

DURABILITE DES MATERIAUX DE PUIITS PETROLIERS EN CONTEXTE DE SEQUESTRATION DE H₂S-CO₂

Nicolas Jacquemet

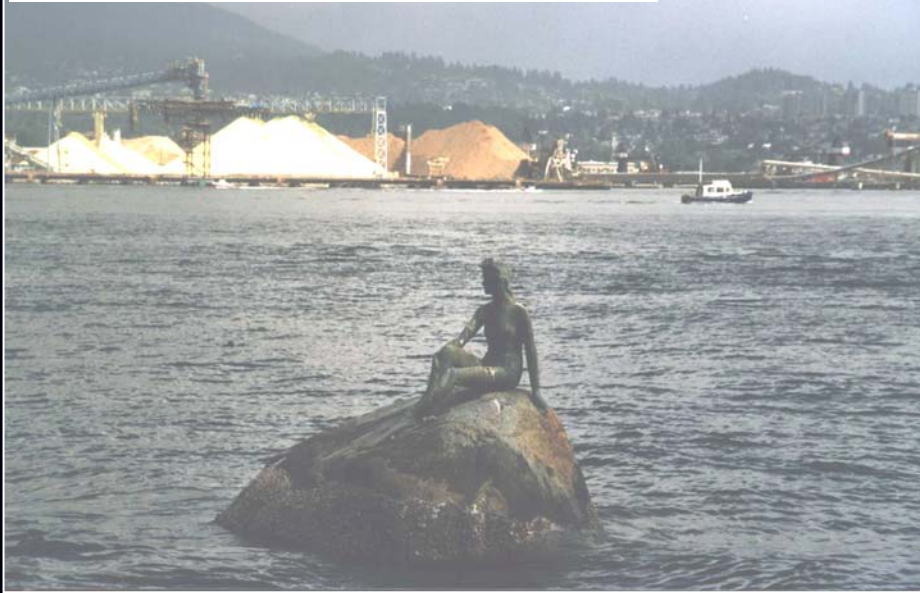


Direction: Jacques Pironon (G2R)

Pourquoi se débarrasser des gaz acides H_2S et CO_2 ?

- H_2S et CO_2 des hydrocarbures = indésirables de la production pétrolière
- H_2S et CO_2 ne peuvent être rejetés librement dans l'atmosphère
- H_2S est toxique et CO_2 est responsable de l'augmentation de l'effet de serre
- Recyclage du H_2S en soufre = non rentable dans un marché du soufre saturé

Baie de Vancouver (Canada)



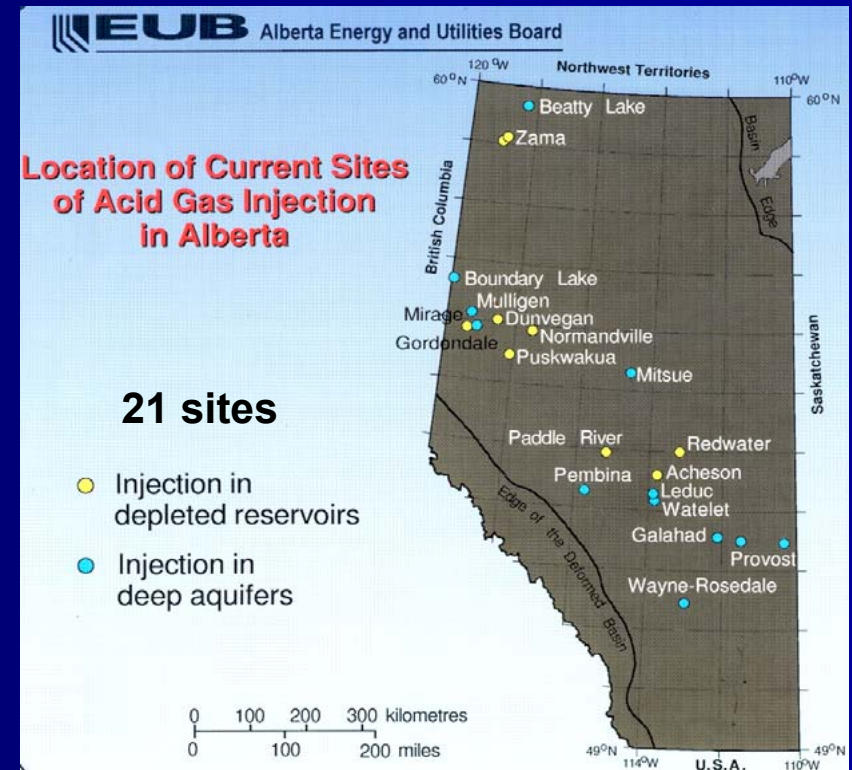
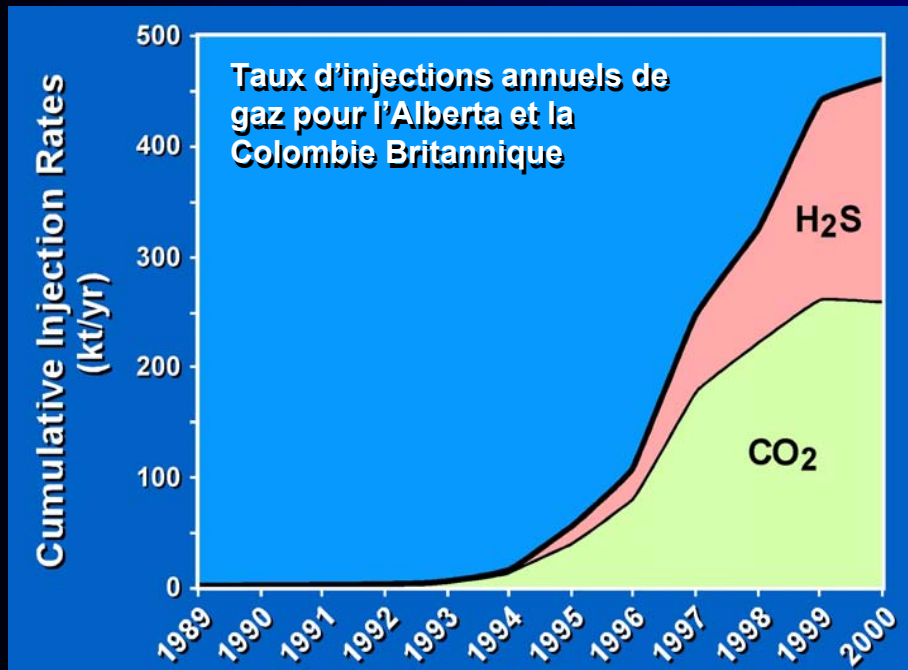
Site de Lacq (Pyrénées atlantiques)



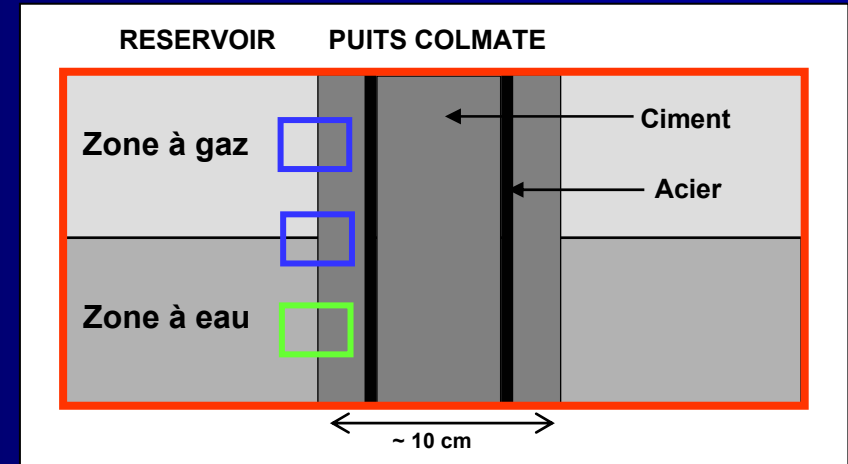
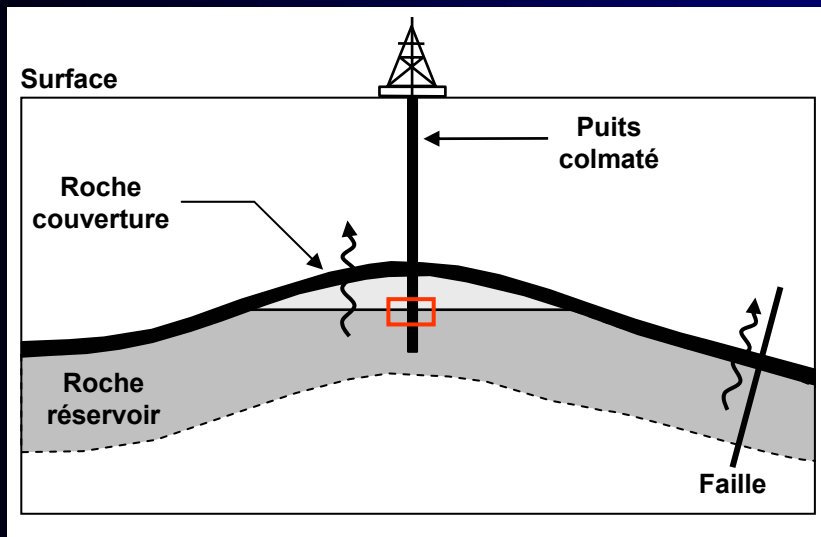
- La présence de H_2S et CO_2 = frein au développement des gisements de gaz riches en gaz acides (= 1/3 des réserves de gaz)

Une solution existante: la séquestration géologique

- Consiste à injecter les gaz via des puits dans des réservoirs géologiques hôtes (champs à hydrocarbures appauvris OU aquifères salins)
- Envisagée pour permettre la mise en production du champ « Kashagan » (Mer Caspienne, plus grand champ découvert depuis 30 ans) : riche en H₂S (16-20%)
- Exemple: l'ouest canadien



Le risque de la séquestration: les fuites ... par les puits

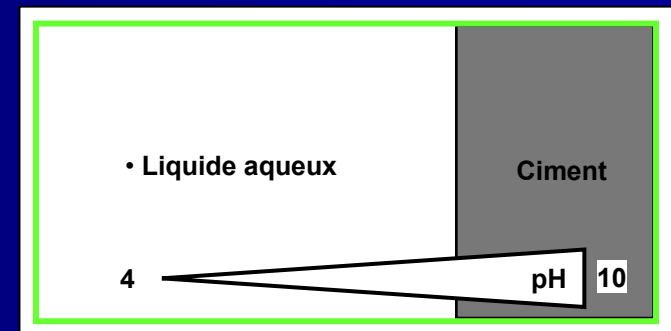
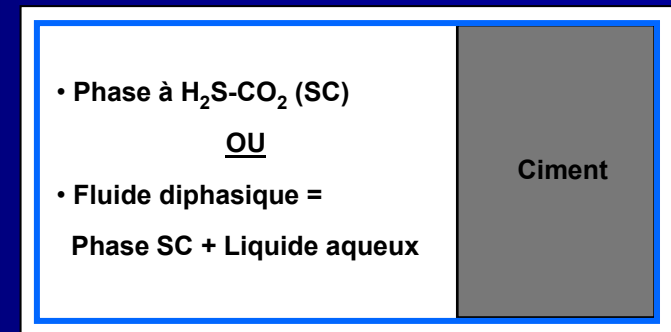


- Contact ciment-fluides
- P-T grandes (1000 bar-200°C; Kaszuba et al., 2003)
- Dégradation des matériaux (carbonatation en CO₂ pur; Onan, 1984; Krilov et al., 2000)

→ Voies de fuite vers la surface

BUT DE CETTE ETUDE:

Evaluation de la durabilité des matériaux de puits



1 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET ANALYTIQUE

2 - MATERIAUX INITIAUX

3 - APPROCHE EXPERIMENTALE

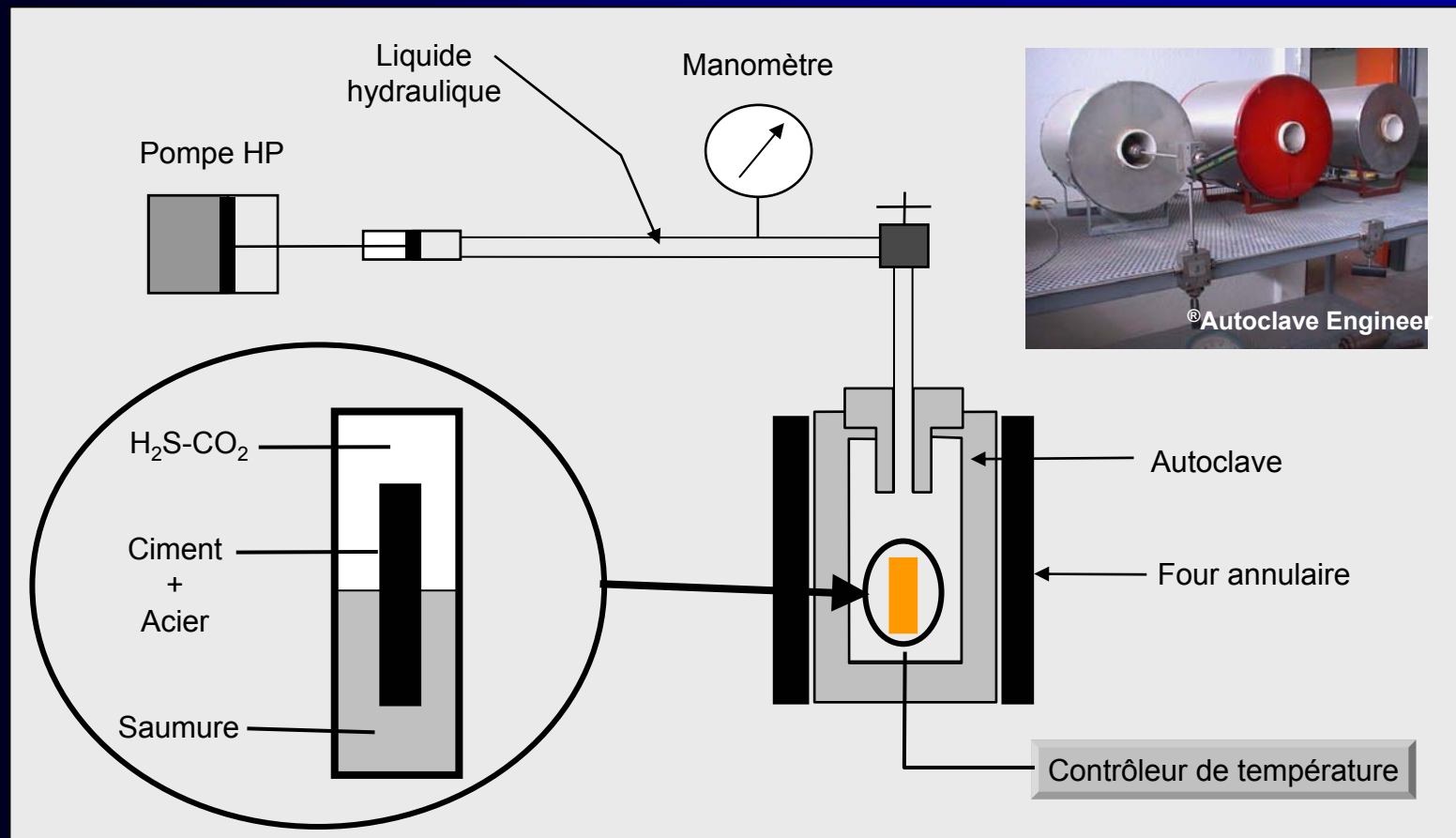
4 - APPROCHE NUMERIQUE

1-Protocole expérimental et analytique

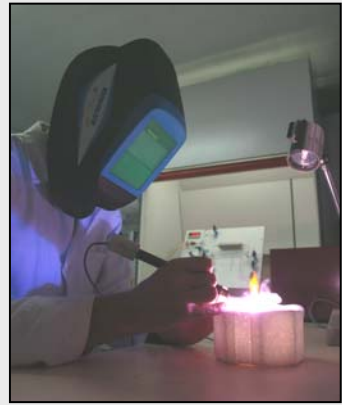
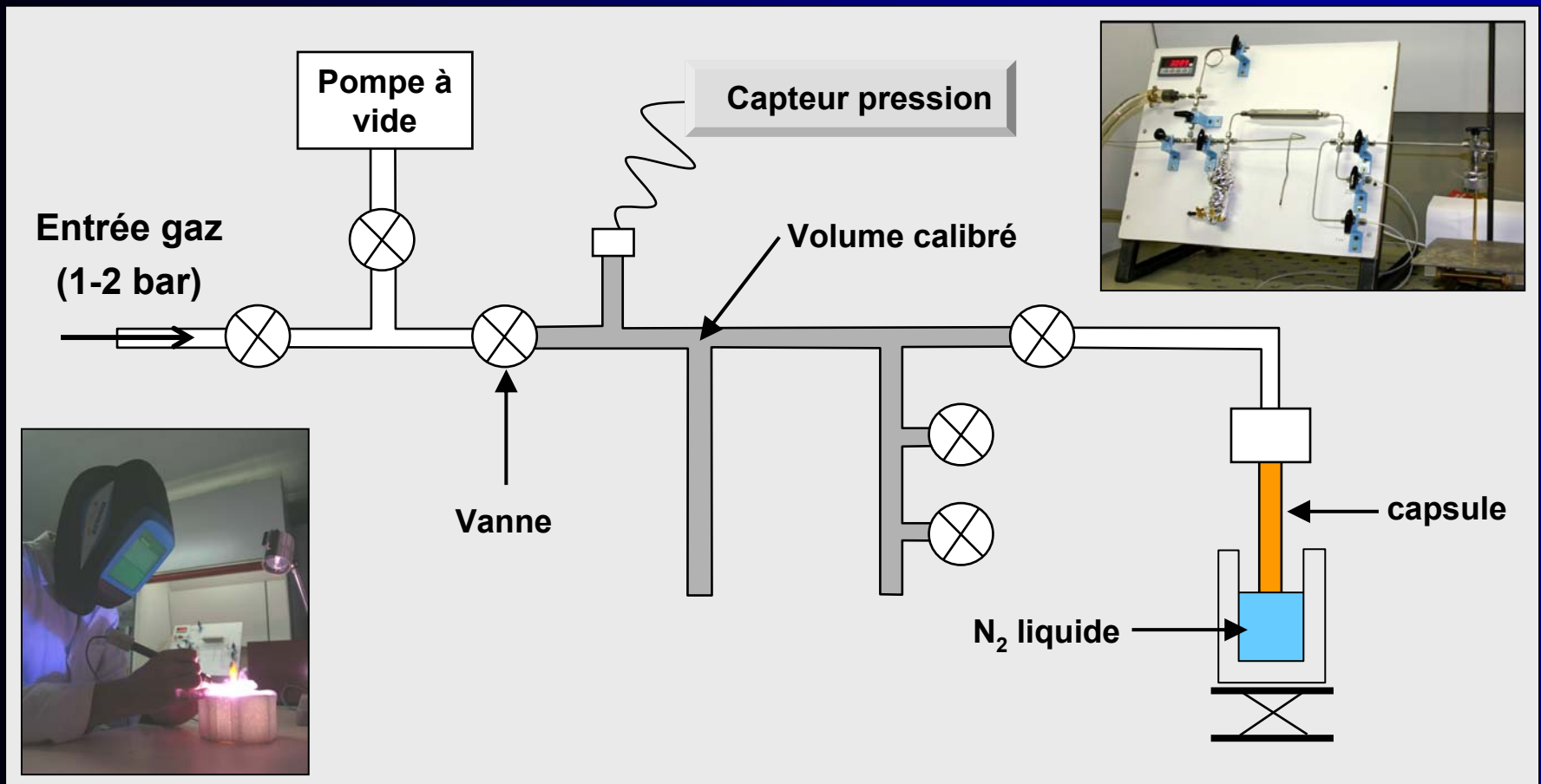
Appareillage expérimental

Les microréacteurs et les autoclaves à pression hydraulique

- Respect de conditions P-T « géologiques »
 - Autoclaves à pression hydraulique (cond. max.: 1000 bar-450°C)
- Systèmes à teneurs élevées en gaz – Normes de sécurité
 - Utilisation de microréacteurs (capsules d'or de 2 cc)



Le chargement sécurisé de gaz



- Entrée de gaz et ligne de gaz sous hotte dans une salle sécurisée
- La cryocondensation permet un remplissage à basse pression
- Masse précise de gaz dans les capsules

1- Protocole expérimental et analytique

**Techniques d'analyse:
- des solides**

Le protocole analytique du ciment et de l'acier

1. ACIER

- Microscopie optique (section polie)
- MEB (section polie et examen de surface)
- MET (décollement du dépôt de corrosion et pulvérisation)

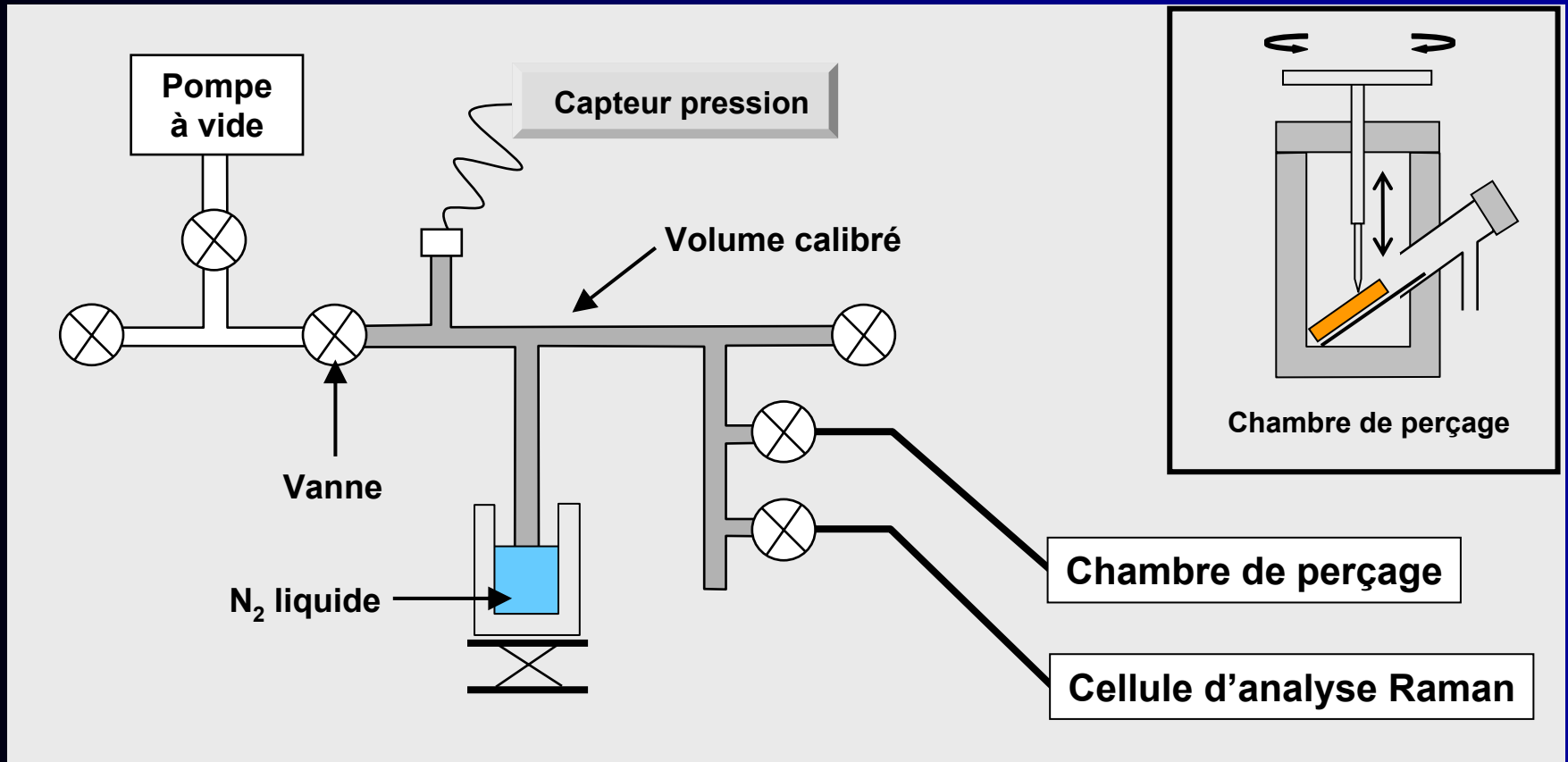
2. CIMENT

- Diffraction X (poudre)
- MEB (cassure fraîche, section polie) → cartographie de répartition élémentaire
- Micro-spectroscopie Raman (section polie) → cartographie de répartition minéralogique
- MET (poudre)
- Porosimétrie à l'eau (baguettes brutes)

1-Protocole expérimental et analytique

**Techniques d'analyse:
- des fluides**

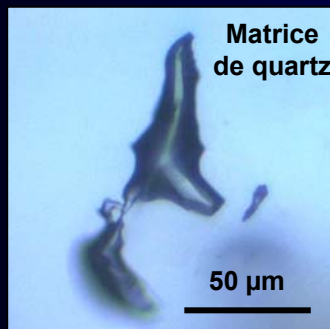
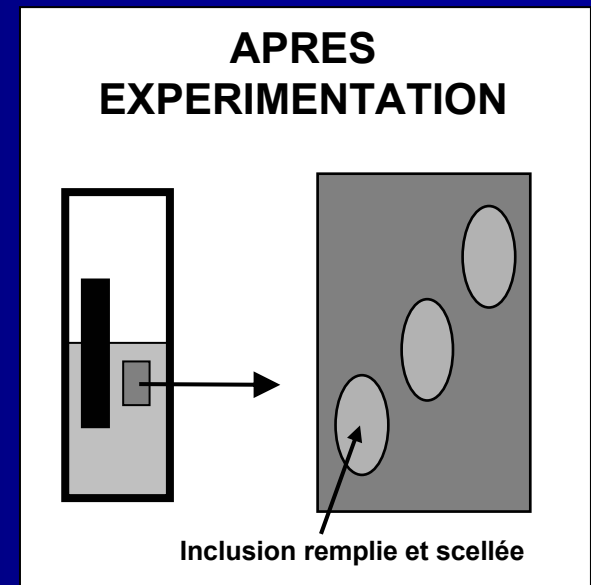
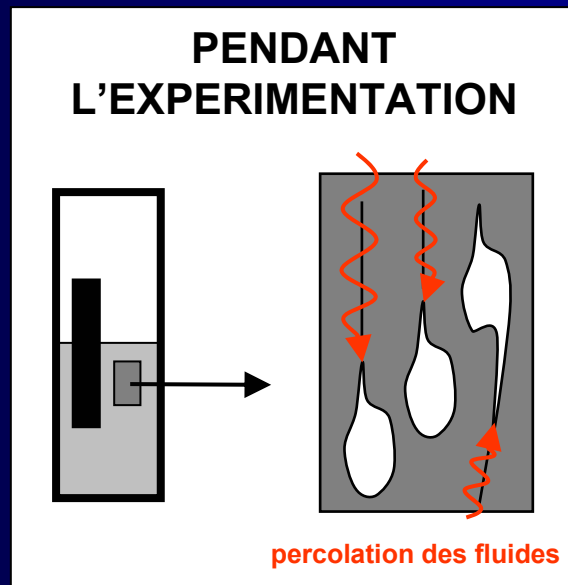
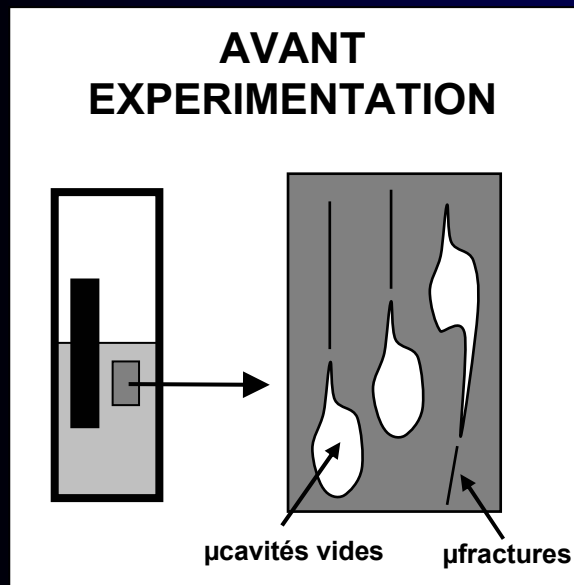
Récupération et analyse du gaz résiduel



- Bilan de masse sur les espèces gazeuses
→ Taux de consommation (%mol) de H₂S et CO₂

Inclusions fluides: prélèvement de fluide « in-situ »

- Réacteur clos → pas de possibilité de prélèvement

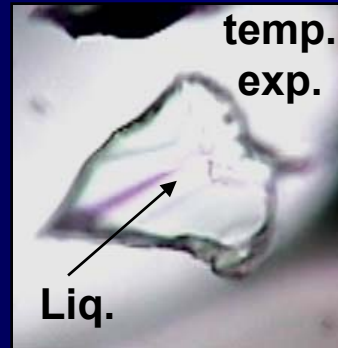
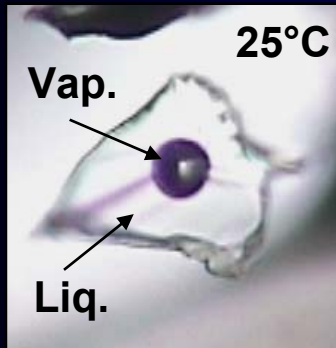


→ Micro-échantillons de fluides prélevés pendant l'expérimentation

Inclusions fluides: détermination des propriétés des fluides

ANALYSES A POSTERIORI:

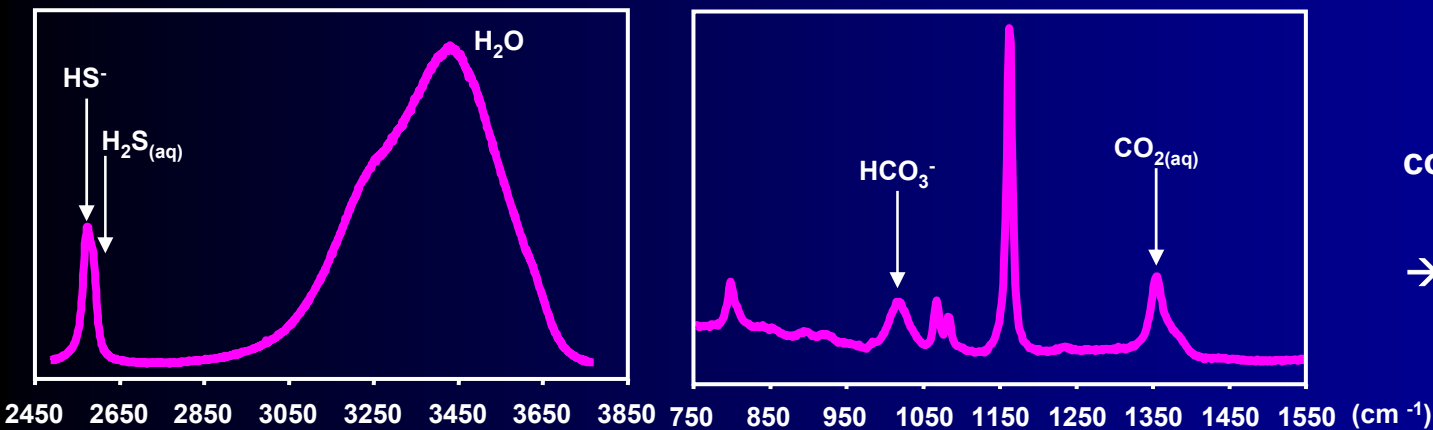
1. Reconstitution et visualisation de l'état et du nombre de phases fluides aux conditions expérimentales → Microthermométrie



Liquide aqueux = phase fluide au contact de la lamelle du quartz aux conditions expérimentales

2. Analyse moléculaire des phases fluides → Micro-spectroscopie Raman

Spéciation du soufre et du carbone en phase aqueuse



Quantification de la concentration en soufre aqueux

→ courbes de calibrage

2-Matériaux initiaux

Terminologie et minéralogie en chimie cimentaire

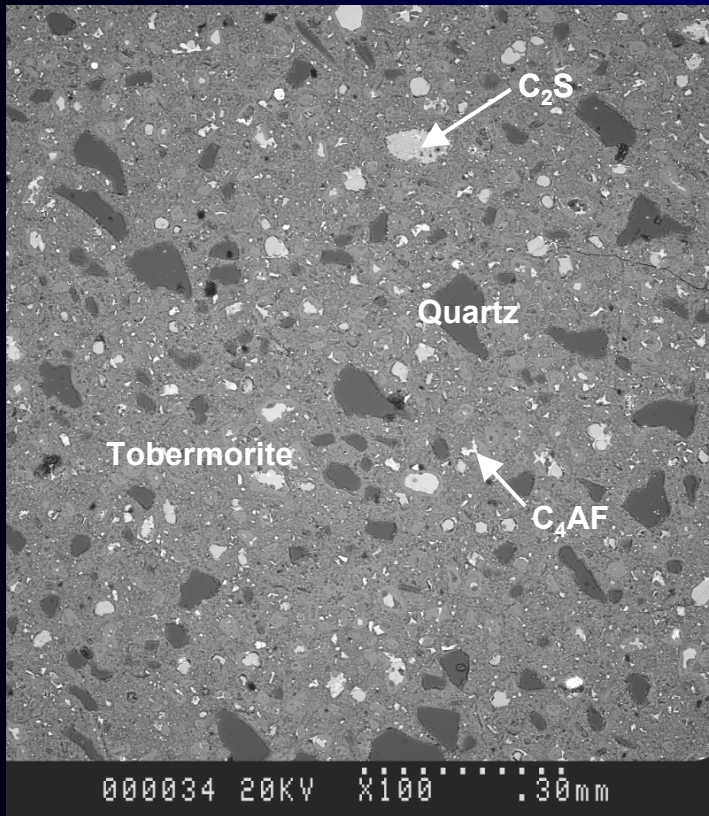
Oxyde	CaO	SiO ₂	H ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Désignation	C	S	H	A	F

Nom du minéral	Formule chimique	Formule minéralogique
<u>CSH hydrothermaux</u>		
Tobermorite	C ₅ S ₆ H ₅	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ ·4H ₂ O
Xonotlite	C ₆ S ₆ H	Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂
<u>Autres minéraux</u>		
Quartz	S	SiO ₂
Larnite	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄
Brownmillerite	C ₄ AF	Ca ₂ AlFeO ₅

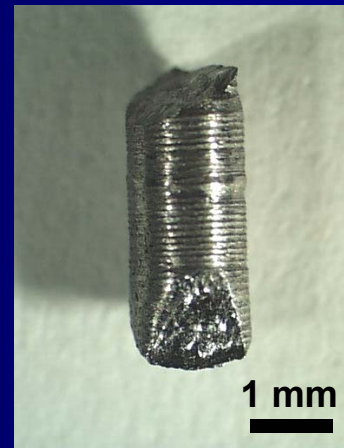
Le ciment et l'acier initiaux: des analogues de puits

CIMENT (issu du durcissement d'un coulis)

- Composition du coulis typique de ciment de puits :
Portland classe G-HSR + farine de silice (grains de quartz) + eau
- Induré (cure) dans des conditions hydrothermales:
210 bar, 140°C, 8 jours



- Ciment à tobermorite et à quartz
- Porosité = 0.4



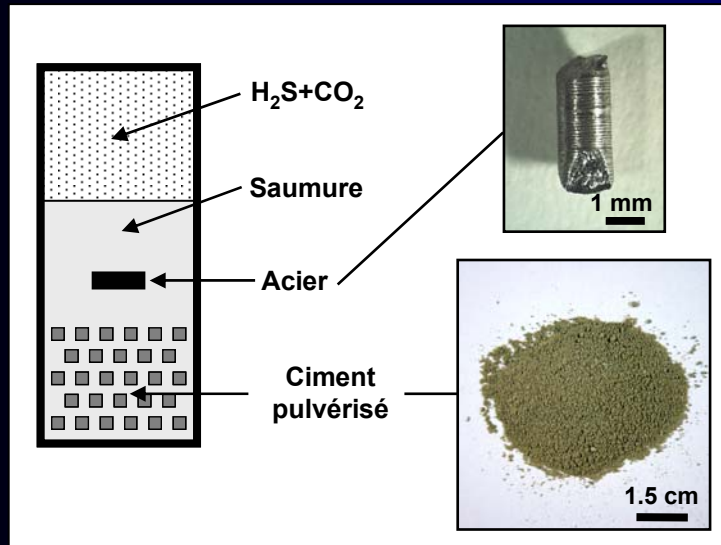
ACIER:

- Utilisé pour le tubing
- Acier faiblement allié
(peu de C): Fe° (98% mol)

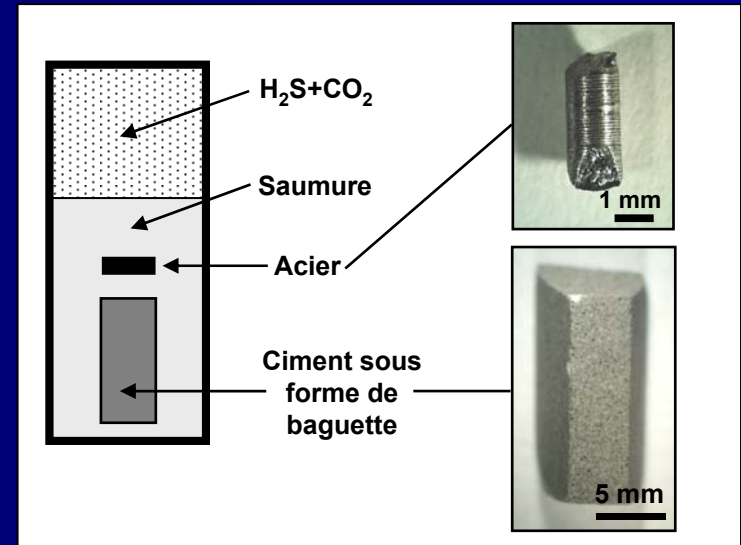
3-Approche expérimentale

Conditions expérimentales

Ciment sous forme de poudre



Ciment sous forme de baguette



- Optimisation de la surface réactionnelle
- Réaction homogène
- Etat réactionnel avancé et réactivité « propre »

- Texture « réelle » du ciment

RESERVOIR ↔ EXPERIMENTATION (temps de 15-60 jours)

- EAU DE FORMATION: saumure à NaCl à 150 g/l
- PRESSIION TOTALE: 500 bar
- TEMPERATURE: 120°C, 200°C
- GAZ: 66%mol H_2S + 34%mol CO_2

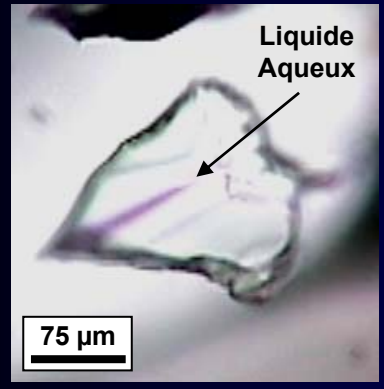
3-Dégradation expérimentale

**Mécanismes de dégradation
(ciment sous forme de poudre)**

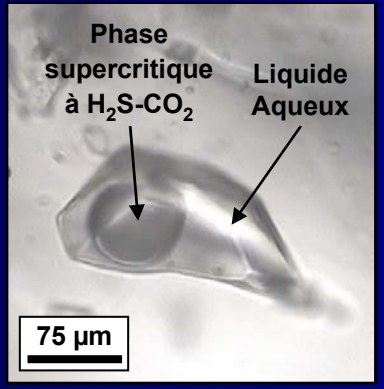
Des phases fluides différentes au contact des minéraux

TROIS TENEURS EN EAU:

Riche en eau



Pauvre en eau



Sec



Liquide aqueux

Diphase
Liquide aqueux + phase supercritique

Phase supercritique
OU « sub-critique »

- HS^- , $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$
- pH neutro-basique
- 5.6 mol/l

- HS^- , $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, HCO_3^- , $\text{CO}_{2(\text{aq})}$
- pH fluctuant
- 5.6 mol/l

- $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, $\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{H}_2(\text{g})$

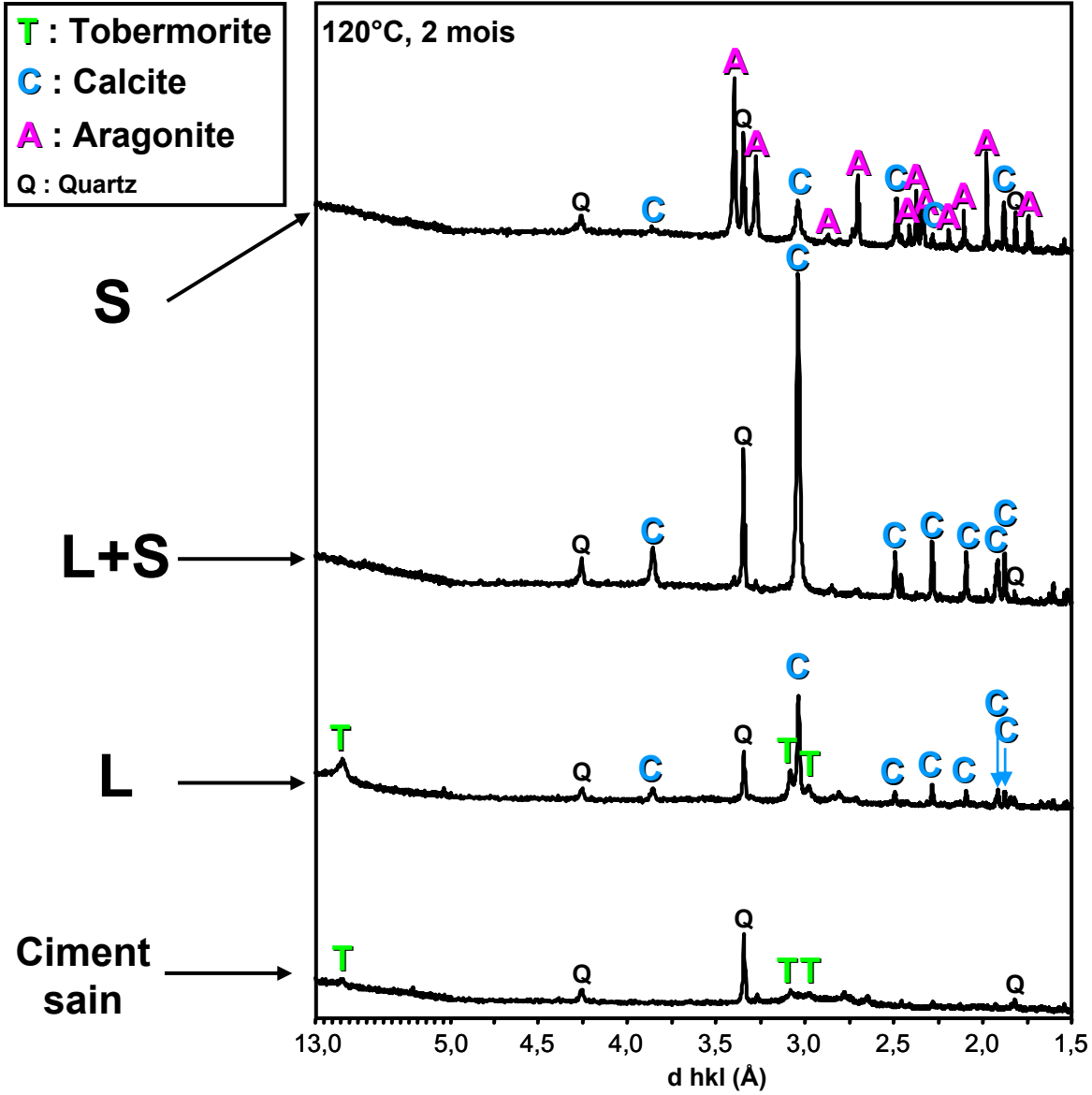
- $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, $\text{CO}_{2(\text{g})}$, H_2O (5%)
- OU
- $\text{H}_2\text{S}_{(\text{l})}$ + $\text{CO}_{2(\text{l})}$

L

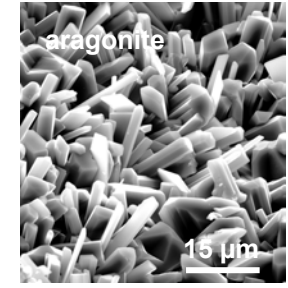
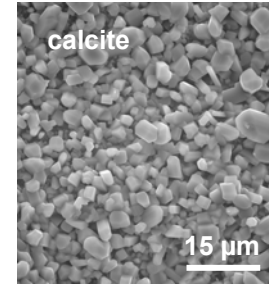
L+S

S

La carbonatation différentielle du ciment selon le fluide

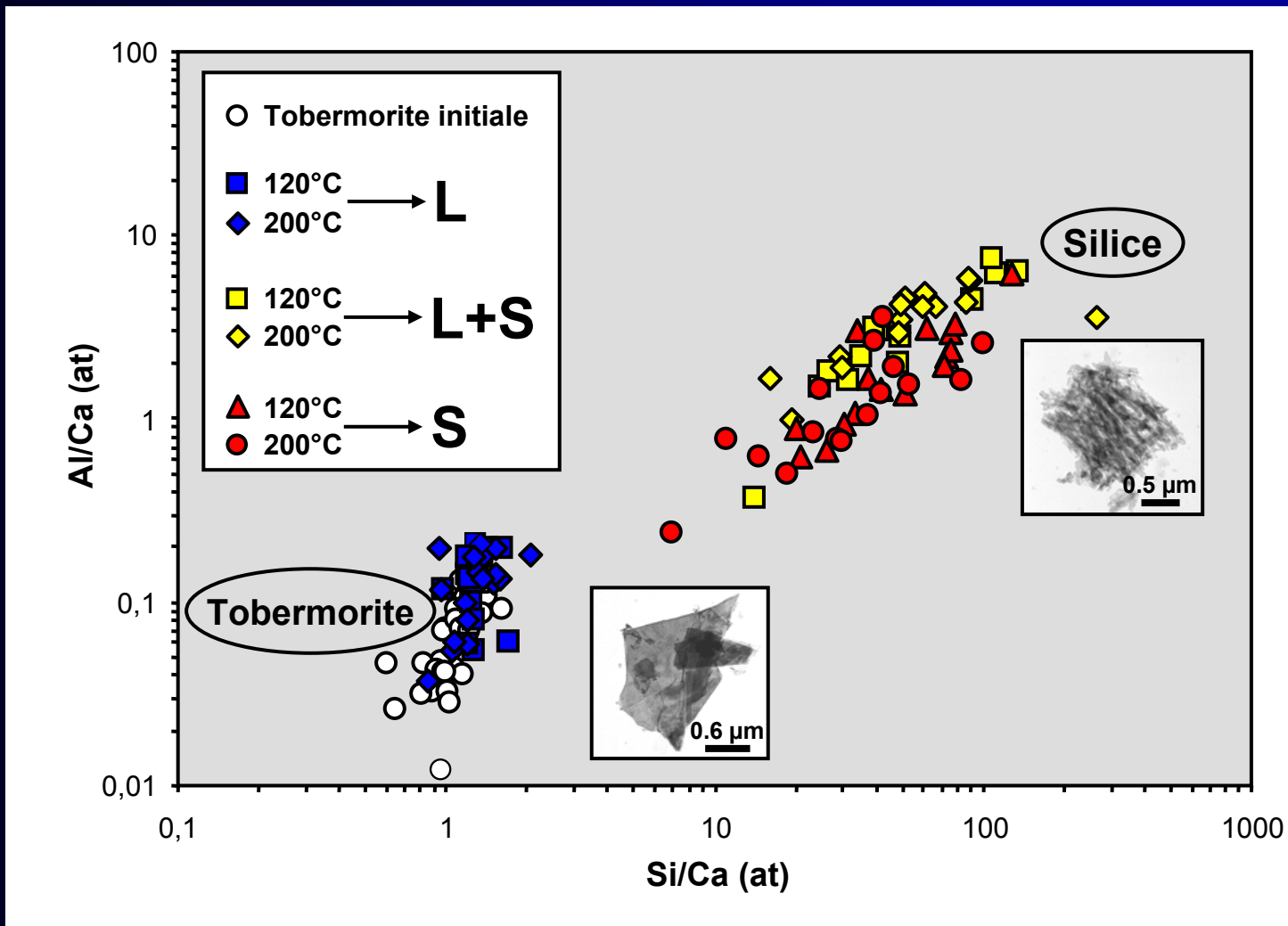


- Neoformation d'aragonite et de calcite
- Destruction de la tobermorite



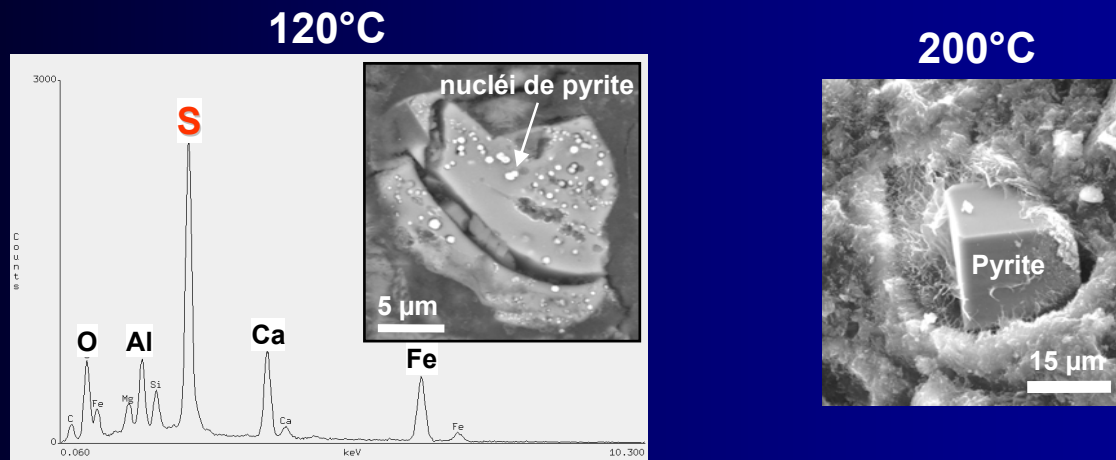
- Neoformation de calcite
- Destruction de la tobermorite
- Neoformation de calcite
- Conservation de la tobermorite

La décalcification différentielle de la tobermorite

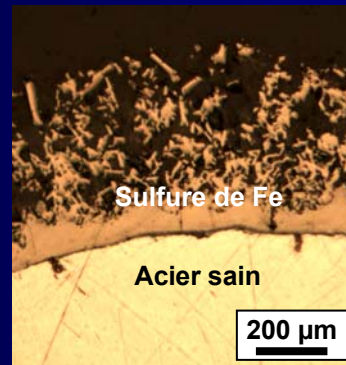
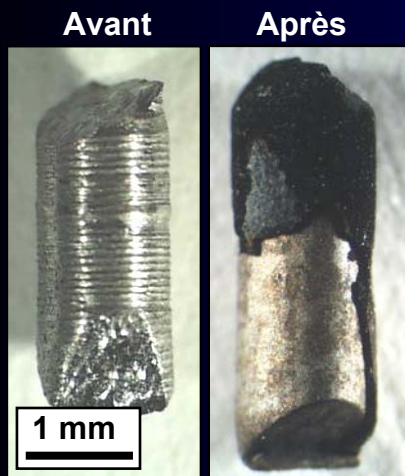


La sulfuration des minéraux porteurs de fer

1. DANS LE CIMENT: LA SULFURATION DES BROWNMILLERITES



2. LA SULFURATION DE L'ACIER



Croûte de sulfure

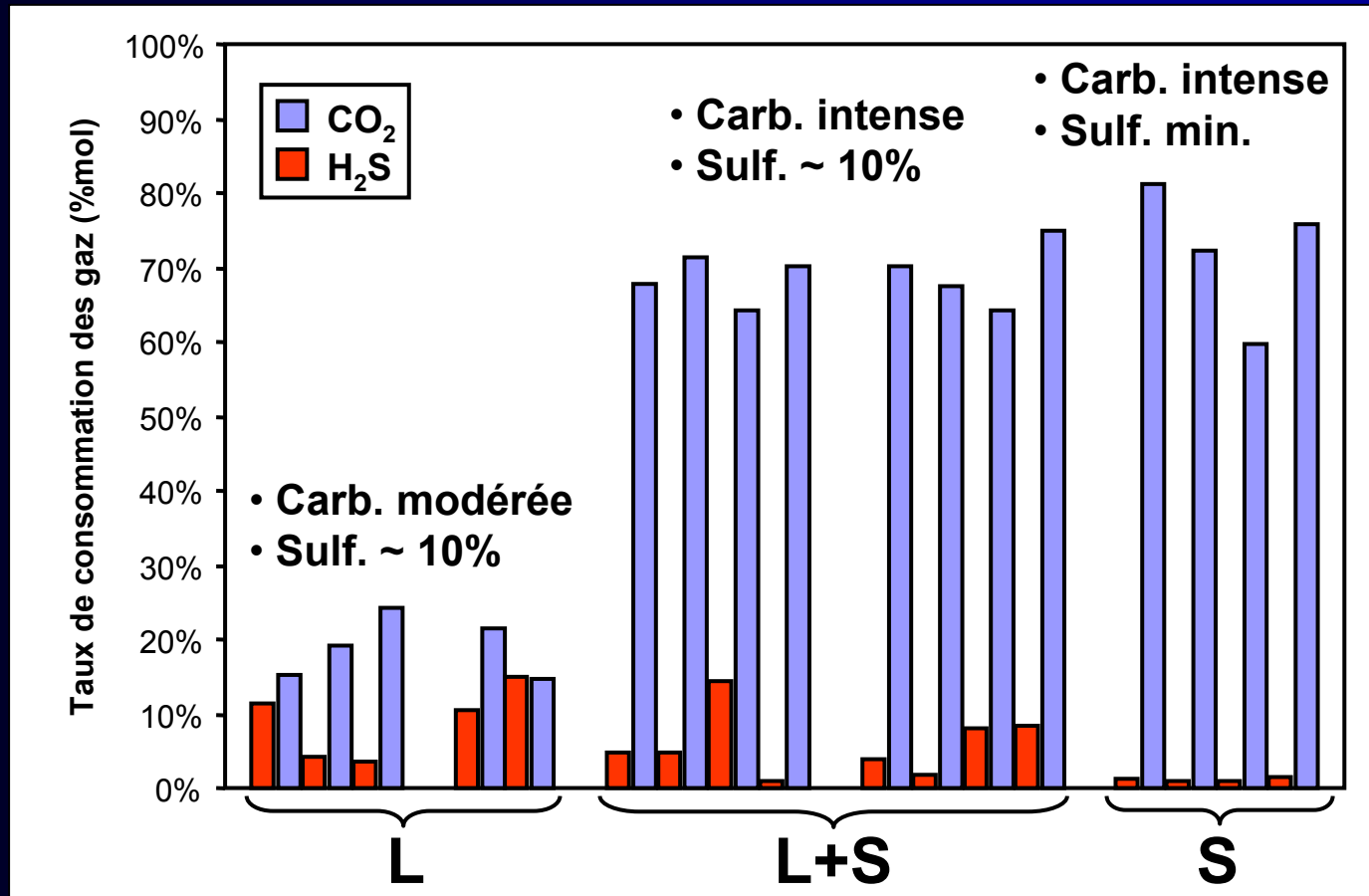
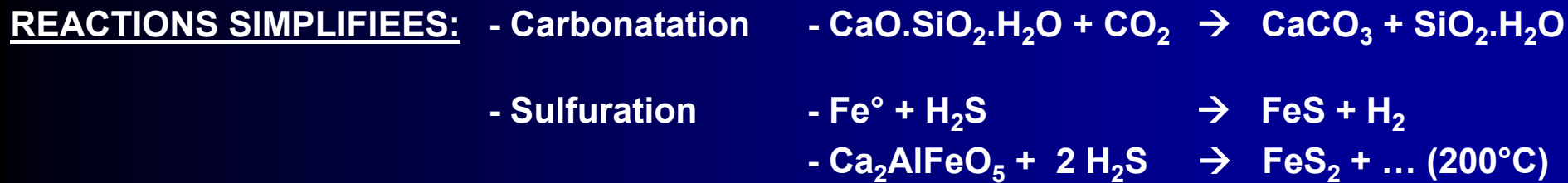


Enchevêtrement de pyrrhotites

MAJEURS: pyrrhotite (FeS)

MINEURS: pyrite (FeS_2) feroxyhyte ($\text{FeO}(\text{OH})$), calcite et sulfates de fer

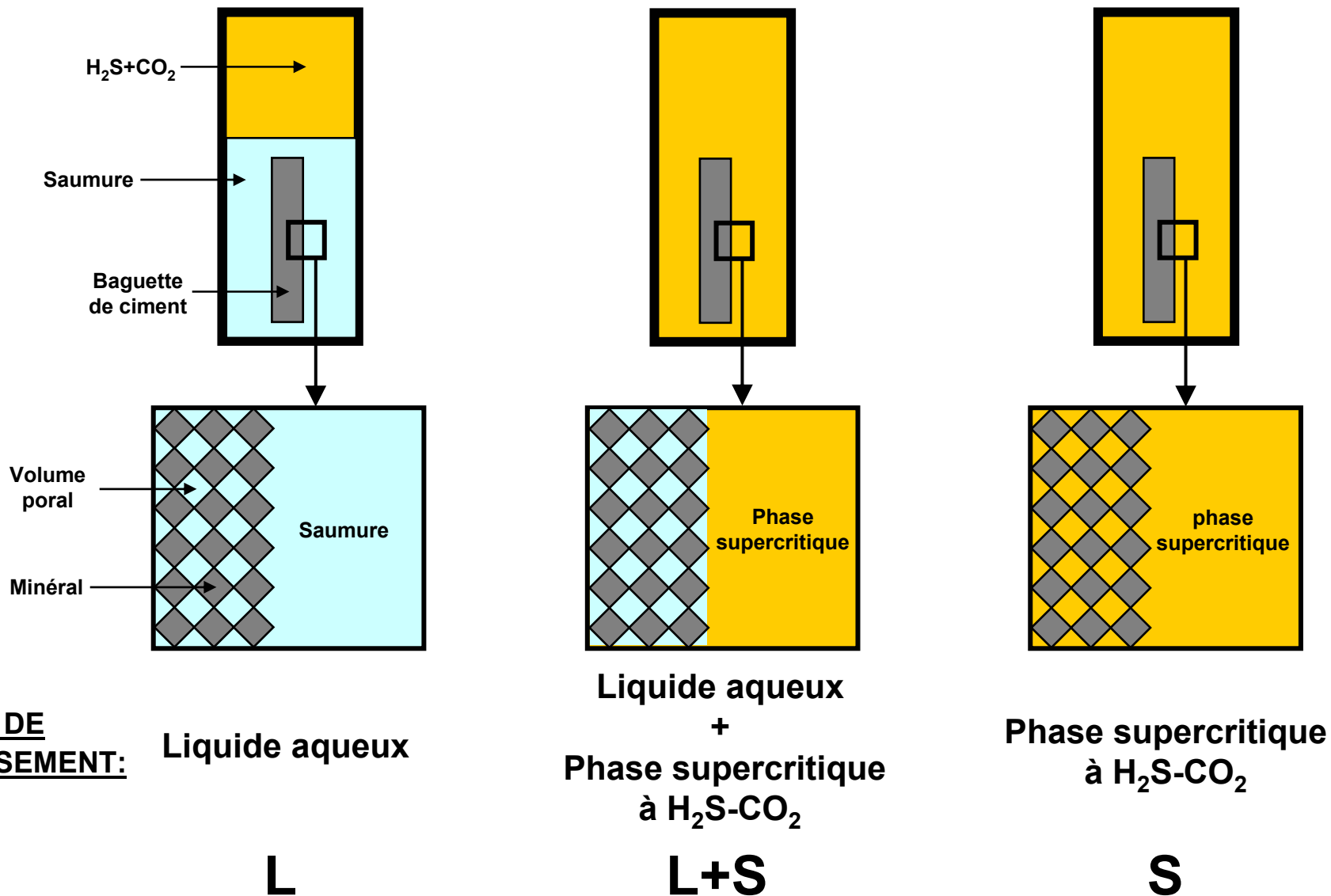
Les deux degrés de carbonatation et de sulfuration



3 - Approche expérimentale

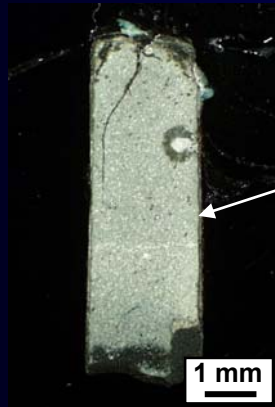
**Profils de dégradation
(ciment sous forme de baguettes)**

Trois fluides à l'interface ciment-milieu externe



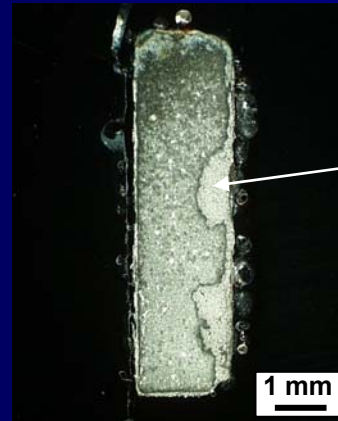
Profils d'altération différents selon les fluides à l'interface

L



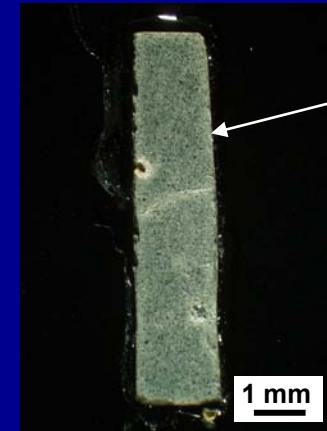
Front mince d'épaisseur constante

L+S

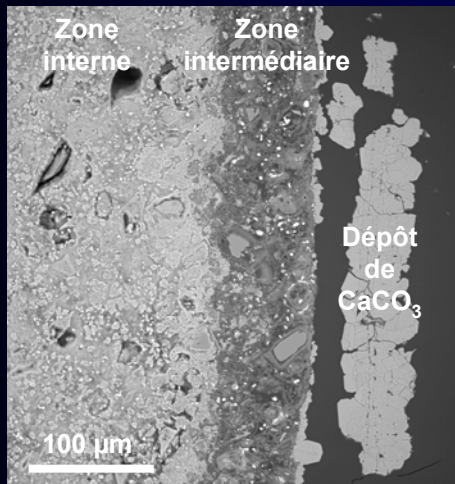


Front d'épaisseur variable

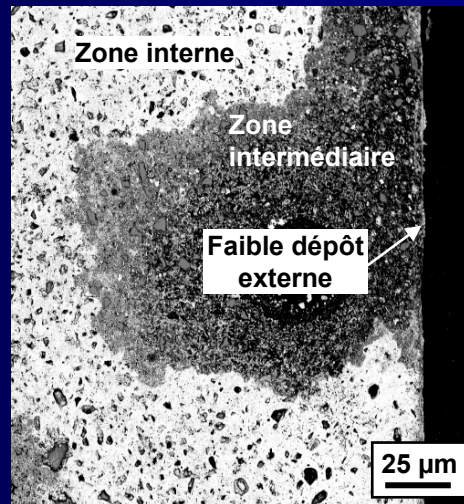
S



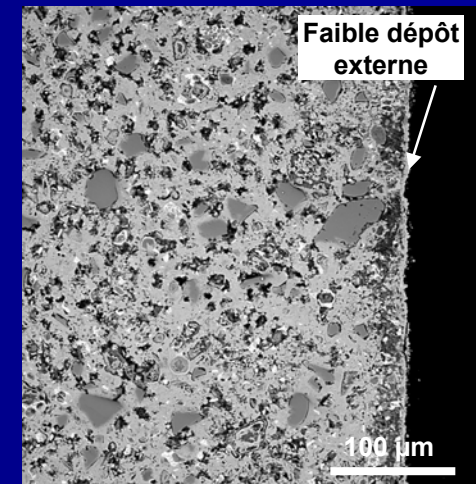
Absence de front



200°C, 15 j



200°C, 15 j



200°C, 60 j

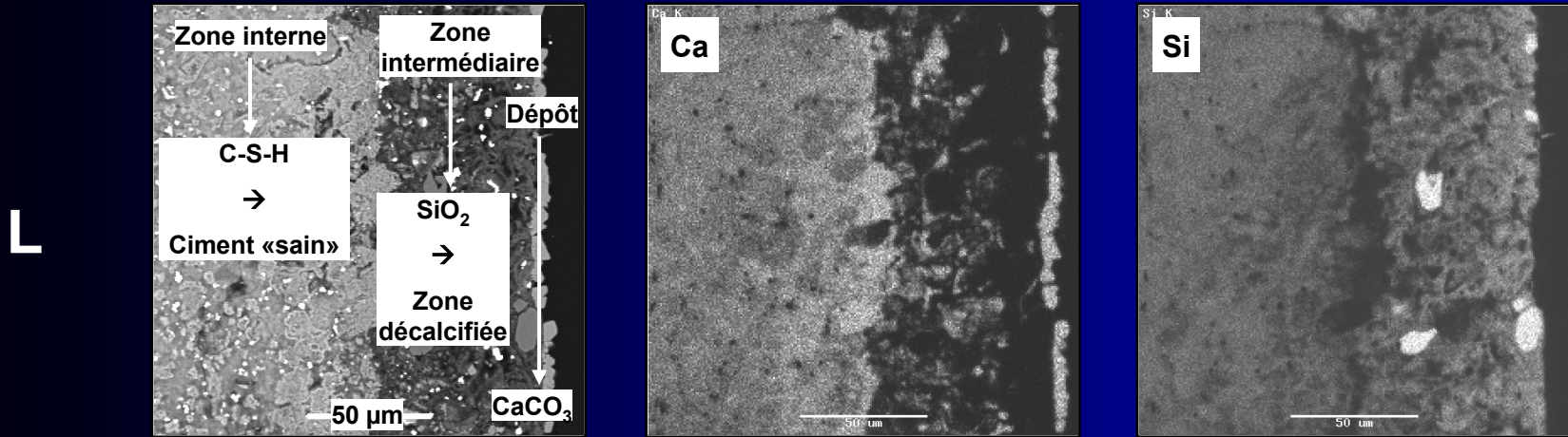
- Front d'épaisseur constante
- Dépôt massif de calcite

Front d'épaisseur variable

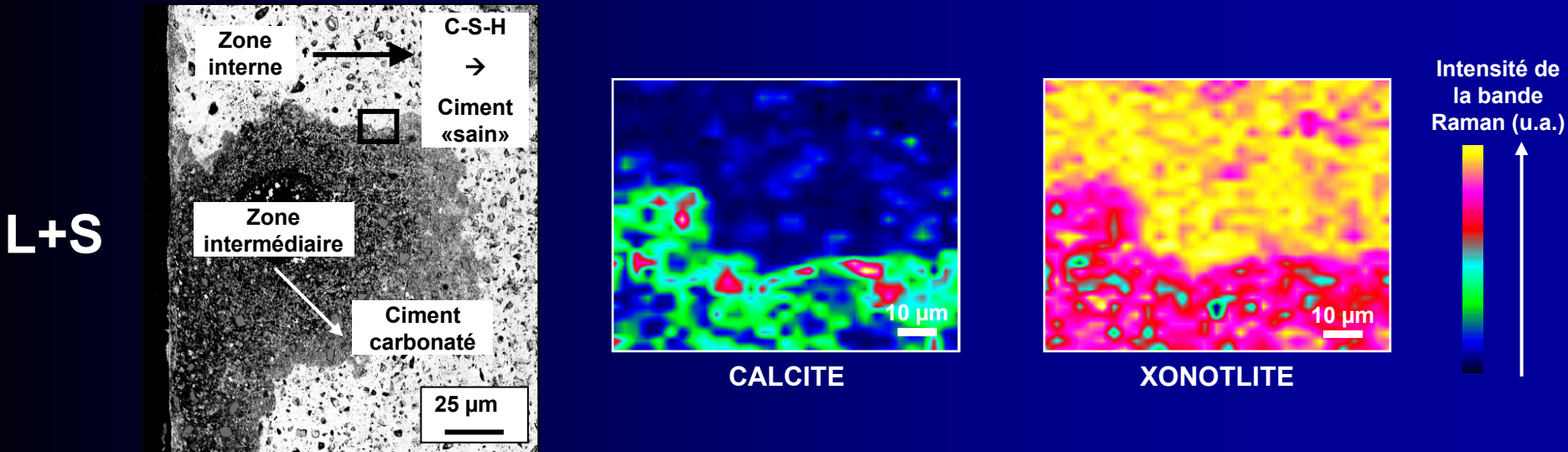
Altération totale homogène

Détermination de la zonation minéralogique: exemples

1. CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE (MEB):

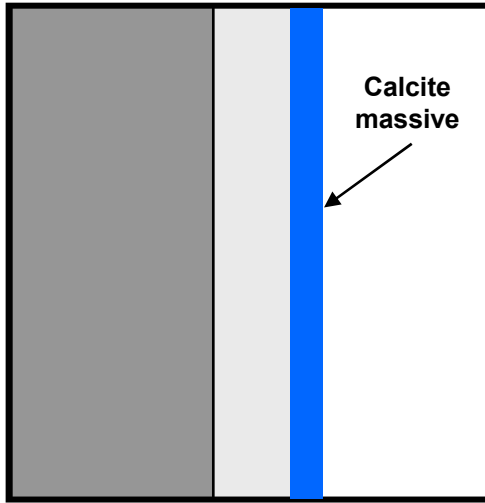


2. CARTOGRAPHIE MINERALOGIQUE (RAMAN):



Schématisation des profils d'altération

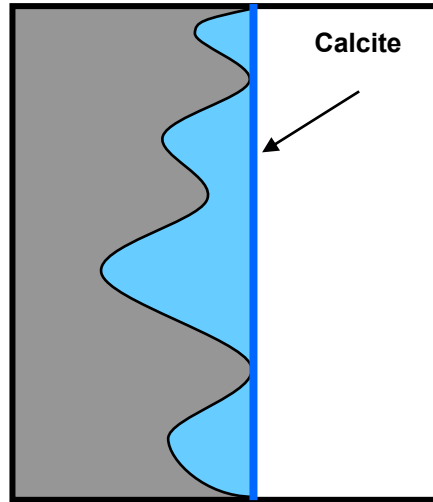
L



80 40 μm

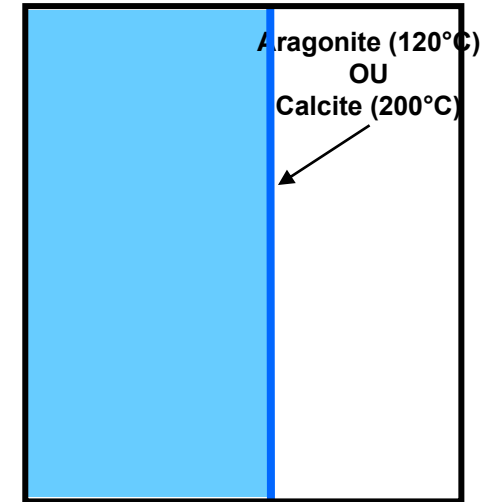
Minéralogie globale conservée

L+S



Minéralogie globale conservée

S



Minéralogie globale changée

CIMENT «SAIN»:

- CSH hydrothermal
- Quartz (dissous à 200°C)
- Calcite diffuse

CIMENT DECALCIFIE:

- Silice +/- calcique
- Quartz
- Traces de calcite

CIMENT CARBONATE:

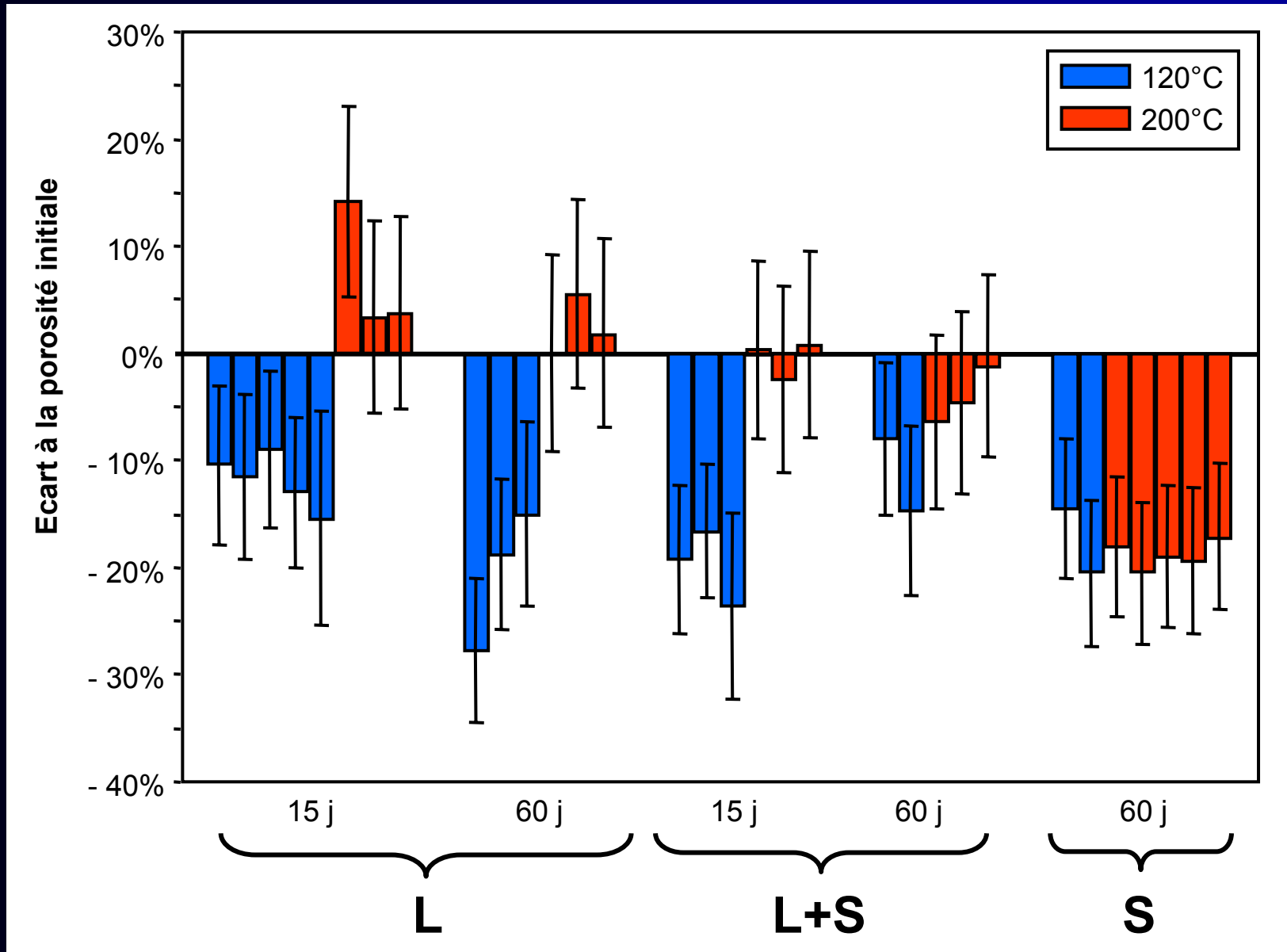
- Silice +/- calcique
- CaCO_3 (aragonite+calcite)
- Quartz

Diffusion de C et Ca
 → Dépôt massif de calcite
 → Blocage diffusif et passivation

Pénétration de la phase supercritique
 → digitation

Carbonatation totale
 (carbonatation favorisée sans eau liquide + diffusion optimale du $\text{CO}_{2\text{SC}}$)

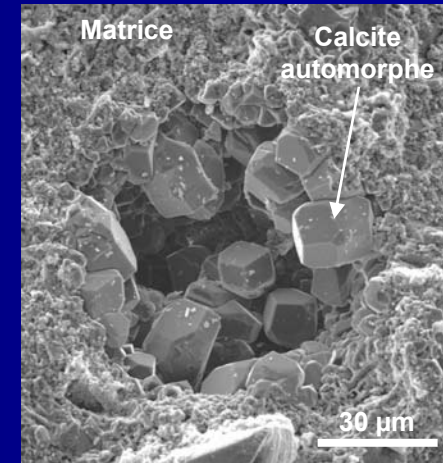
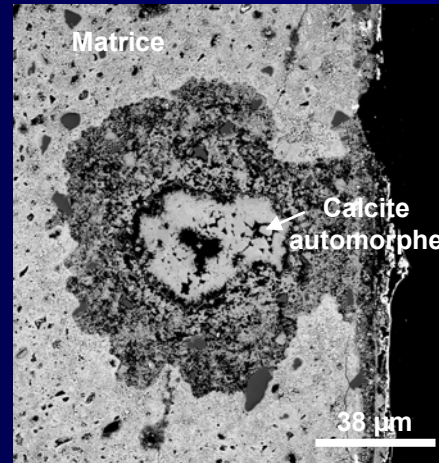
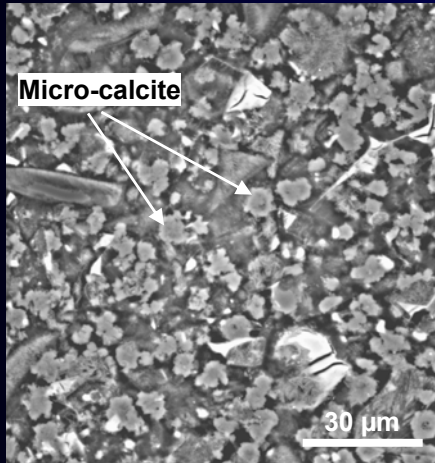
Réduction et augmentation de porosité



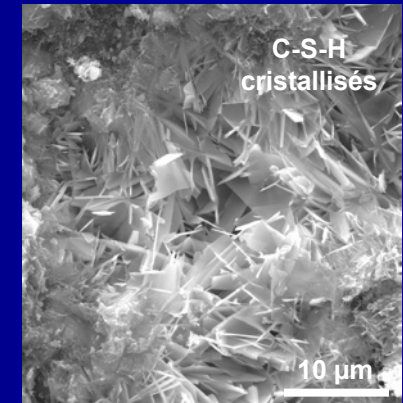
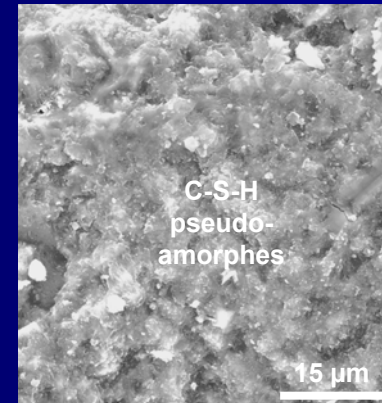
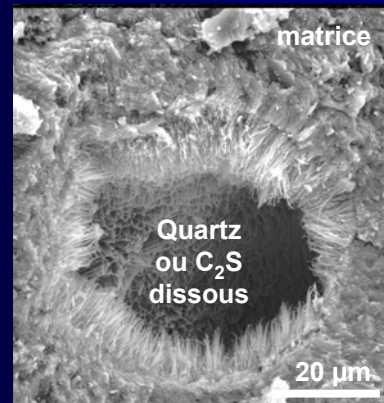
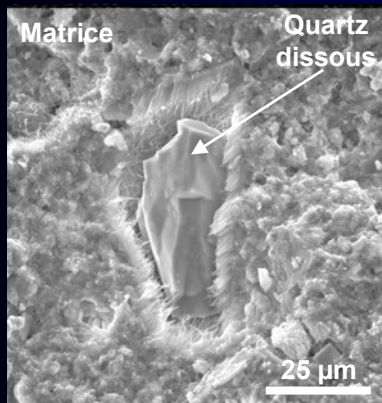
Processus responsables des variations de porosité

RESULTANTE DE DEUX PROCESSUS ANTAGONISTES:

1. Colmatage (120 et 200°C)



2. Dissolution et/ou changement de texture par recristallisation (200°C)



4 – Approche numérique

Les étapes de la modélisation numérique

- Inconvénient d'une approche expérimentale: les systèmes étudiés sont à petite échelle spatiale et de temps
- Approche numérique: étude de systèmes à des échelles spatiales et temporelles supérieures

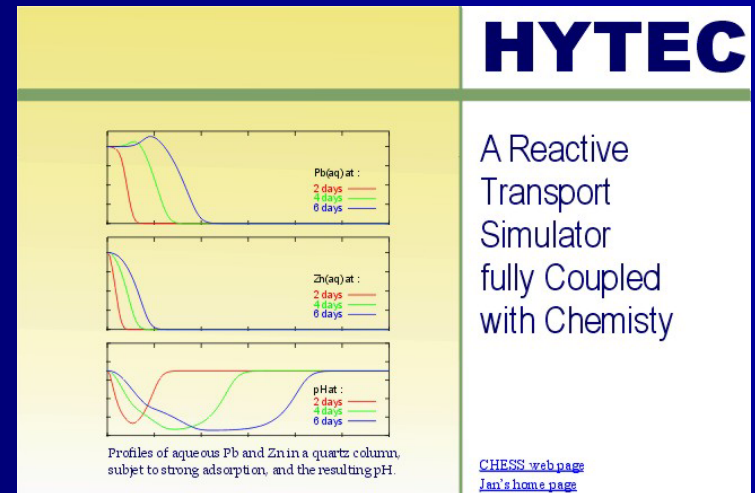
1. Calage sur des résultats expérimentaux

2. Extrapolation à des échelles spatiales et temporelles supérieures: par ex.

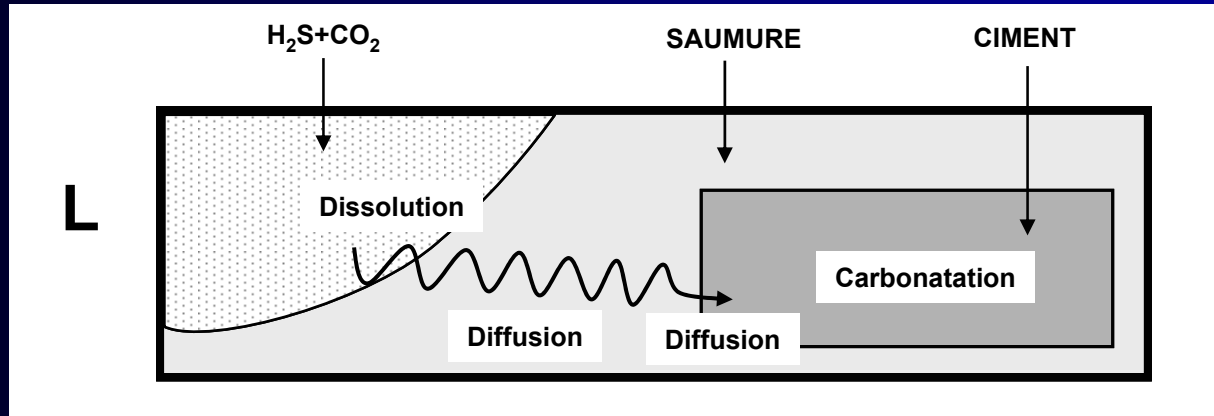
modéliser le puits dans son environnement pendant plusieurs centaines d'années

SUPERVISION: Vincent Lagneau (CIG-ENSMP)

1. Base de données thermodynamiques
2. Modélisation statique (JCHESS)
3. Modélisation dynamique (HYTEC)

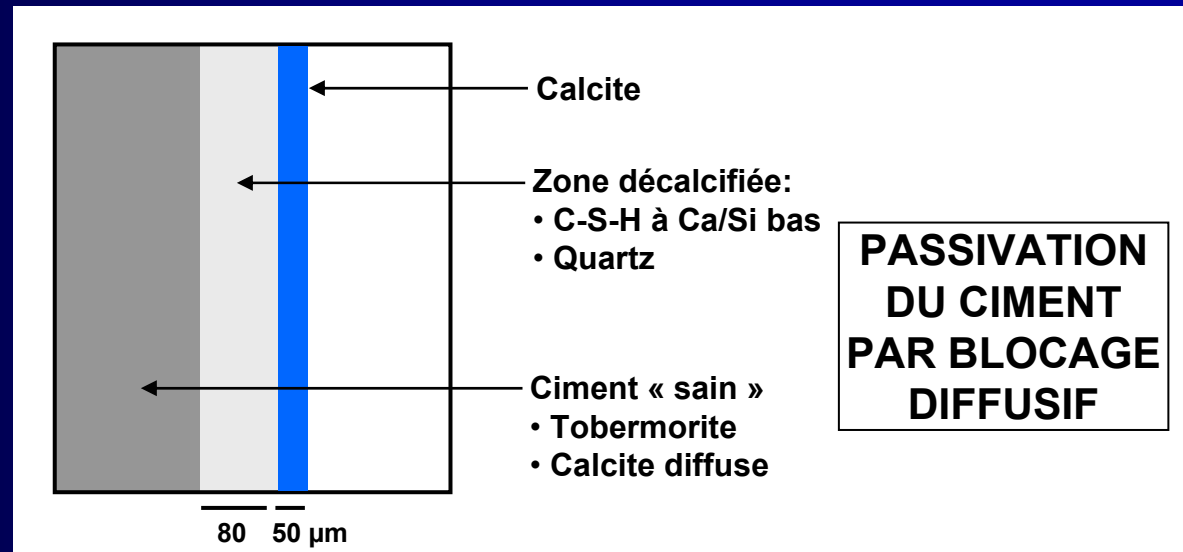
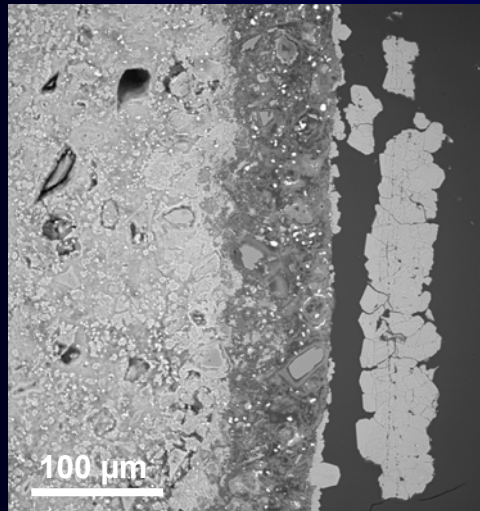


Les processus responsables de l'altération du ciment



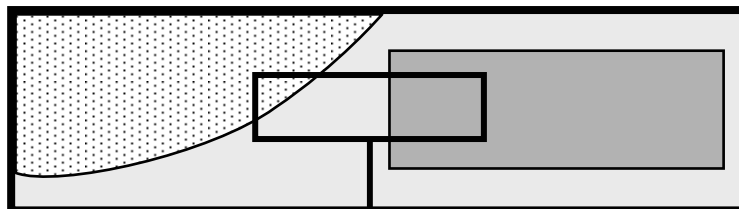
Nécessité d'un code couplé chimie-transport (HYTEC)

- chimie (CHESS), base CTDTP + log K de la dissolution des espèces gazeuses
- diffusion (R2D2, Vincent Lagneau), coefficients de diffusion du ciment et de l'eau

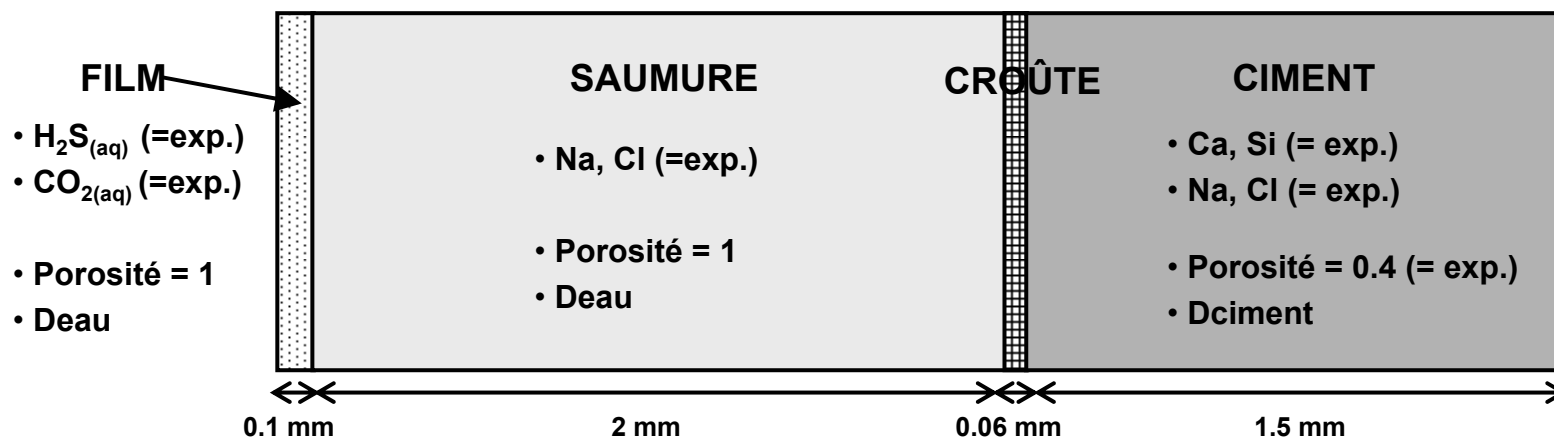


Analogie système expérimental – système numérique

SYSTEME EXPERIMENTAL INITIAL

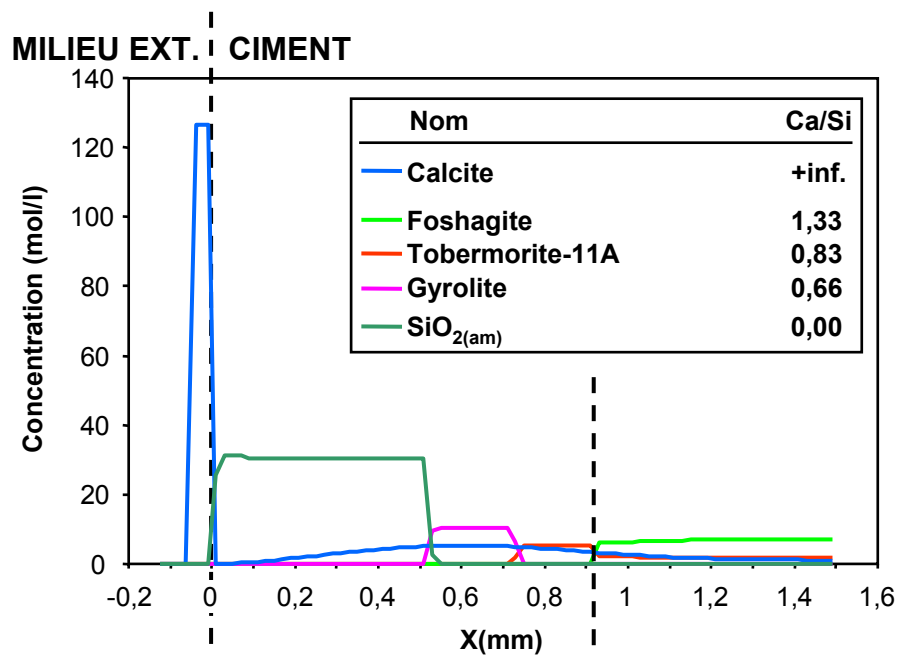


SYSTEME NUMERIQUE 1D INITIAL

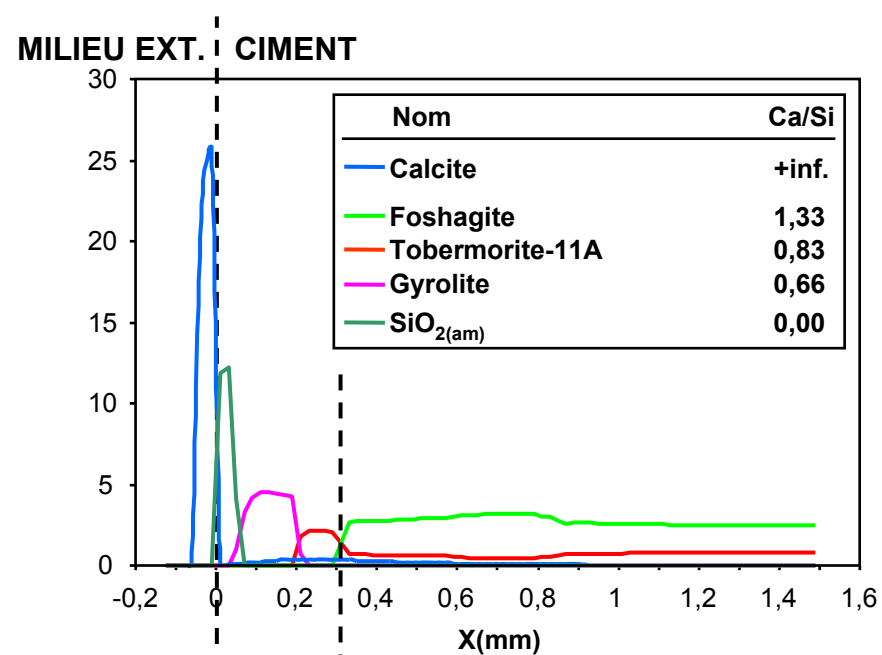


Résultats de la modélisation

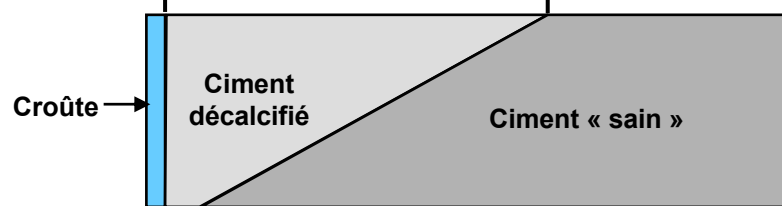
SANS BARRIERE DIFFUSIONNELLE



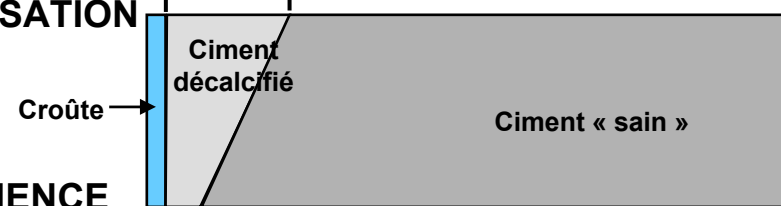
AVEC BARRIERE DIFFUSIONNELLE



MODELISATION



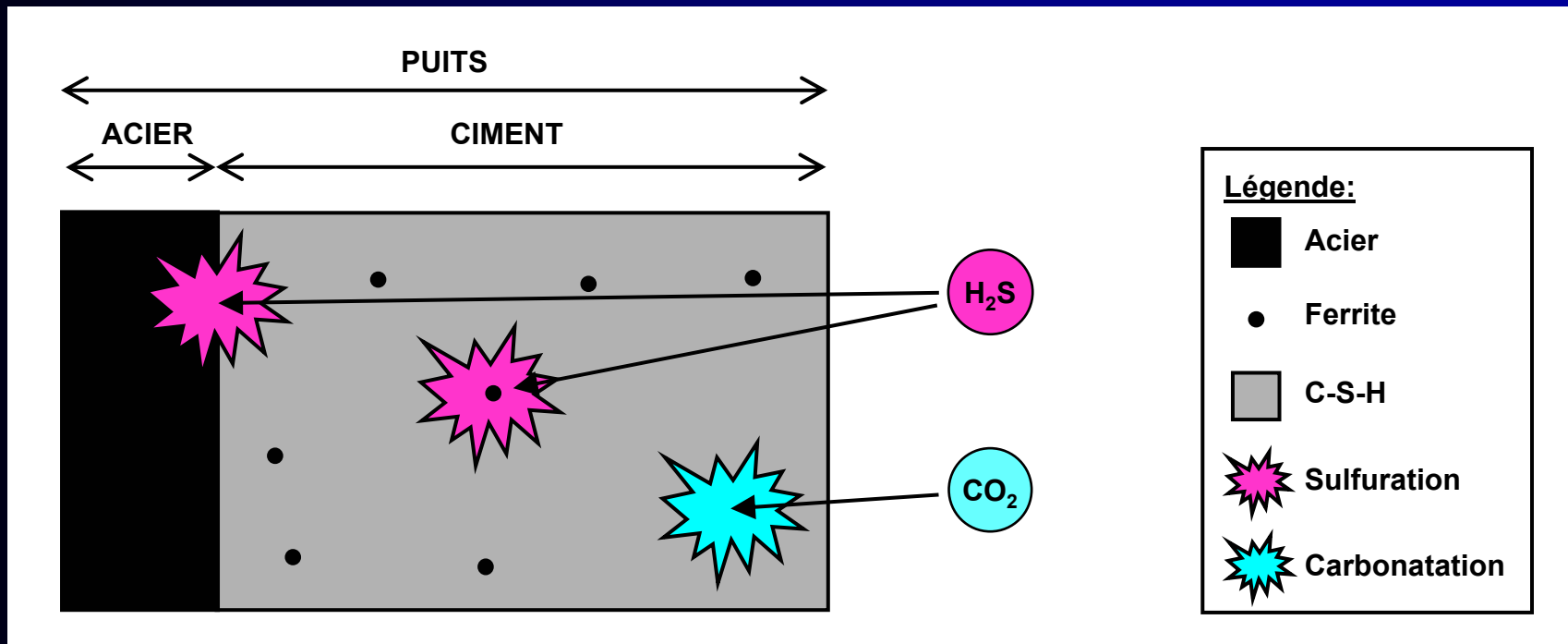
EXPERIENCE



- Confirme le blocage diffusif comme processus responsable de la passivation du ciment observée expérimentalement
- Reste à affiner les paramètres pour se caler sur les expérimentations
- Reste encore à extrapoler ces résultats à l'échelle du réservoir et sur plusieurs années

Conclusion

Deux réactions « distinctes » selon le matériau

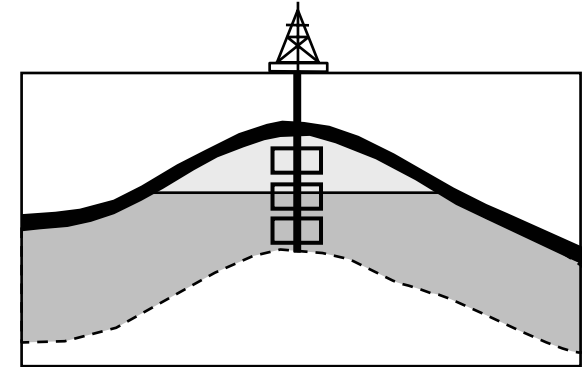


- Le ciment est affecté par le CO₂ et peu par le H₂S
- L'acier est affecté par le H₂S et peu par le CO₂
- Paramètre de 1^{er} ordre qui régit le degré des réactions = phase fluide
 - carbonatation favorisée sans eau liquide, en phase supercritique
 - une sulfuration favorisée en présence d'eau liquide, en liquide aqueux ou en fluide diphasique

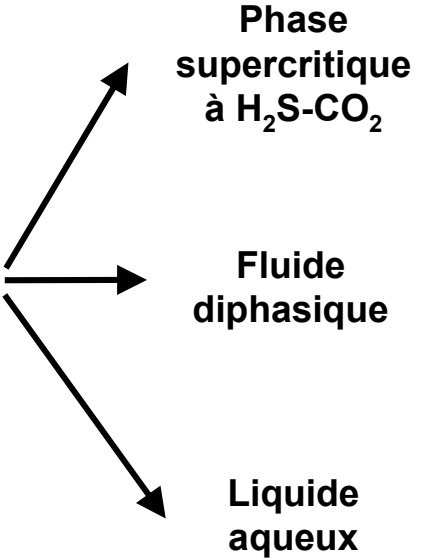
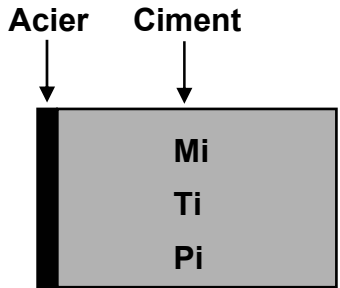
Implications pour la durabilité du puits

TROIS CRITERES DE DURABILITE DU CIMENT:

- Evolution Minéralogique : $M_f = M_i$ → 😊
- Evolution Texturale : $T_f = T_i$ → 😊
- Evolution Porosité : $P_f < P_i$ ou $P_f = P_i$ → 😊



ETAT INITIAL DU PUIT



ETAT FINAL DU PUIT (120°C)

Phase supercritique à H_2S-CO_2

$M_f \neq M_i$	☹️
$T_f = T_i$	😊
$P_f < P_i$	😊

Fluide diphasique

$M_f = M_i$	😊
$T_f = T_i$	😊
$P_f < P_i$	😊

Liquide aqueux

$M_f = M_i$	😊
$T_f = T_i$	😊
$P_f < P_i$	😊

Durabilité du ciment



Durabilité de l'acier



CONCLUSION

Limites et perspectives

- Vieillessement à 200°C: T° d'expérimentation supérieure à la T° de cure du ciment: superposition de processus

→ T° de vieillissement \leq T° de cure du ciment

- Dans les aux matériaux du puits ET écoulement : fluides qui interagissent avec le puits sont systèmes naturels « puits + réservoir » : prédominance volumique de la roche réservoir / : 1) à l'équilibre avec la roche réservoir; 2) renouvelés.

→ Expériences de percolation où le fluide a été pré-équilibré avec la roche réservoir (équipements lourds)

- Séquestration dans un gisement à hydrocarbures: interaction entre les gaz et la phase hydrocarbonée: autres fluides qui interagissent avec la matrice minérale du puits

→ Systèmes incluant la phase hydrocarbonée

- Etude de durabilité complète: prise en compte de l'évolution des propriétés mécaniques et pétrophysiques des matériaux

→ Couplage chemo-mécanique

Un protocole nouveau applicable à d'autres systèmes

EXPERIMENTATION:

- Conditions de haute pression-haute température (1000 bar-450°C)
→ configuration HP-HT du laboratoire G2R
- Contrôle précis de la quantité de gaz initiale dans le système
→ remplissage précis par un dispositif sous forme de ligne de gaz

ANALYSE:

- Bilan de masse des espèces gazeuses
→ dispositif de récupération et quantification du gaz résiduel
- Prélèvement et caractérisation des fluides *in situ*
→ création d'inclusions fluides synthétiques et leur analyse *a posteriori*
- Caractérisation de zonation minéralogique sur section polie de solides
→ cartographie minéralogique par micro-spectroscopie Raman



APPLICATIONS FUTURES:

- Applicable à d'autres systèmes H₂S-CO₂-liquide-solide OU gaz-liquide-solide
→ utilisé par l'équipe IMAGES de l'INPL pour la séquestration du CO₂