoelastic anionic micellar solutions in the presence of a multivalent counterions. *Colloid and Polymer Science*, 279(9) :872–878, 2001.
- [45] C. H. Giles, A. P. D’Silva, and I. A. Easton. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3) :766–778, June 1974.
- [46] F. M. Fowkes. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1 :7–27, 1987.
- [47] L. R. Snyder. Interactions responsible for the selective adsorption of nonionic organic compounds on alumina. comparisons with adsorption on silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(2) :489–494, February 1968.
- [48] M. J. Rosen. *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley and Sons, 2004.
- [49] A. W. Adamson. *Physical chemistry of surfaces*. Interscience Publishers, 1960.

- [50] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids ii. liquids 1. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9) :1848–1906, 1917.
- [51] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1361–1403, 1918.
- [52] J. F. Scamehorn, R. S. Schechter, and W. H. Wade. Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions : I : Isomerically pure anionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 85(2) :463–478, February 1982.
- [53] J. F. Scamehorn, R. S. Schechter, and W. H. Wade. Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions : II : binary mixtures of anionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 85(2) :479–493, February 1982.
- [54] J. F. Scamehorn, R. S. Schechter, and W. H. Wade. Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions : III. binary mixtures of anionic and nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 85(2) :494–501, February 1982.
- [55] D. Leslie Zhang, S. Liu, M. Puerto, C.A. Miller, and G.J. Hirasaki. Wettability alteration and spontaneous imbibition in oil-wet carbonate formations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 52(1-4) :213–226, 2006.
- [56] T. Babadagli and Y. Boluk. Oil recovery performances of surfactant solutions by capillary imbibition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(1) :162–175, 2005. cited By (since 1996) 10.
- [57] T. Babadagli. Analysis of oil recovery by spontaneous imbibition of surfactant solution. *Oil and Gas Science and Technology*, 60(4) :697–710, 2005.
- [58] L. Torres, A. Moctezuma, J.R. Avendaño, A. Muñoz, and J. Gracida. Comparison of bio- and synthetic surfactants for EOR. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 76(1-2) :6–11, 2011.
- [59] P. Oswald. *Rhéophysique : Ou comment coule la matière*. Belin, September 2005.
- [60] J. F. Berret, J. Appell, and G. Porte. Linear rheology of entangled wormlike micelles. *Langmuir*, 9(11) :2851–2854, November 1993.
- [61] M. E. Cates. Reptation of living polymers : dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, 20(9) :2289–2296, 1987.
- [62] M. E. Cates. Nonlinear viscoelasticity of wormlike micelles (and other reversibly breakable polymers). *The Journal of Physical Chemistry*, 94(1) :371–375, January 1990.
- [63] M.E. Cates and S.J. Candau. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2(33) :6869–6892, 1990.
- [64] M. Doi and S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, November 1988.
- [65] M. Collins and W. R Schowalter. Behavior of nonnewtonian fluids in the inlet region of a channel. *AIChE Journal*, 9(1) :98–102, January 1963.
- [66] C. Barentin and A. J. Liu. Shear thickening in dilute solutions of wormlike micelles. *EPL (Europhysics Letters)*, 55(3) :432, 2001.
- [67] H. Rehage and H. Hoffmann. Viscoelastic surfactant solutions : model systems for rheological research. *Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 74(5) :933, 1991.
- [68] J.B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, and F. Molino. Velocity profiles in shear-banding wormlike micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 90(22) :228303, June 2003.

- [69] G. R. Moss and J. P. Rothstein. Flow of wormlike micelle solutions through a periodic array of cylinders. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 165(1-2) :1–13, January 2010.
- [70] B. Chase, W. Chmilowski, R. Marcinew, C. Mitchell, J. Dang, K. Krauss, E. Nelson, T. Lantz, C. Parham, and J. Plummer. Clear fracturing fluids for increased well productivity. *Oilfield Review*, 9(3) :20–33, 1997.
- [71] F. Chang, Q. Qu, and W. Frenier. A novel self-diverting-acid developed for matrix stimulation of carbonate reservoirs. Houston, TX, 2001. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry ; 13-16 February 2001 ; Houston, Texas.
- [72] X. P. Li, L. Yu, Y. Q. Ji, B. Wu, G. Z. Li, and L. Q. Zheng. New type flooding systems in enhanced oil recovery. *Chinese Chemical Letters*, 20(10) :1251–1254, October 2009.
- [73] M. Morvan, G. Degré, J. Leng, C. Masselon, P. Moreau, J. Bouillot, and A. Zaitoun. New viscoelastic fluid for chemical EOR. The Woodlands, TX, 2009. Conference of International Symposium on Oilfield Chemistry ; The Woolands, Texas ; 20-22 April 2009.