



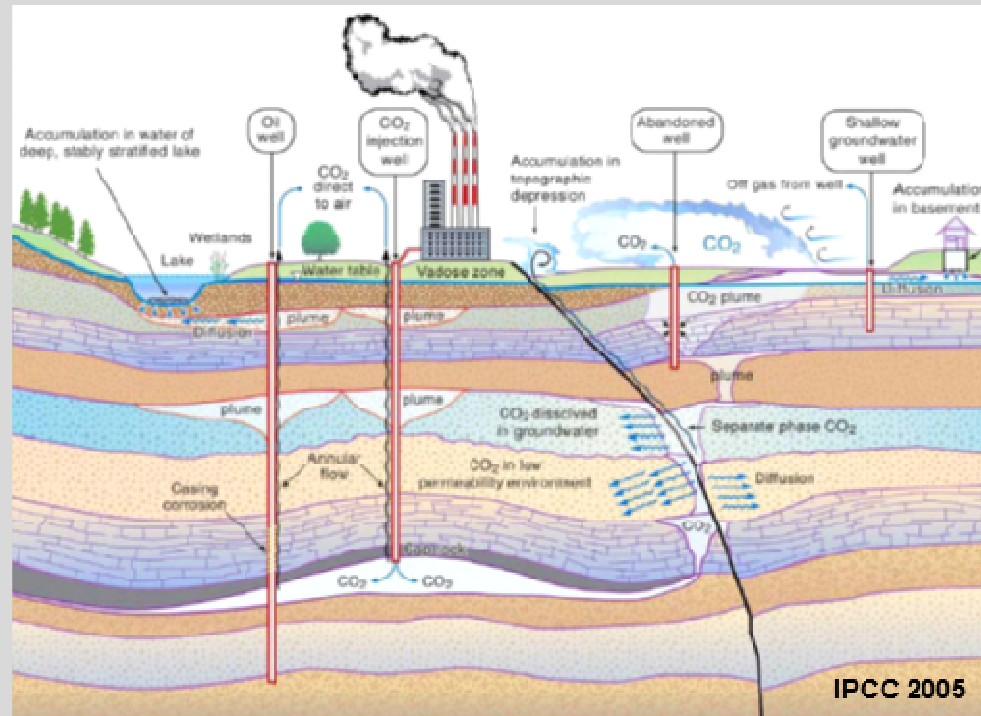
STOCKAGE DES GAZ À EFFET DE SERRE ET DURABILITÉ DES MATÉRIAUX À BASE DE CIMENT PÉTROLIER DANS DES CONDITIONS DE PUIITS

Noureddine Rafai (LERM) et André Garnier (TOTAL)

LERM - 23 rue de la Madeleine, CS 60 136 - 13631 Arles Cedex (France)

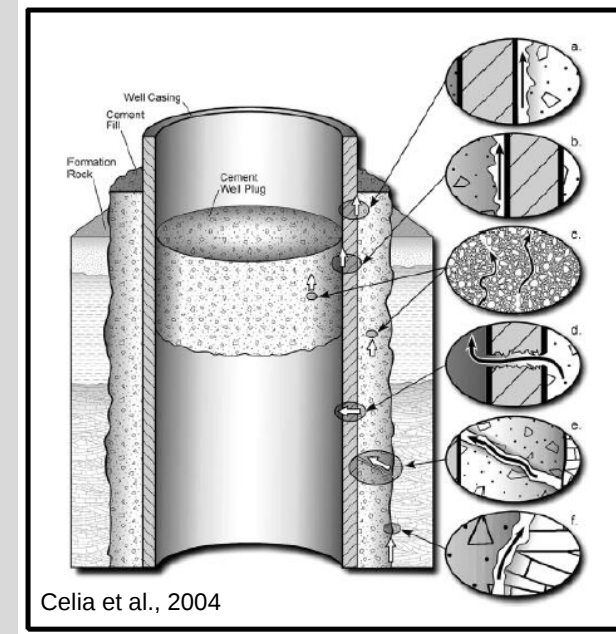
TOTAL - Centre Scientifique et Technique Jean Feger, avenue Larribau, 64000 Pau (France)

- Contexte
- Matériaux étudiés
- Protocole expérimental
- Prélèvement des échantillons
- Résultats & Discussions
- Conclusion



L'efficacité de la séquestration repose en premier lieu sur l'étanchéité de la couverture

Évaluer les problèmes d'intégrité et de séquestration du CO₂, dues aux actions chimiques de CO₂ sur le coulis de ciment (classe G)



Celia et al., 2004

Après injection du CO₂ dans le réservoir épuisé, les gaz peuvent se déplacer vers le haut ou sur le côté, (différence de pression et flottabilité). Plusieurs voies possibles, le CO₂ peut s'échapper :

- le long des interfaces, entre les différents matériaux : coulis de ciment-enveloppe en acier (a), bouchon en coulis de ciment-enveloppe en acier (b), la roche-coulis de ciment (f).
- Les fuites peuvent également se produire par des fissures : dans l'acier (d), dans le coulis de ciment (e).

- ❖ Décrire et apprécier la phénoménologie des réactions des constituants du coulis de ciment en présence de CO_2 dans des conditions de puits (haute température et haute pression)
- ❖ Acquérir des données expérimentales sur les transformations des matériaux cimentaires au contact du CO_2 en profondeur (T° et P)
- ❖ Évaluer la cinétique des réactions
- ❖ Intégrer ces données et ces mécanismes dans un modèle

Un ciment classe G et un ciment classe G mélangé avec 35 % de farine de silice.

La farine de silice (poudre de quartz < 100 μm) est utilisée afin d'améliorer les propriétés chimiques et mécaniques en conditions de l'essai (140°C) : formation de l' $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ($\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$), qui s'accompagne par une forte augmentation de la perméabilité (jusqu'à 100 fois) et une baisse conséquente des résistances mécaniques

Données chimiques	Teneur (% massique)
SiO_2	21,29
Al_2O_3	3,45
Fe_2O_3	4,07
CaO	63,51
MgO	2,30
SO_3	2,50
MnO	0,05
TiO_2	0,47
P_2O_5	0,43
K_2O	0,52
Na_2O	0,16
Perte au feu	0,80
Résidu insoluble	0,60

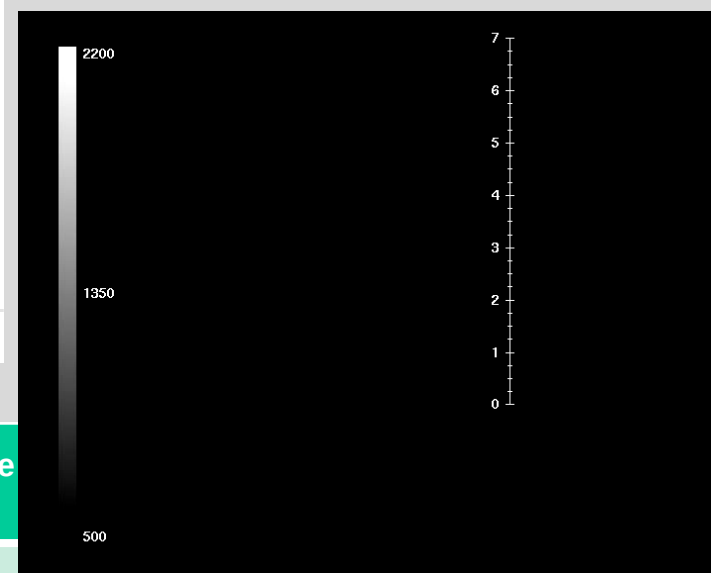
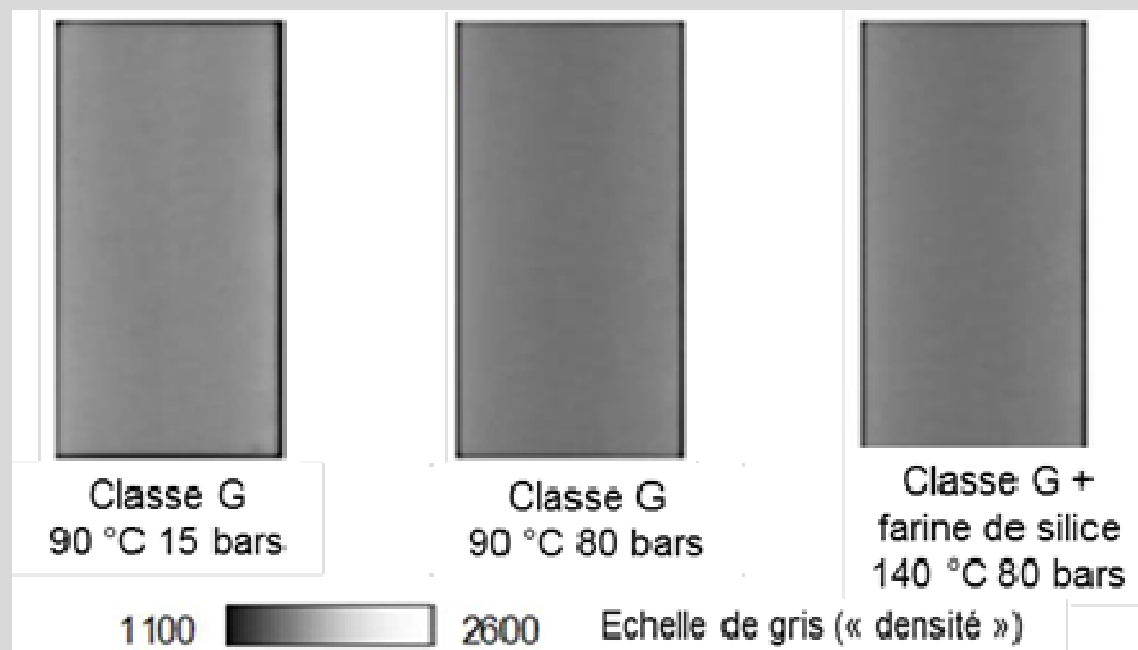
Données minéralogiques (calcul de Bogue)	Teneur (% massique)
C_4AF	12,5
C_3A	2,3
C_3S	62,1
C_2S	13,6

Finesse Blaine	320 m^2/kg
----------------	----------------------------

Rapport E/C = 0,44 pour le ciment classe G,

E/C = 0,55 pour le ciment Classe G + farine de silice

Tomographie

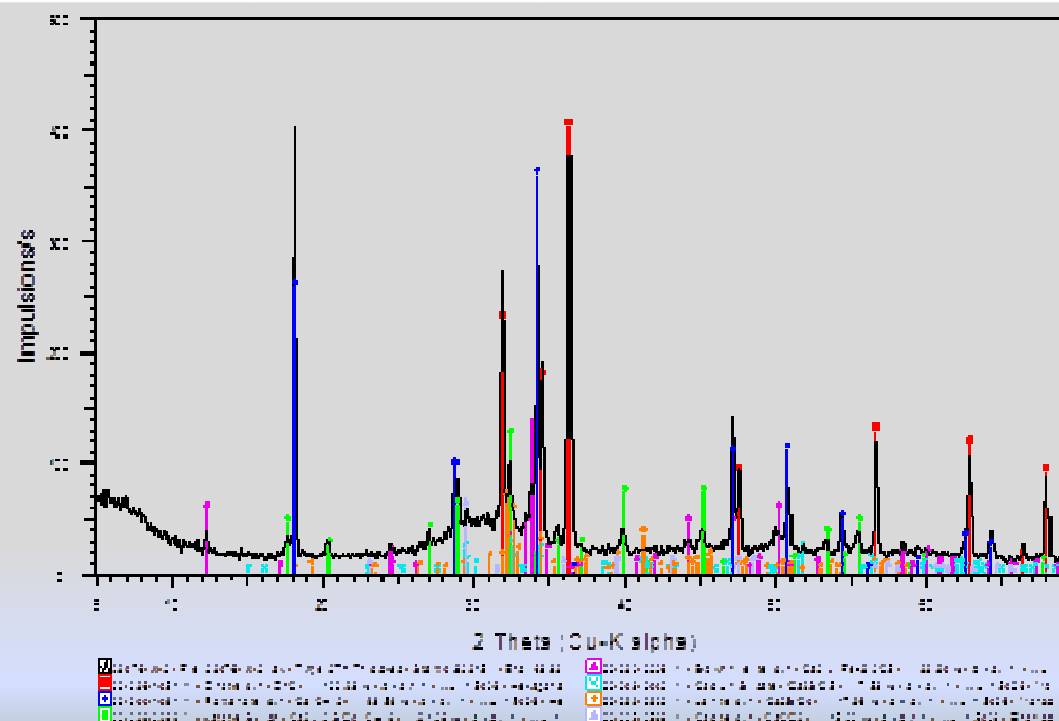


	Classe G 90 °C - 15 bars	Classe G 90 °C - 80 bars	Classe G + farine de silice 140 °C - 80 bars
Porosité (%)	30	30	28

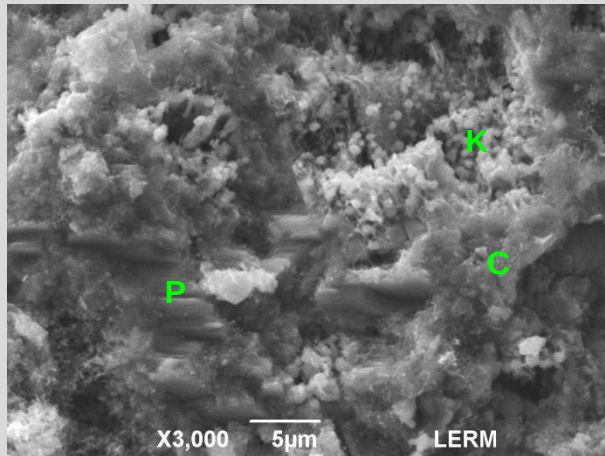
Analyse minéralogique par DRX

	Classe G 90 °C - 15 bars	Classe G 90 °C - 80 bars	Classe G + farine de silice 140 °C - 80 bars
Portlandite : $\text{Ca}(\text{OH})_2$	17	17	0
Katoïte : « $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ »	8	7	5
C-S-H (amorphe) : Cx-Sy-Hz	67	64	69
Calcite, Aragonite et vaterite : CaCO_3	6	6	0
Quartz : SiO_2	0	0	10

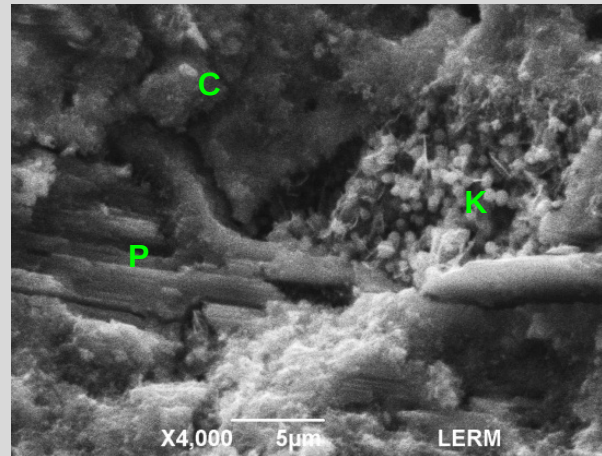
- Absence de sulfo-aluminates de calcium hydraté (Afm et Aft)
- Présence de katoïte



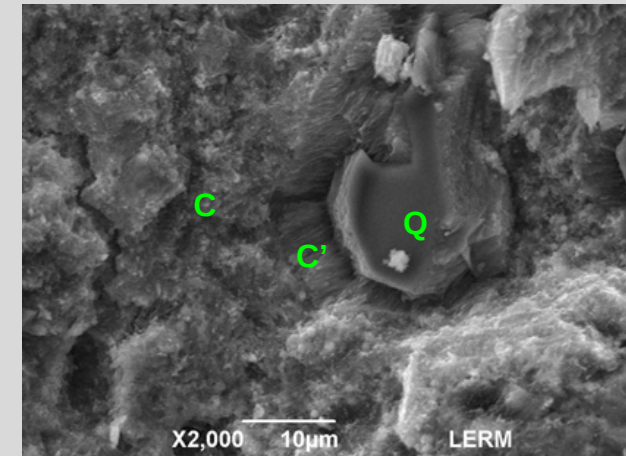
MEB fractures fraîches



90 °C – 80 bars



90 °C – 80 bars



140 °C – 80 bars

Absence de sulfo-aluminates de
calcium hydraté (Afm et Aft)

C : C-S-H
K : katoïte
P : portlandite
Q : quartz

Protocole expérimental



Réacteur en acier

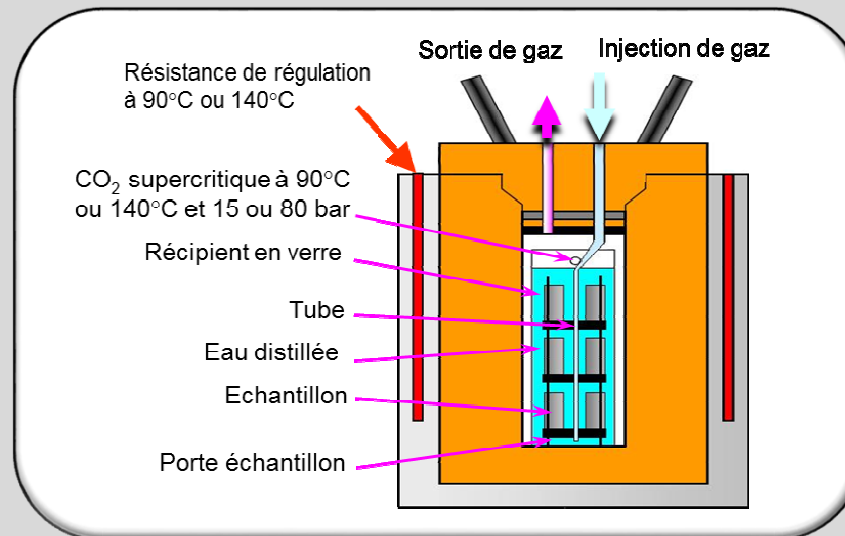
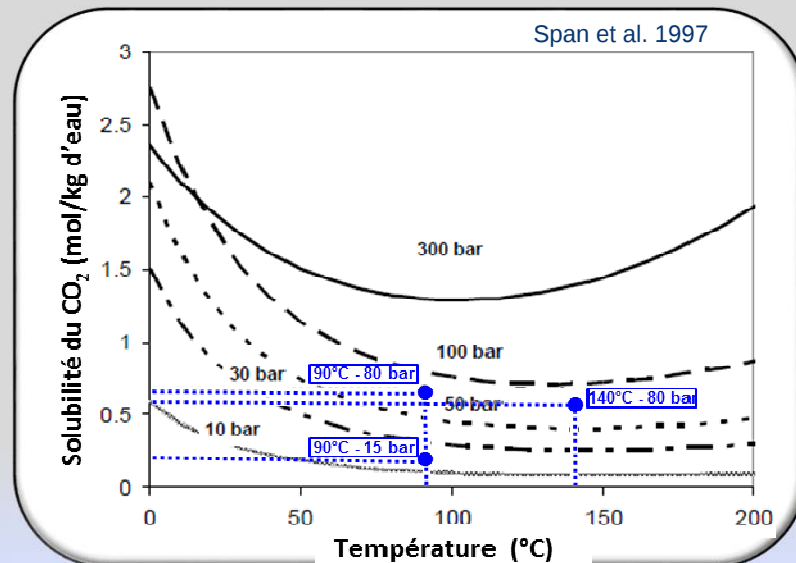


Schéma interne du réacteur



Corps d'épreuve dans le récipient

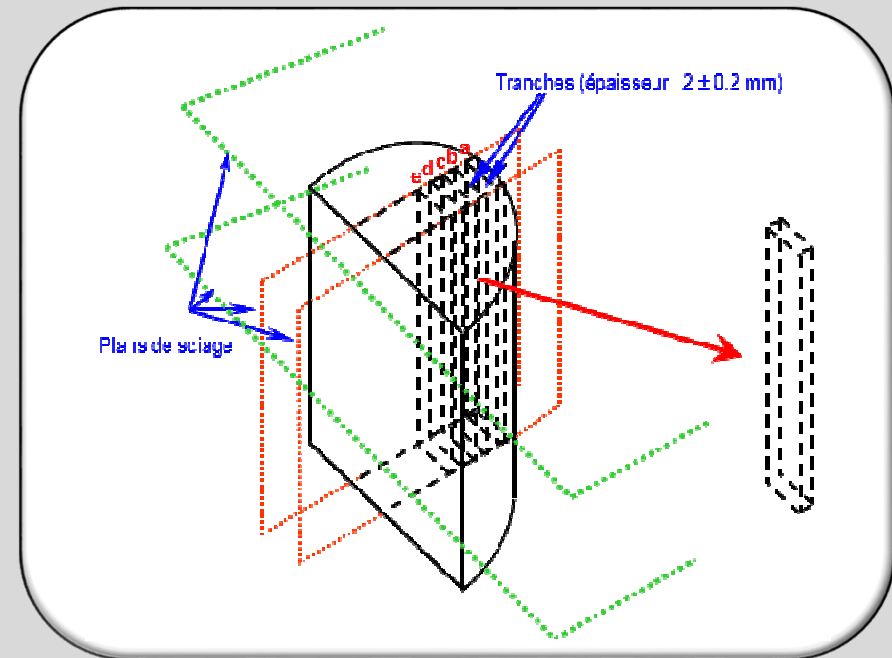
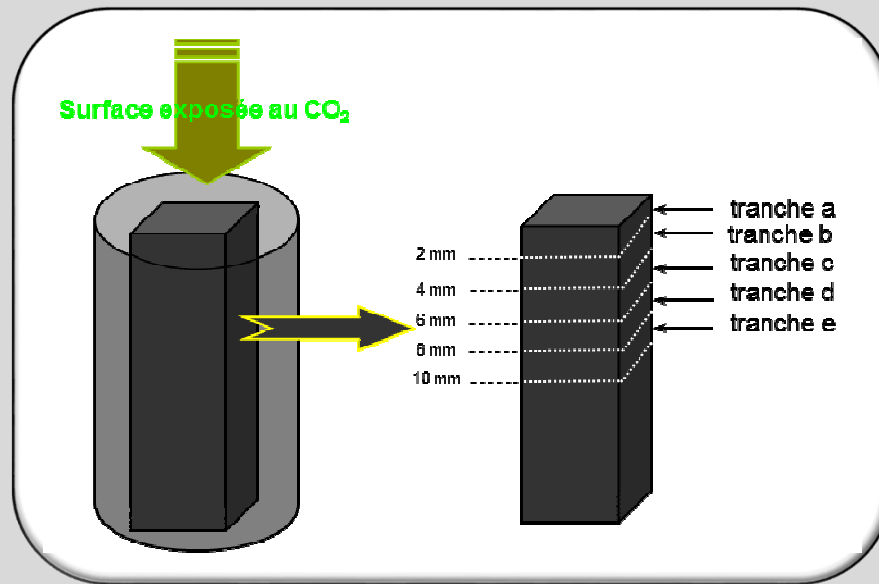


Durée de l'essai : 3 mois

La solubilité du CO₂ dans l'eau baisse avec la température

CO₂ supercritique : (($T > 31\text{ °C}$, $P > 73,8\text{ bars}$))

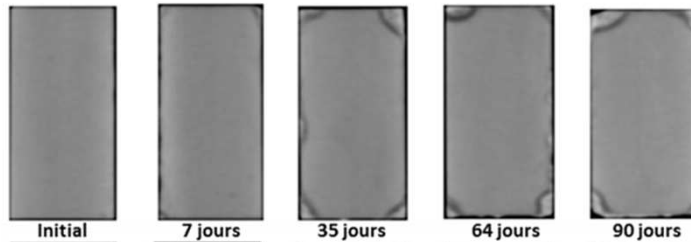
- viscosité proche de celle des gaz,
- densité proche de celle des liquides
- diffusivité élevée



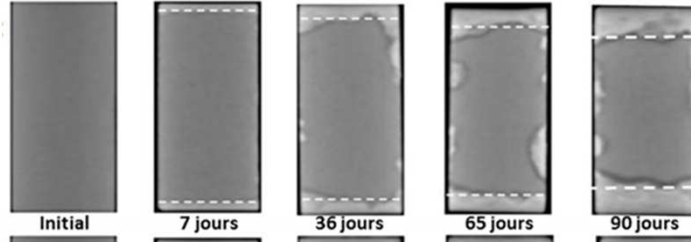
- Tomographie
- Masse volumique et porosité
- Analyse chimique
- Analyse thermogravimétrique
- Analyse minéralogique DRX
- MEB-EDS

Résultats - Tomographie

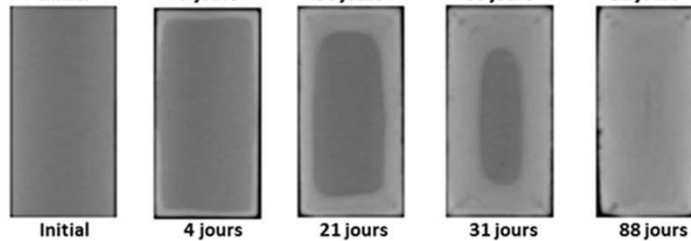
Classe G
90 °C 15 bars



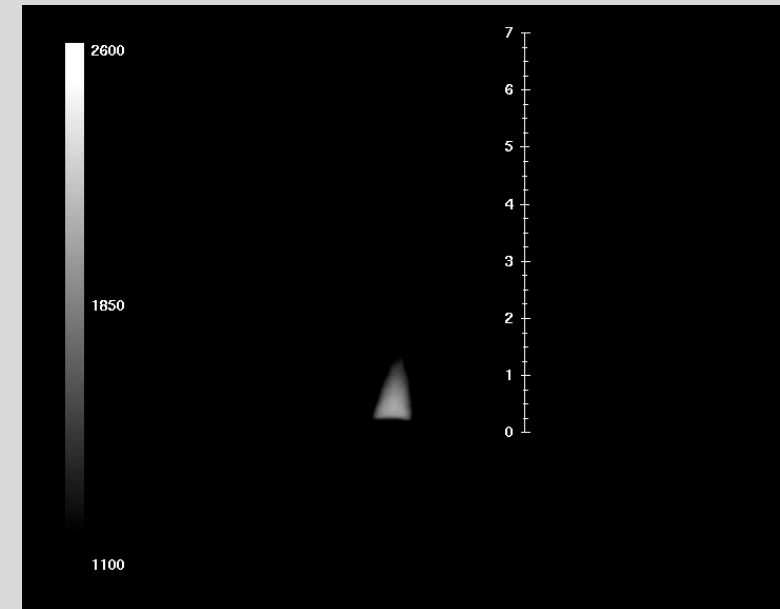
Classe G
90 °C 80 bars



Classe G +
farine de silice
140 °C 80 bars

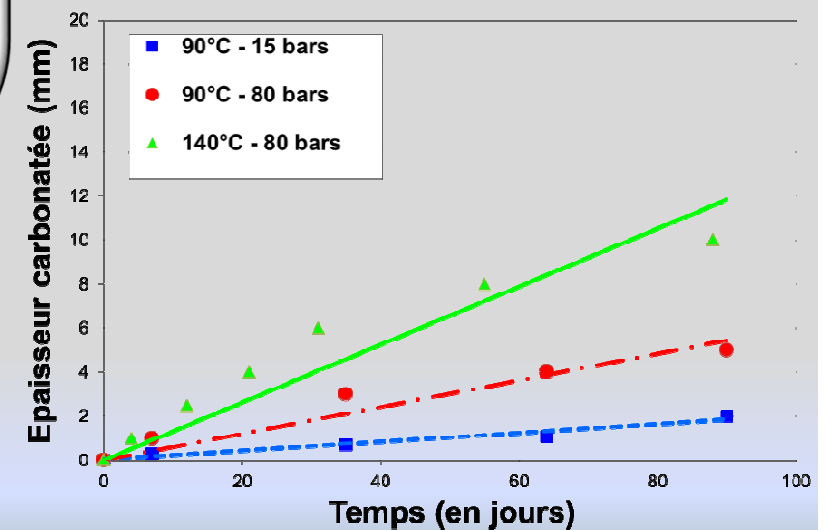


1100 2600 Echelle de gris (« densité »)

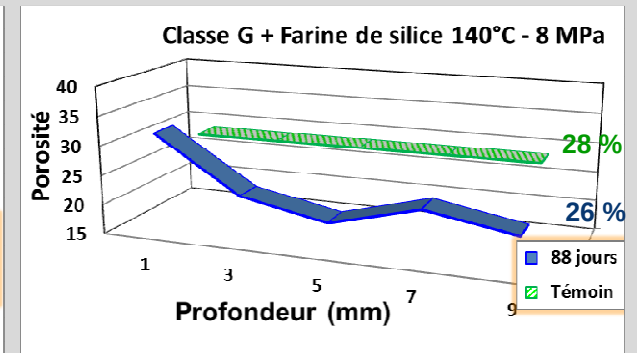
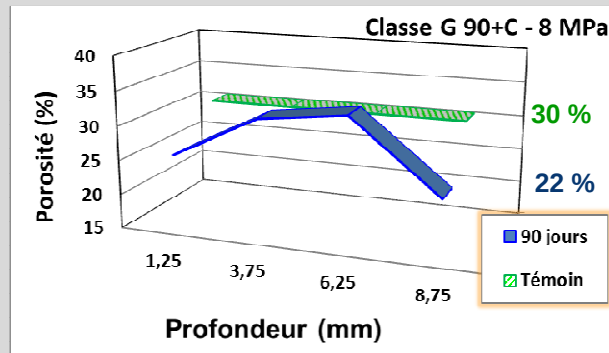
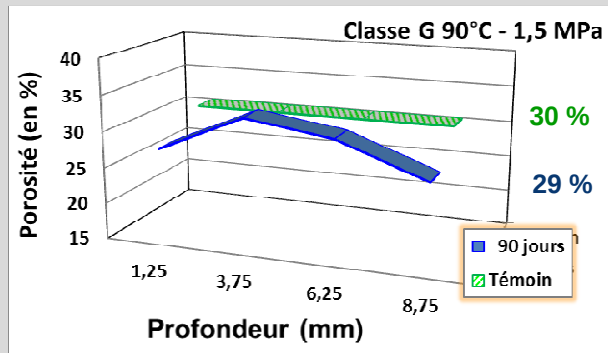


Différence assez nette entre les trois séries d'exposition

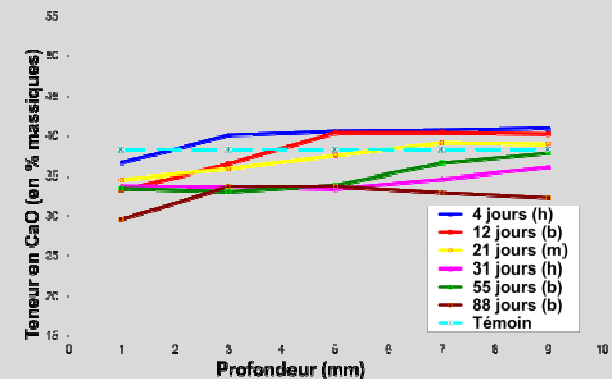
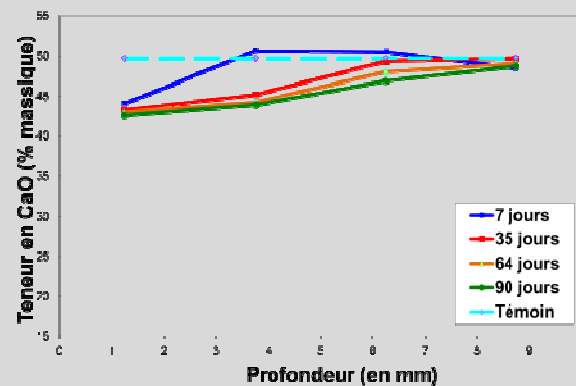
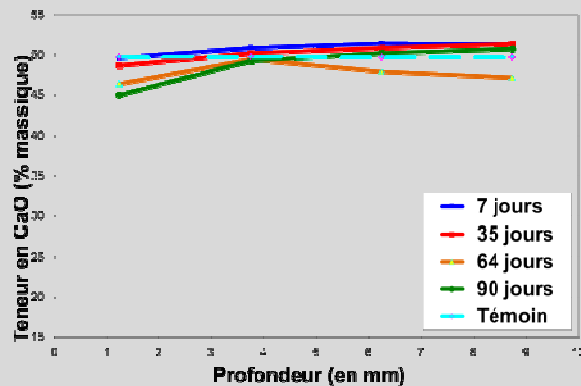
A 90 °C, l'épaisseur transformée (carbonatée) est plus faible à 15 bars qu'à 80 bars. Cette épaisseur est encore plus élevée à 140°C et 80 bars



Résultats – Porosité accessible à l'eau - CaO

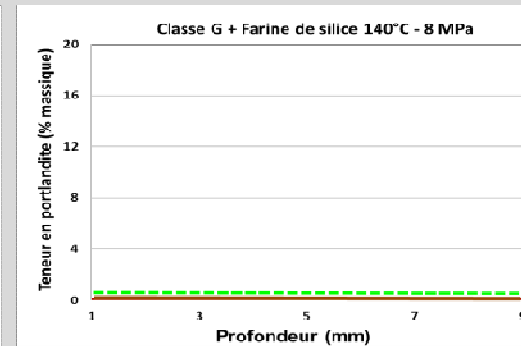
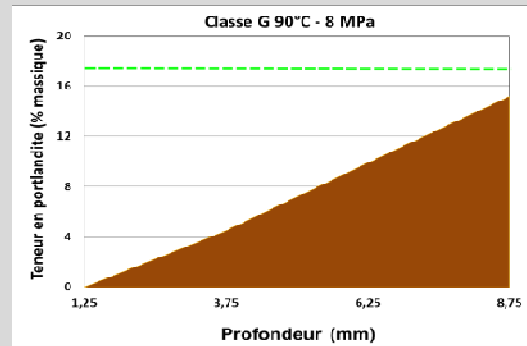
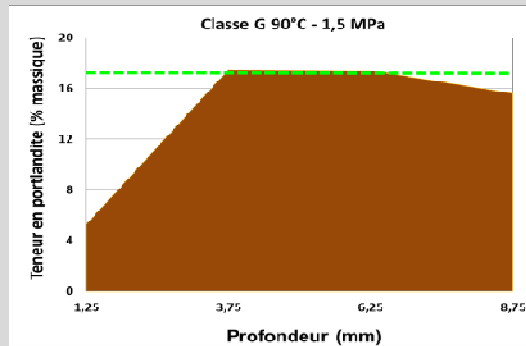


Après 3 mois d'essai, l'écart de porosité entre l'échantillon de référence, est très faible à 90 °C et 15 bars, relativement faible à 140° C et 80 bars et significative à 90° et 80 bars

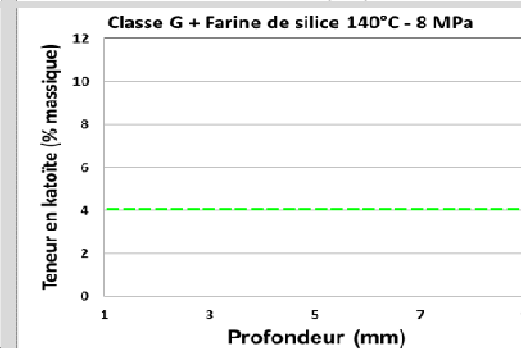
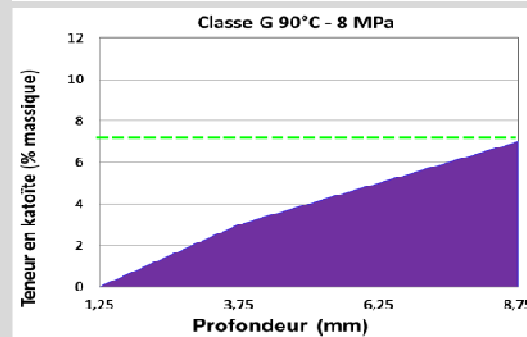
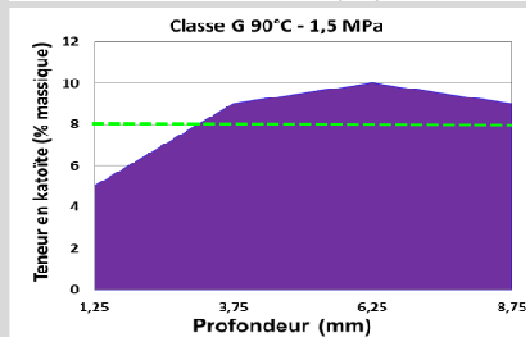


Après 3 mois d'essai, les teneurs en CaO restent assez proches de celle du témoin, du fait que la majorité du calcium est fixée par l'ion carbonate pour précipiter sous forme de CaCO_3

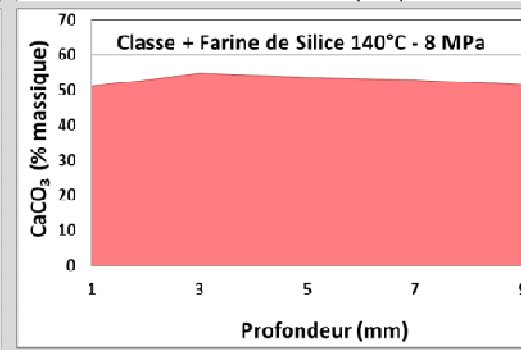
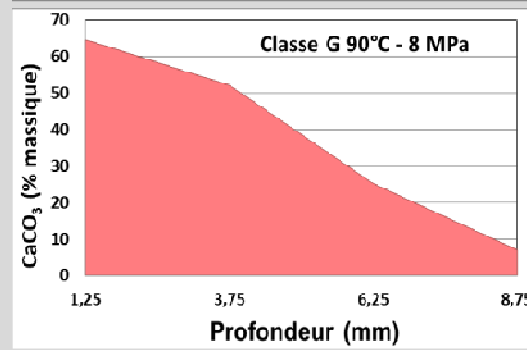
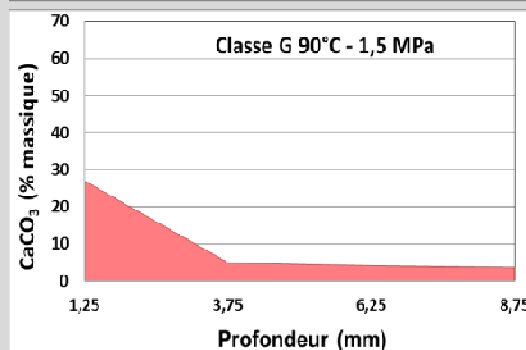
Résultats - minéralogie



Teneur en
portlandite
(% massique)



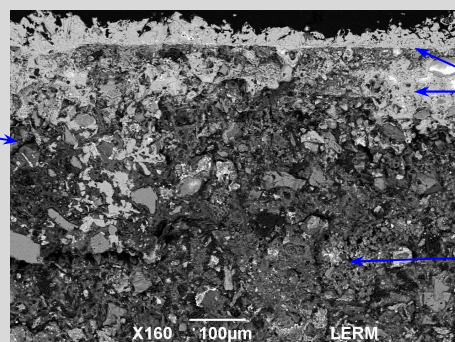
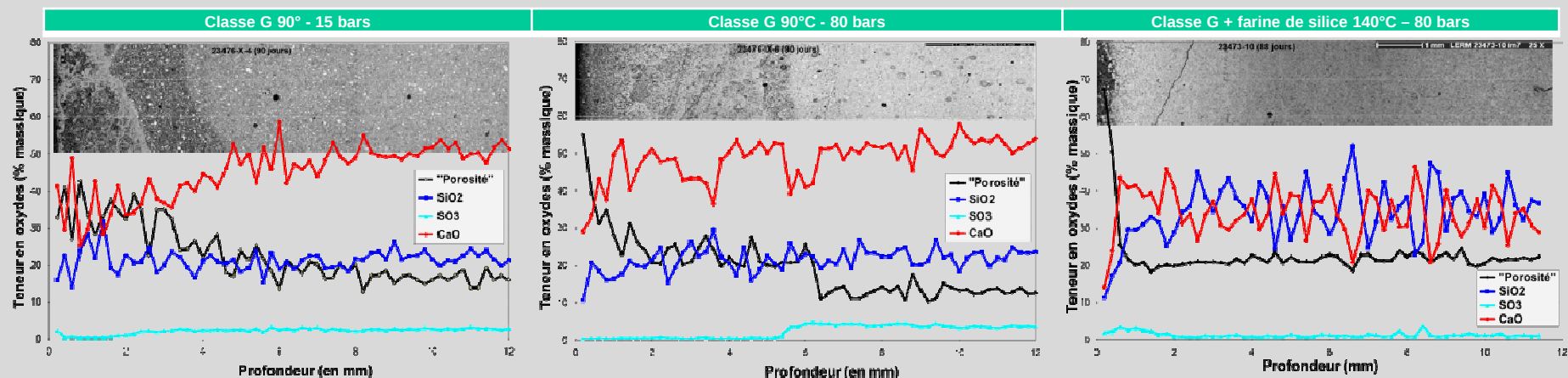
Teneur en
katoïte
(% massique)



Teneur en
 CaCO_3
(% massique)

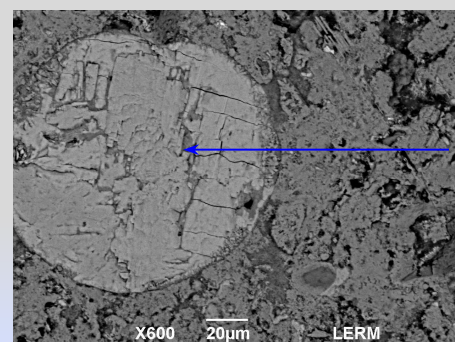
- 90 °C et 15 bars, association minéralogique intacte au-delà de 4 mm de profondeur, et peu modifiée en surface où la portlandite et la katoïte sont toujours visibles, et seuls les deux premiers millimètres sont partiellement carbonatés,
- 90 °C et 80 bars, bien carbonaté jusqu'à 6 mm de profondeur et partiellement carbonaté entre 6 et 10 mm de profondeur,
- exposé à 140 °C et 80 bars composition totalement modifiée sur 10 mm de profondeur, la katoïte a totalement disparu CaCO_3 sous forme d'aragonite, phase la plus stable à haute température.

Résultats – MEB - EDS

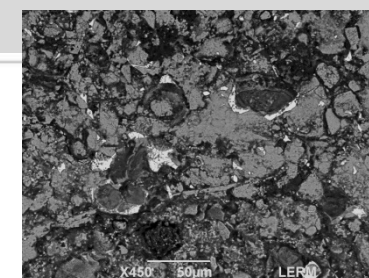
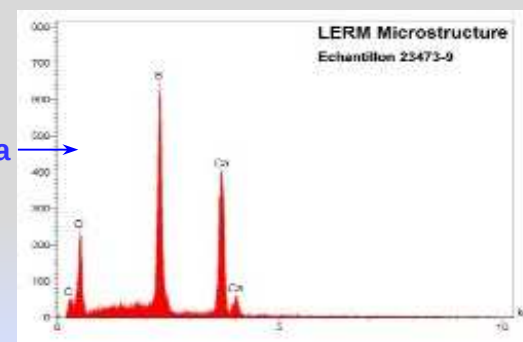
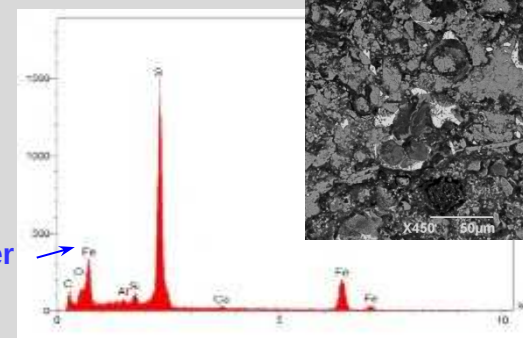


CaCO₃

Sulfure de fer

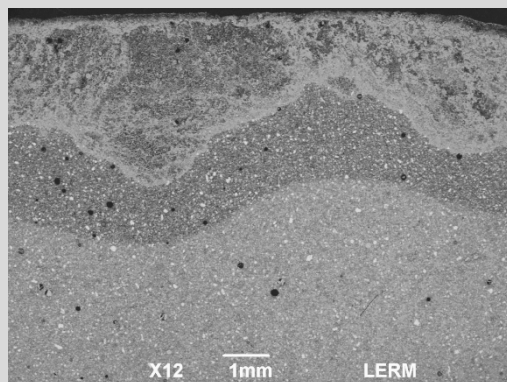


Sulfate de Ca

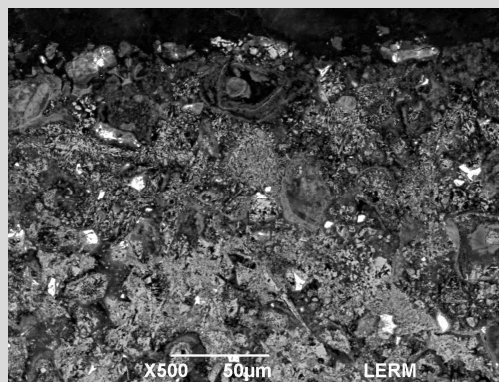


Résultats – MEB

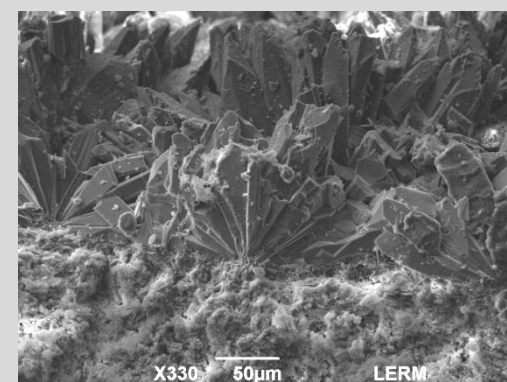
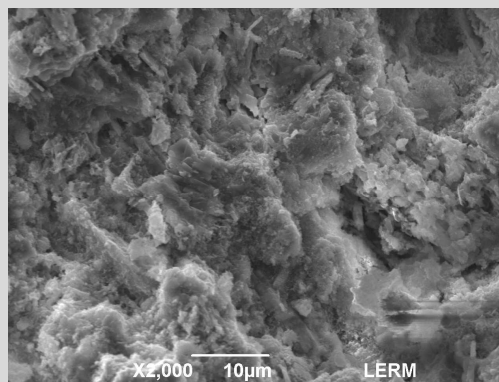
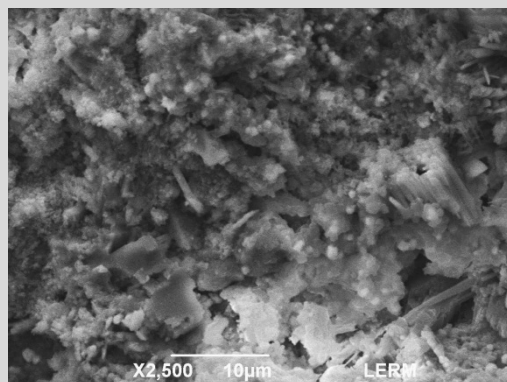
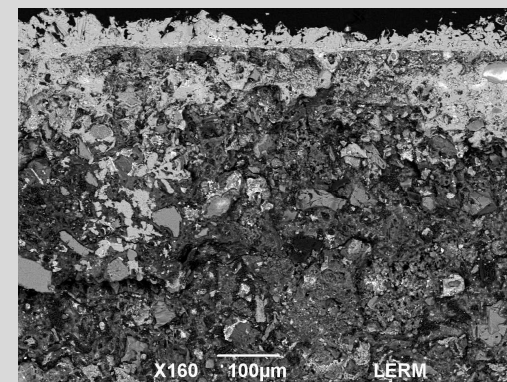
Classe G 90° - 15 bars



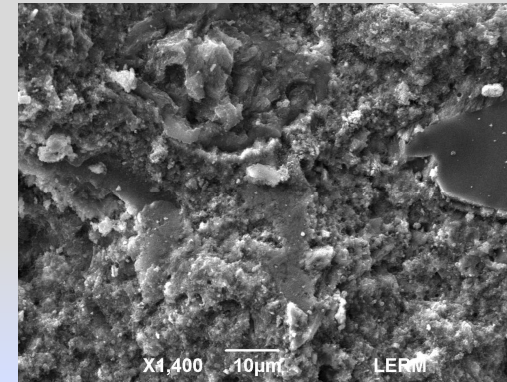
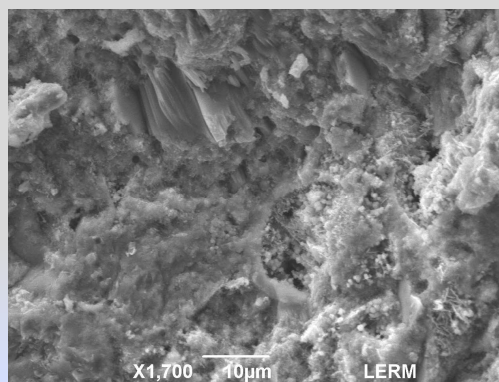
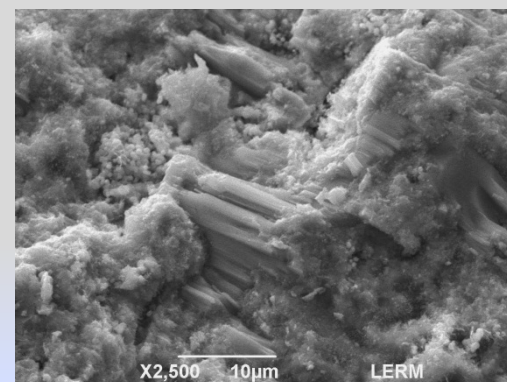
Classe G 90°C - 80 bars



Classe G + farine de silice 140°C - 80 bars



Surface



Cœur



à 90°C et 15 bars, la précipitation des carbonates de calcium se produit selon la réaction (2) ci-dessous :



à 90 °C-80 bars, la précipitation des carbonates de calcium se produit d'abord selon la réaction (2) puis selon la réaction (3) ci-dessous, puisqu'une partie de la katoïte et vraisemblablement des C-S-H :



à 140 °C-80 bars, la précipitation des carbonates de calcium se produit selon la réaction (3), la portlandite étant absente avant essai.

- ❖ Après trois mois d'essai, la porosité évolue très peu à 90 °C et 15 bars, relativement peu à 140° C et 80 bars et significativement à 90° et 80 bars
- ❖ Les cinétiques moyennes de carbonatation sont de 8, 20 et 50 mm/an, respectivement pour les essais à 90°C - 15 bars, 90°C - 80 bars et 140°C - 80 bars
- ❖ À une même pression (80 bars) le déplacement du front se produit plus vite à 140 ° C qu'à 90 ° C : cette différence peut s'expliquer par la nature minéralogique des hydrates qui réagissent avec le CO₂ dissous, leurs proportions et assemblage microstructural
- ❖ La réaction des phases constitutives de la matrice cimentaire dans des environnements riches en CO₂ ne semble pas au final présenter un risque majeur vis-à-vis de la perte d'intégrité du puits. Il en ressort une amélioration de l'étanchéité de la gaine par la carbonatation, lui permettant de conforter sa fonction principale qui est d'assurer le confinement du CO₂.

En zone proche de la surface, quelques inclusions de sulfure de fer sont apparues aux dépends de la brownmillerite (C4AF), à cœur, formation de sulfate de calcium.

A 80 bars, l'avancement du front de carbonatation est plus rapide à 140 ° C qu'à 90 ° C, pourtant la porosité est similaire et les solubilités du CO₂ dans l'eau à 90 ° C et à 140 ° C sont très proches. La différence peut provenir de la nature et de la proportion des hydrates qui réagissent avec le CO₂, mais également de la microstructure dessinée par l'assemblage de ces hydrates.

La carbonatation de Ca(OH)₂ en CaCO₃, conduit à une légère augmentation du volume solide réduisant ainsi la porosité du coulis et sa perméabilité, ce qui limiterait le processus de carbonatation. A l'inverse, la réaction du CO₂ avec les C-S-H entraîne une réduction du volume solide (en partie, en relation avec le départ d'eau des C-S-H) malgré la précipitation du carbonate de calcium (dont le volume est plus faible que celui des C-S-H). La précipitation de CaCO₃ dans le ciment classe G induit une diminution significative des processus de transport, tandis que dans le cas du ciment classe G avec farine de silice, la précipitation des carbonates de calcium n'affecte pas (ou affecte moins) les processus de transport, ce qui permettrait la poursuite de la carbonatation.



une société du groupe  setec



Merci de votre attention