



HAL
open science

Transport et rétention des émulsions en milieux poreux. Influence sur les propriétés pétrophysiques

Sandra Buret

► **To cite this version:**

Sandra Buret. Transport et rétention des émulsions en milieux poreux. Influence sur les propriétés pétrophysiques. Autre [cond-mat.other]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2009. Français. NNT : 2009MULH3205 . tel-00541015

HAL Id: tel-00541015

<https://theses.hal.science/tel-00541015>

Submitted on 29 Nov 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre :

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

École doctorale : Jean-Henri Lambert

Spécialité : Chimie Physique

par

Sandra BURET

Sujet de la thèse :

**TRANSPORT ET RETENTION DES EMULSIONS EN
MILIEUX POREUX.**

INFLUENCE SUR LES PROPRIETES PETROPHYSIQUES

Soutenue le 5 octobre 2009 devant le jury composé de :

L. CHOPLIN	<i>Rapporteur</i>	ENSIC Nancy
H. VANDAMME	<i>Rapporteur</i>	ESPCI Paris
C. DELAITE	<i>Présidente du jury</i>	COBM – UHA Mulhouse
O. VIZIKA	<i>Invitée</i>	IFP Rueil Malmaison
L. NABZAR	<i>Co-directeur de thèse</i>	IFP Rueil Malmaison
A. JADA	<i>Directeur de thèse</i>	IS2M – UHA Mulhouse

*"Après quelques assauts infructueux, ne renonce pas, n'insiste non plus. Mais garde ce problème dans les caves de ton esprit où il s'améliore. Changez tous les deux."
Paul Valéry, Cahier I, Cahiers*

En dessous du nanomètre, on parlera plutôt de soluté et au dessus du micron, plutôt de particules (voir figure FIG 2).

2.2 Définition d'une émulsion

Il s'agit d'une dispersion métastable de gouttelettes d'un liquide dans un autre. Les deux phases constitutives sont supposées immiscibles ou très faiblement miscibles à l'équilibre, comme c'est le cas de la plupart des mélanges huile/eau^[3].

De façon traditionnelle, les émulsions sont obtenues par cisaillement intense des deux liquides qui conduit à la dispersion de l'un dans l'autre sous forme de gouttes^[4]. L'état de la matière obtenue est métastable, et d'un point de vue thermodynamique, le système retournera toujours à son état initial (deux phases séparées par une interface plane). On appelle phase dispersée, le liquide qui forme les gouttes, et phase continue, celle dans laquelle les gouttes sont dispersées.

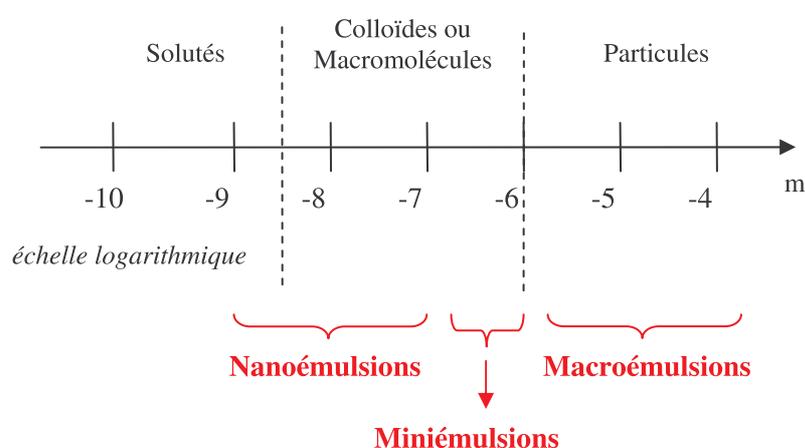


FIG 2 : Répartition des émulsions en fonction de leur taille caractéristique

Suivant la taille des gouttes qui les constituent, elles sont nommées de différentes manières comme indiqué sur la figure FIG 2. Pour des diamètres supérieurs au micron, on parlera de macroémulsions puis pour des tailles inférieures de miniémulsions et, enfin, de nanoémulsions. Les nanoémulsions sont reconnaissables au fait qu'elles ne diffusent pas la lumière. Elles sont, la plupart du temps, opalescentes et légèrement bleutées^[3].

Il est important, à ce stade, de différencier ces systèmes des microémulsions qui sont un état stable de la matière. Il s'agit alors de micelles de tensioactifs gonflées d'huile et non de gouttes d'huile dispersée.

Ces émulsions ne sont relativement stables au cours du temps que grâce à l'adsorption de molécules tensioactives au niveau des interfaces. Selon le type de molécules tensioactives utilisées, deux types d'émulsion peuvent être générées : des émulsions directes type huile-dans-eau (H/E ou O/W) ou des émulsions inverses type eau-dans-huile (E/H ou W/O)^[5].

2.2.1 Tensioactif

Les tensioactifs garantissent une meilleure stabilité de l'émulsion dans le temps puisqu'ils possèdent la faculté d'abaisser la tension interfaciale, qui est un des paramètres critiques de cet état métastable. Il peut aussi bien s'agir de toutes petites particules solides qui viennent stabiliser l'interface

que de molécules amphiphiles. C'est à ce second cas de figure que nous nous intéresserons plus particulièrement. Ces molécules amphiphiles sont constituées de deux parties distinctes : une tête polaire de forte affinité pour l'eau et une queue hydrophobe de forte affinité pour l'huile comme schématisé ci-dessous. Les émulsions obtenues dépendent de la valeur de la HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)^[6] du surfactant et suivent dans la majorité des cas la règle de Bancroft^[7].



FIG 3 : Schéma d'une molécule amphiphile

- Concentration micellaire critique (CMC)

Cette concentration caractérise la transition entre le régime où le tensioactif est libre en solution et le régime où il s'agrège pour former des micelles. Cette valeur caractéristique peut être déterminée de plusieurs manières. Pour les tensioactifs chargés (anioniques ou cationiques), la méthode la plus couramment utilisée est la conductimétrie. Dans le cas des tensioactifs non ioniques, une des méthodes traditionnelles consiste à mesurer l'évolution de la tension de surface avec la concentration en tensioactif (voir partie **B** chapitre 2)

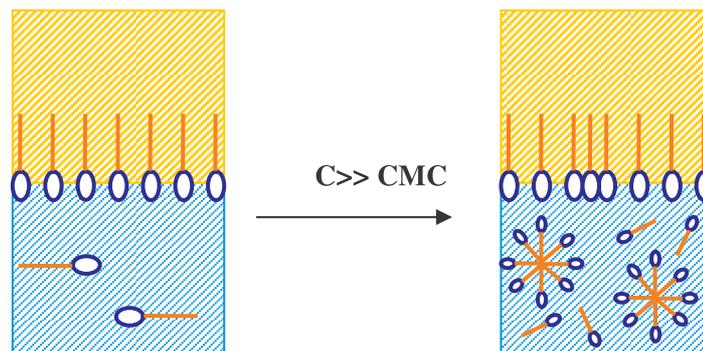


FIG 4 : Répartition d'un tensioactif entre les phases

2.3 Voies de synthèses

Il existe de très nombreuses méthodes permettant de créer des émulsions.

Elles reposent sur différents principes mais font, la plupart du temps, appel aux effets des forces visqueuses.

Parmi celles-ci on peut citer, en particulier, l'émulsification en régime turbulent grâce à un homogénéisateur haute pression qui est très largement utilisée. Bien que très facile à mettre en œuvre, cette première méthode nécessite un apport énergétique très important et n'est donc pas adaptée à l'utilisation de composés sensibles au fort cisaillement. Parallèlement, elle ne fournit pas en général une émulsion d'une bonne monodispersité.

Une autre méthode faisant appel aux effets de cisaillement est la technique du mélangeur Couette. Dans ce cas, le flux est supposé laminaire et les conditions expérimentales nécessitent une phase continue viscoélastique et une concentration en phase dispersée relativement élevée. Ici,

l'émulsion obtenue présente une très bonne monodispersité et une taille de goutte relativement faible. Les résultats en terme de stabilité sont aussi très bons.

D'autres techniques, relativement moins courantes, sont décrites dans la littérature. Les inversions de phase, en particulier la TPI (Temperature Phase Inversion), sont très utilisées pour obtenir des nanoémulsions bien contrôlées. Elles ne nécessitent pas d'apport énergétique particulier et fournissent de très bons résultats en terme de stabilité et de monodispersité. Cependant, il est extrêmement difficile voire impossible de prédire la taille des gouttes obtenues par cette méthode et il semblerait que le seul domaine de taille balayé par cette technique soit celui des émulsions submicroniques. L'émulsification sur membrane, méthode relativement récente et plutôt prometteuse, mise, elle, sur un contrôle de la taille des gouttes par la taille des pores de la membrane.

Quoiqu'il en soit, il n'existe pas de méthode d'émulsification permettant de choisir toutes les caractéristiques d'une émulsion avant sa préparation. Les grandes tendances en terme de distribution en taille et de comportement sont connues mais sans précision supplémentaire. Chacune des méthodes présentées ci-dessus a des avantages et des inconvénients et ne peut pas, de plus, être appliquée à n'importe quel couple huile/surfactant.

2.4 Caractérisation des émulsions

Il est important de connaître les caractéristiques d'une émulsion et, ceci, dans le but d'en évaluer la stabilité temporelle.

2.4.1 Taille

Il est communément admis que plus la taille moyenne d'une émulsion est petite, plus celle-ci sera stable. Il est cependant très important de connaître au moins de façon approximative la répartition granulométrique des gouttelettes qui est un des paramètres clefs du vieillissement.

Dans le tableau ci-dessous, sont regroupées les principales techniques de mesures granulométriques ainsi que la gamme de diamètre dans laquelle elles sont opérantes.

Technique	Gamme de diamètre
Microscopie optique	>0,5 μm
Microscopie électronique	>0,01 μm
Sédimentation	>1 μm
Chromatographie	10 nm – 1 μm
Field Flow Fractionation	10 nm – 1 μm
Compteur Coulter	>1 μm
Diffusion de la lumière	>1 μm
Diffraction de Fraunhofer	>10 μm
Corrélation de photon	1 nm – 1 μm

TAB 1 : Différentes techniques de mesure de la répartition granulométrique

2.4.2 Tension interfaciale

La tension interfaciale γ est définie par l'intermédiaire de la variation d'énergie libre dF associée à la variation dA de la surface entre deux milieux.

$$dF = \gamma dA$$

Le paramètre clef, lorsqu'on parle de stabilité pour les émulsions, est l'excès de surface $\Gamma^{[5]}$ (qui est équivalent à la concentration surfacique en surfactant). Son évolution est décrite par l'isotherme d'adsorption de Gibbs :

$$\Gamma_t = -\frac{d\gamma}{d\mu} = -\frac{1}{kT} \frac{d\gamma}{d \ln C_t} \quad (1)$$

où μ désigne le potentiel chimique, k la constante de Boltzmann, T la température et C_t la concentration en surfactant. Cette expression est valable dans l'approximation des solutions infiniment diluées pour laquelle activité et concentration sont assimilables. En régime dilué, il est donc possible de déterminer l'excès de surface par la pente de la droite de γ en fonction de $\ln C_t$.

2.4.3 Potentiel ζ

Le potentiel ζ est souvent, à tort, considéré comme le potentiel de surface de la particule. En réalité, il correspond au potentiel d'un hypothétique plan de glissement au-delà duquel les ions sont susceptibles de se déplacer librement dans la solution. En deçà de cette limite, la mobilité des ions est entravée par la présence d'interactions fortes avec la charge de surface.

Pour mesurer ce potentiel, on applique un champ électrique à la solution contenant les particules qui vont logiquement migrer vers l'électrode de signe opposé. La vitesse de migration est évaluée par effet Doppler sur le rayon laser. Le décalage de la fréquence ou de la phase du rayonnement donne la mobilité de la particule qui est convertie en potentiel ζ moyennant la connaissance de la viscosité de la phase continue et d'un modèle de calcul (Smoluchowski ou Hückel).

2.4.4 Stabilité temporelle

Comme décrit précédemment, les émulsions sont des systèmes métastables. Elles subissent donc des dégradations suivant différents mécanismes, dépendant de leurs grandeurs caractéristiques telles que la taille des gouttes, la fraction de phase dispersée etc... Lorsque le mécanisme principal de vieillissement est identifié, il est, en général, possible de l'inhiber au moins en partie^[3].

a) *La floculation*

Au cours de la floculation, deux ou plusieurs gouttelettes s'agrègent tout en conservant leur individualité, c'est-à-dire qu'il n'y a pas rupture de la paroi et que chaque élément conserve sa taille au sein de l'agrégat. Elle a principalement lieu lorsque la répulsion entre gouttes est faible ou lorsqu'il existe dans le milieu d'autres éléments type macromolécules ou micelles qui induisent une pression osmotique par leur expulsion du film entre les gouttes (floculation par déplétion)^[8].

b) *La sédimentation (ou le crémage)*

Ce phénomène est lié à la différence de densité entre la phase aqueuse et la phase huileuse. Le taux de sédimentation est proportionnel à la vitesse de Stokes des particules, c'est-à-dire à leur taille, à la différence de densité et à la viscosité de la phase continue^[9]. En jouant sur ces différents paramètres, il est facile de supprimer ce phénomène. De plus, dans le cas des émulsions colloïdales, l'agitation thermique suffit en général à maintenir les gouttes en suspension.

c) *La coalescence*

La coalescence a lieu lorsque deux gouttes entrent en collision. Il se forme alors une goutte plus grosse selon le processus suivant : rencontre entre gouttes, drainage du film de phase continue, apparition d'une instabilité mécanique ou nucléation d'un "trou" thermiquement activé. Dès que le canal a atteint un rayon critique, il croît jusqu'à fusion complète des gouttes^[8,9].

d) *Le mûrissement d'Ostwald*

Il s'agit du phénomène le plus problématique pour la stabilité des émulsions sur le long terme. Il existe dans toutes les émulsions polydispersées du fait de la légère solubilité de la phase dispersée dans la phase aqueuse. La pression de Laplace implique que les plus petites gouttes vont avoir tendance à se vider de leur contenu pour alimenter les plus grosses. Le mûrissement existe essentiellement dans les émulsions directes type H/E^[9].

Chapitre 2. Modélisation des différents acteurs et des interactions en jeu

Dans l'optique de pouvoir décrire le transport des particules colloïdales en milieux poreux, il faut, au préalable, disposer d'un modèle descriptif du milieu poreux, des colloïdes et des interactions entre colloïde et surface. Nous nous intéresserons donc à la caractérisation des milieux poreux puis à celles des particules colloïdales au sens large en décrivant précisément les interactions possibles entre particules, grains du milieu et enfin entre particule et grain.

1 Caractérisation des roches réservoirs

Pour qu'une roche soit susceptible de se comporter comme un réservoir, il est nécessaire qu'elle puisse stocker un fluide mais aussi que celui-ci puisse s'y écouler. Ces deux caractéristiques sont respectivement liées à la porosité et à la perméabilité du milieu poreux.

1.1 Porosité

La porosité ϕ est une propriété macroscopique des matériaux poreux. Elle se calcule très simplement par le rapport du volume de vide sur le volume total occupé par le matériau :

$$\phi = \frac{\text{volumes des pores}}{\text{volume total}} \quad (2)$$

Par ailleurs, il est important que la connectivité entre pores soit non nulle sous peine de ne pouvoir établir aucun écoulement (cas de la pierre ponce par exemple).

1.2 Perméabilité

1.2.1 Loi de Darcy

H. Darcy^[10] a montré que le débit par unité de section (Q/S) d'un milieu poreux est proportionnel à la perte de charge entre ses extrémités.

Cette loi fait intervenir la perméabilité k du milieu qui est représentative de la facilité que le fluide a à s'écouler dans la matrice.

$$Q = u \times S = k \frac{1}{\mu} \frac{\Delta p}{L} S \quad (3)$$

1.3 Modèles de perméabilité: expression de k en fonction des propriétés du milieu

1.3.1 Modèle capillaire

Le milieu poreux de section S et de longueur L est, dans ce cas, assimilé à un faisceau de tubes capillaires identiques et parallèles de rayon r_c , de longueur L et répartis sur la section S.

La vitesse moyenne au sein d'un capillaire est donnée par la relation de Poiseuille^[11]:

$$\bar{u}_p = \frac{r_c^2 \Delta p}{8\mu L} \quad (4)$$

Cette vitesse est assimilable à la vitesse interstitielle qui est proportionnelle à la vitesse de Darcy $u=Q/S$ selon $u_p=u/\phi$ (où ϕ désigne la porosité)

Soit, d'après la relation (3) :

$$\bar{u}_p = \frac{Q}{S\phi} = \frac{k\Delta p}{\mu\phi L} \quad (5)$$

On en déduit donc l'expression du rayon capillaire moyen r_c en fonction des grandeurs caractéristiques du milieu poreux k et ϕ .

Le rayon du capillaire équivalent est souvent utilisé comme dimension caractéristique des restrictions entre pores. Il est assimilé à leur rayon hydrodynamique; il ne tient cependant pas compte de la structure locale réelle du milieu considéré (pas de tortuosité).

$$r_h = r_c = \sqrt{\frac{8k}{\phi}} \quad (6)$$

1.3.2 Modèle de Kozeny-Carman

Ce modèle, basé sur le modèle capillaire, corrige l'hypothèse des canaux rectilignes. Il introduit la notion supplémentaire de tortuosité τ qui s'exprime simplement comme le rapport entre la longueur effective du canal L_c et la longueur de l'échantillon L, ie $\tau = L_c/L$

Moyennant diverses hypothèses, l'expression suivante de la perméabilité est établie :

$$k_{KC} = \frac{\phi^3}{KA_s^2\tau^2} \quad (7)$$

où A_s désigne la surface spécifique du milieu poreux avec $A_s = 2\phi/r_p$ et r_p le rayon du seuil de pore. La constante K, égale à 6 dans le modèle originel, peut être mesurée expérimentalement.

2 Représentations du milieu poreux

2.1 le modèle de Happel

Il s'agit d'un modèle relativement simple où le milieu poreux est constitué de grains sphériques (figure FIG 5) entourés d'un film de liquide et empilés de façon compacte. Chaque grain est un collecteur potentiel et chaque ensemble collecteur plus gaine liquide est dimensionné de telle sorte que l'assemblage ait la même porosité que le milieu réel total. Bien que relativement simple, ce modèle

permet d'obtenir des formules analytiques qui relient le dépôt en milieu poreux au dépôt sur un collecteur sphérique (voir chapitre 3).

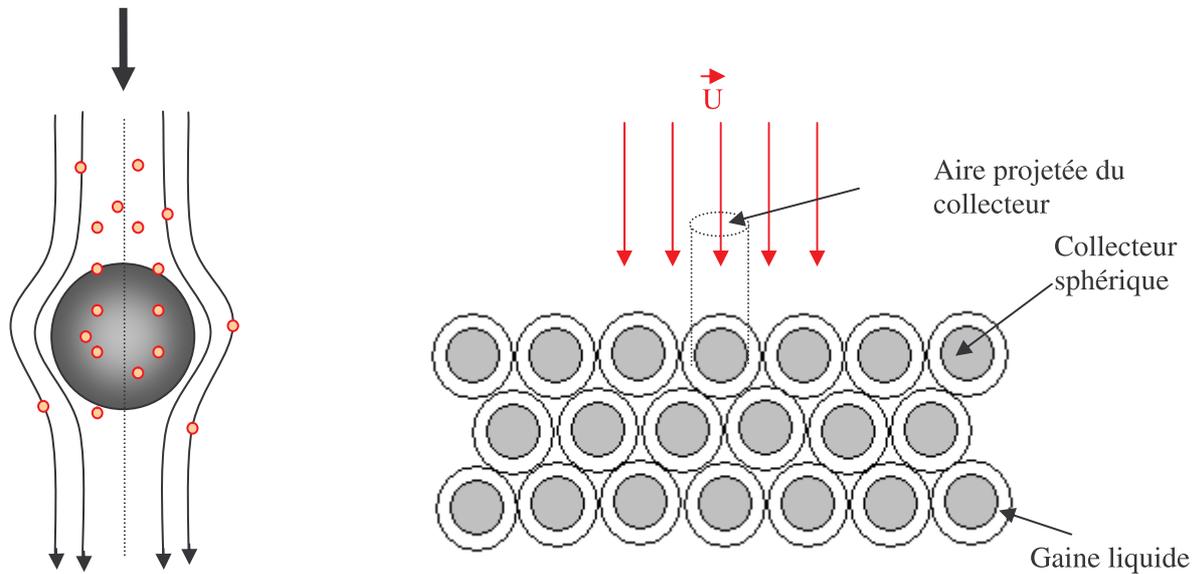


FIG 5 : Illustration schématique du dépôt de colloïdes et ensemble de collecteurs (milieu poreux selon le modèle de Happel^[12])

2.2 Le modèle GPT

Ce modèle, proposé par l'IFP, est plus complet que le précédent dans la mesure où il prend en compte une description plus réaliste de la structure interne du milieu poreux.

En effet, la loi de Poiseuille montre que la perte de charge linéaire est inversement proportionnelle à la puissance 4 d'un rayon caractéristique.

$$\frac{\Delta p}{L} \propto r_h^{-4} \quad (8)$$

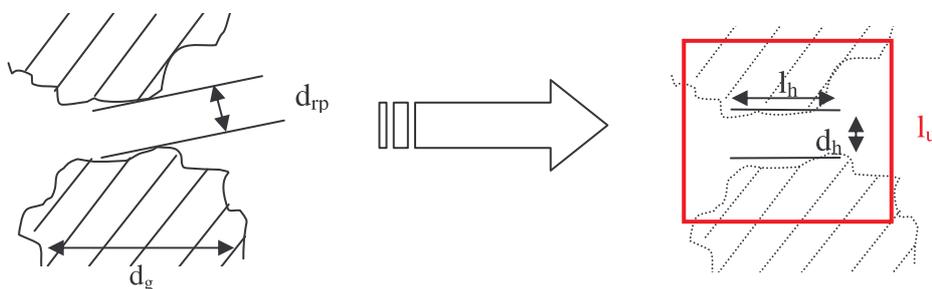


FIG 6 : Passage du milieu poreux réel au modèle GPT

Cette équation (8) prouve que la perte de charge dans un milieu poreux est principalement localisée au niveau des restrictions entre pores où le rayon hydrodynamique est logiquement le plus faible. Le milieu peut donc être décrit par une cellule unitaire de forme quelconque (en l'occurrence carrée par souci de simplification) et par les dimensions caractéristiques de la restriction entre pores (sa longueur et son diamètre). Chaque cellule contient une restriction entre pores et 2 demis grains pour relier les dimensions caractéristiques de la cellule à la porosité du milieu et à la taille de ses grains constitutifs.

Suite aux remarques précédentes, les dimensions caractéristiques suivantes sont implémentées dans le modèle:

$$i. l_u = \left(\frac{\pi}{6(1-\phi)} \right)^{1/3} d_g \text{ longueur de la cellule unité ("spacing length")} \quad (9)$$

$$ii. d_h = 2C \sqrt{\frac{8k}{\phi}} \text{ diamètre de la restriction cylindrique entre pores} \quad (10)$$

$$iii. l_h = \frac{\pi}{128} \frac{d_h^4}{l_u k} \text{ longueur de la restriction entre pores} \quad (11)$$

Remarque : le préfacteur C apparaissant dans l'expression du diamètre des restrictions dépend du type du milieu poreux considéré. Dans le cas des milieux de type non consolidés comme le SiC il vaut 1,15^[13].

3 Les suspensions colloïdales

Lorsqu'une particule s'approche d'une surface ou d'une autre particule, elle subit de nombreuses interactions dont les plus classiquement considérées sont celles de London-Van der Waals et les interactions électrostatiques.

La description de la stabilité des colloïdes grâce à ces deux interactions a été développée en parallèle par Derjaguin et Landau ainsi que Verwey et Overbeek. Il s'agit de la théorie classique de la stabilité des colloïdes aussi appelée théorie DLVO.

Elle sera abordée plus en détail dans un des paragraphes suivants (3.3). Cependant, il a été observé expérimentalement que celle-ci ne permet de décrire de façon quantitative qu'un certain nombre d'essais, en particulier, elle est mise en défaut dès lors que l'agrégation est réversible.

3.1 Forces de Van der Waals

L'interaction de Van der Waals, qui agit entre atomes et molécules, intervient aussi sur des objets de taille colloïdale. Il s'agit, la plupart du temps, d'une attraction entre dipôles induits d'où la dénomination d'interaction de London-Van der Waals.

Il existe différentes approches de calcul de cette interaction attractive dont la plus raffinée est fondée sur le modèle de Lifshitz^[14]. Elle considère les propriétés électromagnétiques du milieu. Cependant, bien que très rigoureuse, elle est difficile à mettre en oeuvre pour des géométries autres que plan-plan. Par ailleurs, la variation des permittivités diélectriques avec la fréquence est souvent inconnue ce qui rend le calcul impossible.

L'approche de Hamaker^[15], basée sur l'additivité par paire des interactions de London, est elle plus simple. Elle se décompose en deux termes une partie purement géométrique et une constante A, la constante de Hamaker, qui dépend uniquement des propriétés des milieux interagissant. Classiquement, A varie entre 10⁻²¹J et 10⁻¹⁹J. Néanmoins, il est important de garder à l'esprit que l'hypothèse d'additivité est très restrictive et entraîne que l'interaction calculée est, de ce fait, toujours supérieure à sa valeur réelle.

3.1.1 Calcul de la constante de Hamaker

Selon les travaux de Gregory^[16], une constante de Hamaker approximative peut être calculée à partir des propriétés optiques des milieux considérés. Les permittivités diélectriques ϵ des milieux et les fréquences de dispersion ω sont déduites par mesure optique. Les indices de réfraction n fournissent les permittivités par la relation de Maxwell, $\epsilon = n^2$.

Pour deux milieux différents 1 et 2, on obtient :

$$A_{12} = \frac{27}{32} \frac{\hbar\omega_1\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \frac{(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_2 - 1)}{(\epsilon_1 + 2)(\epsilon_2 + 2)} \quad (12)$$

L'expression de la constante pour un même milieu s'en déduit simplement :

$$A_{11} = \frac{27}{64} \hbar\omega_1 \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \right)^2 \quad (13)$$

Plus précisément, pour un milieu 1 interagissant avec un milieu 2 à travers un milieu 3 la constante se calcule par $A = \sqrt{A_{11} - A_{33}} \sqrt{A_{22} - A_{33}}$

3.1.2 Expression de l'énergie d'interaction dans le cas de deux sphères de rayons différents

Pour deux sphères de rayon respectif a_1 et a_2 séparées d'une distance h, on a :

$$\Phi_{vdw}(h) = \frac{-A}{6} \left(\frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h} + \frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 4a_1a_2} + \ln \left(\frac{h^2 + 2a_1h + 2a_2h}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 4a_1a_2} \right) \right) \quad (14)$$

Lorsque $h \ll a$, on obtient une expression simplifiée au premier ordre,

$$\Phi_{vdw}(h) = \frac{-Aa_1a_2}{6h(a_1 + a_2)} \quad (15)$$

3.1.3 Application simplifiée au cas des émulsions monodispersées

Comme indiqué dans le titre les deux gouttes supposées sphériques susceptibles de se rencontrer ont le même rayon a d'où l'ultime simplification :

$$\Phi_{vdw}(h) = \frac{-Aa}{12h} \quad (16)$$

3.1.4 Expression de l'énergie d'interaction dans le cas sphère-plan

Dans le cas d'une étude de dépôt de colloïdes, il devient intéressant de connaître l'énergie d'interaction entre le collecteur et la particule. Moyennant une très grande différence de taille, le collecteur peut être perçu du point de vue de la particule comme un mur plan.

L'expression obtenue découle directement du cas sphère-sphère en supposant que l'un des deux rayons tend vers l'infini. Soit d'après l'expression (14) :

$$\Phi_{vdw}(h) = \frac{-A}{6} \left(\frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln \left(\frac{h}{h+2a} \right) \right) \quad (17)$$

3.1.5 Retard "à la propagation"

Les forces de dispersion sont par nature électromagnétiques, elles sont donc soumises comme les ondes à un effet de retard (corrélation moindre entre les corps oscillants). Il est alors commode de définir une "longueur d'onde" caractéristique λ de l'interaction qui a une valeur de l'ordre de 100 nm pour la plupart des matériaux. Cet effet de retard devient important lorsque la distance entre les deux objets est du même ordre que la longueur λ . Gregory^[17] a démontré qu'il suffisait d'introduire un terme correctif dans l'approximation de Hamaker pour en tenir compte.

Dans le cas de l'interaction entre deux sphères identiques de rayon a , l'expression (14) devient :

$$\Phi_{vdw}(h) = \frac{-Aa}{12h(1+14h/\lambda)} \quad (18)$$

3.2 Forces électrostatiques

La définition du potentiel d'interaction électrostatique entre deux corps nécessite en amont la modélisation de la double couche électrique existant autour d'une particule chargée. Pour se faire il existe différents modèles dont le plus simple, celui de Gouy^[18]-Chapman^[19], sera détaillé.

En effet, lorsqu'une particule chargée est présente en solution, elle est entourée d'un nuage de contre-ions (de charge opposée) répartis non uniformément ce qui donne naissance à la double couche électrique. Les contre-ions sont soumis à deux forces opposées : l'attraction électrostatique qui tend à les retenir autour de la charge de surface et l'agitation thermique qui tend, elle, à les disperser aléatoirement dans toute la solution.

3.2.1 Théorie de la double couche : le modèle de Gouy-Chapman

Cette théorie a été développée en supposant une interface plane d'extension infinie de potentiel de surface ψ_0 et de densité de charge de surface σ_0 . Moyennant les hypothèses présentées ci-dessous, il est possible de déterminer la distribution de charge et de potentiel en fonction de la distance à la surface. Dans ce but, il est supposé que:

- l'interface est plane et impénétrable,
- les ions sont assimilés à des charges ponctuelles pouvant atteindre l'interface,
- le potentiel et la charge de surface sont uniformément répartis sur tout le plan,
- les propriétés macroscopiques du solvant sont homogènes (en particulier la permittivité).

Les hypothèses 2 et 4 sont directement remises en cause dans deux modèles évoqués plus loin.

L'équation de Poisson fait le lien entre la charge volumique et le potentiel de surface par :

$$\nabla^2 \psi = \frac{-\rho}{\epsilon} \quad (19)$$

$$\text{ce qui donne à une dimension } \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{-\rho}{\epsilon} \quad (20)$$

La distribution des ions et des contre-ions est supposée suivre une distribution de Boltzmann :

$$n_i = n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right) \quad (21)$$

avec n_i concentration en nombre d'ions i où le potentiel vaut ψ , n_{i0} concentration en nombre d'ions i dans le bulk, e charge élémentaire et k constante de Boltzmann.

En supposant le potentiel de surface négatif, on aura localement un excès de cations et un défaut d'anions. La densité de charge dans le cas d'un électrolyte symétrique $z-z$ s'exprime donc simplement :

$$\rho = ze(n_+ - n_-) = -2ze n_0 \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (22)$$

En réinjectant dans l'équation de Poisson avec les conditions limites $\psi = \psi_0$ en $x = 0$ et $\psi = d\psi/dx = 0$ lorsque x tend vers l'infini, l'expression littérale exacte du potentiel est obtenue¹.

Lorsque le potentiel de surface est faible ($\psi_0 < kT/ze$), l'approximation de Debye-Hückel² constitue une solution approchée du problème :

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (23)$$

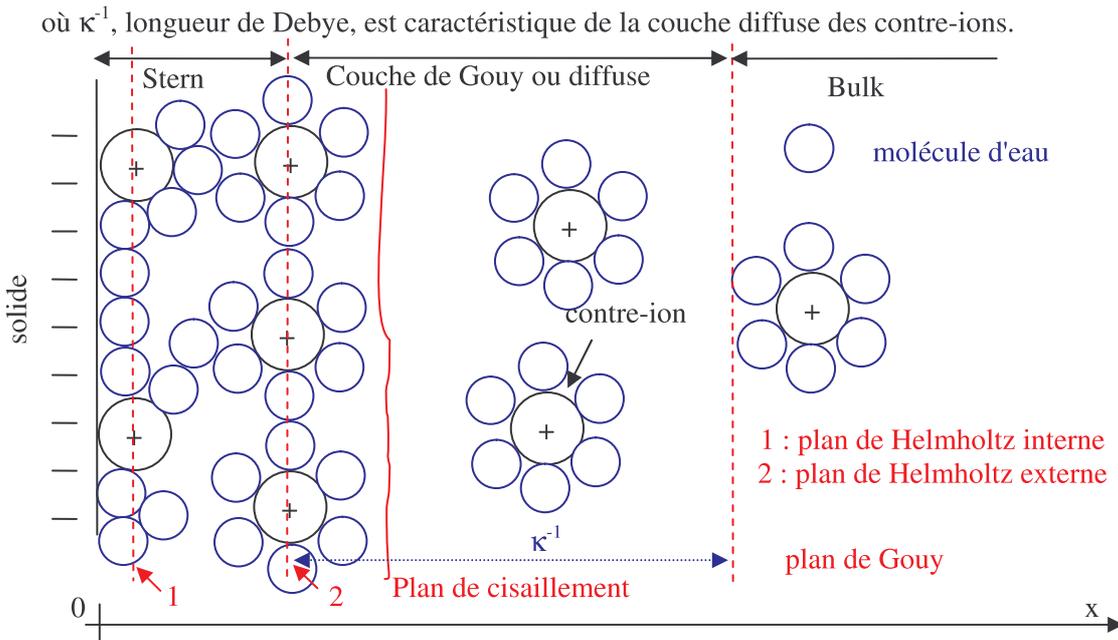


FIG 7 : Modélisation de la double couche électrique (pour une surface chargée négativement)

- ¹ la solution exacte est obtenue en multipliant l'équation membre à membre par $d\psi/dx$ et en intégrant 2 fois :

$$\psi(x) = 2 \frac{kT}{ze} \ln \left(\frac{1 + \tanh(ze\psi_0/4kT) \exp(-\kappa x)}{1 - \tanh(ze\psi_0/4kT) \exp(-\kappa x)} \right)$$

- ² Sous forme linéarisée : $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 2(ze)^2 n_0 \frac{\psi}{\epsilon kT}$, soit en posant $\kappa^2 = \frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon kT}$, $\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x)$

D'autres modèles, comme ceux de Stern et de Stern-Grahame, reviennent sur les hypothèses les plus fortes du modèle précédent.

Dans la modélisation de Stern, les ions deviennent des sphères au lieu de charges ponctuelles et ne peuvent donc pas s'approcher de la surface à moins d'une distance δ qui définit le plan de Stern de potentiel ψ_δ . Ce potentiel est toujours inférieur au potentiel réel de surface ce qui permet une meilleure modélisation de la couche diffuse.

Dans la théorie de Grahame, la couche de Stern est, à son tour, divisée en deux zones, une zone proche de la surface occupée par les ions spécifiquement adsorbés et partiellement déshydratés (plan de Helmholtz interne) et une autre zone où les ions hydratés sont majoritairement localisés (plan de Helmholtz externe).

D'un point de vue expérimental, il n'est pas possible de déterminer le potentiel de surface, seul le potentiel ζ est mesurable par des techniques électrocinétiques. Il s'agit du potentiel du plan de cisaillement compris entre la fraction des contre-ions "fixes" et des contre-ions mobiles. La localisation de ce plan est sujette à nombreux débats mais il est communément admis qu'il se situe à l'extérieur et à proximité immédiate du plan de Stern, ce qui conduit à l'approximation^[20] :

$$\zeta = \psi_\delta \quad (24)$$

3.2.2 Cas des doubles couches sphériques

L'expression analytique pour des particules sphériques n'est déterminable que dans le cas d'un faible potentiel de surface. Il est alors possible d'appliquer l'approximation linéaire présentée en note à la page précédente qui se traduit comme suit en coordonnées polaires :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = 2(ze)^2 n_0 \frac{\psi}{\epsilon kT} \quad (25)$$

soit après résolution dans le cas d'une couche diffuse uniquement (pas de couche de Stern),

$$\psi(r) = \frac{\psi_0 a}{r} \exp[-\kappa(r - a)] \quad (26)$$

où a désigne le rayon de la sphère chargée.

3.2.3 Interaction de double couche : choix des conditions limites

Lorsque deux particules chargées s'approchent au sein d'une solution, leurs doubles couches électriques respectives se recouvrent. Le choix des conditions limites pour la résolution de l'équation de Poisson va dépendre du type d'interaction. En particulier, la théorie de la stabilité des colloïdes met en avant deux cas de figure : une interaction à charge constante et une interaction à potentiel de surface constant. Le premier cas est utilisé lorsque les particules présentent une charge de surface fixe (comme les argiles dont les charges résultent de substitutions isomorphes par exemple); le second, beaucoup moins réaliste, suppose que l'équilibre chimique est maintenu en surface pendant toute la phase d'approche.

En pratique, la majorité des expériences démontrent que la réalité est un cas intermédiaire des deux précédents.

Le problème est souvent résolu grâce à l'approximation LSA (Linear Superposition Approximation) qui suppose qu'il existe une zone entre les deux particules où le potentiel est suffisamment faible pour suivre la loi de Poisson linéarisée. Par ailleurs, au voisinage de chaque

surface le potentiel est supposé être celui de la particule seule. Cette approximation n'est cependant valable que pour des distances interparticulaires grandes (*ie* $\kappa h \gg 1$).

3.2.4 Interaction de double couche : expression approchée classique dans le cas sphérique

Comme précédemment, les expressions obtenues dans le cas d'une interaction plan-plan sont étendues au cas de l'interaction sphère-sphère. La méthode d'intégration couramment utilisée est celle de Derjaguin qui consiste à séparer la sphère en une infinité de plans parallèles qui interagissent entre eux et à résoudre l'équation de Poisson linéarisée. Cette méthode ne peut être utilisée que pour des distances interparticulaires h petites devant la taille des particules a_i .

Une des expressions classiques est celle de Hogg, Healy et Fuerstenau^[21] :

$$\Psi(h) = \frac{2\pi a_1 a_2 n_0 kT}{(a_1 + a_2) \kappa^2} (\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2) \left[\frac{2\Psi_{01}\Psi_{02}}{\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2} \ln\left(\frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}}\right) + \ln(1 + e^{-2\kappa h}) \right] \quad (27)$$

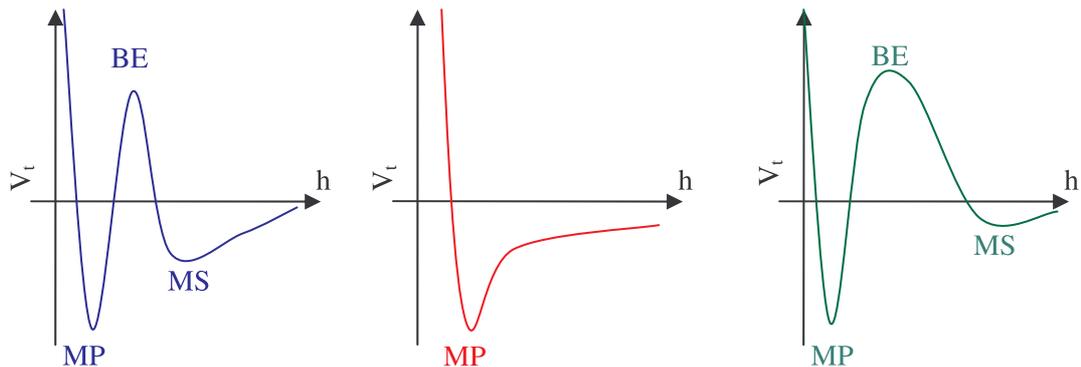
3.3 La théorie DLVO

Cette théorie permet de déterminer la stabilité ou non d'une suspension colloïdale. Dans ce but, l'attraction de Van der Waals V_a et la répulsion de double couche V_r (pour deux particules de même charge) sont supposées être additives et donner naissance à elles seules au potentiel d'interaction total :

$$V_t = V_a + V_r + V_b \quad (28)$$

Moyennant la somme uniquement des interactions évoquées ci-dessus, il existe un minimum d'énergie de profondeur infinie à très faible distance d'approche qui n'a aucun sens physique. L'introduction de la répulsion de Born V_b ou la prise en compte de forces non DLVO (voir point 3.4.1) permet de pallier ce problème.

Trois cas de profil énergétique sont obtenus selon l'importance relative des différentes contributions :



où MP désigne le minimum primaire, BE la barrière énergétique et MS le minimum secondaire

FIG 8 : Différentes allures de l'interaction totale selon la théorie DLVO

L'interprétation des graphes précédents permet de déterminer si la suspension est stable. En effet, les particules acquièrent une énergie de l'ordre de quelques kT par leur mouvement brownien. Si

la barrière énergétique est supérieure à 10 kT, la fraction de particules susceptible de la franchir est très faible ce qui implique une très bonne stabilité de la suspension. Cependant, les particules qui parviennent à franchir cette barrière tombent dans le minimum primaire profond ce qui empêche pratiquement toute future séparation de l'agrégat ou toute future désorption.

A grande distance, l'effet de l'interaction de Van der Waals prédomine sur celui de la double couche (loi de puissance contre loi exponentielle) ce qui fait apparaître un minimum secondaire d'autant plus important que la taille des particules est importante ou que la concentration en sel est modérément élevée. Dans ce cas, la cohésion de l'agrégat formé est faible et il est susceptible de se rompre à nouveau.

Sur la figure FIG 8, pour les cas bleu et vert, il peut y avoir agrégation réversible si les particules sont piégées dans le minimum secondaire (MS). Si leur énergie est supérieure à la hauteur de la barrière énergétique (BE) elles tombent alors dans le minimum primaire (MP) et l'agrégation est permanente. Dans le cas rouge il y a agrégation irréversible dès que les particules s'approchent suffisamment (les effets de l'interaction de Van der Waals dominent toujours).

L'efficacité de collision (qui traduit la formation effective d'agrégat) α permet de définir, par son inverse, le rapport de stabilité W . Une étude théorique^[22] rapide démontre que le logarithme de W est linéaire en fonction du logarithme de la concentration en sel, puis devient constant à partir de la concentration critique de coagulation ou CCC.

Schulze^[23] a démontré qu'à fort potentiel ζ ,

$$CCC \propto \frac{cste}{A^2 z^6} \quad (29)$$

Ce même résultat peut être extrapolé à l'étude du dépôt sur une surface au lieu de l'agrégation interparticulaire. Il suffit pour cela de connaître les interactions support-particule au lieu des interactions particule-particule.

3.4 Limite de la théorie DLVO

Comme évoquée en introduction de ce paragraphe, la théorie DLVO ne permet pas de décrire certaines expériences (phénomène d'agrégation réversible...). En effet, la simplicité du modèle le rend très restrictif puisque les particules sont lisses, de géométrie parfaite et de charge homogène.

Aucun de ces critères n'est vrai en pratique : une surface n'est jamais lisse à l'échelle atomique et les charges sont discrètes comme le démontre l'existence de sites préférentiels d'ionisation.

De plus, il existe d'autres forces, dites non DLVO, qui influencent la stabilité colloïdale.

3.4.1 Forces non DLVO

a) *Répulsion de Born*

Il s'agit du premier raffinement apporté à la théorie DLVO.

La valeur microscopique moyenne de cette interaction est utilisée lorsqu'il n'est pas nécessaire de connaître précisément les variations spatiales des forces à courte portée. Classiquement, elle est exprimée par le potentiel m-n de Lennard-Jones :

$$V_{LJ} = \varepsilon_E \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{n}{n-m}} \left[\left(\frac{\sigma_c}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma_c}{r} \right)^m \right] \text{ avec } m=6 \text{ et } n=12 \text{ le plus souvent} \quad (30)$$

b) *Effets d'hydratation*

Ces effets deviennent importants lorsque les surfaces présentent une couche de molécules d'eau adsorbées. Pour ces surfaces hydratées, l'approche d'une autre particule va nécessiter pour qu'il y ait contact une déshydratation partielle. Celle-ci étant coûteuse en énergie, l'hydratation des surfaces induit une répulsion supplémentaire.

c) *Interactions hydrophobes*

L'eau liquide se structure et se déstructure rapidement en un édifice de type cluster par liaison hydrogène. Lorsqu'une molécule d'eau se retrouve piégée entre deux surfaces hydrophobes, elle ne peut plus obéir à cet équilibre dynamique et voit donc son énergie libre augmenter. Dans le but de retrouver sa valeur d'équilibre, l'eau va se déplacer vers le bulk et les deux particules vont s'attirer par déplétion.

Les forces ci-après n'existent que si un surfactant ou un polymère est adsorbé en surface.

d) *Interactions stériques*

Lorsque la particule présente une couche de molécules adsorbées en surface, celle-ci crée une répulsion au même titre que l'hydratation lorsqu'il s'agit de l'eau. En effet, pour que les couches adsorbées s'interpénètrent, il est nécessaire que les molécules se réorganisent partiellement en surface voir se déshydratent ce qui est coûteux sur le plan énergétique. C'est cet effet qui sera en particulier mis à contribution dans la stabilisation des émulsions injectées présentées dans la partie **B**.

e) *Pontage*

Cet effet n'existe que lorsque la molécule adsorbée est un polymère présentant plusieurs points d'ancrage possibles. Lorsque sa concentration est trop faible pour stabiliser individuellement chaque particule, le polymère va former des ponts entre plusieurs particules. Ceci entraîne donc une floculation temporaire puisque les flocs formés peuvent être détruits très simplement en augmentant la concentration en polymère. Ce phénomène ne nous concernera pas dans la suite de notre étude puisque le tensioactif polymérique choisi ne présente ni une masse moléculaire suffisante ni plusieurs sites d'adsorption.

Chapitre 3. Physique de l'écoulement et du dépôt

Ici, nous nous intéresserons plus spécifiquement à la physique de l'écoulement et aux différents mécanismes de dépôt qui induisent l'endommagement du milieu poreux. Après la mise en équation du dépôt de surface dans les conditions particulières du régime de convection-diffusion, une description complète des bases de l'approche colloïdale adoptée à l'IFP sera effectuée. Pour clore ce chapitre, des modèles d'endommagement par les suspensions colloïdales seront discutés.

1 Mécanismes d'endommagement

De façon très générale, les causes de la réduction de perméabilité liée à la rétention de particules sont, soit le dépôt en surface des grains qui, s'il a lieu au niveau des restrictions entre pores, contribue à fortement diminuer la perméabilité, soit le blocage des restrictions entre pores, soit le pontage (blocage à l'aide de plusieurs particules) soit enfin le colmatage direct.

1.1 Dépôt de surface

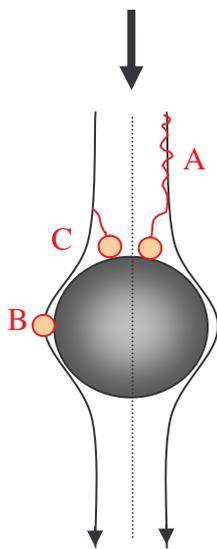


FIG 9 : Les différents mécanismes de dépôt

Que l'on considère une goutte d'huile ou une particule solide, les mécanismes de dépôt proprement dits resteront les mêmes. La déformabilité des particules, comme dans le cas des émulsions, n'intervient que lors du mécanisme de "straining" évoqué dans le point suivant. Lors de ce mécanisme, le blocage mono ou multi-particulaire des restrictions entre pores aura un impact différent sur la perméabilité et la rétention selon la déformabilité des particules (solides, gouttes, particules de type polymérique : latex, asphaltène, microgels etc...). Dans le cas des gouttelettes d'huile notamment, les forces capillaires joueront un rôle déterminant. L'étude de ce mécanisme constitue l'objet de la dernière partie de ce travail de thèse.

Une fois la particule au voisinage de la surface du collecteur, elle peut être déposée selon différents mécanismes :

- par son mouvement brownien (A) : la particule par son propre mouvement quitte la ligne de courant du fluide et rencontre la surface. Son adhésion à la surface dépendra alors des interactions physicochimiques discutées précédemment. C'est de ce mécanisme particulier que traitera la suite de ce chapitre.
- par interception (B) : la particule circule sur une ligne de

courant qui est distante de la paroi du collecteur de moins que la taille de la particule (concept de trajectoire limite). Ce mécanisme a lieu aux fortes vitesses d'injection.

- par sédimentation (C) : la différence de densité entre le fluide porteur et la particule est telle que la gravité a une influence sur son mouvement et donc son dépôt.
- par inertie : lorsque les forces d'inertie deviennent grandes devant les forces visqueuses ou simplement lorsque l'inertie des particules est suffisamment importante.

1.2 Blocage des restrictions entre pores

Ce phénomène peut être dû à plusieurs mécanismes : soit la taille de la particule est initialement plus importante que celle de la restriction entre pores et la particule est retenue mécaniquement en amont de celle-ci, soit la taille de la restriction est déjà réduite par le dépôt antérieur de particules et elle est, de ce fait, devenue de taille inférieure à celle de la particule. Dans ces deux cas, on parle d'un mécanisme de pontage mono-particulaire. Lorsque la concentration en particules est suffisante, les restrictions entre pores peuvent également être colmatées par la rétention simultanée de plusieurs particules. On parle alors de pontage multi-particulaire. La probabilité d'occurrence de ce type de colmatage est proportionnelle à C^n où C désigne la concentration en particules et n le nombre de particules nécessaire pour former les dits "ponts".

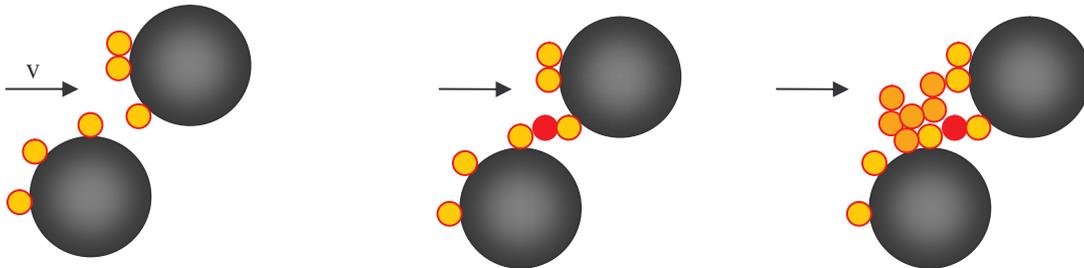


FIG 10 : Schéma du blocage des restrictions entre pores par pontage

Il est possible que la fraction de restrictions entre pores colmatées soit suffisamment grande pour empêcher l'écoulement ce qui conduit à la formation d'un cake interne qui croît vers l'entrée jusqu'à former un cake externe^[24].

1.2.1 Modes d'écoulement spécifique aux émulsions

On définit le nombre capillaire Ca par le rapport entre les effets visqueux et les effets capillaires. Ce nombre caractérise les différents régimes d'écoulement :

$$Ca = \frac{\mu U_{\infty}}{\gamma \phi} \quad (31)$$

où μ désigne la viscosité dynamique, U_{∞} la vitesse de Darcy de l'écoulement, γ la tension interfaciale et ϕ la porosité.

Les mécanismes classiques de blocage des restrictions entre pores décrits ci-dessus sont valables dans le cas des émulsions qui sont des colloïdes à part entière. Cependant, cette description initiale ne tient pas compte du caractère déformable des gouttelettes d'huile qui ont, ainsi, la possibilité de s'écouler dans des restrictions entre pores de taille inférieure à la leur.

Si le nombre capillaire est très faible, les gouttes de taille plus grande que celle des restrictions entre pores resteront piégées dans le milieu. Leur mobilisation ne pourra se faire que par augmentation

du nombre capillaire. C'est d'ailleurs ce mécanisme fondamental qui est à l'origine de la récupération tertiaire du pétrole par les méthodes chimiques à base de tensioactifs. En effet, à la fin du balayage secondaire par injection d'eau, une grande quantité d'huile reste piégée dans les réservoirs sous l'effet des forces capillaires. Dans beaucoup de champs matures, le taux de récupération ne dépasse pas les 35% de l'huile initialement en place. Le moyen le plus efficace d'augmenter significativement ce taux est d'augmenter le nombre capillaire ce qui est possible par la diminution de la tension interfaciale (voir équation (31)).

Si le nombre capillaire Ca est suffisant, deux régimes d'écoulement distincts peuvent se produire:

-soit la goutte se piège dans la restriction et se rompt en deux parties. Ce régime d'écoulement est connu sous le nom de "snap-off".

-soit la goutte ondule au sein de la restriction entre pores et se propage sans se couper tout le long du milieu poreux. Dans ce cas, on parlera de "squeeze".

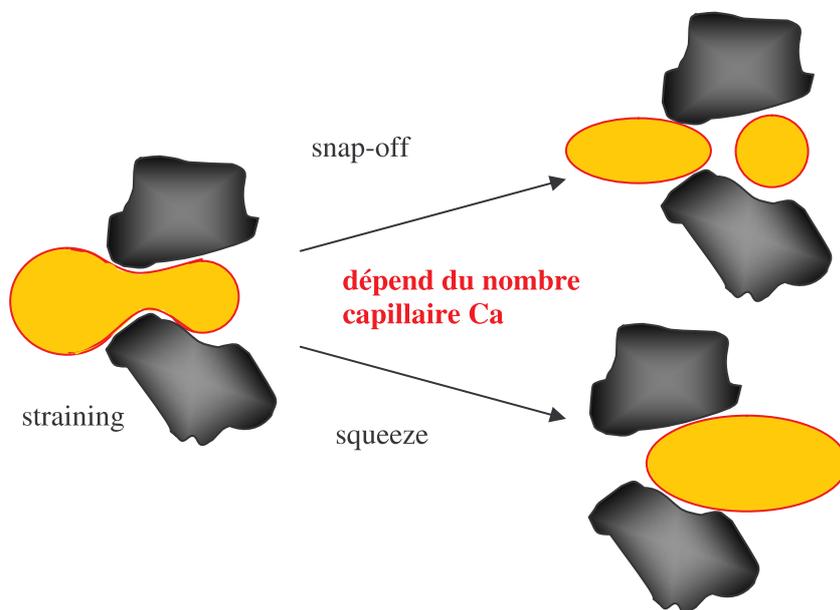


FIG 11 : Schématisation des mécanismes d'écoulement spécifiques des émulsions

2 Modélisation du dépôt en surface

Dans le régime dit de convection-diffusion, le processus de dépôt de la particule peut être divisé en deux parties. Loin de la surface du collecteur, la convection est dominante, la particule est animée de la même vitesse que le fluide et suit les lignes de courant de celui-ci. Il s'agit de la partie convective de son transport.

Puis à partir d'une certaine distance de la surface du collecteur, la vitesse de convection et la vitesse de diffusion deviennent égales ce qui définit la couche de diffusion δ_d . En-deçà de cette distance, la particule entre au sein de la couche de diffusion où la diffusion (agitation thermique) est le

mode de transport dominant. Dans ce régime de convection-diffusion, la phase de dépôt proprement dit se fait donc au sein de la couche de diffusion.

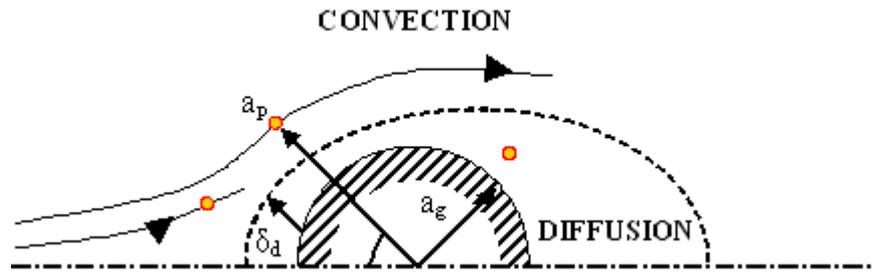


FIG 12 : Schéma du processus de dépôt brownien

2.1 Bilan de matière

Sur un volume élémentaire du milieu poreux, l'équation de conservation de la masse donne:

$$\text{div}(\vec{j}) + \frac{\partial C}{\partial t} = r \quad (32)$$

avec j densité de flux (flux convectif, diffusif et flux dû aux forces colloïdales), C concentration volumique en particules et r terme puits ou source (dans notre cas, terme puits qui correspond aux particules collectées par unité de temps et de volume)

Dans le cas d'un écoulement unidimensionnel selon x à vitesse constante où seules sont considérées la convection et la diffusion moléculaire, l'équation (32) se réduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{u}{\phi} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{r}{\phi} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (33)$$

Moyennant les hypothèses du paragraphe suivant, on peut évaluer l'efficacité de collection η et le coefficient de filtration λ . Au sein d'un milieu poreux, D correspond au coefficient de dispersion.

2.2 Efficacité de collection η et coefficient de filtration λ

Selon la loi de filtration d'Iwasaki^[25] (faible dispersivité - $D \sim 0$ -, porosité constante et régime permanent établi), le bilan de matière (32) précédent se réduit à :

$$r = \lambda u C \quad \text{avec} \quad \frac{\partial C}{\partial x} = -\lambda C \quad (\text{loi d'Iwasaki}) \quad (34)$$

Cette loi suppose que l'efficacité de collection est uniforme le long du milieu poreux et introduit donc le coefficient de filtration λ .

Par ailleurs, r correspond au flux de particules collectées soit :

$$r = n_c \langle J \rangle = n_c \pi a_g^2 \langle j \rangle \quad (35)$$

où J représente le flux de dépôt, j sa densité, πa_g^2 la surface projetée d'un collecteur (supposé sphérique) et n_c le nombre de collecteurs par unité de volume.

Le nombre de collecteurs par unité de volume est fourni par le rapport entre le volume de solide par unité de volume et le volume d'un collecteur, soit:

$$n_c = \frac{1 - \phi}{\frac{4}{3} \pi a_g^3} \quad (36)$$

On en déduit donc par combinaison des équations (34), (35) et (36)

$$\frac{3(1 - \phi)}{4a_g} \langle j \rangle = \lambda u C \quad (37)$$

L'efficacité de collection pour un collecteur sphérique étant définie comme le rapport entre le flux de particules retenues par le collecteur et le flux incident, on obtient d'après l'équation (37) :

$$\lambda = \frac{3(1 - \phi)}{4a_g} \eta \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{\langle j \rangle}{u C} = \frac{\langle J \rangle}{Q C} \quad (38)$$

En supposant le coefficient de filtration λ constant, on peut intégrer la loi d'Iwasaki sur la longueur du massif L pour extraire la valeur de l'efficacité de collection initiale η d'un collecteur. D'après l'équation (38) :

$$\eta = \frac{-4a_g \ln(C/C_0)}{3(1 - \phi)L} \quad (39)$$

où a_g désigne le rayon du collecteur et ϕ la porosité du milieu.

Dans le modèle de Happel par exemple, l'efficacité de collection en milieu poreux est obtenue grâce à la résolution de l'équation de convection-diffusion et conduit aux formules suivantes

$$\eta_{\text{milieu-poreux}} = A_s^{1/3} \eta_{\text{collecteur-sphérique}} \quad (40)$$

$$A_s = \frac{2(1 - p^5)}{2 - 3p + 3p^5 - 2p^6}$$

$$p = (1 - \phi)^{1/3}$$

2.3 Expression de la densité de particules déposées $\Gamma(x,t)$

Par définition, $\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = j$ soit $\frac{3(1 - \phi)}{4a_g} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \lambda u C$

L'intégration de la loi d'Iwasaki avec comme conditions limites $C(0)=C_0$ et $\Gamma(x,t < x/u)=0$ conduit à :

$$\langle \Gamma(x,t) \rangle = \frac{4a_g}{3(1 - \phi)} \lambda u C_0 e^{-\lambda x} [t - x/u] \quad (41)$$

3 Bases de l'approche colloïdale : analyse adimensionnelle

Des développements parallèles d'autres auteurs tels que Levich^[26], Spielman et Friedlander^[27] ou Ruckenstein et Prievé^[28], ont démontré qu'il était possible d'obtenir les expressions analytiques des efficacités de collection sous différents régimes d'écoulement (diffusion, convection-diffusion...) caractérisés par le nombre de Péclet et d'y intégrer l'effet des forces colloïdales. Le nombre de Péclet (Pe) caractérise l'importance du flux convectif par rapport au flux diffusif.

Ci-après seront distingués deux cas de figure suivant que la particule a ou non à franchir une barrière de potentiel pour se déposer.

3.1 Dépôt en absence de barrière de potentiel

L'équation de convection-diffusion (32) peut se simplifier sous certaines hypothèses et permet d'obtenir des expressions littérales pour les grandeurs caractéristiques du système (C, j, J, η) en fonction des paramètres clefs du système, ie a_p et a_g :

- Nombres de Péclet élevés (supérieurs à 100)
- Couche de diffusion δ_d de faible extension par rapport au grain (peu d'effet de courbure)
- La diffusion est supposée isotrope – D est un scalaire
- Le régime permanent est établi

Moyennant ces hypothèses, il est nécessaire de choisir un couple de conditions limites pour résoudre l'équation.

3.1.1 Conditions limites

Les deux jeux de conditions limites classiquement employés sont les conditions du puits parfait (Perfect Sink)^[29] et les conditions de non pénétration^[30].

Dans le premier cas, les particules déposées à la surface du collecteur "disparaissent" définitivement du bilan. La concentration en surface est supposée nulle $C(r = a_g) = 0$. De plus, loin du collecteur, la concentration est supposée identique à celle d'injection $C(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C_0$.

Les conditions de non pénétration sont plus réalistes d'un point de vue physique puisqu'elles tiennent compte d'une fraction de particules immobilisées pouvant être ultérieurement désorbées. Ces conditions se traduisent sous la forme $j(a_g + \varepsilon) = 0$ et $C(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C_0$.

Le problème de cette dernière méthode est qu'elle nécessite la détermination des termes d'immobilisation et de désorption.

Seul le cas du puits parfait sera traité dans la suite de ce paragraphe. Il s'agit donc de la modélisation d'un dépôt totalement irréversible (pas de réentraînement possible car les particules s'évanouissent en surface)

3.1.2 Approximation de Levich-Smoluchovski (SLA)

Dans cette approximation et moyennant l'hypothèse du puits parfait, les forces de Van der Waals sont exactement compensées par les forces répulsives dues aux frictions hydrodynamiques nécessaires au déplacement du solvant en contact direct avec la surface. Le dépôt se fait donc sans barrière de potentiel, de quelque nature que ce soit, entre la particule et la surface du collecteur. Les conditions du puits parfait permettent d'exprimer la densité de flux diffusif j à un angle θ pour une sphère isolée de rayon a_g comme suit^[26] :

$$j(\theta) = D \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = 3^{2/3} \frac{C_0 D_\infty}{\Gamma(1/3)} \left(\frac{U_\infty}{a_g^2 D_\infty} \right)^{1/3} \frac{\sin \theta}{\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2} \right)^{1/3}} \quad (42)$$

Le flux pour une sphère isolée est obtenu par intégration de l'expression précédente sur la surface du collecteur :

$$J = \int j dA = 2\pi a_g^2 \times 3^{2/3} \frac{C_0 D_\infty}{\Gamma(1/3)} \left(\frac{U_\infty}{a_g^2 D_\infty} \right)^{1/3} \int_0^\pi \frac{\sin^2 \theta}{\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2} \right)^{1/3}} d\theta \quad (43)$$

On en déduit l'efficacité de collection η de la sphère isolée à l'aide de la définition (38) et du calcul de l'intégrale (qui vaut $3/4\pi^{2/3}$) :

$$\eta = \frac{J}{\pi a_g^2 U_\infty C_0} = \frac{3^{5/3} \pi^{2/3}}{2\Gamma(1/3)} \left(\frac{D_\infty}{a_g U_\infty} \right)^{2/3} \quad (44)$$

Soit en fonction du nombre de Péclet de grain défini par $Pe_g = \frac{U_\infty a_g}{D_\infty}$ et avec $\Gamma(1/3)=2,63$:

$$\boxed{\eta \approx 2,5 Pe_g^{-2/3}} \quad (45)$$

Par analogie avec l'efficacité de collection, il est possible de définir le nombre de Sherwood Sh comme le rapport entre le flux de dépôt actuel J et le flux diffusif $4\pi a_g D_\infty C_0$ (en l'absence de convection) :

$$\boxed{Sh = \frac{J}{4\pi a_g D_\infty C_0} = \frac{3^{5/3} \pi^{2/3}}{8\Gamma(1/3)} \left(\frac{a_g U_\infty}{D_\infty} \right)^{1/3} \approx 0,636 Pe_g^{1/3}} \quad (46)$$

3.1.3 Épaisseur de la couche de diffusion δ_d

Au niveau de la couche de diffusion, la diffusion et la convection se compensent exactement. Son épaisseur est donc caractérisée par le Péclet local Pe_1 qui alors vaut 1.

$$Pe_1 = \frac{v\delta_d}{D} = 1 \Rightarrow v = \frac{D}{\delta_d} \text{ soit une densité de flux convectif } j_c = vC_0 = \frac{D_\infty C_0}{\delta_d} \quad (47)$$

La densité de flux diffusif j_d est fournie par l'expression (42) ce qui donne après égalisation des deux expressions :

$$\frac{\delta_d}{a_g} = 3^{-2/3} \Gamma(1/3) Pe_g^{-1/3} \frac{\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2} \right)^{1/3}}{\sin \theta} \quad (48)$$

Au niveau du point de stagnation amont ($\theta = 0$), on trouve grâce à un développement limité d'ordre 1 en θ :

$$\boxed{\delta_d \propto a_g Pe_g^{-1/3}} \quad (49)$$

3.1.4 Validité du modèle

Ce modèle n'est en théorie valide que pour des tailles de particules diffusantes infinitésimales. En effet, Prieve et Ruckenstein^[28] ont mis en évidence les limites basse et haute de l'approximation de Levich.

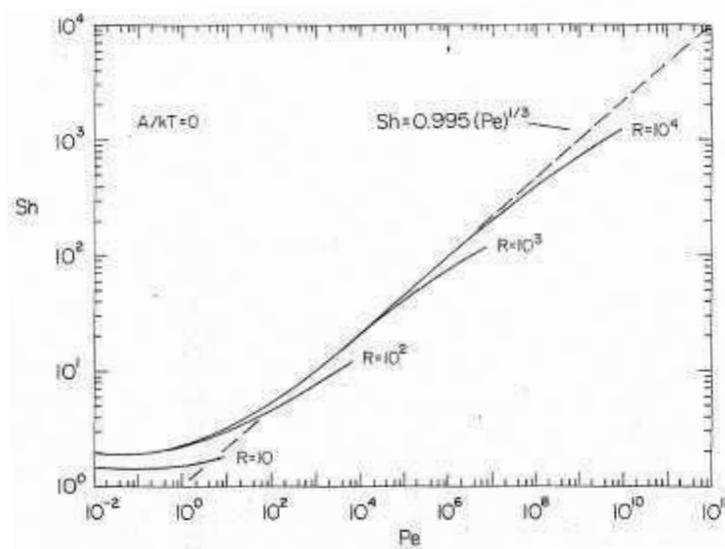


FIG 13 : Écart entre la solution exacte de l'équation de convection-diffusion et la théorie de Levich pour différents rapports de taille particule/collecteur^[28]

Il apparaît nécessaire de corriger le modèle :

- Pour les faibles nombres de Péclet de grain ($Pe_g < 100$), le flux réel J est supérieur au flux de Levich car δ_d n'est pas petite devant la taille du collecteur a_g . J est majoritairement diffusif.
- Aux forts Pe_g et selon le rapport $R = a_g/a_p$, soit numériquement pour $Pe_g > 2 \cdot 10^{-4} R^3$, la taille de la particule devient grande devant δ_d et J est inférieur au flux calculé selon l'approximation de Levich. La dépendance de l'efficacité de collection η vis-à-vis du Péclet devient inférieure en valeur absolue à 2/3.

Remarque : la différence dans l'expression du nombre de Sherwood (figure FIG 13 et équation (46)) vient de l'expression du nombre de Péclet défini par les auteurs selon $Pe = \frac{2a_g \beta U_\infty}{D_\infty}$ (facteur 2 et paramètre de l'écoulement β supplémentaire)

En résumé, l'approximation de Levich est valable dans les limites suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} 100 < Pe_g < 2 \cdot 10^{-4} R^3 \\ a_p < \delta_d < a_g \end{array} \right. \text{ car } \delta_d \propto a_g Pe_g^{-1/3} \quad (50)$$

3.2 Dépôt en présence d'une interaction de double couche. Approximation IFBLA (Interaction Force Boundary Layer Approximation)

Ce modèle, principalement développé par Spielman et Friedlander^[27], apporte un raffinement à l'approximation de Levich. Il existe dans ce cas précis des forces d'interaction qui agissent sur une

distance δ_f petite devant l'épaisseur de la couche de diffusion δ_d obtenue par la théorie de Levich. Typiquement δ_f est du même ordre de grandeur que κ^{-1} , longueur de Debye, caractéristique de la portée des interactions électrostatiques.

L'équation de convection-diffusion est résolue dans la couche δ_d en supposant que le flux n'est constitué que des termes diffusif et d'interactions (pas de convection). L'hypothèse du puits parfait est toujours utilisée initialement au niveau de la surface.

En comparant la solution à celle obtenue en l'absence d'interactions, il est possible de faire correspondre leur portion linéaire (pour $y \gg \kappa^{-1}$) moyennant la prise en compte d'une réaction chimique d'ordre 1 et de constante k' à la surface du collecteur.

L'expression de la constante de vitesse k' est déduite de la solution complète avec le potentiel d'interaction:

$$k' = \frac{D_\infty}{\int_0^\infty (e^{\phi/kT} - 1) dy'} \quad (51)$$

Après résolution de l'équation de convection-diffusion dans le cas du collecteur sphérique, l'efficacité de collection η s'exprime selon:

$$\eta \approx 2,5Pe^{-2/3} \left(\frac{\beta}{\beta+1} \right) S(\beta) \quad \text{où} \quad \beta = \frac{1}{3} (2)^{1/3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) Pe^{-1/3} \left(\frac{k' a_g}{D_\infty} \right) \quad (52)$$

Les valeurs de la fonction $S(\beta)$ sont calculées numériquement et regroupées dans le tableau suivant :

β	$S(\beta)$
0	1,4230907
0,01	1,4184
0,02	1,4137
0,05	1,4004
0,1	1,3799
0,2	1,3446
0,5	1,2691
1	1,1968
2	1,1277
5	1,0621
10	1,0334
20	1,0174
50	1,0071
100	1,0036
∞	1

TAB 2: Valeurs de $S(\beta)$

D'après l'expression (52), on trouve deux cas limites pour le dépôt. Quand $\beta \rightarrow \infty$ (et donc $S(\beta) \rightarrow 1$) le dépôt est celui décrit dans le cadre de l'approximation de Levich. On retrouve $\eta \propto Pe_g^{-2/3}$. On parle alors de dépôt limité par la diffusion (régime DLD pour Diffusion Limited Deposition).

Dans l'autre cas extrême, $\beta \ll 1$, le dépôt est sous contrôle réactionnel (régime RLD pour Reaction Limited Deposition). Au premier ordre en β , l'expression (52) donne :

$$\eta \propto Pe_g^{-2/3} \beta \propto Pe_g^{-1} \text{ car } \beta \propto Pe_g^{-1/3} \quad (53)$$

3.2.1 Validité du modèle

Les limites évoquées dans le cadre de l'approximation de Levich sont applicables pour ce modèle aussi puisqu'il ne s'agit que d'une « généralisation ». Par ailleurs, il est nécessaire que l'épaisseur de la couche d'interaction δ_f (ou κ^{-1}) soit négligeable devant l'épaisseur de la couche de diffusion δ_d .

$$(\kappa_g)(D/U_\infty a_g)^{1/3} \gg 1 \quad (54)$$

Une seconde limitation apparaît avec l'hypothèse d'un second minimum (voir chapitre 2) énergétique. Une fraction non nulle du dépôt peut être due à celui-ci et n'est pas modélisée par l'approximation IFBLA. Cependant, certains auteurs n'attribuent à cette fraction que la partie réversible du dépôt et la jugent ainsi négligeable.

4 Modèles d'endommagement des milieux poreux

4.1 Brève revue de littérature

Les deux premiers modèles, celui de Barkman & Davidson^[31] et celui d'Eylander^[32], considèrent que l'endommagement par des particules solides résulte soit de la formation d'un cake externe soit de celle d'un cake interne. Ces deux processus sont modélisés séparément. L'allure des courbes expérimentales est supposée permettre de diagnostiquer le type d'endommagement (cake externe ou endommagement interne). Le cake interne est traité comme un cake externe se construisant dans le volume poreux de la matrice à partir d'une certaine profondeur et remontant progressivement vers la face d'entrée. Le paramètre majeur ici est donc la profondeur d'endommagement qui détermine la cinétique de baisse d'injectivité. Malheureusement, son estimation, *a priori*, est difficile tant théoriquement qu'expérimentalement. C'est une limitation majeure des capacités prédictives de l'endommagement interne de ces modèles. Par ailleurs, les résultats expérimentaux obtenus par Eylander montrent que le cake interne serait plutôt initié à la face d'entrée et progresserait vers l'intérieur du milieu, en contradiction avec la modélisation proposée.

Le troisième modèle, celui de Van Velzen & Leerlooijer^[33, 34], traite uniquement de l'endommagement interne. Grâce à la résolution des équations de continuité et de filtration (Iwasaki), les auteurs proposent un modèle à deux paramètres à savoir le coefficient de filtration volumique, λ_v , et le facteur d'endommagement δ_f . Ces deux paramètres peuvent être déterminés expérimentalement par des tests sur carotte avec prises de pression intermédiaires le long de celle-ci. Ce modèle constitue une avancée importante par rapport aux deux premiers dans la mesure où il ne fait pas intervenir la notion de profondeur d'endommagement et n'attribue pas de perméabilité propre au cake interne.

L'endommagement interne est considéré comme un simple processus de filtration qui altère la perméabilité du milieu.

Les deux modèles suivants, celui de Pang et Sharma^[35] et celui de Rochon^[36], découlent d'une approche similaire qui consiste en une combinaison des modèles précédents. L'endommagement est traité comme un processus global résultant de la succession dans le temps d'un endommagement interne de type van Velzen et de la formation d'un cake externe avec introduction d'un temps t^* ou d'un volume V^* de transition entre les deux types d'endommagement. Ces deux modèles diffèrent par le moyen d'estimer le point de transition. Pang & Sharma proposent de déterminer t^* par simulation alors que Rochon et al. proposent une équation analytique pour calculer V^* en fonction d'un "Jamming ratio" critique, α^* , et des autres paramètres du modèle pour lesquels des relations empiriques sont proposées.

Concernant le cake interne, il nous semble qu'en présence d'un endommagement interne dominant une distinction devrait être faite entre la rétention par dépôt de surface et la formation d'un cake interne proprement dit (qui pourrait correspondre à ce que van Velzen a dénommé "cake du second ordre"). Ce cake interne peut être partiel (en présence d'une distribution large dans la taille des pores et des particules) ou total. La formation du cake interne partirait de la face d'entrée (initiation par pontage des pores) et progresserait vers l'intérieur du milieu sur une certaine distance (profondeur d'endommagement). Si cette distance est plus grande que la longueur du milieu, on atteindrait un état stationnaire avec un cake interne partiel homogène tout au long de l'échantillon. Dans le cas contraire, les pores restés ouverts (les plus gros) n'étant plus connectés, il y aura rapidement remplissage des chemins de passage résiduels puis formation et croissance d'un cake externe homogène sur la face d'entrée.

Pour le cake externe, les cinq modèles adoptent la même approche et les mêmes hypothèses concernant les caractéristiques du cake. L'endommagement interne est supposé ne plus évoluer dès le début de la formation du cake externe et les caractéristiques (perméabilité, porosité) de ce dernier sont supposées constantes et uniformes pendant la croissance du cake. Ceci permet d'écrire simplement l'équation bilan et d'en déduire une relation linéaire entre l'épaisseur du cake et le volume filtré. En appliquant la loi de Darcy, l'équation générale suivante est alors obtenue :

$$\Delta P \cdot \frac{dt}{dV} = aV + b \quad (55)$$

A pression constante, cette relation correspond à l'équation classique de la filtration statique (comportement parabolique). Rochon et al. ont émis des réserves quant à l'hypothèse concernant l'invariance des propriétés du cake dans le cas d'une injection à pression constante. Ce cas n'a donc pas été traité dans leur modèle.

Avec l'hypothèse d'un cake de caractéristiques constantes, l'équation (55) est valable aussi bien à débit constant qu'à pression constante. L'exploitation classique des résultats consiste alors à déterminer les caractéristiques du cake à partir de la pente a et une relation $k_c(\phi_c)$ de type Kozeny-Carman et à caractériser le milieu endommagé par sa perméabilité k^* au départ du cake externe. Celle-ci est déduite de l'ordonnée à l'origine b . Ces données sont alors utilisées dans les versions radiales des différents modèles pour prédire l'injectivité des puits.

En résumé, l'endommagement par formation d'un cake externe nous semble correctement modélisé sous réserve de la formation d'un cake à caractéristiques constantes et uniformes. La modélisation du cake interne est, malgré les efforts, loin d'être satisfaisante. Ceci n'est pas pour nous surprendre dans la mesure où cet endommagement fait intervenir le milieu, le fluide injecté et leurs interactions mutuelles donc des paramètres physiques, géométriques et physicochimiques souvent

difficilement contrôlables sinon inaccessibles. Même des modélisations simples telles que celles de Barkman & Davidson ou d'Eylander n'échappent qu'apparemment à cette difficulté dans la mesure où celle-ci se retrouve dans la notion de profondeur d'endommagement dont l'introduction s'est avérée nécessaire mais dont l'estimation *a priori* n'est pas aisée.

4.2 le modèle PARIS IFP

Le modèle PARIS (figure FIG 14) développé à l'IFP^[37] pour la simulation 1D de l'endommagement par les colloïdes est notamment fondé sur la description du milieu poreux selon le modèle GPT présenté au chapitre 2.

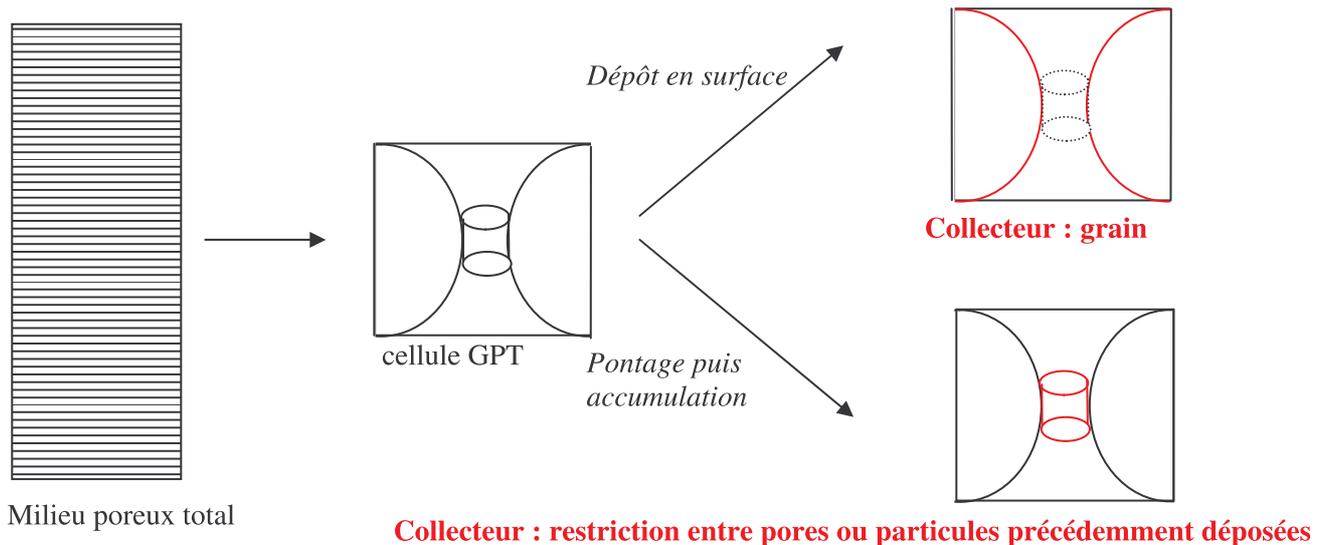


FIG 14 : Modèle PARIS – modélisation du dépôt

Les différents mécanismes de dépôt pouvant conduire au colmatage sont implémentés dans ce modèle. Le processus de colmatage est sensé se dérouler en quatre étapes successives : dépôt en surface des grains, pontage des restrictions entre pores, accumulation de particules en amont des ponts et formation du cake externe. Le milieu est découpé en cellules élémentaires selon la procédure définie par Payatakes^[38]. Cette modélisation est parfaitement bien adaptée à la mise en évidence de la réduction de perméabilité grâce à la prise en compte de la spécificité du dépôt au niveau des restrictions entre pores.

Chapitre 4. Revue de littérature

La littérature regorge d'exemples d'étude des écoulements des émulsions en milieux poreux. Cependant, les émulsions étant des systèmes complexes, les conclusions des différents auteurs ne sont pas toujours identiques voire même parfois incompatibles. Il suffit pour cela de comparer les modèles évoqués au paragraphe suivant pour s'en convaincre.

Une description plus complète des émulsions que nous avons utilisées et de leurs propriétés est proposée dans la seconde partie de ce rapport.

1 Modèles historiques

1.1 Le modèle d'Alvarado et Marsden^[39] : modèle du fluide visqueux continu

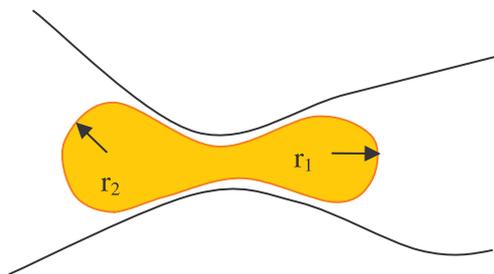
Les émulsions traitées selon ce modèle sont des macroémulsions ($d_p > 1\mu\text{m}$) relativement stables (quelques heures) de type O/W et de taille caractéristique comparable à celle des restrictions entre pores. Elles sont, par ailleurs, fortement concentrées (entre 10 et 70% d'huile en volume).

Elles sont décrites à l'aide de leur comportement rhéologique en milieu poreux ce qui se traduit par un comportement non newtonien de type rhéofluidifiant aux plus fortes concentrations. Le calage des résultats obtenus avec ceux d'un écoulement d'un fluide visqueux modèle dans un capillaire est très bon.

1.2 Le modèle de Mac Auliffe et Devereux : modèle du retard à l'élution

Mac Auliffe^[40] et Devereux^[41, 42] ont développé un modèle analogue (diphase dans le cas de Devereux) qui tient compte principalement des effets des forces capillaires subies par une goutte d'huile qui s'écoule dans une restriction entre pores plus petite qu'elle.

Les émulsions considérées sont des émulsions de brut dans l'eau naturellement stabilisées par ajout d'alcalin. La concentration d'injection en huile est relativement faible.



La conclusion est que les gouttes d'huile sont ralenties du fait de leur grande taille et du besoin d'une pression excédant la pression capillaire pour pouvoir se déformer et passer au travers de la restriction. Avant cela, elles sont piégées et bouchent les pores ce qui se traduit par une réduction immédiate de mobilité.

FIG 15 : Phénomène de "straining" – colmatage d'un pore par une goutte avec déformation

1.3 Le modèle de Soo et Radke (raffinement de Cortis) : modèle de la filtration en profondeur

Ce modèle de Soo et Radke^[43-45] est comme son nom l'indique fondé sur la théorie de la filtration en profondeur. Des trois modèles cités ici, il est le seul à prendre en compte physiquement l'existence d'une distribution en taille des pores. Pour cela, la modélisation tient compte à la fois du colmatage des pores (straining) et de la possibilité de déposer en surface des grains pour les plus grands pores.

Les émulsions étudiées sont aussi dans ce cas des émulsions O/W stables et diluées. La réduction de perméabilité (y compris l'existence d'une réduction de perméabilité résiduelle) et la concentration de l'effluent sont correctement décrites grâce à trois paramètres:

- λ , coefficient de filtration (caractéristique de la longueur moyenne de pénétration d'une particule)
- α , paramètre de redistribution du fluide (traduit la réorientation de l'écoulement vers les pores non colmatables)
- β , paramètre de réduction du débit (relation linéaire entre quantité déposée et perméabilité)

Ce modèle est le plus physique des trois bien qu'il nécessite le calage de nombreux paramètres et qu'il ne tienne pas compte du caractère déformable des gouttes d'huile ni de l'éventualité d'un pontage.

2 Évaluation et validité des modèles

2.1 Le modèle d'Alvarado et Marsden^[39] : modèle du fluide visqueux continu

L'inconvénient de ce modèle est qu'il n'intègre l'effet des gouttes qu'à travers une modification de la viscosité apparente du fluide. Il n'est en aucun cas envisagé de rétention des gouttes en tant qu'entités individuelles et ceci malgré les fortes réductions de mobilité observées pouvant atteindre 40%. Le modèle décrit n'est valable que dans le cas des émulsions très fortement concentrées et ne donne par ailleurs aucune explication pour la réduction de perméabilité finale obtenue.

2.2 Le modèle de Mac Auliffe et Devereux : modèle du retard à l'élution

Ce modèle contrairement au précédent a le mérite d'expliquer la réduction de mobilité observée en cours d'essai par le piégeage des gouttes au sein des restrictions entre pores. Toutefois la réduction de perméabilité résiduelle finale après réinjection du solvant ne peut être expliquée dans certains cas par ce mécanisme. En effet, une forte réduction de perméabilité est observée lorsque les gouttes sont beaucoup plus petites que les restrictions entre pores où le straining ne peut être le mode de capture prédominant.

2.3 Le modèle de Soo et Radke (Cortis) : modèle de la filtration en profondeur

La qualité principale de ce dernier modèle est de parvenir à décrire la quasi totalité des résultats expérimentaux obtenus. Toutefois, la physique sous-jacente des trois paramètres précédemment définis n'est pas toujours très claire. Certains résultats, tels que les fortes réductions de perméabilités observées pour de petites gouttes avec interaction répulsive entre grain et goutte, peinent à être correctement expliqués. L'hypothèse d'un piégeage dans les zones de recirculation ou dans les poches entre grains paraît peu plausible pour expliquer de telles réductions. Comme évoqué dans l'équation (8) de cette partie, la perte de charge est inversement proportionnelle à la puissance 4 du rayon ce qui traduit un effet prépondérant des particules déposées au niveau des restrictions entre pores.

3 Essais en laboratoire

Quel que soit le type d'émulsions considéré, il est communément admis que leur injection en milieu poreux engendre une réduction de perméabilité plus ou moins importante selon les cas. Les désaccords majeurs résident dans les mécanismes responsables de cette perte d'injectivité et sur la profondeur de l'endommagement induit.

3.1 Cas des miniémulsions ($d_p < 1\mu\text{m}$)

Il est intéressant de noter que ce cas de figure précis a fait l'objet de relativement peu d'études. Il est, de plus, souvent supposé que les gouttelettes sont suffisamment petites pour ne pas colmater les pores, du moins initialement. Elles sont donc susceptibles de se déposer au sein de la matrice poreuse uniquement en surface des grains. Ce mécanisme de dépôt souligne d'ores et déjà l'importance de la physico-chimie du milieu et du solvant de l'émulsion.

Ces effets sont parfaitement bien décrits dans l'étude de J.Soma sur l'écoulement d'émulsions diluées d'hexadecane dans de l'eau^[46]. Cependant, dans ce cas précis, la stabilité de l'émulsion injectée n'est pas assurée (pas de surfactant) ce qui implique que la réduction de perméabilité est attribuée à la coalescence des gouttelettes en surface et au "straining" des plus grosses gouttes ainsi obtenues dans les plus petits pores du milieu.

Aucune étude expérimentale traitant de la rétention en surface de gouttelettes d'huile stables autre que celle de Soo et Radke n'a été trouvée lors de cette revue de la littérature.

3.2 Cas des macroémulsions ($d_p > 1\mu\text{m}$)

Ici, la conclusion commune est que les macroémulsions produisent des réductions de perméabilité importantes (beaucoup plus importantes que les miniémulsions en tout cas) et ne conduisent pas à un endommagement homogène du milieu. La saturation en huile décroît le long de la carotte car les plus grosses gouttes se trouvent piégées en entrée et que la saturation est amorcée sur les sections suivantes avec des gouttes de plus petite taille^[47].

Cependant l'endommagement est important sur l'intégralité de l'échantillon comme le montrent les essais de L.Romero^[48]. L'irréversibilité du colmatage généré suppose une possible utilisation des émulsions comme fluide de diversion^[48]. Globalement, le modèle de Soo et Radke faisant du "straining" le responsable majeur de la perte de perméabilité est communément admis.

3.3 Étude plus particulière du squeeze et du snap-off

Les phénomènes de snap-off et/ou de squeeze, caractéristiques de l'écoulement de ce type d'émulsion, ne sont évoqués qu'à de rares exceptions^[49, 50].

L'étude de C.Rey^[50] montre bien l'apparition de ces deux phénomènes mais elle a été conduite sur des membranes isopores. Les résultats obtenus sont de, ce fait, difficilement généralisables à un milieu poreux réel d'épaisseur non négligeable.

L'étude de Soo et Radke^[49] traite des effets de la vitesse sur les différents modes d'écoulement d'une émulsion. Il s'agit majoritairement d'une étude théorique où la modélisation des endommagements est faite sur la base de la théorie de la filtration en profondeur. Quelques essais expérimentaux sont décrits pour étayer le modèle. Deux modes de capture sont pris en compte: le

"straining" où la goutte est plus grosse que la restriction entre pores et "l'interception" où le rapport de taille est inverse.

Dans le cas du straining, les auteurs concluent que pour des milieux poreux granulaires, le squeeze apparaît pour des nombres capillaires de l'ordre de 10^{-4} . La rupture d'une goutte peut, elle, s'opérer selon 2 mécanismes suivant le comportement de la phase mouillante; c'est-à-dire stagnante ou s'écoulant autour de la goutte piégée. Quoiqu'il en soit, pour que le snap-off ait lieu, il faut que la goutte soit considérablement plus grande que la restriction entre pores. Des considérations géométriques simples donnent un rapport de l'ordre de 4 environ. Les auteurs supposent que dans le cadre des précédentes hypothèses le snap-off se produit pour un nombre capillaire très légèrement inférieur mais sensiblement du même ordre de grandeur que celui du squeeze.

Un dernier mécanisme, différent des deux précédents, faisant appel à la digitation de la phase continue dans la goutte piégée est évoqué. Une évaluation approximative du nombre capillaire nécessaire à la rupture dans ce cas de figure particulier conduit à une valeur de l'ordre de un pour des gouttes et des restrictions entre pores de taille équivalente. Ce mécanisme ne sera donc pas pris en compte en milieu poreux.

Dans le cas de l'interception, les auteurs concluent que l'impact de la vitesse sur l'endommagement est relativement négligeable (la capture a lieu ou non avec une transition brutale pour la vitesse critique). En ce qui concerne la possibilité de coupure de la goutte en surface, un nombre capillaire supérieur à 0,1 est nécessaire.

Toutes les valeurs critiques de nombres capillaires déterminées dans ce papier dépendent très fortement de la structure réelle du milieu poreux. De plus, des nombres capillaires de l'ordre de l'unité sont quasi impossibles à observer dans des conditions réelles standards d'injection.

3.4 Cas réels: exemple des eaux de production

La réinjection des eaux de production est une option assez largement exploitée pour transformer l'eau, jusqu'à présent considérée comme sous-produit de l'exploitation pétrolière, en ressource à forte valeur ajoutée. Les deux valorisations les plus souvent envisagées sont la réinjection pour le maintien de la pression ou l'utilisation en tant que fluide pour l'EOR (Enhanced Oil Recovery). De nombreuses études menées ces dernières années démontrent l'intérêt croissant pour ces techniques^[51-53]. Cependant, bien qu'économiquement attractives, les opérations de PWRI (Produced Water Re-Injection) font face à de nombreux défis techniques comme ceux concernant les pertes d'injectivité et la corrosion entre autres.

Les eaux de production sont des systèmes complexes qui sont souvent réactifs et riches de plusieurs composés organiques et biologiques. Malgré des traitements de surface relativement poussés, le fluide à réinjecter contient toujours des traces de particules solides et d'émulsions résiduelles huile dans eau. Ces deux composants possèdent malheureusement un très grand pouvoir de colmatage^[54, 55].

Dans la majorité des opérations de PWRI, le maintien de l'injectivité sur le long terme passe par la fracturation^[55-57]. Celle-ci peut être présente à l'origine (fracture naturelle), intentionnellement provoquée, ou induite par le contraste thermique entre les eaux injectées et le réservoir. Lorsque le schéma d'injection reste matriciel, une diminution continue de l'indice d'injectivité est toujours observée et, ceci, même dans le cas de formations sableuses très perméables dites "soft rocks"^[52, 56]. Il ressort des études les plus récentes que la plupart des puits où l'injection ou la réinjection des eaux de production est pratiquée sont probablement fracturés et qu'il est donc, dans ce cas, nécessaire de prendre en compte les problèmes supplémentaires de propagation-colmatage des fractures précédemment évoquées. Assez clairement, la présence de fractures peut avoir un effet fortement

préjudiciable si le but est d'utiliser les eaux de production comme fluide pour l'EOR dans la mesure où les fractures modifient très fortement la répartition des fluides au sein de la matrice poreuse.

Quoiqu'il en soit, et quel que soit le schéma d'injection envisagé, il est primordial de définir des spécifications pour les eaux à réinjecter de façon à assurer une injectivité acceptable au cours du temps. Pour ce faire, l'impact des différents constituants de ces eaux doit être évalué de façon précise et rigoureuse. Il a déjà été clairement démontré que la présence simultanée d'huile et de solides dans les eaux de production conduit à un endommagement beaucoup plus important que celui obtenu par simple superposition des endommagements séparés^[54-56, 58-60]. L'effet des particules solides a fait l'objet de très nombreuses études contrairement à celui des émulsions résiduelles O/W qui reste encore relativement flou. Il est important de noter que les émulsions peuvent aussi être générées in situ à partir de l'huile résiduelle en place^[61-63].

Notre travail s'inscrit donc dans cette ligne qui visera à mieux décrire et modéliser l'impact de l'écoulement et de la rétention d'émulsions O/W stables et diluées en terme d'endommagement du milieu poreux.

PARTIE B
PROCEDURES
EXPERIMENTALES

Chapitre 1. Matériaux et milieux poreux

Nous nous intéresserons dans ce premier chapitre au matériau constitutif des milieux poreux, c'est-à-dire le carbure de silicium (SiC). Un des grands avantages du SiC, outre sa morphologie représentative et sa granulométrie adaptable, est sa faible réactivité chimique. Contrairement au verre et après le traitement exposé dans la suite de ce chapitre, il peut être considéré comme un matériau chimiquement inerte. Il est, de plus, relativement bien représentatif des sables d'un point de vue morphologique.

1 Généralités

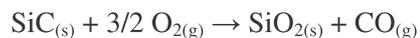
1.1 Propriétés, synthèse et utilisation

Le carbure de silicium est un matériau cristallin de couleur grise aux reflets irisés. Il s'agit d'un composé majoritairement synthétique puisqu'il n'est naturellement fabriqué que dans les conditions de température et de pression du centre de la Terre. Il existe, cependant, à l'état de traces dans certaines météorites ce qui a permis sa découverte en 1905 par Henri Moissan.

Sa synthèse a lieu à chaud par action du silicium pur sur du carbone ou par réduction de la silice (SiO₂) en présence d'un excès de carbone. Grâce à sa très bonne stabilité thermique et chimique et à sa dureté, il est utilisé dans de nombreux domaines. Le plus souvent, il sert en tant qu'abrasif ou comme semi-conducteur à large bande en électronique.

1.2 Réactivité chimique

Bien que particulièrement stable, le SiC s'oxyde naturellement à l'air^[64]. Cette oxydation, pour des pressions partielles en oxygène et des températures élevées, conduit à la formation d'une fine couche d'oxyde en surface (passivation) selon la réaction:



Cette couche est relativement peu épaisse à cause de la faible diffusivité de l'oxygène au sein de cette couche d'oxyde nouvellement formée. Sous des conditions plus contraignantes (T de l'ordre de 1400°C et faible pression en O₂), l'oxydation devient active et la couche d'oxyde croît lentement (les produits formés sont gazeux). La croissance de la couche est anisotrope mais de structure identique sur toutes les faces. En particulier, à des températures inférieures à 800°C, la couche d'oxyde est amorphe (silice) puis devient ensuite cristalline (quartz) quand la température augmente.

2 Préparation du SiC

2.1 Quelques données...

Le SiC utilisé est une poudre commercialisée en tant qu'abrasif par la société Peter Wolters sous le nom microLap[®] (Rensburg, Allemagne). Cette poudre est obtenue par broyage suivi d'un tamisage calibré.

Fe	0.20%
Al ₂ O ₃	0.10%
CaO	0.03%
MgO	0.01%
Na ₂ O	0.02%

TAB 3 : Données du fournisseur concernant les impuretés du SiC

2.2 Protocole de traitement pré-injection

Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats, le traitement du matériau constitutif du milieu poreux doit être standardisé. Il est, en effet, important d'avoir un état de surface reproductible pour toutes les expériences (en particulier pour l'étude du dépôt) afin de permettre l'interprétation des résultats.

Le prétraitement se déroule en 6 étapes successives décrites ci dessous :

- 1. Lavages multiples à l'acide chlorhydrique environ 1M

Cette étape permet d'éliminer toutes les impuretés réactives en milieu acide dont le fer plus particulièrement présent en quantité non négligeable dans la poudre (environ 0.2% d'après les données fournisseur)

Le surnageant obtenu au cours de ces lavages est trouble dû à la présence de fines (plus petites particules issues du broyage) et à la formation des ions ferreux ou ferriques.

- 2. Rinçages à l'eau distillée pour revenir à pH faiblement acide

Ici, il y a un très fort dégagement de fines en particulier lors de l'utilisation de la cuve à ultrasons. Celles-ci sont éliminées par rinçages successifs. Une partie du surnageant est conservé en vue d'une détermination des propriétés de surface du milieu sur les fines. Ce sont ces fines qui, après avoir subi le même traitement que les grains, seront utilisées pour les mesures de potentiel ζ en fonction de la salinité.

- 3. Oxydation à 350°C pendant 8h

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, le SiC va subir à cette température une passivation de surface. Dans les conditions choisies, on s'attend à une oxydation de faible épaisseur et à une couche de type siliceuse.

- 4. Traitements à la soude aqueuse environ 1M sous ultrasons

L'objectif, ici, est l'ionisation des groupements silanol de la couche de silice créée pour permettre un meilleur relargage des fines dans la phase aqueuse en maximisant les répulsions entre les fines et les grains auxquels elles adhéraient.

- 5. Rinçages à l'eau distillée sous ultrasons

Le pH est progressivement ramené à la valeur de l'eau distillée (5.5-6.5) toujours sous ultrasons pour augmenter l'élimination des fines.

- 6. Nouvelle oxydation à 350°C pendant 8h

L'élimination des petites particules déposées en surface évoquée ci-dessus nécessite une nouvelle étape d'oxydation du matériau dans la mesure où une nouvelle fraction de la surface des grains est devenue oxydable grâce à cette désorption. Cette dernière étape assure un état de surface quasi-identique à l'ensemble du matériau.

A l'issue de ce traitement d'une durée approximative de 2 semaines, le matériau peut être considéré comme relativement homogène et ainsi être utilisé pour la réalisation de milieux poreux. La suppression partielle des fines permet d'inhiber certains phénomènes de migration observés surtout à faible salinité qui peuvent induire des variations locales de perméabilité par colmatage et, de ce fait, interférer avec les gouttelettes d'huile rendant ainsi difficile l'interprétation des résultats. Le carbure de silicium obtenu présente alors une fine couche oxydée portant environ 30% de groupement silanol (SiOH)^[65, 66].

Avant le tassage des grains au sein de la cellule d'écoulement, la quantité nécessaire au remplissage est oxydée pendant 4 h supplémentaires pour parfaire le traitement.

3 Caractérisations du SiC

3.1 Évaluation de la granulométrie par diffusion statique de la lumière

En supposant un indice de réfraction moyen de 2,61 trouvé dans la littérature pour la moissonite, les distributions de taille suivantes ont été obtenues suivant la granulométrie annoncée par le fabricant:

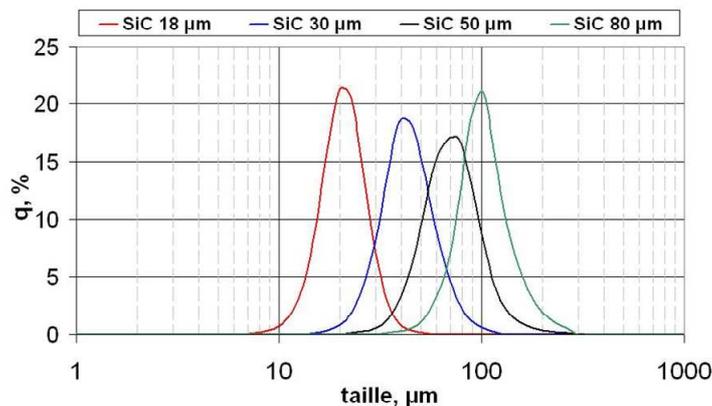


FIG 16 : Distributions de taille des différentes coupures granulométriques du SiC

Globalement, les tailles médianes déterminées par granulométrie sont supérieures à celles fournies par le fabricant. Les différences observées s'expliquent par le fait que les tailles fournisseurs sont obtenues par tamisage et non par une technique de diffusion de la lumière. La granulométrie laser fournit les tailles médianes suivantes : 19 µm, 39 µm, 66 µm et 94 µm pour respectivement les SiC 18, 30, 50 et 80 µm.

Par souci de simplicité, les granulométries fournisseurs seront conservées comme dénomination. La technique de mesure de taille sera exposée plus en détail dans la partie traitant des émulsions.

3.2 Distribution estimée de la taille des restrictions entre pores

Seul le cas du SiC 30 μm sera discuté ici.

Dans l'optique de mieux appréhender la possibilité du straining des gouttelettes dans des restrictions entre pores plus petites qu'elles, nous avons tenté d'obtenir la distribution volumique de ces restrictions par deux méthodes équivalentes.

3.2.1 Distribution déterminée par porosimétrie mercure

Dans ce cas, un échantillon de faible volume a été approximativement tassé dans un porte échantillon. Les grilles adaptées au sein de la cellule sont les mêmes que celles utilisées lors des essais d'écoulement (grille nylon d'ouverture de maille de 15 μm).

Cette méthode est plus traditionnellement appliquée dans le cas de carottes consolidées de roches poreuses type grès ou carbonate. La distribution en taille obtenue est présentée sur la figure FIG 17 :

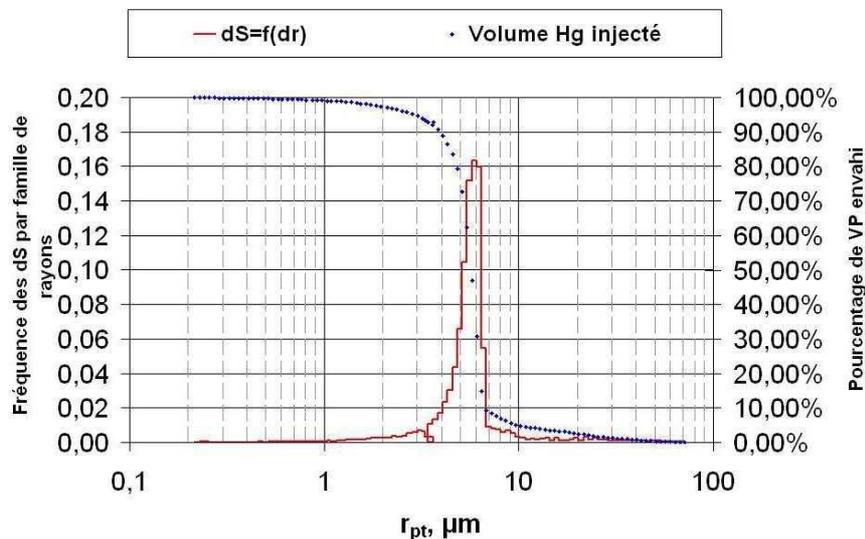


FIG 17 : Distribution estimée de la taille des restrictions entre pores par porosimétrie Mercure

On note qu'il existe un écart notable entre la valeur moyenne du rayon hydrodynamique déterminée ici (6 μm) et celle calculée à l'aide du rayon hydrodynamique GPT (équation (10) : 3,5 μm). Le modèle capillaire suppose l'équivalence entre le milieu poreux réel et un faisceau de tubes capillaires tous identiques. Il n'existe, donc, pas à proprement parler de distribution de taille des pores dans cette modélisation. La porosimétrie mercure tient, elle, compte plus précisément de la structure réelle du milieu poreux puisque le fluide envahit la matrice. Cependant, la valeur du rayon est obtenue par la loi de Laplace simplifiée ce qui suppose à nouveau une géométrie circulaire moyennée pour la restriction entre pores. Il ne s'agit, en fait, que d'une application déguisée du modèle capillaire.

Ainsi si l'on suppose une géométrie elliptique pour la restriction entre pores, en égalisant les pressions capillaires pour le cas de l'ellipse et du cercle on obtient:

$$r_{pt,Hg} = \frac{2}{1/R_a + 1/R_b} \quad \text{où } R_a \text{ et } R_b \text{ désignent les rayons min et max de l'ellipse} \quad (56)$$

Il est possible de décrire R_b sous la forme αR_a avec $\alpha > 1$ ce qui réduit l'expression suivante à:

$$r_{pt,Hg} = \frac{2\alpha}{\alpha + 1} R_a \quad (57)$$

Dans le cas le plus extrême où α tend vers l'infini, il apparaît que $r_{pt,Hg} = 2R_a$. Expérimentalement, le rayon capillaire semble très proche de R_a ce qui peut ainsi expliquer la différence observée plus haut dans les rayons hydrodynamiques.

3.2.2 Distribution déterminée par centrifugation

Ici, deux milieux poreux quasi identiques à ceux utilisés pour les essais d'injection (corps de cellule en verre sans prises de pression intermédiaires) ont été initialement saturés à l'eau distillée. Il a été vérifié avant de débiter l'essai de centrifugation que le milieu poreux possédait une saturation en eau égale à 100% sous pression atmosphérique. Pour ce faire, les connectiques des embouts fermant le massif ont été démontées et le milieu suspendu en position verticale sous pression atmosphérique pendant 24 h (voir paragraphe 4 pour un schéma de la cellule).

Les deux milieux poreux ont ensuite été calés en vis à vis dans les godets de la centrifugeuse pour équilibrer au mieux la rotation de cette dernière. Au cours de l'essai, un des deux milieux a subi un léger détassage. Seule la courbe de pression capillaire valable, présentée sur la figure FIG 18 sera exploitée ici.

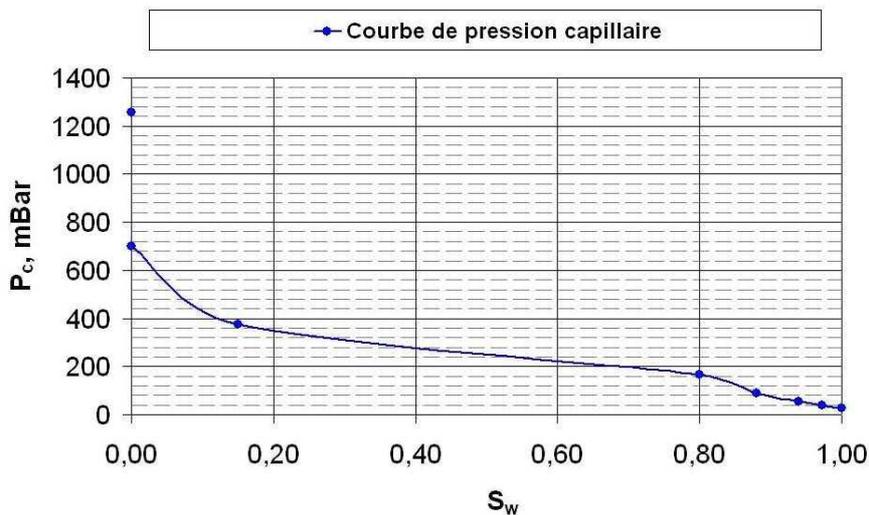


FIG 18 : Courbe de pression capillaire air/eau à température ambiante – cas du SiC 30 μ m

En supposant une restriction entre pores de forme circulaire, la pression capillaire est donnée très simplement par la loi de Laplace avec r_{pt} , rayon de la restriction entre pores :

$$P_c = \frac{2\gamma}{r_{pt}} \quad \text{où } \gamma = 73 \text{ mN.m}^{-1} \text{ pour l'interface air/eau à } 20^\circ\text{C} \quad (58)$$

Dans cette expression, il est supposé que l'angle de contact eau-air-grain est nul ce qui est probablement valable dans la mesure où le caractère hydrophile du milieu poreux est maximisé par le traitement amont des grains.

Il est donc facile d'en déduire une distribution approximative de la taille des pores. Elle est fournie sur la figure suivante. Cette distribution paraît plus compatible avec le calcul du rayon

hydrodynamique du modèle GPT. Elle est aussi plutôt cohérente avec la règle empirique qui veut que le diamètre hydrodynamique des restrictions entre pores soit 4 à 5 fois plus petit que celui des grains.

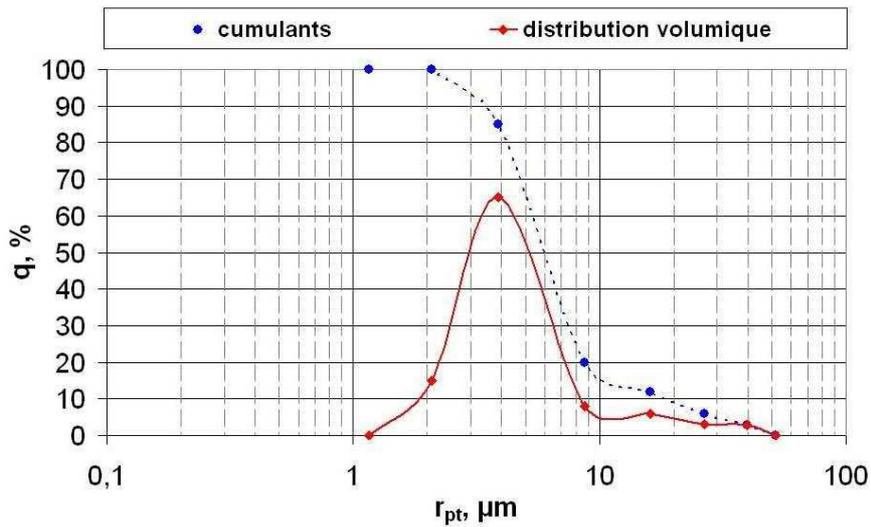


FIG 19 : Distribution estimée de la taille des restrictions entre pores – cas du SiC 30 µm

Il aurait été intéressant de pouvoir raffiner un peu plus la mesure en ayant plus de points expérimentaux pour lisser la courbe. Cependant, la saturation résiduelle en eau étant mesurée par double pesée, il est nécessaire que l'eau expulsée soit en quantité suffisamment significative pour minimiser l'erreur. La présence de très grands pores (taille supérieure à 10 µm) est très probablement lié à un tassage plus approximatif du massif que dans les essais réels d'injection. Il n'est pas vraiment maintenu fermement clos lors de la centrifugation.

Pour conclure ce paragraphe, les différentes distributions en taille obtenues sont superposées sur une même figure (voir figure FIG 20).

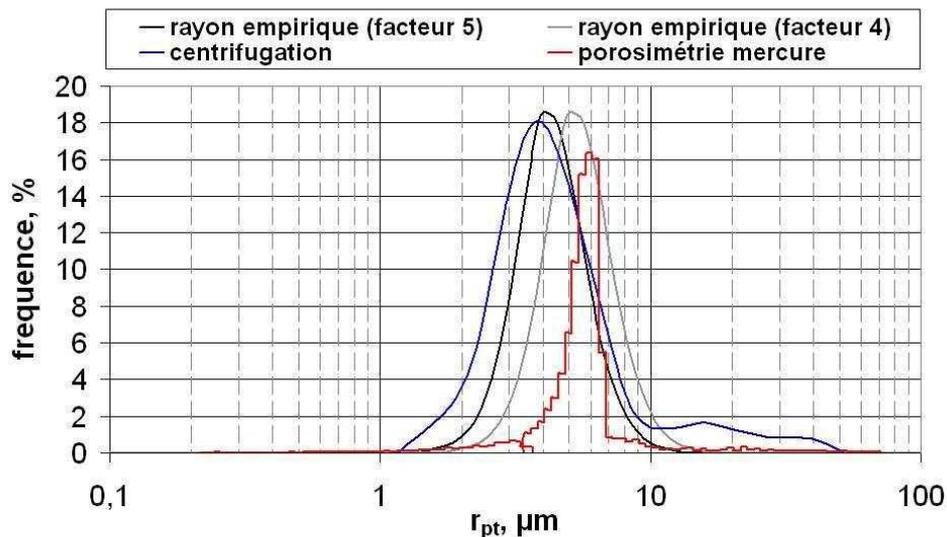


FIG 20 : Comparaison des différentes distributions de taille des restrictions entre pores – cas du SiC 30 µm

Assez simplement, les distributions obtenues par la règle empirique du 1/4-1/5 semblent représenter plutôt correctement la réalité.

3.3 Propriétés physicochimiques: détermination des potentiels ζ

Les potentiels ζ des grains de SiC ont pu être mesurés sur les fines extraites en fin du traitement du SiC 18 μm . Ces fines ont subi l'intégralité du traitement décrit au paragraphe 2.2.2 pour s'assurer que leur chimie de surface est identique à celle des grains utilisés pour la construction du milieu poreux. En faisant varier la salinité du solvant et dans le cadre de la théorie de Smoluchowski, les valeurs suivantes de potentiel ζ ont été obtenues après conversion de la mobilité électrophorétique :

Salinités en M de NaCl	0,001	0,01	0,05	0,1	0,5
Potentiel ζ en mV	-48+/-1	-48+/-1	-34+/-1	-29+/-1	-14+/-1

TAB 4: Potentiels ζ des grains de SiC en fonction de la salinité

4 Préparation des milieux poreux

Chaque milieu poreux, aussi appelé massif, est réalisé par tassage manuel de petites quantités de SiC dans une cellule porte échantillon de 1,5 cm de diamètre et de longueur variable, soit 6 soit 13 cm de long en Makrolon[®]. Cette cellule est constituée de deux embouts sur lesquels sont montés un porte filtre et une grille en inox ou en nylon de diamètre de maille légèrement inférieur aux grains de façon à empêcher que le massif ne se délite. Elle est, par ailleurs, munie de plusieurs prises de pressions dont une sur chaque embout et trois intermédiaires situées respectivement à 2,5, 6,5 et 10,5 cm sur le corps de 13 cm et 2, 3 et 4 cm sur le corps de 6 cm.

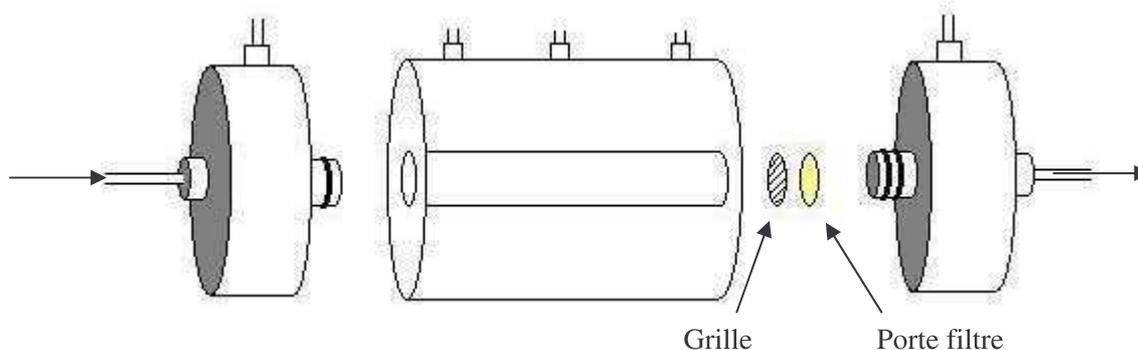


FIG 21 : Schéma simplifié de la cellule d'injection

Une fois tassé, le milieu est maintenu fermé à l'aide de tiges métalliques filetées, puis dans un premier temps, purgé de son air par aspiration sous vide et ensuite saturé à la saumure de salinité identique à celle de la future émulsion à injecter. La cellule est finalement intégrée au montage d'injection et les prises de pressions intermédiaires sont raccordées aux capteurs de pression différentiels (ABB Entrelec) préalablement saturés à l'eau distillée et étalonnés. Les propriétés pétrophysiques, porosité et perméabilité, du massif sont déterminées respectivement par double pesée

sur la cellule vide puis pleine et par régression linéaire sur les mesures des pertes de charges en fonction du débit d'injection (Q vs $\Delta pS/\mu L$: loi de Darcy (3)).

Chapitre 2. Les "colloïdes" : émulsions directes huile dans eau

Les émulsions injectées seront consciencieusement caractérisées et contrôlées pour assurer une bonne reproductibilité des expériences. Dans tous les cas, la concentration résiduelle en tensioactif libre sera ajustée de façon à ne jamais dépasser la concentration micellaire critique après dilution; ceci étant fait dans le but de minimiser au mieux tout phénomène d'adsorption parasite à la surface du milieu poreux

1 Synthèse des émulsions injectées

Des émulsions modèles relativement monodispersées ont été nécessaires à la réalisation des essais d'injection. La majorité d'entre elles ont été synthétisées grâce à un protocole simple faisant intervenir au maximum trois étapes : un mélange avec un homogénéisateur rotor stator à gradient de cisaillement variable et/ou un homogénéisateur haute pression puis une dilution à la concentration en huile souhaitée pour l'injection.

L'homogénéisateur rotor stator utilisé (Ultra-turrax IKA® T25 basic) présente des vitesses de rotation comprises entre 6500 et 24000 rpm et différents modèles d'axe faisant ainsi varier le gradient de cisaillement par l'intermédiaire de l'épaisseur de l'espace annulaire.

L'homogénéisateur haute pression utilisé est un APV Gaulin. Le principe consiste au passage à travers une duse de diamètre variable d'une émulsion grossière qui est dispersée en gouttes plus fines. La largeur de l'ouverture réglable est imposée manuellement par la pression statique en amont de la duse comprise entre une dizaine et une centaine de bars. La dispersion se fait par pulvérisation sous l'effet du gradient de pression entre l'amont et l'aval.

Les trois composants de l'émulsion sont du dodécane Rectapur (VWR Prolabo, France), un tensioactif non ionique, le Genapol-O-120 (Clariant, France) et une saumure filtrée et dégazée. Les saumures sont préparées par dissolution de la quantité nécessaire de chlorure de sodium NaCl et de 400 ppm de NaN_3 dans de l'eau distillée Milli-Q. La saumure est ensuite filtrée sur membrane Millipore 0,22 μm puis dégazée et conservée sous atmosphère inerte (hélium) avant ajout de l'émulsion. Toutes les émulsions injectées sont obtenues par dilution à la saumure d'émulsions mères concentrées de façon à minimiser la concentration en tensioactif résiduel libre et la concentration en huile potentiellement non émulsionnée. En effet, l'huile et le tensioactif sous forme libre peuvent modifier de façon notable les résultats expérimentaux et de ce fait en fausser les interprétations.

1.1 Protocoles de préparation

Les émulsions sont toujours préparées sous forme concentrée à 20 g d'huile par litre de saumure. Plus la taille médiane souhaitée est grande, plus le cisaillement employé est logiquement faible et plus

le rapport massique tensioactif/huile est petit. Dans le tableau TAB 5, sont résumées toutes les conditions opératoires utilisées en fonction de la taille médiane des gouttes obtenue.

Diamètre médian en μm	0.34	0.42	1.1	2.5	5.5	11.5
Ratio TA/huile en %	10	5%	3%	5%	2.5%	2.5%
Vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax en rpm	24000	24000	X	24000	6500	6500
Type d'axe	18G	18G	X	18G	25N	18G
Durée de cisaillement en min	10	10	X	10	5	5
Pression statique de l'APV en bars	10	10	10	X	X	X
Nombre de passages	4	1	1	X	X	X

TAB 5 : Protocole de préparation des émulsions

1.2 Caractérisations des émulsions

1.2.1 Mesure de taille

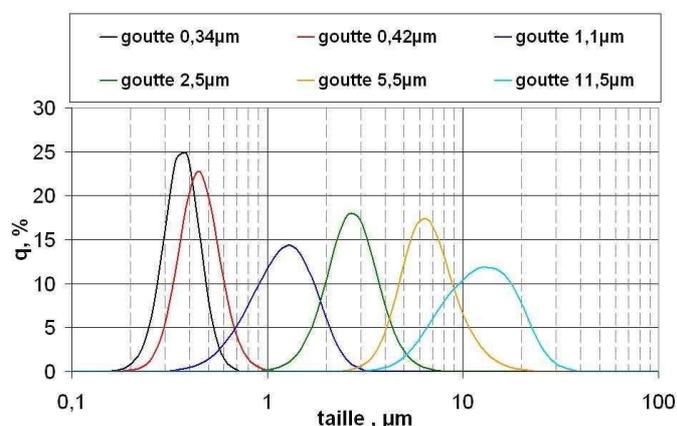


FIG 22 : Distributions de taille pour les différentes émulsions injectées.

La taille des émulsions est déterminée par granulométrie laser (Horiba LA-950). Il s'agit d'une mesure de diffusion statique multi-angles de la lumière dont les résultats reposent sur la déconvolution des figures de diffusion à l'aide de la théorie de Mie. Elle donne accès au rayon du coeur de la particule, c'est-à-dire à celui de la goutte d'huile sans la couche de tensioactif adsorbée.

La taille des plus petites gouttes étant dans la limite basse de résolution du granulomètre laser, une comparaison a été faite avec les résultats obtenus en PCS (Photon Correlation Spectroscopy). Le rayon déterminé par cette méthode est le rayon hydrodynamique équivalent de la particule et tient donc compte, lui, du surfactant adsorbé. Le Genapol-O-120 étant un oligomère; il a peu d'influence sur le rayon global. Les rayons déterminés par les deux méthodes sont donc équivalents (voir point rouge et points bleus sur la figure FIG 23). Les diamètres médians considérés seront donc ceux déterminés par granulométrie.

1.2.2 Stabilité dans le temps

La caractéristique majeure des émulsions injectées est leur relative stabilité temporelle au repos (en réalité sous faible agitation dans les essais considérés pour éviter le crémage). Cette bonne stabilité sous agitation lente permet de s'assurer que les futures modifications de taille en cours d'injection sont uniquement dues à l'écoulement et pas à un vieillissement incontrôlé.

Dans le cas présenté, ainsi que pour les autres tailles moyennes, il n'y a pas ou très peu de coalescence ce qui se traduit par une valeur de transmittance constante au cours du temps pour une

dilution identique. Le mûrissement est lui inévitable mais suffisamment lent pour considérer l'émulsion comme inchangée sur 7 jours (écart relatif de 5%).

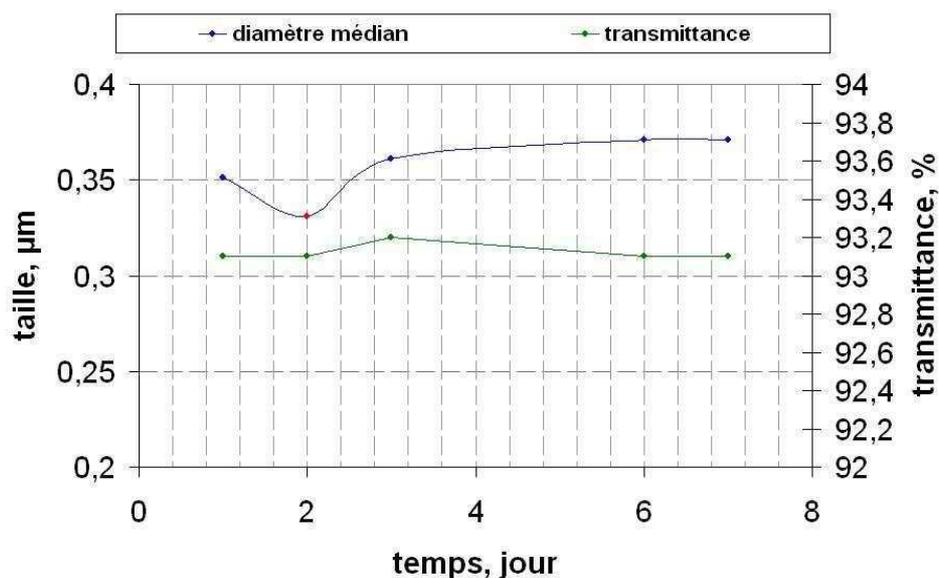


FIG 23 : Évolution type de la taille moyenne d'une émulsion à environ 100 ppm

Remarque: Le point rouge sur la courbe de taille de la figure FIG 23 est la mesure obtenue par PCS évoquée au paragraphe 1.2.1.

1.2.3 Potentiels ζ

A l'issue des premiers essais de dépôt, il est apparu intéressant de vérifier la présence ou non de charges à la surface des gouttelettes. Les mesures du potentiel ζ à différentes salinités ont mis en évidence la présence d'une charge négative, faible mais significative, qui décroît en valeur absolue avec la force ionique. Il est à noter que les valeurs de charge mesurées dépendent un peu de la cellule utilisée ainsi que du degré de maturation de l'émulsion. Les mesures ont été effectuées sur les gouttes de 0,35 μm ce qui assure que l'agitation thermique suffit à la mise en suspension pendant la durée de la mesure. Quoiqu'il en soit, pour les différentes salinités étudiées, des valeurs comprises dans les fourchettes du tableau ci-dessous ont toujours été obtenues :

Salinité en M de NaCl	0,001	0,01	0,05	0,1	0,5
Potentiel ζ en mV	de -13 à -10	de -13 à -10	de -8 à -6	de -5 à -3	n/a

TAB 6 : Plage de potentiels ζ en fonction de la salinité

1.2.4 Concentration réelle

Les émulsions injectées sont réalisées par dilution, il est donc important de connaître leur concentration réelle d'injection pour affiner les bilans de matière réalisés lors des essais de dépôt. L'étape d'homogénéisation haute pression, parfois nécessaire, induit une dilution de l'émulsion mère difficilement quantifiable en l'absence de dosage.

Pour pallier ce problème, des dosages au TOC (Total Organic Carbon) sont effectués pour contrôler les concentrations d'injection. Il ne s'agit, malgré tout, que d'une valeur approximative de

concentration car cette analyse nécessite de supposer que le ratio en tensioactif introduit en début de préparation se retrouve après dilution et, comme toujours dans le cas des émulsions, le résultat dépend du niveau de la prise d'essai. Un étalonnage préalable de la quantité de carbone due au tensioactif est nécessaire au calcul de la concentration en huile.

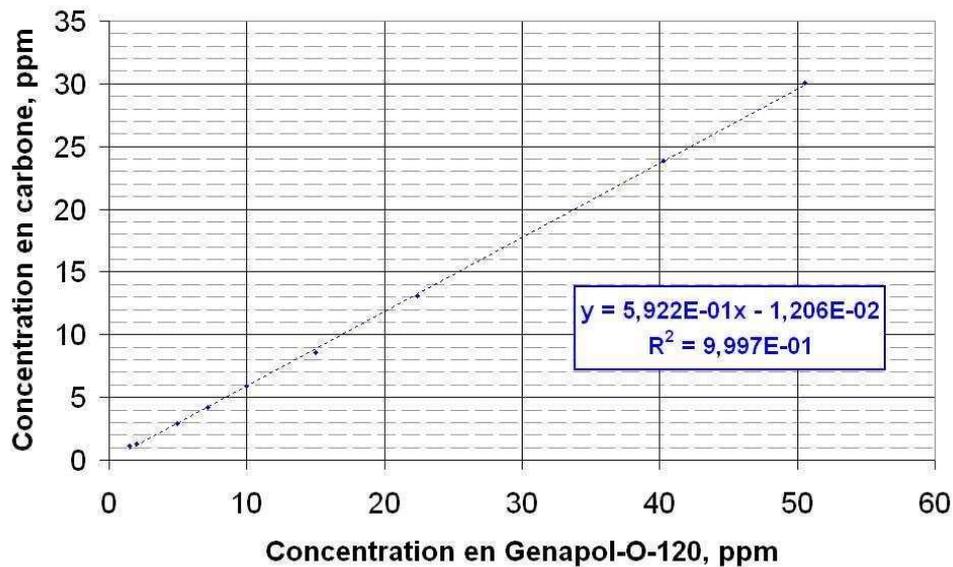


FIG 24 : Étalonnage en carbone du tensioactif

1.2.5 Tension interfaciale et concentration micellaire critique

Il est important de connaître l'ordre de grandeur de la tension interfaciale γ de notre système pour le calcul des nombres capillaires. Celle-ci a été mesurée pour différentes concentrations en tensioactif à l'aide d'un tensiomètre Kruss selon la méthode de la technique de Wilhelmy.

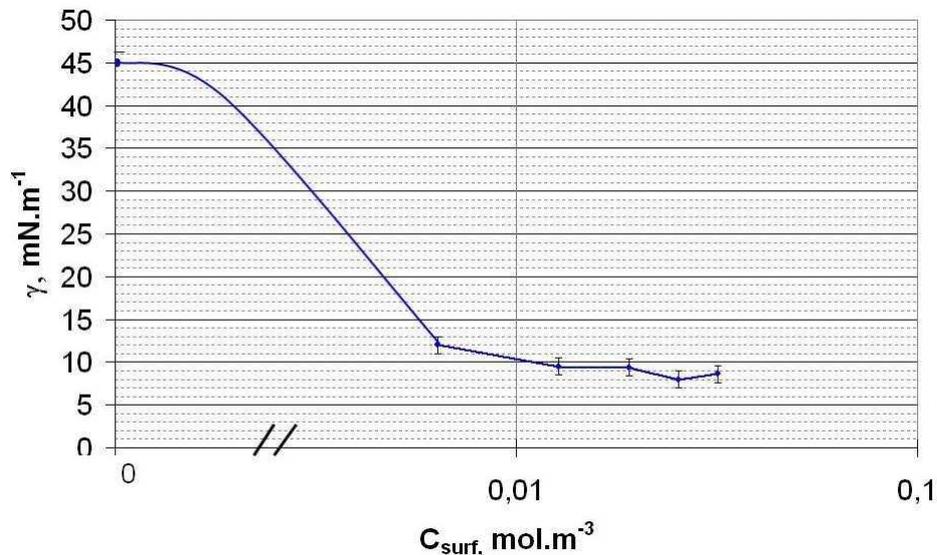


FIG 25 : Détermination expérimentale de γ pour notre système

La rupture de pente observée dans le graphe FIG 25 correspond à la concentration micellaire critique (CMC) où une bonne partie du tensioactif ajouté est consommée par la formation des micelles

(voir figure FIG 4) et donc ne migre plus vers l'interface. Le potentiel chimique ne varie plus et γ atteint sa valeur minimale.

Dans le cas particulier du Genapol-O-120, la première partie de l'étude a permis de démontrer l'absence d'impact de la salinité sur la tension interfaciale. Cet effet est logique dans la mesure où le tensioactif est de type non-ionique.

Comme indiqué sur la figure FIG 25, à une salinité de mesure de 0,1 M en NaCl, la CMC du Genapol-O-120 se situe entre 10 et 15 ppm pour et la valeur minimale de γ est environ de 8 mN.m^{-1} . Toutefois, cette tension interfaciale correspond à une valeur à l'équilibre pour une interface plane et fournira uniquement un ordre de grandeur pour le calcul des nombres caractéristiques de l'écoulement. Il faudrait en toute rigueur pouvoir déterminer la valeur dynamique de γ ce qui n'est pas possible expérimentalement.

Chapitre 3. Essai d'injection type

Ici, seront décrits succinctement le protocole expérimental d'injection commun à tous les essais dans un premier temps puis, l'exploitation des données acquises dans un second temps. La phase pré-injection sera la plus largement décrite dans la mesure où elle permet de minimiser au mieux les futurs problèmes expérimentaux.

1 Protocole expérimental

La saumure est injectée au(x) débit(s) de l'expérience dans le massif pendant une dizaine d'heures de façon à balayer les fines résiduelles et à vérifier la stabilité dans le temps de la réponse des capteurs de pression différentielle.

Les pressions en l'absence d'écoulement sont relevées au début de chaque essai pour vérifier l'absence de dérive liée à une fuite ou autre. La perméabilité est déterminée à l'aide de la loi de Darcy (voir partie A chapitre 2) en faisant varier les débits d'injection. Pendant ce temps, la valeur maximale de l'absorbance de l'émulsion est enregistrée en injectant celle-ci dans la dérivation et le spectrophotomètre (aux différents débits étudiés s'il s'agit d'une étude cinétique) à l'aide de la vanne 4 voies de sortie. Cette valeur constituera la référence de l'expérience en cours. Elle correspond à la concentration de référence C_0 de l'émulsion.

Après détermination de la perméabilité, la vanne 4 voies de sortie est commutée de façon à permettre l'écoulement de la saumure dans le spectrophotomètre de sortie au débit d'injection. L'absorbance mesurée décroît alors de la valeur référence de l'émulsion à celle de la saumure. L'écoulement de l'émulsion vers la sortie est maintenu en parallèle évitant ainsi tout crémage parasite dans les tubes d'injection. Une fois l'absorbance stabilisée à sa valeur minimale correspondant à la saumure pure, la vanne 4 voies d'entrée est à son tour commutée pour laisser l'émulsion s'écouler dans le milieu.

Quel que soit l'étude en cours, l'injection de l'émulsion est poursuivie jusqu'à stabilisation de l'absorbance en sortie. Les pertes de charges tendent alors vers une quasi stabilisation du moins sur les sections internes du massif (pas d'effet de bord).

La saumure est alors réinjectée dans le milieu poreux de façon à déterminer la perméabilité finale du massif. Celle-ci est obtenue de façon rigoureusement identique à la perméabilité initiale en faisant varier le débit d'injection.

A ce stade de l'essai, diverses variations supplémentaires peuvent être menées comme une désorption, une variation des débits d'injections de l'émulsion ou de la saumure ou autres pour compléter l'étude...

2 Montage

Le système expérimental est constitué de deux pompes alimentées respectivement par la saumure et l'émulsion, des capteurs de pressions, d'une cellule porte échantillon et d'un spectrophotomètre (figure FIG 26).

L'émulsion est injectée à l'aide d'une pompe Quizix QX et la saumure à l'aide d'une pompe Pharmacia P-900. Ces deux pompes sont connectées à la vanne 4 voies d'entrée qui permet d'injecter soit dans le massif tassé dans la cellule en Makrolon[®] soit dans la dérivation. En sortie de la dérivation et du massif se trouve une nouvelle vanne 4 voies qui autorise l'écoulement des effluents soit vers une poubelle soit vers le spectrophotomètre de sortie et le collecteur de fraction.

La majeure partie du montage est thermostatée (cellule porte échantillon + capteurs de pression + spectrophotomètre de sortie) pour minimiser les effets de température sur la viscosité de l'émulsion. Capteurs et spectrophotomètre sont reliés à une carte d'acquisition, elle-même connectée à un PC, ce qui permet la visualisation instantanée des pertes de charge et de l'absorbance.

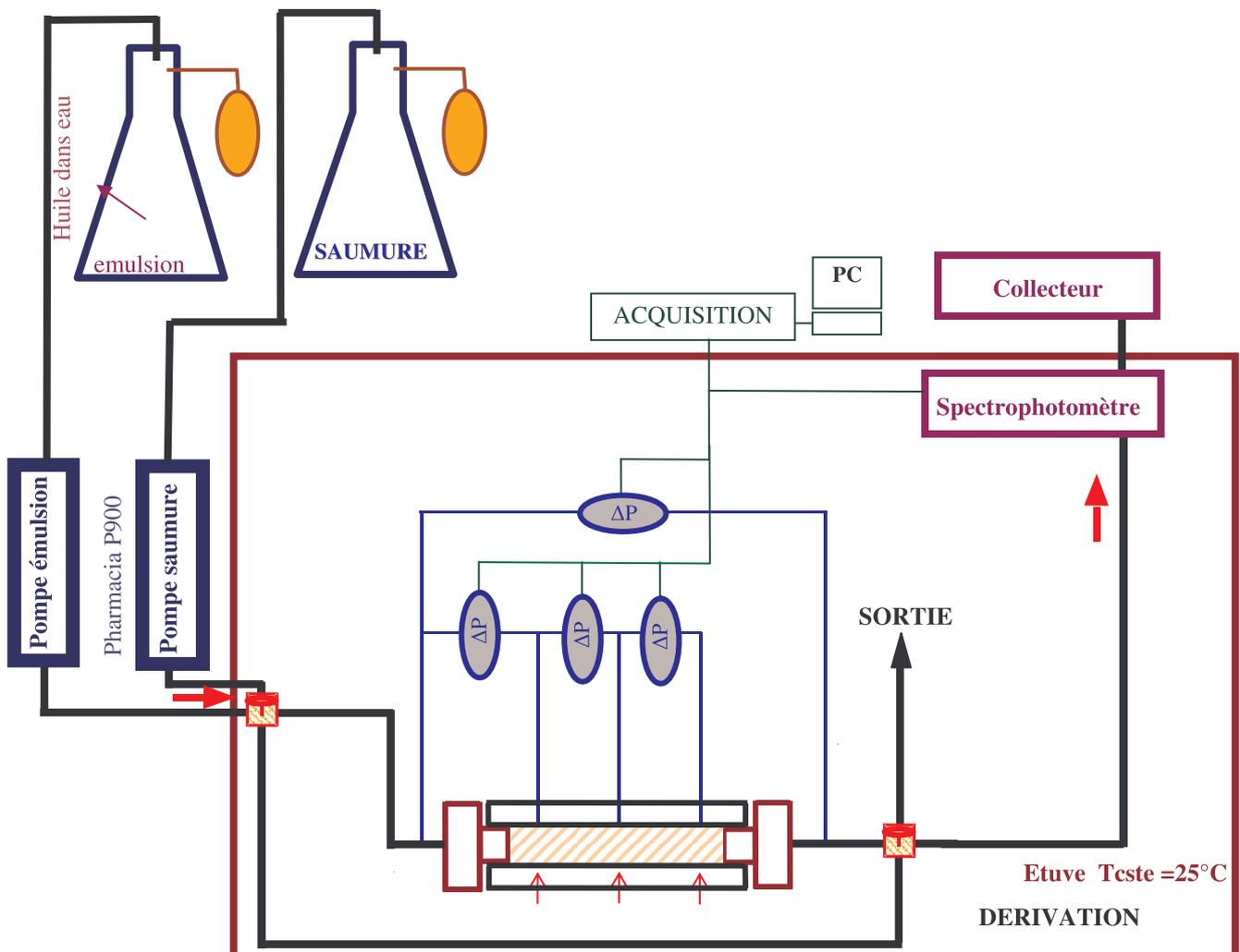


FIG 26 : Schéma du montage d'injection en milieu poreux granulaire

3 Exploitation des données

3.1 Pertes de charge et absorbance

Les données acquises sont les pertes de charge sur les différentes sections du massif et l'absorbance en sortie. Elles sont, en général, représentées en fonction du nombre de volumes de pores injectés (VPI) défini par:

$$VPI = \frac{\text{volume injecté}}{\text{volume poreux } (V_p)} = \frac{Q \cdot t}{V_p} \quad (59)$$

où Q désigne le débit d'injection, t le temps d'injection et V_p le volume poreux de l'échantillon.

3.1.1 Pertes de charge

A partir des différentes courbes de pertes de charge, il est possible de calculer à chaque instant la réduction de mobilité R_m au sein du massif par

$$R_m(t) = \frac{\Delta P(t)}{\Delta P_0} \quad (60)$$

où ΔP désigne les pertes de charge sur une section donnée du massif pendant l'écoulement de l'émulsion et ΔP_0 les pertes de charge originelles à la saumure sur cette même section.

En fin d'essai pour $t > t_f$, on détermine la perméabilité finale à la saumure, k, qui peut ainsi être comparée à la perméabilité initiale k_0 par le biais du calcul de la réduction de perméabilité R_k :

$$R_k = \frac{k_0}{k} \quad (61)$$

Dès lors qu'il n'y a pas de désorption au front arrière à la saumure et que la viscosité de l'émulsion est identique à celle du solvant qui la constitue (hypothèse valable dans le cadre des émulsions diluées), on a :

$$R_m(t_f) = R_k \quad (62)$$

3.1.2 Absorbance

La courbe d'absorbance permet de visualiser de façon plus ou moins précise la concentration en huile en sortie du massif.

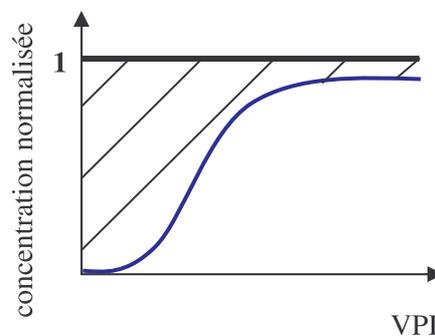


FIG 27 : Calcul de la quantité d'huile déposée par intégration de la courbe d'absorbance

Dans l'hypothèse où la taille des gouttes n'évolue pas en cours d'injection, l'absorbance est une mesure directe de la concentration de sortie. En effet, l'absorbance n'est proportionnelle qu'à la taille des gouttes qui diffusent et à leur concentration volumique. Moyennant la conservation de la taille des gouttes au cours de l'expérience, on peut aisément calculer la quantité d'huile retenue en intégrant l'aire située au dessus de la courbe comme le schématise la figure FIG 27. Il est toutefois nécessaire de connaître précisément la concentration en huile de l'émulsion pour calculer cette intégrale.

PARTIE C
PHYSICOCHIMIE DU
DEPOT

Introduction

Les résultats, présentés dans toute la partie à venir, se focaliseront sur les propriétés du dépôt sans en étudier réellement l'impact sur l'écoulement. Seule la rétention des gouttelettes de l'émulsion sera analysée ici, ce qui nous a amené à prendre quelques précautions expérimentales, dont un grand jamming ratio en premier lieu. Le régime de dépôt a aussi été volontairement limité au domaine de convection-diffusion, bien descriptif de la réalité loin des abords du puits. Les endommagements mesurés à partir des pertes de charges lors des essais de rétention ne seront que rapidement évoqués dans le but d'étayer l'argumentation principale sur les caractéristiques physicochimiques du dépôt.

Dans cette optique, l'impact de la salinité sur le dépôt a été le premier aspect étudié. A la vue des résultats obtenus et du grand impact de la salinité sur la capacité de dépôt, une comparaison poussée des comportements de rétention avec un autre système colloïdal que sont les suspensions a alors été menée.

Moyennant cette similitude comportementale, il est apparu intéressant de vérifier si la cinétique de dépôt des gouttelettes d'huile répondait aux mêmes lois d'échelle que celles obtenues pour les suspensions de particules chargées. Cette vérification a été permise par une injection à débit variable selon le protocole utilisé dans le cas des suspensions. L'équivalence des deux systèmes colloïdaux, que sont les émulsions et les suspensions, a ainsi pu être soulignée. Toutefois, dans le cas particulier des émulsions, l'existence de deux cinétiques distinctes au cours du dépôt à forte salinité a été expérimentalement observée et constitue, de ce fait, une caractéristique propre à ces émulsions.

Le dernier chapitre s'intéresse plus concrètement à la caractérisation structurale de ce dépôt et à ces propriétés chimiques. Plusieurs spécifications évoquées aux chapitres précédents ont été vérifiées dont, en particulier, l'existence des deux énergies d'adsorption différentes. Les essais de désorption à gradient de salinité décroissant présentent un profil de concentration distinct de celui classiquement observé. L'absence de coalescence et la formation d'une monocouche compacte sont aussi expérimentalement démontrées.

Cette première partie constitue une validation expérimentale de l'approche colloïdale développée à l'IFP permettant de globalement décrire les phénomènes de rétention de surface sans tenir compte de la nature chimique et structurale du système.

Chapitre 1. Impact de la salinité

Dans ce premier chapitre traitant des caractéristiques physicochimiques du dépôt, l'impact de la salinité sur la quantité d'huile déposée sera mis en évidence. Les réductions de perméabilité seront présentées à titre comparatif sans discussion sur leur importance réelle. Elles ne seront exploitées complètement que dans la partie D de ce document.

1 Résultats préliminaires

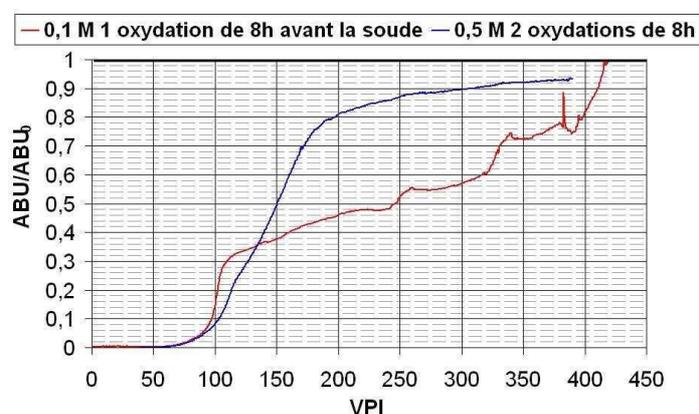


FIG 28 : Effet du traitement de surface sur le dépôt des gouttelettes

elles, des profils fortement dissemblables pour les deux essais. Les différences observées reflètent des états de surface différents liées aux deux modes de traitement du SiC. Ces états de surface induisent des mécanismes, des énergies et des surfaces d'adsorption différents.

Il est très difficile d'explicitier qualitativement l'allure du profil à 0,1M. Toutefois, il est clair que la surface du milieu poreux est chimiquement moins homogène dans cet essai que dans l'autre aux vus des nombreux décrochages de la courbe de percée.

En effet, le fait que les fines soient supprimées après l'étape d'oxydation conduit à l'apparition de patches de surface plus hydrophobes à la place initiale des fines. Le profil de la courbe de percée confirme clairement la présence d'au moins deux fractions de surface énergétiquement dissemblables et les quantités globales retenues, plus fortes, traduisent une surface globalement moins hydrophile que lorsque le support est préparé avec le passage à 350°C comme phase finale du traitement.

Pour simplifier l'interprétation des résultats obtenus et en assurer une meilleure reproductibilité, les expériences seront réalisées sur du carbure de silicium traité exclusivement suivant le protocole

Des essais de dépôt ont pu être menés sur des milieux poreux traités selon deux protocoles distincts. La seule différence notable de traitement concerne l'étape d'oxydation qui a lieu, dans un cas, avant la suppression des fines et, dans l'autre, avant et après.

La comparaison des essais avant et après met en évidence l'impact indéniable du traitement sur le dépôt.

D'après la figure FIG 28, on constate que, malgré la différence entre les salinités utilisées qui est dans un rapport 5, le retard à la percée est identique dans les deux essais. Les courbes de percée présentent, quant à

décrit dans la partie **B** au chapitre **1** (soit avec deux passages à 350°C : le premier pour favoriser le détachement des fines et le second pour homogénéiser l'état de surface).

Le chauffage de 4h supplémentaires à 350°C, décrit dans le protocole de traitement, avant le tassage du massif ne conduit à aucune modification de l'état de surface. Il permet juste de s'assurer de l'absence de traces d'humidité ou d'autres adsorptions parasites de surface.

2 Paramètres expérimentaux

Le premier paramètre indispensable à la réalisation de ces expériences est un jamming ratio J_r (rapport taille des pores/tailles des gouttes) important. Il est, en effet, primordial que les gouttes soient susceptibles de pénétrer en profondeur dans l'échantillon sans risquer d'être piégées au sein des restrictions entre pores par "straining". Les conditions sont choisies de telle sorte que la rétention se fasse uniquement par dépôt en surface des grains. La réduction de perméabilité attendue sera dans ce cas seulement due à la réduction de la taille des pores sans aucun effet de colmatage.

Dans tous les essais décrits dans ce chapitre, nous avons choisi de travailler avec des jamming ratio les plus élevés possibles tout en nous permettant une bonne précision sur les mesures des variations de perméabilité induites suite au dépôt des gouttelettes. Pour ces essais dédiés à l'étude du dépôt en surface, nous avons donc retenu la condition :

$$J_r > 10 \quad (63)$$

Il est classiquement admis, dans la littérature, qu'un jamming ratio supérieur ou égal à 3 permet une invasion en profondeur du milieu poreux^[31]. Un rapport de taille inférieur entraîne, quant à lui, un colmatage rapide.

2.1 Milieux poreux

Les massifs sont réalisés avec du SiC de granulométrie variable selon la procédure décrite dans le chapitre **1** de la partie **B** et caractérisés en terme de porosité et de perméabilité. Dans les essais présentés ici, la cellule de 10 cm sera utilisée pour visualiser au mieux les phénomènes internes en minimisant les effets de bords.

Numéro de l'essai	SB-14	SB-16	SB-17	SB-30	SB-31	SB-38	SB-39
Diamètre des grains d_g en μm	80	80	80	50	50	30	18
Perméabilité moyenne k_0 en μm^2	2,35	2,43	2,49	1,10	1,08	0,397	0,109
Porosité ϕ en %	39,5	39,9	39,9	40,9	41,3	42,2	44,6
Volume poreux V_p en ml	7,16	7,24	7,19	7,42	7,56	7,66	8,12
Diamètres des restrictions d_{pt} en μm	15,9	16,3	16,0	10,9	10,7	6,36	3,24
Salinité en NaCl en M	0,01	0,05	0,5	0,05	0,5	0,5	0,5

TAB 7 : Caractéristiques des milieux poreux

On montre que les perméabilités des massifs de même granulométrie sont relativement identiques d'un essai à l'autre. Il est, cependant, à noter qu'une perméabilité légèrement inférieure a toujours été mesurée pour la section d'entrée. Il est fort probable que ce décalage soit dû à la présence

de la grille de maintien nécessaire pour éviter le délitement du massif (la validité des pressions mesurées en entrée a été vérifiée à l'aide de plusieurs capteurs).

Quoiqu'il en soit, cet écart n'aura que peu d'impact sur l'interprétation des résultats comme démontré plus loin, d'autant plus que les pertes de charges mesurées sont toujours normées par leurs valeurs initiales.

2.2 Émulsions injectées

Les émulsions injectées sont synthétisées selon le mode opératoire présenté dans la partie **B** au chapitre 2. Les concentrations ont, lorsque cela était possible, été déterminées à l'aide d'une analyse en carbone organique total (TOC-V Shimadzu).

Dans tous les essais décrits ici, la taille médiane des gouttelettes d'huile se situe aux environs de 0,3 µm. La distribution en taille (présentée plus loin, figure FIG 30) est relativement étroite. Elle s'étale entre 0,2 et 0,8 µm en moyenne. Cette faible taille médiane a été choisie pour assurer une très bonne stabilité temporelle (évolution de la taille médiane inférieure à 5% sur 10 jours) et une valeur de jamming ratio suffisamment élevée.

Numéro de l'essai	SB-14	SB-16	SB-17	SB-30	SB-31	SB-38	SB-39
Diamètre des gouttes d_p en µm	0,36	0,35	0,32	0,36	0,34	0,34	0,34
Concentration en huile en ppm	<i>100</i>	60	82	88	126	127	129
Jamming ratio	45	47	51	30	32	19	10

TAB 8 : Caractéristiques des émulsions injectées

Rq: La valeur en italique correspond à une valeur de concentration estimée et non mesurée.

2.3 Débit d'injection

Le débit d'injection a été fixé à une valeur suffisamment importante pour minimiser le crémage de l'émulsion dans les différents tubes d'injection. Dans la série d'expériences évoquées dans les tableaux précédents, le débit a une valeur constante de 0,4 ml.min⁻¹ soit 24 cm³.h⁻¹. Il a, par ailleurs, été vérifié que toutes les expériences sont réalisées dans des conditions de dépôt sous le régime de convection-diffusion.

En effet, le nombre de Péclet de grain critique de convection-diffusion, correspondant à la limite supérieure du régime de convection-diffusion, est classiquement défini par ^[26]:

$$Pe_g^c = \left(\frac{a_g}{a_p} \right)^3 \quad (64)$$

Cette valeur est facilement déduite de l'expression (49) quand l'épaisseur de la couche de diffusion δ_d devient du même ordre de grandeur que la taille de la particule a_p .

L'expérience potentiellement la plus problématique étant celle effectuée avec du SiC 18 µm (Pe_g/Pe_g^c proportionnel à $1/a_g^2$ en supposant a_p constant) pour laquelle on obtient $Pe_g = 2,3 \cdot 10^2$ et $Pe_g^c = 2,2 \cdot 10^4$, soit un rapport d'environ 1/100.

3 Vérification de l'absence de "straining"

3.1 Réduction de mobilité unitaire et percée immédiate

D'après les caractéristiques des grains et des colloïdes décrites dans la partie **B** de ce travail, il existe des charges de surface négatives ce qui implique une interaction plus ou moins fortement répulsive entre grains et colloïdes.

Un essai d'injection à faible salinité, SB-14, a été effectué dans lequel la barrière de potentiel entre les gouttes et la surface des grains a été estimée à une valeur de l'ordre de $60kT$ ce qui inhibe logiquement le dépôt en surface. Les pertes de charges normalisées mesurées sur chaque section et la courbe de percée obtenues sont présentées sur la figure FIG 29.

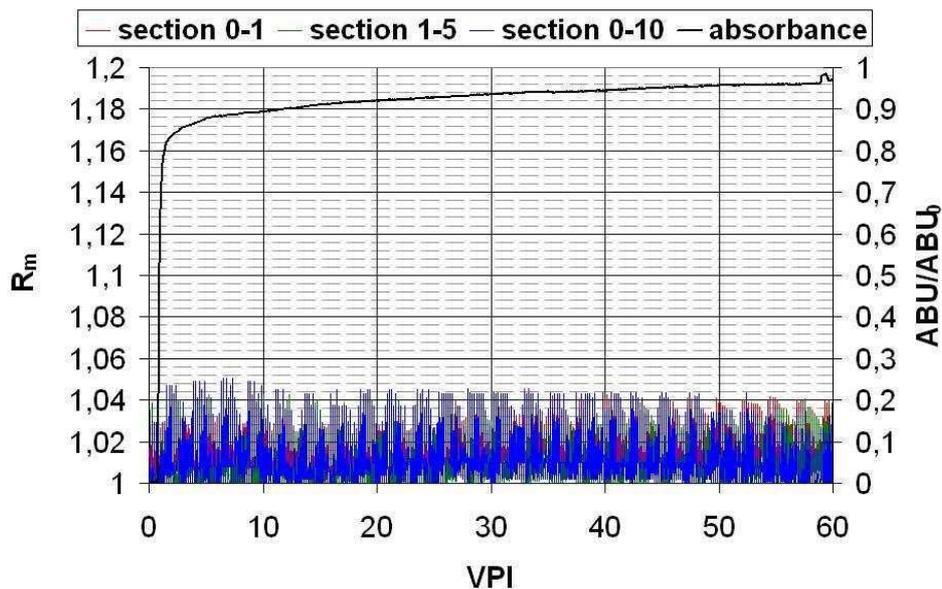


FIG 29 : Mise en évidence de l'absence de "straining"

Il est clair qu'aucune diminution de mobilité n'est observée, la réduction de mobilité reste constante et égale à un pendant toute la durée de l'essai. De plus, la percée des gouttelettes d'huile est quasi immédiate (après 1 VP injecté) et tend très rapidement vers un. Ceci traduit l'absence de toute forme de rétention et donc, plus particulièrement, l'absence de "straining". Cet effet a aussi été vérifié sur des grains de SiC $30\mu m$ (voir partie **D**). Toute modification, en termes de réduction de mobilité et de rétention, ne saurait ainsi être attribuée qu'au dépôt réel dit par interception, c'est-à-dire à la rétention en surface des grains.

3.2 Absence d'évolution de la distribution de taille des gouttes

L'absence d'évolution en taille des gouttelettes lors de la traversée du milieu poreux a aussi été vérifiée. Les distributions injectée et éluée se superposent parfaitement d'après les résultats fournis sur la figure FIG 30. Cette première observation permet de confirmer que, dans les conditions expérimentales choisies, l'absorbance est une mesure directe de la concentration en huile en sortie du massif. En effet, l'absorbance dépend fortement de la taille des gouttes et n'est donc proportionnelle à la concentration qu'à la taille de gouttes constante (la taille est invariante dans ce cas précis).

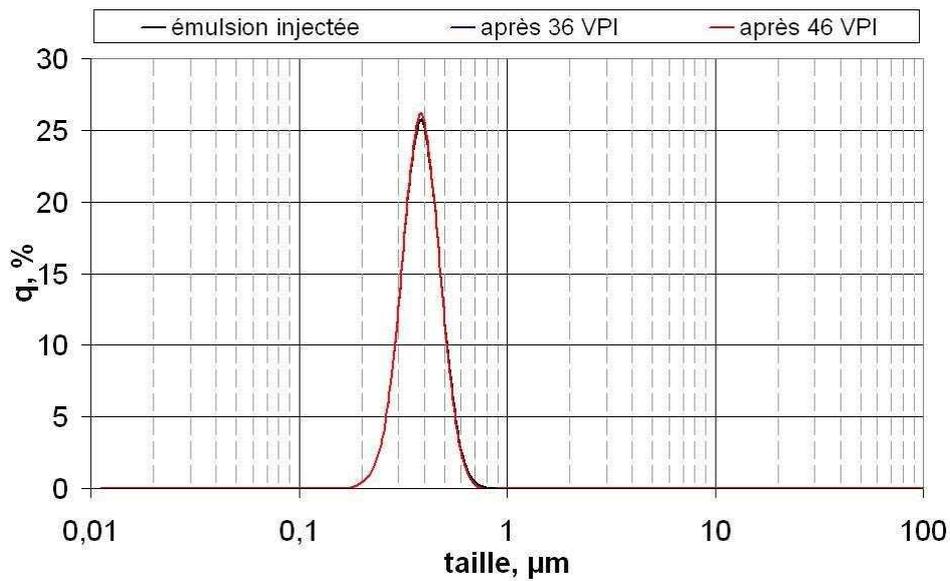


FIG 30 : Absence d'évolution de la distribution de taille des gouttelettes

4 Effet de la salinité

Dans tous les essais suivants, les seules variables sont la concentration en NaCl et la granulométrie du SiC. Les différents paramètres expérimentaux sont regroupés dans les tableaux TAB 7 & TAB 8 précédents.

4.1 Essais sur SiC 80 μm

Cette granulométrie, pour laquelle les jamming ratio sont les plus grands, a servi de base principale à l'étude en terme de salinité de la rétention de surface. En effet, dans ce cas, il est certain et expérimentalement prouvé que le "straining" n'opère pas (voir figure FIG 29).

Cette granulométrie est aussi favorable dans la mesure où la surface spécifique disponible à l'adsorption diminue fortement avec la taille des grains. De ce fait, la durée des expériences est raccourcie ce qui prévient, au moins partiellement, la possible dégradation de l'émulsion injectée au cours du temps.

4.1.1 Courbes de percée et réductions de mobilité interne

Les résultats obtenus à faible (0,01M), moyenne (0,05M) et forte salinité (0,5M) sont représentés sur la figure FIG 31 en terme de courbe de percée et de réduction de mobilité interne.

Les courbes présentant de fortes oscillations correspondent aux réductions de mobilité (bruit lié à de légères pulsations de la pompe et à la précision des capteurs) et les courbes lisses un peu plus épaisses aux courbes de percées.

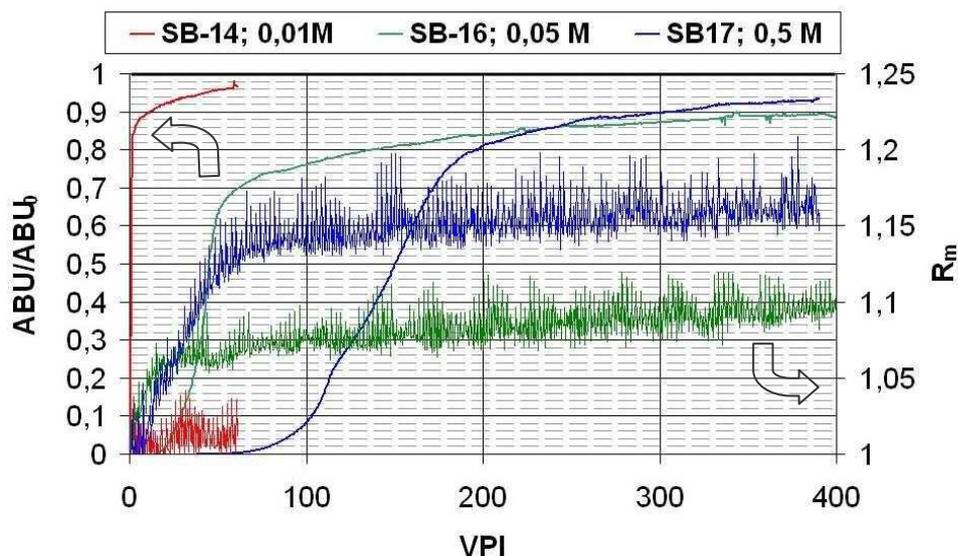


FIG 31 : Réductions de mobilité internes (section 1-5) et courbes de percée – SiC 80 μ m

Assez clairement, toujours d'après la figure FIG 31, plus la salinité augmente, plus la percée est tardive et donc plus la quantité d'huile déposée est importante. Les réductions de mobilité internes observées sont en accord avec une quantité d'huile déposée de plus en plus importante avec la salinité. En effet, plus la quantité d'huile retenue augmente, plus la mobilité tend à diminuer (ce qui équivaut à une augmentation de la réduction de mobilité).

Parallèlement, on observe que la tendance de la courbe de percée est à une stabilisation pour une valeur inférieure à celle obtenue pour l'absorbance maximale ($ABU/ABU_0 < 1$). Ceci laisse supposer qu'il existe deux cinétiques de dépôt très différentes au sein du massif. La première est *a priori* très rapide et correspond à toute la phase de retard. Pour celle-ci, la probabilité de dépôt est approximativement de 1 puisque toute particule injectée est capturée avant d'avoir atteint la sortie du massif. La seconde est beaucoup plus lente pendant tout le "plateau" ascendant particulièrement marqué pour les essais à 0,05M. Ce ralentissement de la cinétique est très probablement dû à une modification du potentiel d'interaction goutte-surface. Cette modification peut être liée à une hétérogénéité de surface originelle, bien que celle-ci ait été traitée, ou bien à une énergie d'interaction supplémentaire plus forte avec des gouttelettes déjà déposées en surface.

4.1.2 Vérification de la distribution en taille des gouttelettes

Dès lors que des gouttes sont détectées par le spectrophotomètre en sortie du massif, le collecteur de fraction est mis en place. Chaque tube collecté permet de récupérer environ un volume de pore pour les essais sur grande cellule (10 cm).

Périodiquement, quelques tubes sont analysés pour vérifier s'il y a ou non une modification de la taille des gouttelettes d'huile au cours de la traversée du massif. Ne seront présentées que les mesures effectuées pendant l'essai SB17. Les résultats obtenus sont cependant valables pour toutes les injections présentées dans cette partie et ce, quelle que soit la granulométrie étudiée.

Comme indiqué sur la figure FIG 32, il n'y a aucune évolution en taille lors de l'injection.

Les deux premières distributions, représentées respectivement en vert et en rouge, correspondent à des concentrations en gouttes trop faibles hors de la gamme de sûreté de l'appareillage.

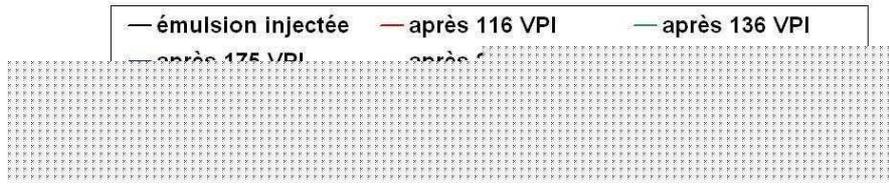


FIG 32 : Distributions de taille des gouttelettes dans l'effluent

Il est fort probable que, dans ces deux derniers cas, la taille des gouttes en suspension soit identique à celle de l'émulsion injectée mais leur concentration est trop faible pour permettre une estimation précise par le granulomètre.

4.1.3 Évolution des quantités d'huile adsorbée en fonction de la salinité

Comme indiqué au paragraphe 4.1.1, les quantités d'huile adsorbée augmentent avec la salinité. Sur la figure FIG 33 sont représentées les quantités d'huile retenue en milligramme rapportée à un gramme de grain de SiC pour les essais d'injections sur le SiC 80 μm . Pour estimer ces quantités, les courbes de percée sont intégrées sur le temps de l'injection et la masse d'huile en ppm est rapportée à la quantité de SiC tassée dans le corps de cellule.

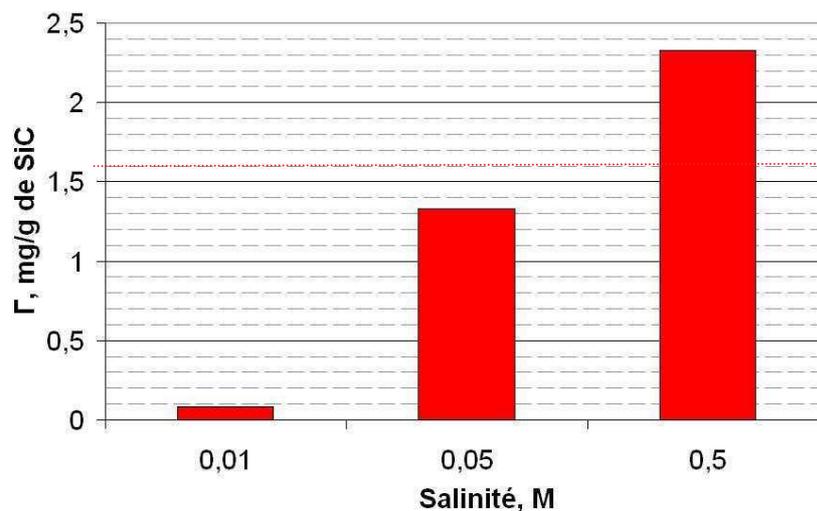


FIG 33 : Quantités d'huile adsorbée

4.2 Essais sur SiC 50 μm

Les mêmes conclusions que dans les essais sur le SiC 80 μm peuvent être tirées des essais présentés sur la figure FIG 34. L'augmentation de la réduction de mobilité et du retard à la percée est concomitante à l'augmentation de la salinité.

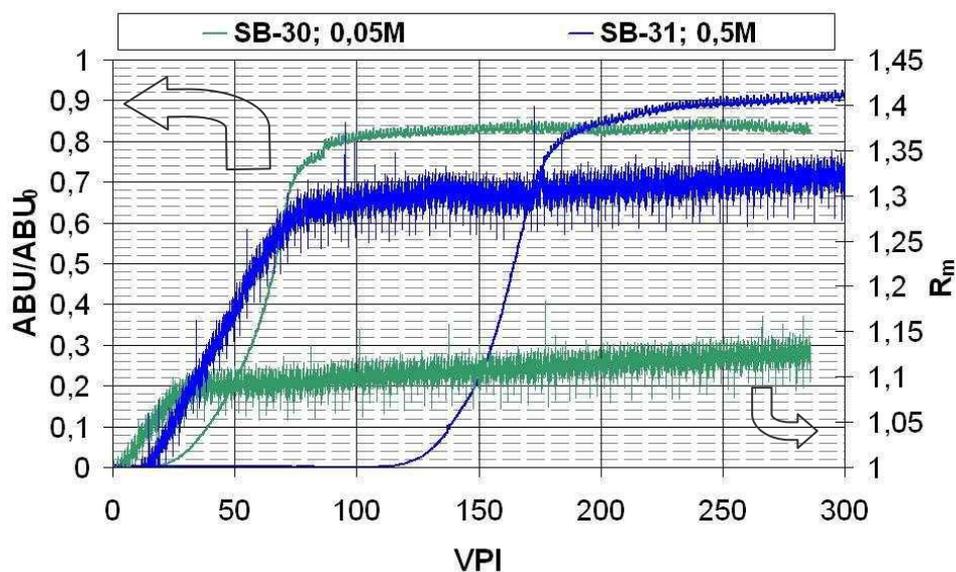


FIG 34 : Réductions de mobilité internes (section 1-5 cm) et courbes de percée – SiC 50 μm

L'absence d'évolution de la taille des gouttes lors de l'injection ainsi que l'augmentation de la quantité d'huile retenue avec la salinité sont aussi vérifiées pour cette granulométrie.

4.3 Essais sur SiC 30 μm et SiC 18 μm

Ici seuls les essais aux plus fortes salinités sur les plus faibles granulométries sont fournis.

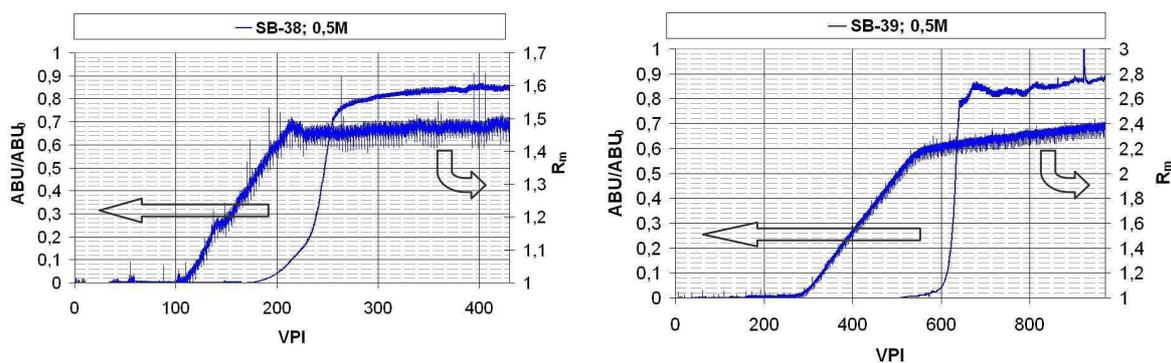


FIG 35 : Réductions de mobilité internes (section 5-9 cm) et courbes de percée

SiC 30 μm (à gauche) et 18 μm (à droite)

En comparant les figures FIG 31, FIG 34 et FIG 35, il est clair que plus la granulométrie du milieu poreux est fine, plus le retard à la percée est important (de même pour la réduction de mobilité).

Pour une concentration initiale en huile équivalente, cela traduit que la quantité adsorbée au sein du milieu poreux augmente. Ceci s'explique simplement par la forte augmentation de la surface spécifique lorsque la granulométrie diminue. En effet, dans le cas très simple de la sphère, la surface spécifique est inversement proportionnelle au rayon.

Il est, de plus, intéressant de noter que plus la granulométrie est faible, moins la stabilisation des réductions de mobilité est nette. Cet effet peut s'expliquer, quant à lui, par une moindre accessibilité de la surface (fonction d'exclusion de surface de Schaaf et Talbot^[67]).

5 Interprétation des résultats et conclusion partielle

D'après la caractérisation des émulsions et des grains^[68] présentée dans la partie **B** de ce document, ces deux entités présentent des charges de surface négatives – voir tableaux TAB 4 et TAB 6. Le calcul de la barrière énergétique Φ_{\max} selon la théorie DLVO donne les valeurs suivantes :

Salinité NaCl, M	Potentiel ζ des grains, mV	Potentiel ζ des gouttes, mV	Φ_{\max} , unités kT
0,01	-48 +/- 1	-12 +/- 2	56
0,05	-34 +/- 1	-7 +/- 1	12
0,5	-14 +/- 2	non mesurable	0

TAB 9: Maximum du potentiel d'interaction selon la théorie DLVO

La présence d'une faible charge négative en surface des gouttes d'huile, bien que stabilisées par un tensioactif non ionique, peut s'expliquer par l'adsorption préférentielle des ions OH^{-} ^[46] de la solution ou par la présence de petites molécules négativement chargées dans le mélange commercial du tensioactif. Les valeurs de barrière énergétique obtenues sont globalement cohérentes avec les résultats disponibles dans la littérature. Il est, en effet, communément admis, que les effets répulsifs sont dominants dès lors que Φ_{\max} dépasse une dizaine de kT (entre 10 et 15kT)^[69]. Aucun dépôt de surface, ou alors avec une cinétique extrêmement lente, ne peut ainsi être théoriquement observé à 0,01M de NaCl.

Les gouttelettes présentent donc un comportement fortement similaire à celui des suspensions colloïdales chargées. En effet, il a été expérimentalement observé que, lors des injections à faible salinité de latex chargés, la propagation initiale est plus profonde qu'à forte salinité. Ceci est dû au fait que les sphères présentent une charge de surface apparente plus importante à faible force ionique. Il existe donc une barrière énergétique à franchir plus importante qu'à forte salinité où les charges sont rapidement écrantées (κ augmente fortement avec la force ionique). Les particules sont ainsi susceptibles de pénétrer plus loin dans le massif avant d'être capturées.

En terme de réduction de mobilité, ceci se traduira par une augmentation plus rapide sur les sections internes avalées aux faibles salinités et logiquement une stabilisation plus précoce puisque le dépôt est moins important. Globalement, les réductions de mobilité vont donc se croiser dès lors qu'elles sont suffisamment importantes pour être mesurables comme le démontrent les essais à 0,05 et 0,5M - figures FIG 34 & FIG 31.

Ce résultat est schématiquement illustré sur la figure FIG 36 suivante :

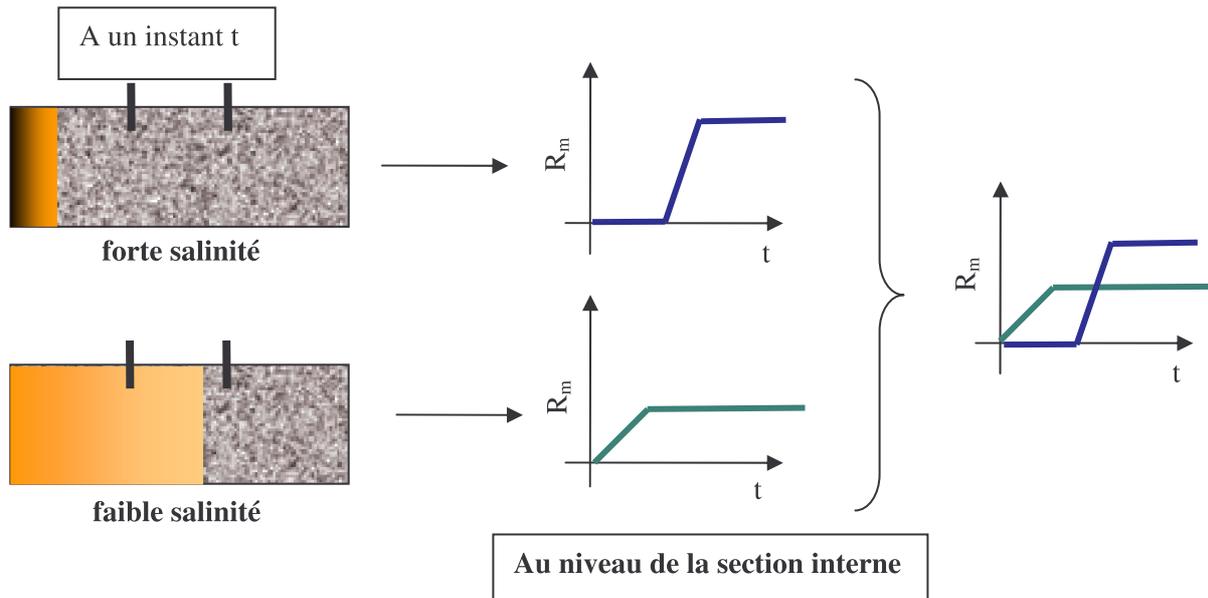


FIG 36 : Réductions de mobilité en fonction de la salinité sur la section interne

S'agissant du dépôt en surface, la seule différence notable de comportement entre émulsions et particules solides concerne la quantité de colloïdes retenue qui peut être nettement supérieure dans le cas des émulsions. Ce point sera explicité en détail au chapitre 3 de cette même partie.

Chapitre 2. Impact du débit

Dans cette partie, l'accent est mis sur les régimes dominant le dépôt dans les limites du domaine de convection-diffusion (DLD, RLD ou intermédiaire). Pour ce faire, les lois régissant l'évolution de l'efficacité de collection η en fonction du nombre de Péclet de grain (Pe_g) seront étudiées. L'impact du débit sur l'injectivité, c'est-à-dire sur la réduction de mobilité, sera développé dans la partie D de ce document.

La confirmation de l'existence de deux cinétiques de dépôt distinctes évoquée au chapitre précédent sera apportée. Cependant, certains effets comme celui notable de la concentration restent à mieux expliciter. Il s'agit, en effet, d'une cinétique du dépôt dans la mesure où l'efficacité de collection η est une mesure du flux relatif de dépôt : $j = uC_0\eta = \partial\Gamma/\partial t$.

1 Paramètres expérimentaux

La cellule utilisée pour cette série d'essais est celle plus courte, de 3 cm environ, de façon à obtenir une homogénéisation plus rapide de la concentration au sein du milieu.

Les émulsions injectées présentent les mêmes caractéristiques que dans le chapitre précédent mais sont beaucoup moins concentrées pour éviter la saturation de la capacité de dépôt avant la percée des gouttes et obtenir un palier de concentration en sortie. Cette façon de procéder est la seule qui permette d'accéder expérimentalement aux efficacités de collection moyennant la relation (39). Des variations rapides du débit (dès l'apparition du palier de concentration) sont également préconisées.

Les pressions sont enregistrées pour s'assurer de la stabilité du massif sur la gamme des débits utilisée (de 6 à 480 cm³.h⁻¹ suivant les essais).

Numéro de l'essai	SB-21	SB-23
Diamètre des grains d_g en μm	80	80
Perméabilité moyenne k_0 en μm^2	2,37	2,56
Porosité en %	38,9	39,9
Volume poreux V_p en ml	1,97	2,11
Diamètres des gouttes d_p en μm	0,358	0,342
Salinité en M de NaCl	0,5	0,5
Concentration en huile en ppm	21,3	14,1

TAB 10 : Conditions expérimentales des essais cinétiques

Le but ultime de ce chapitre étant de savoir selon quel régime de dépôt l'adsorption s'opère, il est primordial de vérifier que nos conditions expérimentales répondent aux hypothèses du modèle. Plus précisément, les débits doivent être calibrés pour que les nombres de Péclet de grain restent dans les limites du domaine de convection-diffusion.

Le nombre de Péclet de grain critique, Pe_g^c , est défini par l'équation (64) présentée dans le chapitre 1 de cette même partie.

Moyennant la gamme de débits explorée, les nombres de Péclet de grain se situent entre les deux extrêmes définis dans le tableau ci-après, ce qui prouve la validité des conditions expérimentales.

Gamme de nombre de Péclet de grain explorée	nombre de Péclet de grain critique
1338 à $5,35 \cdot 10^4$	$1,19 \cdot 10^7$

TAB 11 : Gamme des nombres de Péclet expérimentaux

2 Mise en évidence des deux cinétiques de dépôt

Les deux essais présentés dans ce chapitre sont réalisés à la plus forte des salinités étudiées précédemment, c'est-à-dire 0,5M. Sous ces conditions physicochimiques, l'existence des deux cinétiques de dépôt est quasi certaine ce qui permet de fixer les conditions expérimentales en terme de salinité tout du moins.

2.1 Procédure expérimentale

Pour accélérer les essais, plusieurs débits seront successivement testés sur le même massif. Les débits les plus forts seront étudiés en premier. En effet, d'après la partie A, l'efficacité de collection η varie théoriquement comme le nombre de Péclet à la puissance -s dans le régime de convection-diffusion. Ainsi, pour une même quantité injectée, la fraction retenue et donc le taux de couverture de la surface sont plus faibles à fort qu'à faible débit. La formule (39) (partie A chapitre 3) permettant le calcul de l'efficacité de collection initiale η n'est valable rigoureusement que lorsque le coefficient de filtration λ peut être considéré comme constant et ceci sous-entend que la surface disponible est approximativement vierge.

2.2 Courbes de percée

On étudie donc l'évolution de l'absorbance normalisée en fonction du nombre de volumes de pores d'émulsion injectés des débits les plus forts aux débits les plus faibles. En parallèle, les variations de pressions sont enregistrées pour vérifier la stabilité du massif (ni tassage ni détassage) mais aussi pour s'assurer que l'endommagement n'est pas trop important. Ces résultats sont présentés sur la figure FIG 37.

Toute la première phase de l'injection, jusqu'à environ 1000 volumes de pores, correspond en réalité à la première partie du dépôt caractérisée par le retard à la percée observé lors de l'injection à un débit constant de $24 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (essai SB 17). En effet, par bilan sur l'absorbance normalisée pour la figure FIG 37, on a déposé, au bout de 950 volumes de pores, environ 1,56 mg d'huile par g de SiC.

D'après les résultats du chapitre 1 précédent, à $24 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, il s'agit exactement de la quantité déposée pendant toute la période de retard à la percée pour l'essai SB 17 (voir figure FIG 31).

Il est cependant vrai que cette quantité d'huile déposée est supposée décroître avec le débit d'injection. Ceci pourrait contredire le fait que la courbe de percée fournie ci-dessous soit réellement celle correspondant à la première phase du dépôt, c'est-à-dire à toute la phase de retard à la percée.

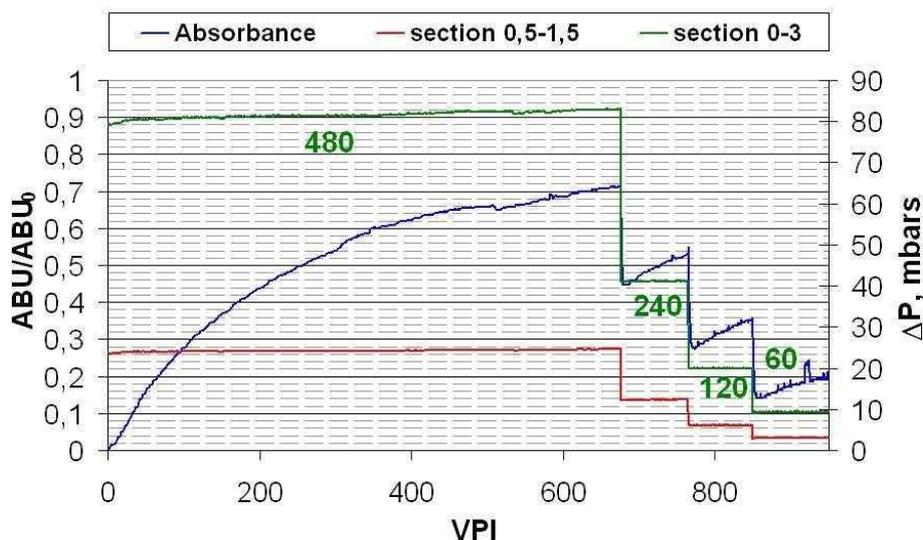


FIG 37 : Évolution de la pression et de l'absorbance avec les débits décroissants – essai SB-23

La poursuite de l'injection à $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a permis de trancher cette question puisque la courbe de percée présente une nouvelle augmentation rapide et un nouveau plateau de stabilisation à une absorbance plus importante (portion de courbe non présentée ici). On confirme ainsi que la percée n'avait pas encore eu lieu aux débits précédents et que les pseudo plateaux observés caractérisent réellement le dépôt initial.

Une fois l'absorbance à nouveau stabilisée à $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, le débit a été varié sans ordre précis (voir figure FIG 38) car la probabilité de dépôt dans cette seconde phase est très faible toujours d'après l'étude en terme de salinité. Les plateaux d'absorbance obtenus ici sont bien plus plats que dans la cinétique initiale. Ceci traduit que la probabilité de dépôt est faible et surtout constante.

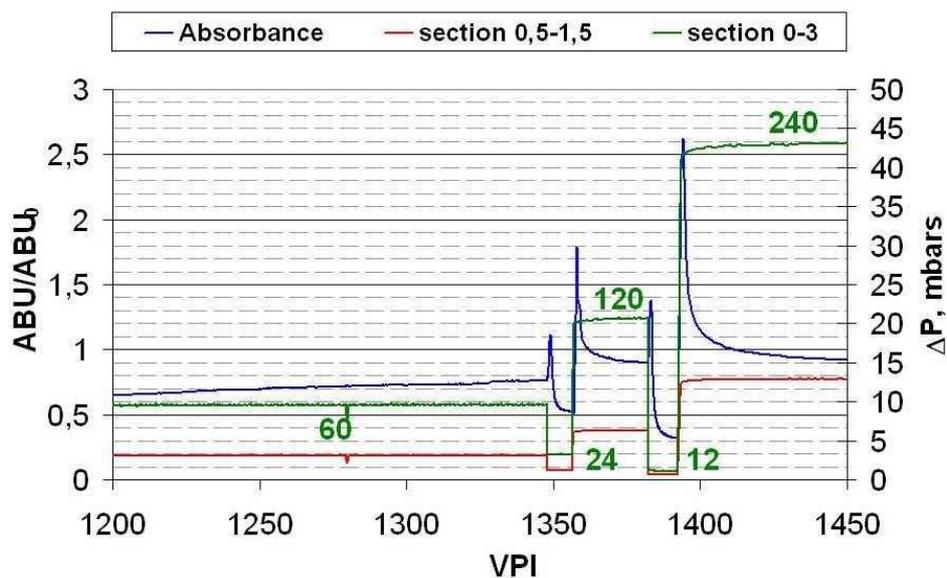


FIG 38 : Suite de l'injection – obtention des seconds plateaux – essai SB-23

2.3 Détermination des lois colloïdales $\eta=f(Pe)$

Les résultats des figures FIG 37 et FIG 38 ont ensuite été exploités pour calculer les efficacités de collection selon la relation (39) pour les deux phases de dépôt et pour les différents débits explorés. Ces efficacités de collection sont alors représentées en fonction du nombre de Péclet sur la figure FIG 39.

Les lois obtenues confirment l'existence de deux phases de dépôt caractérisées par des cinétiques fortement différentes. La première phase du dépôt pour les taux de couverture relativement faibles est régie par une loi d'échelle en $Pe^{-0.75}$ ce qui correspond à un dépôt en présence d'une faible barrière de potentiel (exposant $-2/3 = 0,66$ si absence totale de barrière). Le dépôt est donc, dans ce cas, principalement limité par la diffusion.

La seconde phase (correspondant au second plateau) répond à une loi en $Pe^{-0.89}$ plus proche du cas du dépôt limité par la réaction où l'on s'attend à un exposant -1 . Cette phase du dépôt se fait donc en présence d'une barrière de potentiel significative.

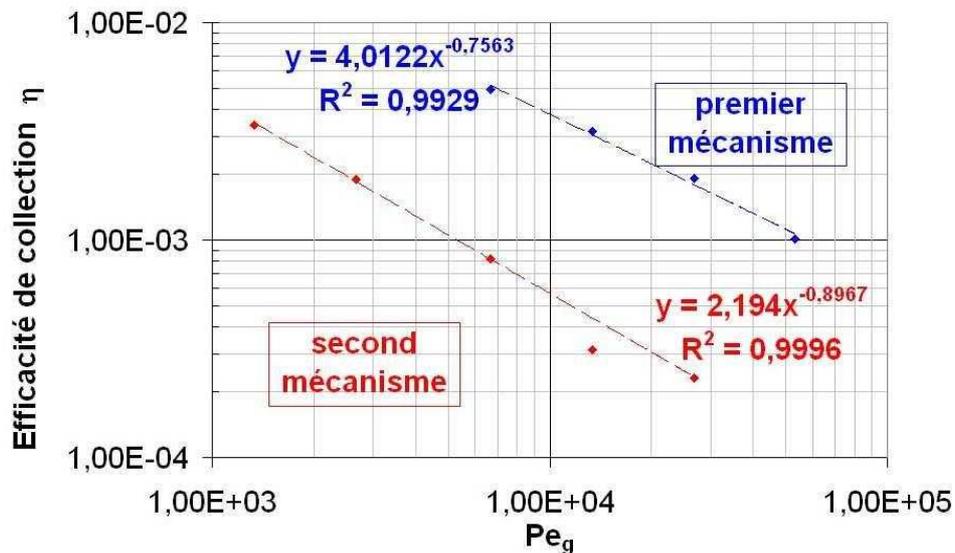


FIG 39 : Efficacité de collection en fonction du nombre de Péclet

3 Effet de la concentration

Les essais réalisés ont révélé une influence de la concentration d'injection sur l'efficacité de collection. En effet, sous des conditions expérimentales identiques en tout point sauf la valeur de la concentration des émulsions injectées, on obtient des efficacités de collections sensiblement différentes. La cinétique de dépôt est ainsi plus rapide à faible qu'à forte concentration.

Il est à signaler que ce même effet a préalablement été observé dans d'autres études expérimentales faites à l'IFP sans pour autant avoir été clairement explicité. En effet lors d'injection d'émulsions^[70] ou d'asphaltènes^[71], il a été montré que l'endommagement est plus important à faible concentration qu'à forte concentration pour une même quantité d'huile ou d'asphaltènes injectée.

En comparant les quantités déposées au sein du milieu poreux après injection d'une même quantité d'huile émulsionnée au total (19 mg), on trouve ici aussi que la quantité effectivement

déposée dans le milieu est sensiblement plus importante pour une concentration initiale de 15 ppm que pour celle de 25 ppm (environ 10%).

	Γ en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
Essai SB 21 – 25 ppm	0,85
Essai SB 23 – 15 ppm	0,93

TAB 12: Quantité déposée après 19 mg d'huile injectée

Cet effet se traduit par des efficacités de collection beaucoup plus importantes à faible concentration (environ 2 fois plus) comme le démontre la figure FIG 40 ci-dessous. Les pentes restent évidemment identiques puisqu'elles ne prennent en compte que les interactions physicochimiques entre la particule et le support et ne dépendent, donc, de ce fait aucunement de la concentration.

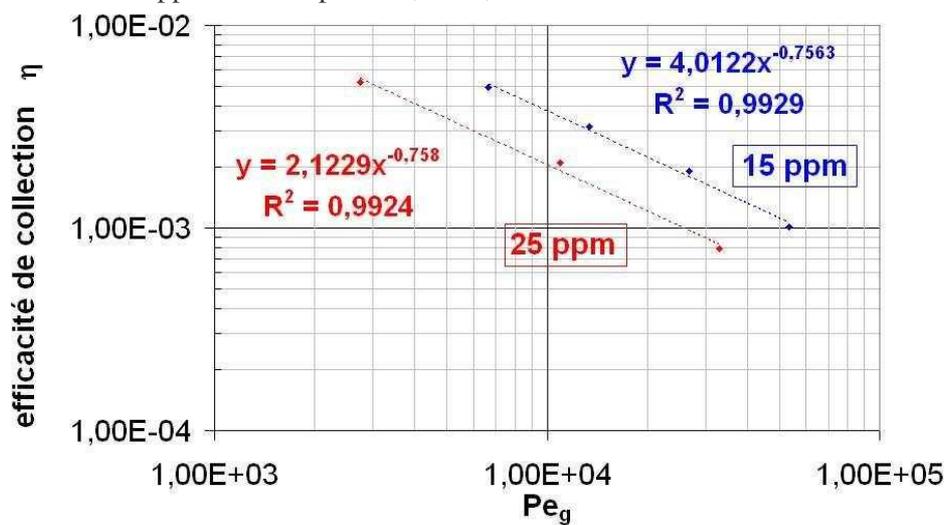


FIG 40 : Efficacités de collection pour le premier plateau en fonction de la concentration en huile

4 Récapitulatif

Les résultats obtenus ici confirment ceux du chapitre précédent. Les lois d'échelle obtenues dans le cadre de l'approche colloïdale sont aussi vérifiées dans le cas de colloïdes déformables que sont les émulsions.

Cependant et contrairement aux particules solides, notre étude a clairement mis en évidence, et ce pour la première fois à notre connaissance, l'existence à forte salinité de deux phases de dépôt caractérisées par des cinétiques très différentes :

- ↳ A faible taux de couverture, les gouttes d'huile se déposent par diffusion sans avoir à franchir de barrière (voir tableau TAB 9), ce qui correspond logiquement au régime DLD (Diffusion Limited Deposition). L'exposant $-0,75$ obtenu très proche de $-2/3$ confirme cette analyse. C'est cette seule phase qui est généralement observée dans le cas des particules solides.

- ↳ Dès lors que le taux de couverture dépasse une certaine valeur, une seconde phase apparaît où le taux de couverture continue à augmenter mais avec une cinétique beaucoup plus lente. Au cours de cette deuxième phase, nos résultats ont clairement montré que le dépôt est de type RLD (Reaction Limited Deposition). La phase limitante est la phase d'attachement elle-même, c'est-à-dire le franchissement d'une barrière énergétique créée par les gouttes déposées au cours de la première phase. L'exposant -0,9, très proche de 1, obtenu pour cette seconde phase est en très bon accord avec cette description.

Chapitre 3. Caractérisations du dépôt

Ici, l'étude sera focalisée sur la morphologie réelle du dépôt en surface des grains. En effet, la structure même du dépôt aura un impact non négligeable sur les pertes d'injectivité. La présence d'un film d'huile, d'une monocouche ou encore d'une multicouche n'aura pas les mêmes conséquences sur l'écoulement. L'homogénéité de ce même dépôt le long du milieu poreux sera aussi analysée.

1 Paramètres expérimentaux

Ci-dessous sont résumées les conditions des essais présentés dans ce chapitre.

Numéro de l'essai	SB-17	SB-29	SB-30	SB-31	SB-38	SB-40	SB-47
Diamètre des grains d_g en μm	80	50	50	50	30	30	30
Perméabilité moyenne k_0 en μm^2	2,49	1,15	1,10	1,08	0,397	0,412	0,447
Porosité en %	39,9	41,9	40,9	41,3	42,2	39,1	39,7
Volume poreux V_p en ml	7,19	7,61	7,42	7,56	7,66	2,12	2,15
Diamètre des restrictions d_{pt} en μm	16,0	10,7	10,9	10,7	6,36	6,63	7,13
Diamètre des gouttes d_p en μm	0,32	0,33	0,36	0,34	0,34	0,46	0,34
Salinité en M de NaCl	0,5	0,05	0,05	0,5	0,5	0,5	0,05
Concentration en huile en ppm	82	91	88	1256	127	136	128
Jamming ratio J_r	51	32	30	32	19	14	21

TAB 13 : Conditions expérimentales des essais du chapitre

2 Etude en adsorption

Par souci de clarté, ne seront décrits ici que les comportements des gouttelettes d'huile dans le cas d'un seul essai pour chaque paragraphe. Cependant, toutes les conclusions tirées de ce cas de figure seront transposables aux essais présentés au chapitre 1 de cette partie.

2.1 Homogénéité du dépôt

Une des premières caractéristiques à analyser concerne l'uniformité du dépôt le long du milieu poreux. S'il est complètement hétérogène, les pertes d'injectivité induites s'avèreront plutôt difficiles à prédire. S'il est homogène, un modèle pourra être envisagé.

Ci-après, seront représentées, à titre d'exemple, les réductions de mobilité en entrée, en interne et sur le total ainsi que la courbe de percée en fonction du nombre de volumes de pores d'émulsion injectés pour l'essai SB-30. Il s'agit d'une injection à 0,05 M en NaCl dans un massif de SiC de 50 μm .

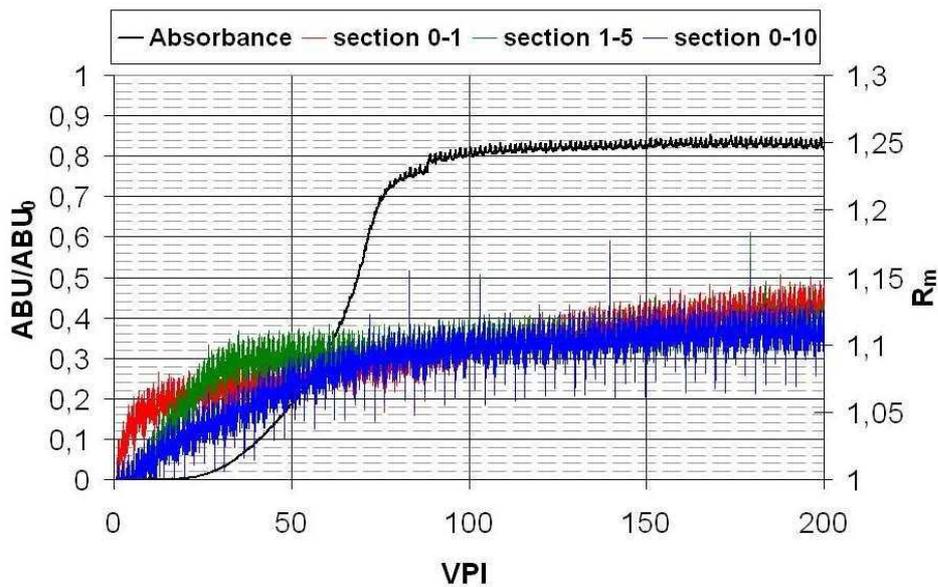


FIG 41 : Essai SB-30 - Réductions de mobilité et courbe de percée (SiC 50 μ m, 0,05 M NaCl)

Dès lors que la salinité est suffisamment importante pour observer un dépôt, le comportement dépeint sur la figure FIG 41 est observé. La réduction de mobilité R_m est globalement très homogène le long du milieu poreux. On note parfois une très légère différence sur la section d'entrée probablement liée à la présence du diffuseur porte filtre et à la grille en nylon qui diminue artificiellement la taille des premiers pores en entrée.

Par ailleurs, à forte salinité, comme le démontre l'essai SB-31 réalisé sur la même granulométrie mais à 0,5 M en NaCl, le dépôt se déroule suivant un écoulement de type piston.

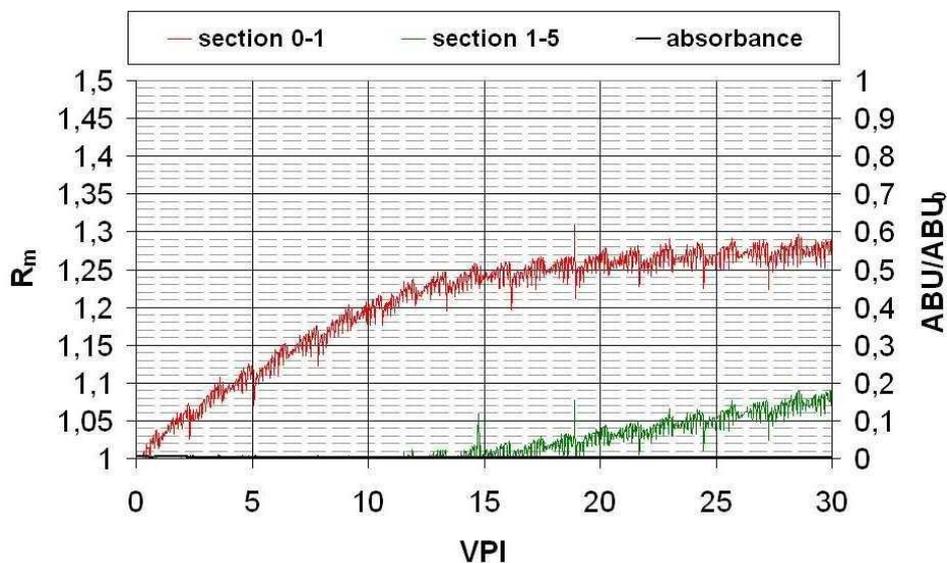


FIG 42 : Zoom sur les premiers volumes de pores injectés – essai SB31

Comme le montre la figure FIG 42, il faut en effet attendre que la première section (0-1 cm) soit quasiment saturée pour que les pertes de charges commencent à augmenter sur la section suivante (1-5 cm). Ce comportement des gouttes d'huile est, à nouveau, ici très fortement similaire à celui observé pour des particules solides chargées.

2.2 Irréversibilité à la salinité d'injection

Dès lors que pertes de charges et absorbance sont stabilisées, la vanne 4 voies d'entrée est commutée pour laisser la saumure de même salinité que l'émulsion injectée s'écouler dans le massif derrière l'émulsion (front arrière).

On mesure alors à nouveau les pertes de charges, représentées par les réductions de mobilité, et l'évolution de l'absorbance en fonction du nombre de volumes de pores de saumure injectés. Classiquement, le comportement observé sur la figure FIG 43 est obtenu.

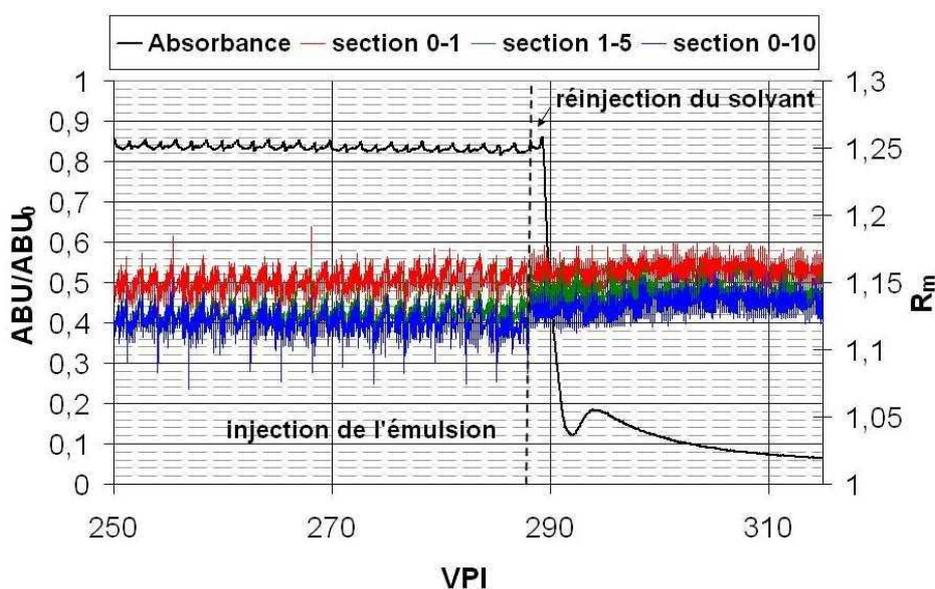


FIG 43 : Front arrière à la saumure d'injection - essai SB30

L'absorbance reste approximativement égale à celle atteinte en fin d'injection de l'émulsion pendant un volume de pores puis décroît lentement vers la valeur de référence de la saumure enregistrée en début d'essai. Relativement fréquemment, l'absorbance se stabilise à une valeur légèrement supérieure à celle obtenue initialement avec de la saumure avant injection à cause de la probable adsorption des gouttes d'huile sur la cellule de mesure en quartz.

Les réductions de mobilités ne montrent, quant à elles, aucune diminution à la réinjection de la saumure. Elles sont immédiatement stables à la valeur obtenue en fin d'injection de l'émulsion.

Toutes ces observations traduisent clairement que le dépôt est totalement irréversible à la salinité d'injection.

2.3 Quantité d'huile retenue en surface à forte salinité

Moyennant la connaissance des surfaces spécifiques pour chaque granulométrie de SiC, il est possible d'évaluer le taux de couverture de la surface atteint en fin d'injection de l'émulsion :

Granulométrie du SiC en μm	Surface spécifique en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
18	0,25
30	0,077
50	0,047
80	0,018

TAB 14 : Surfaces spécifiques des milieux poreux étudiés

Ces valeurs de surface spécifique permettent de calculer le taux de couverture de la surface connaissant la quantité d'huile retenue au sein du milieu poreux. Les résultats sont donnés dans le tableau TAB 14 ci-dessous :

Granulométrie du SiC en μm – n° de l'essai	Γ en $\text{mg}.\text{g}^{-1}$	θ en %
30 – essai SB38	7,75	60
50 – essai SB31	5,06	64
80 – essai SB17	2,33	80

TAB 15 : Quantité d'huile adsorbée et taux de couverture

Les taux de couverture sont calculés en supposant que la surface de contact projetée de la goutte est un cercle. On peut ainsi calculer le nombre maximal de gouttes par gramme de SiC en multipliant l'aire d'une goutte par la surface spécifique. Moyennant la connaissance de la densité de l'huile et le volume d'une goutte, on calcule facilement la quantité maximale d'huile adsorbée en monocouche en mg par gramme de milieu poreux. En comparant cette valeur maximale à celle calculée par intégration de la courbe de percée (voir tableau TAB 15), on déduit directement le taux de couverture θ en supposant toujours la formation d'une monocouche.

Expérimentalement, l'adsorption sur la granulométrie la plus faible, le SiC 18 μm , présentant les tous premiers effets possibles de colmatage liés probablement à la grille d'entrée ne sera pas prise en compte dans cette discussion. Dans les trois autres essais, le taux de couverture atteint est toujours supérieur à 60% et croît avec la granulométrie. Cette dernière caractéristique peut s'expliquer par la diminution de la surface réellement disponible à l'adsorption en milieu poreux avec la taille des grains. Quoiqu'il en soit, le taux de couverture expérimental est plus important de quelques pourcents que celui prédit par la théorie Random Sequential Adsorption ou RSA (voir partie **D** chapitre **1** pour plus de précision). Dans le cadre de ce modèle, un taux de couverture supérieur à 54,6% ne peut en aucun cas être atteint. Ce maximum de 54,6% est obtenu pour des sphères dites "dures" alors que pour celles dites "soft" (ou chargées), le taux de couverture est plus faible et décroît lorsque que la salinité diminue.

Une possible explication de cet accroissement du taux de couverture sera fournie dans les paragraphes suivants de ce chapitre.

3 Etude en désorption à salinité plus faible

Les effets de la salinité ont très clairement été mis en évidence dans le chapitre 1. Il parait donc intéressant d'étudier l'effet d'une diminution de la salinité sur le relargage des gouttelettes et de déterminer une salinité critique pour celui-ci. L'étude se divisera en deux parties, une première où la désorption est réalisée par chocs de salinité et une seconde où un gradient lent et décroissant de salinité est opéré.

3.1 Désorption par choc de salinité

Des essais de désorption par choc de salinité ont été réalisés pour des adsorptions à salinité intermédiaire (0,05M) et forte (0,5M).

3.1.1 Mode opératoire

Les saumures de différentes salinités sont préparées selon le protocole de préparation du solvant de l'émulsion présenté dans la partie B chapitre 2. Elles sont injectées, au même débit que lors de la phase d'adsorption, à l'aide de la pompe de l'émulsion pour la première salinité étudié puis celle du solvant pour la seconde et ainsi de suite de façon à éviter toute coupure de l'écoulement préjudiciable à l'expérience.

a) Salinité intermédiaire

L'adsorption des gouttes d'huile émulsionnée a, dans un premier temps, été réalisée dans les conditions de l'expérience SB-29, c'est-à-dire sous un débit de $24 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et une salinité de 0,05 M en NaCl. La saumure a ensuite été réinjectée pour le front arrière jusqu'à stabilisation de l'absorbance à une valeur proche de la valeur de référence avant injection. La saumure de plus faible salinité, 0,001M, a alors été injectée à son tour au même débit. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure FIG 44 où sont représentées les réductions de mobilité pour la faible salinité et l'évolution de l'absorbance en fonction du nombre de volumes de pores injectés. Les réductions de perméabilité sont évaluées par la loi de Darcy en variant les débits d'injection.

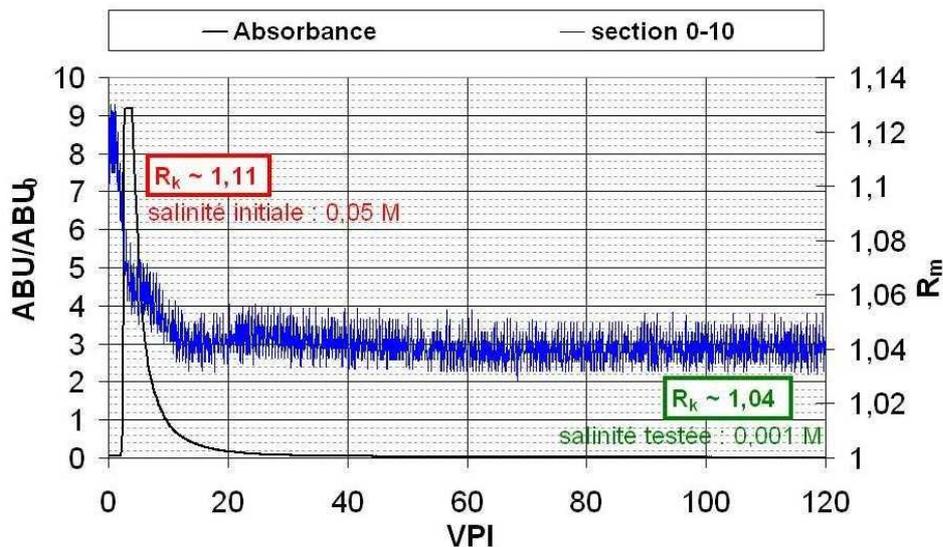


FIG 44 : Désorption après adsorption à 0,05 M – essai SB-29 (répétabilité de l'essai SB-30)

b) *Forte salinité*

Toute la première partie de l'expérience, en ce qui concerne l'adsorption et le front arrière à la saumure, est identique à ce qui a été décrit dans le paragraphe précédent. La seule différence est la salinité du solvant utilisée qui est de 0,5 M dans cet essai SB-17. Après retour de l'absorbance à une valeur proche de la référence à la saumure avant injection, une première saumure de salinité inférieure (0,05 M) est injectée jusqu'à ce que l'absorbance retourne à sa ligne de base, et ainsi de suite jusqu'à la salinité la plus faible soit 0,001 M. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure FIG 45 où sont représentées les réductions de mobilité pour les différentes saumures et l'évolution de l'absorbance en fonction du nombre de volume de pores injecté. Les réductions de perméabilité sont évaluées par la loi de Darcy pour la salinité initiale (0,5 M) et la salinité finale (0,001 M) en variant les débits d'injection. Pour les salinités intermédiaires, 0,05 M et 0,01 M, la réduction de perméabilité est directement assimilée à la réduction de mobilité puisque la viscosité reste constante.

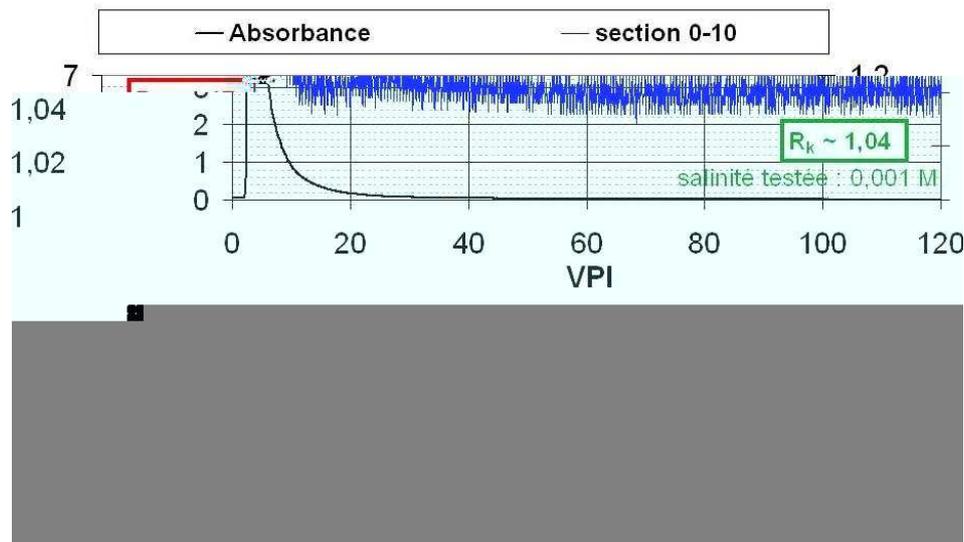


FIG 45 : Désorption après adsorption à 0,5 M – essai SB17

3.1.2 Interprétation des résultats

Clairement sur les figures FIG 44 et FIG 45, la réduction de mobilité globale diminue fortement lorsque la salinité du solvant diminue ce qui est parfaitement compatible avec les essais de dépôt. A chaque diminution de la salinité, on observe une brusque augmentation de la concentration en gouttelettes d'huile souvent jusqu'à saturation du détecteur. Pour les deux essais, la perte d'injectivité est globalement divisée par 2,5 entre la salinité la plus forte et la salinité la plus faible testée en fin d'essai. Il est aussi intéressant de noter que pour les deux essais, la salinité finale étant la même, la réduction de mobilité finale est également similaire (1,04 et 1,06). Toutefois, on peut souligner que ces réductions de mobilité minimales atteintes sont très nettement supérieures à celles observées à cette même salinité lors du dépôt en injection directe (inférieur à 1,01 à 0,01M sur du SiC 80 μ m, voir FIG 31). La comparaison directe des réductions de mobilité et de perméabilité n'est pas problématique dans la mesure où les viscosités des différentes saumures et des émulsions sont identiques grâce à la très forte dilution de l'émulsion.

Pour expliquer cette hystérésis de perméabilité, il est probable que la rétention des gouttes en surface ne soit pas uniquement due à des effets physicochimiques (adsorption de surface par le biais des forces colloïdales). Elle peut aussi être liée à d'autres effets de surface de courte portée et plus ou

moins indépendant de la salinité. Une fois déposées, ces gouttes "piégées" ne se désorbent plus par diminution de la salinité. La rugosité, par exemple, peut en partie expliquer une rétention plus forte d'une fraction du dépôt.

Quoiqu'il en soit, il est évident d'après les résultats précédents qu'une fraction non négligeable du dépôt est irréversible et ce, même à très faible salinité (0,001M).

3.2 Désorption à gradient de salinité décroissant

Les résultats précédents ont confirmé qu'une diminution de salinité entraînait le relargage d'une fraction des gouttes adsorbées. Toutefois, il n'a pas été mis en évidence de salinité critique pour ce phénomène.

La mise en place d'un gradient lent à salinité décroissante a été envisagée pour mieux visualiser à partir de quelle salinité la désorption commence, et potentiellement observer la cinétique du phénomène.

3.2.1 Mode opératoire

Pour réaliser ce gradient, la pompe P-900 servant à injecter le solvant a été modifiée pour permettre l'ajout d'un mélangeur de faible volume V (2ml) en amont de l'entrée du massif. La concentration en sel injectée dans le milieu poreux est donc approximativement homogénéisée avant d'atteindre le milieu poreux.

Le gradient a été choisi de telle sorte que la salinité varie de 0,01M pour 5 volumes de pores injectés. La salinité n'évolue ainsi pas trop rapidement et la désorption est suffisamment lente. Ce gradient est utilisé pour tous les essais de désorption par gradient ce qui permet de comparer directement les résultats sur un même graphique avec la plus petite erreur possible.

Le programme interne de la pompe permet de faire varier linéairement la fraction du débit total attribuée à une des têtes en fonction du temps. Schématiquement :

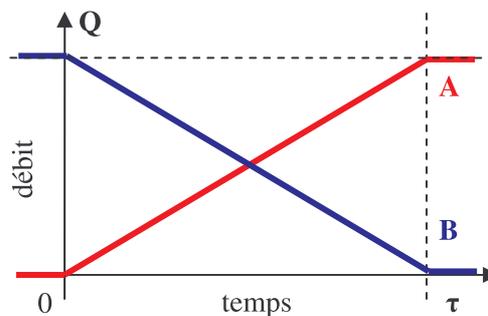


FIG 46 : Schéma de l'évolution du débit partiel pour chacune des têtes

a) Expression de la concentration en sel $C(t)$ en sortie du mélangeur

La pompe P-900 est équipée de deux têtes d'injection couplées A et B. La tête A est donc connectée à la saumure initiale de l'injection et la tête B à une fiole d'eau distillée filtrée, dégazée et traitée au NaN_3 . Le débit d'injection global est constant et égal à celui de l'essai en adsorption. La concentration en sel est très simplement variée en augmentant lentement le débit de la tête d'injection B et en diminuant dans la même proportion celui de la tête A.

En supposant que le mélangeur en sortie de pompe se comporte comme un mélangeur parfait, on obtient l'expression suivante pour la concentration en sel en fonction du temps :

$$\begin{aligned} \text{Pour } t < \tau, C(t) &= C_s \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) + \frac{C_s V}{Q\tau} \left(1 - e^{-Qt/V} \right) \\ \text{Pour } t > \tau, C(t) &= \frac{C_s V}{Q\tau} \left(1 - e^{-Qt/V} \right) \end{aligned} \quad (65)$$

où C_s désigne la concentration initiale, Q le débit, τ la durée du gradient et V le volume du mélangeur, V/Q est donc le temps de passage. Le détail du calcul est exposé en annexe C.

Cette concentration C correspond à celle en sortie du mélangeur et non en entrée du détecteur UV. Il est impossible de déterminer celle-ci à cause du passage par le milieu poreux pour lequel l'homogénéisation de la concentration en sel reste inconnue.

3.2.2 Rappel des résultats des essais d'adsorption

Cette partie de l'étude a été réalisée sur du SiC 30 μm pour que les quantités retenues soient importantes et permettent une désorption de particules assez conséquente.

a) Adsorption à 0,05 M

Les résultats obtenus lors de la phase d'adsorption sont fournis à titre informatif. Comme dans les figures précédentes, sont représentées, sur la figure FIG 47, la réduction de mobilité sur une section interne (1,5-2,5 cm) et la courbe de percée obtenue pour l'injection d'une émulsion à 24 $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sur du SiC 30 μm .

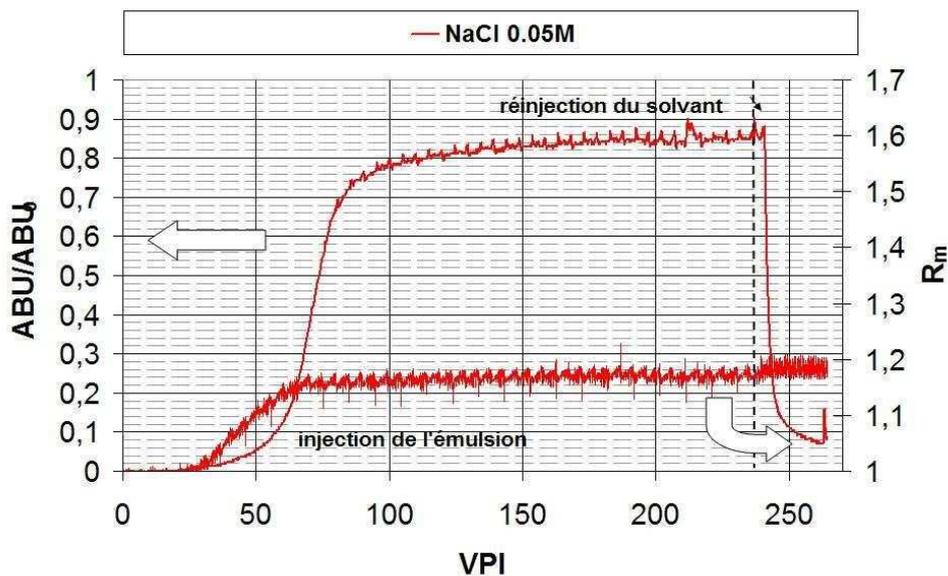


FIG 47 : Courbe de percée et réduction de mobilité interne – essai SB-47

Comme pour tous les essais d'adsorption à cette salinité intermédiaire, 0,05 M, on observe un léger retard à la percée et une stabilisation relativement rapide de la réduction de mobilité. Le front arrière à la saumure ne montre pas de modification des pertes de charges et une décroissance rapide de l'absorbance ce qui souligne à nouveau l'irréversibilité du dépôt à la salinité d'injection.

b) Adsorption à 0,5 M

Les conditions de débit et de granulométrie sont identiques à celles de l'essai précédent SB-47.

La principale différence est la salinité de la saumure utilisée qui est, ici, maximale à 0,5 M. La réduction de mobilité interne sur la section 5-9 cm ainsi que la courbe de percée sont fournies sur la figure FIG 48.

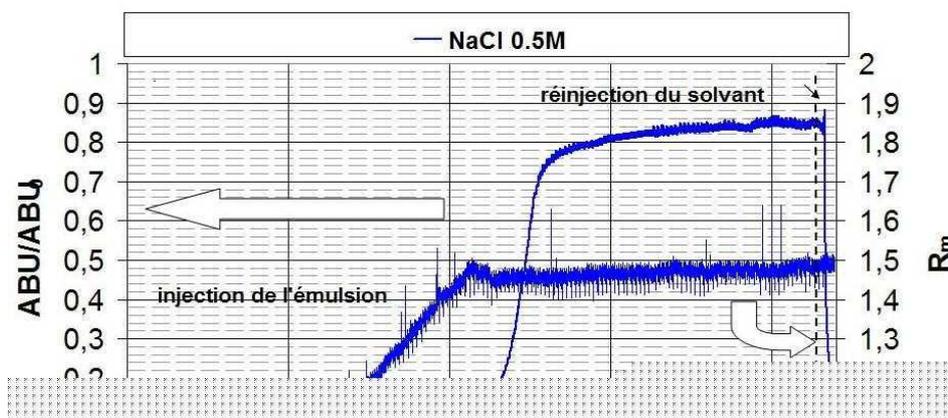


FIG 48 : Courbe de percée et réduction de mobilité interne – essai SB-38

Les résultats présentés figures FIG 47 et FIG 48 répondent aux conclusions du chapitre 1, c'est-à-dire que lorsque la salinité augmente, le retard à la percée augmente et la réduction de mobilité aussi. Les réductions de mobilité, qui seront exploitées plus en détail dans la partie D, montrent la même tendance à la stabilisation que dans les essais précédents. Le front arrière au solvant prouve à nouveau l'irréversibilité du dépôt par l'absence de modification de la réduction de mobilité.

3.2.3 Résultats en désorption

Les résultats en désorption des deux essais précédents sont superposés sur le même graphique.

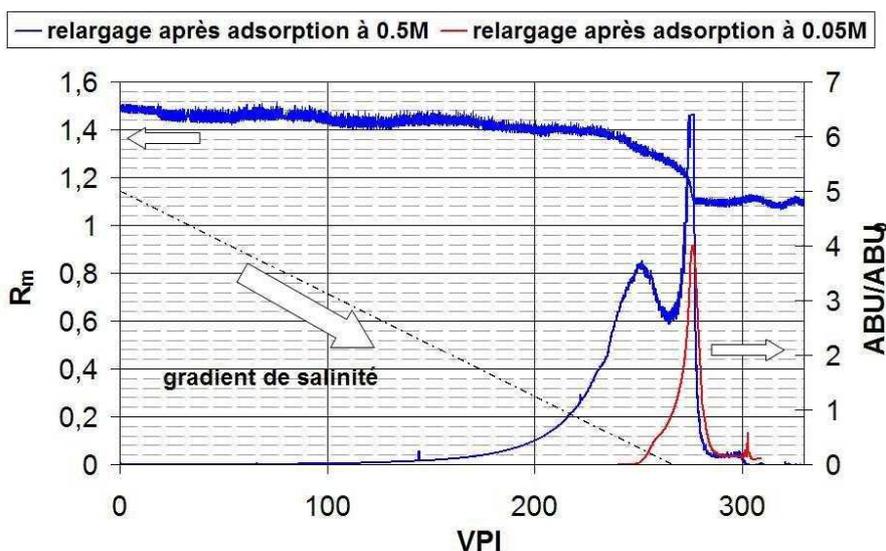


FIG 49 : Essai de désorption- superposition des résultats aux deux salinités

On observe que, pendant toute une phase de diminution de la salinité, il ne se passe rien, c'est-à-dire que la réduction de mobilité reste approximativement constante à sa valeur obtenue en fin du front arrière et l'absorbance reste nulle. Ensuite, à forte salinité, l'absorbance montre d'abord une augmentation lente et l'apparition d'un premier maximum rapidement suivi par une nouvelle augmentation très rapide et l'apparition d'un second pic plus important mais plus étroit. Enfin, l'absorbance diminue rapidement vers le niveau de référence au solvant. A faible salinité, seul ce dernier pic de désorption est présent. Dans les deux cas, l'apparition de ce pic coïncide avec une diminution brutale de la réduction de mobilité. Au cours du premier pic à forte salinité, seule une légère et progressive diminution dans la réduction de mobilité est observée.

3.2.4 Discussion

a) *Interprétation de résultats*

Il est clair que la réduction de mobilité, représentée dans le cas du gradient à partir de 0,5 M de NaCl sur la figure FIG 49, chute brutalement pour les faibles salinités. Approximativement la salinité de décrochage se situe vers 0,03 M en sel. Le même résultat a été obtenu pour le cas de l'essai à 0,05 M.

La réduction de perméabilité observée est donc liée à la fraction de particules qui vont au mieux être désorbées à des salinités inférieures à 0,03 M. Il est bon de noter que comme dans le cas des essais de désorption par choc, toute l'huile adsorbée n'est pas récupérée en fin de désorption :

NaCl en M	Γ en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Γ_{des} en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
0,05	2,7	1,3
0,5	7,8	5,7

TAB 16 : *Quantité d'huile adsorbée puis désorbée lors du gradient de salinité*

Le fait le plus remarquable de cette étude est l'apparition d'un ou deux pics de désorption lors du gradient (voir figure FIG 49).

Lorsque l'adsorption est réalisée à une salinité intermédiaire, on observe un unique pic classique de désorption qui s'amorce à 0,03 M de NaCl avec en parallèle une diminution de la réduction de mobilité (réduction de mobilité non représentée sur la figure FIG 49).

Dans le cas où l'adsorption est faite à forte salinité, le comportement est fortement différent. La désorption s'amorce lentement à une salinité beaucoup plus élevée (environ 0,2 M), atteint un maximum vers 0,03 M puis diminue fortement avant de ré-augmenter jusqu'à saturation du détecteur UV. On peut d'ores et déjà remarquer, qu'au cours de la désorption correspondant au premier pic à forte salinité, la réduction de mobilité ne diminue que très légèrement. La forte diminution de R_m apparaît avec le deuxième pic vers 0,03 M. De plus, on remarque également que les pics de désorption aux plus faibles salinités (pics fins et intenses) se superposent presque parfaitement pour les deux désorptions.

Le comportement en désorption à forte salinité est à mettre en parallèle avec celui discuté précédemment concernant l'existence de deux phases distinctes dans le processus de dépôt. En effet, nous avons clairement mis en évidence deux phases successives caractérisées par des cinétiques différentes :

La première, classiquement observée pour les colloïdes chargés, consiste à déposer les gouttes sur la surface de façon aléatoire et ce, dans la limite des potentiels d'interaction entre grain et surface

dépendant eux de la salinité. Aux fortes salinités, nous avons démontré que cette phase est caractérisée par une cinétique de type DLD. Seule cette phase est présente aux salinités inférieures avec sa cinétique propre (RLD ou DLD). En désorption, cette fraction du dépôt correspond logiquement au pic fin et intense observé pour les deux salinités, intermédiaire et forte.

Lorsque la salinité est suffisamment élevée, un second mécanisme entre alors en jeu avec une énergie d'interaction plus importante que celle initiale surface-grain. La surface étant à ce stade déjà partiellement couverte de gouttelettes, le dépôt de nouvelles particules se fait très certainement en interaction avec les gouttes déjà déposées ce qui les rend logiquement plus facilement détachables. Le fait que le taux de couverture expérimental soit plus élevé que le taux maximal théorique tend à confirmer que les gouttes interagissent entre elles à la surface du grain en se compactant par exemple, ce qui nécessite un travail supplémentaire nécessaire à leur déformation. Cette hypothèse de compaction en surface sera confirmée au paragraphe suivant **3.2**. Les résultats de désorption à la salinité intermédiaire confirment que cette phase n'a pas lieu aux faibles salinités, probablement en raison d'une très forte barrière de potentiel qui limite le taux de couverture en dessous de celui correspondant à la première phase.

b) *Vérification du comportement à forte salinité*

L'existence des deux pics de désorption en salinité a été vérifiée sur un essai supplémentaire dans des conditions un peu différentes. L'essai SB-40 a été mené sur la cellule de 3 cm avec des gouttes sensiblement plus grandes (0,46 μm). Une comparaison des résultats avec ceux obtenus précédemment est fournie sur la figure FIG 50. Malgré ces écarts de conditions expérimentales, il est clairement démontré que la désorption procède toujours selon les mêmes mécanismes en fonction de la salinité.

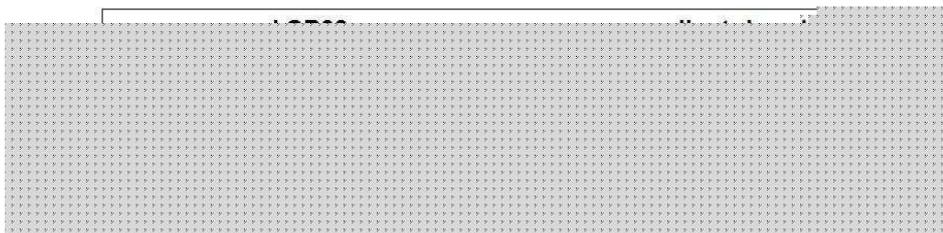


FIG 50 : Reproductibilité des deux pics de désorption observés

Le léger décalage latéral des pics, en terme de volumes de pores, pour les deux courbes représentées sur la figure FIG 50, peut provenir de plusieurs petites différences expérimentales.

Le fait est que le gradient en sel, bien que programmé pour être identique, (variation de 0,01M pour 5 VP injectés) n'est pas parfaitement linéaire. L'expression (65) fait intervenir un terme

exponentiel susceptible d'induire en partie cet écart. On voit assez nettement que les gradients représentés en pointillés sur la figure FIG 50 s'écartent de plus en plus vers les faibles salinités.

De plus, la faible longueur du massif dans l'essai SB-40 induit probablement une moins bonne homogénéisation de la concentration en sel à l'intérieur du massif.

La dernière différence est la taille des gouttelettes qui peut aussi influencer la salinité critique de relargage.

Moyennant toutes ces remarques, l'accord entre les deux essais reste relativement bon et surtout l'existence des deux pics de désorption après adsorption à forte salinité est expérimentalement vérifiée.

4 Caractéristiques physiques

Un des points fondamentaux à éclaircir concernant le dépôt en surface des gouttelettes est sa structure. En effet, l'impact d'un film d'huile, d'une monocouche ou d'une multicouche sera très différent sur l'injectivité finale du puits. Dans le cas de la formation d'un film, par exemple, si celui-ci croit suffisamment, il peut devenir mobile sous la forme d'un écoulement quasi continu et, dans ce cas, une description biphasique de l'écoulement sera nécessaire. L'impact sur la perméabilité pourrait et même devrait être décrit dans le cadre de la théorie des perméabilités relatives. Dans ce qui suit, nous démontrerons que tel n'est pas le cas.

4.1 Distributions de taille des gouttes désorbées

La distribution de taille des gouttes relarguées lors des essais de désorption constitue une première information quant à la structure du dépôt en surface des grains. Elles sont fournies sur la figure FIG 51 pour les deux types de désorption (choc et gradient) effectués.

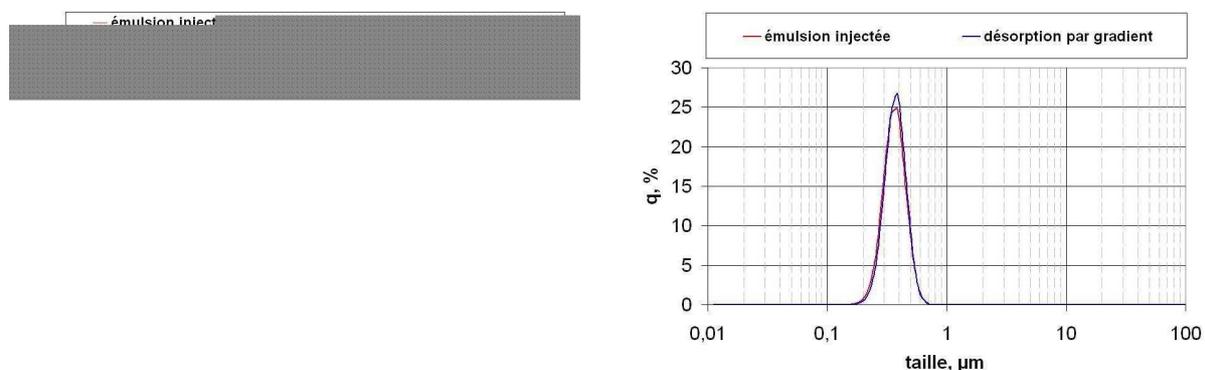


FIG 51 : Distributions de taille de l'effluent des différentes désorptions

Que ce soit lors des désorptions par choc de salinité (graphique de gauche - essai SB17) ou lors de la désorption par gradient de salinité (graphique de droite), les gouttes désorbées présentent toutes la même distribution de taille que l'émulsion initialement injectée pour l'adsorption. Ceci traduit donc que la fraction désorbable du dépôt est sous forme de gouttes d'huile non coalescées. Les gouttes sont donc bien retenues sous forme de gouttelettes individuelles ayant conservé leur taille d'origine.

Il ne peut, en revanche, être conclu quoi que ce soit concernant la fraction résiduelle d'huile en surface. Il est, en effet, possible que le fort taux de couverture observé, si l'hypothèse de monocouche est confirmée, entraîne une coalescence de ces gouttes plus fortement adsorbées.

4.2 Épaisseur hydrodynamique du dépôt

Dans l'optique de trancher quant à la structure du dépôt des gouttelettes en surface, il nous est paru intéressant d'évaluer son épaisseur suivant différentes approches. Ne seront présentés ici, par souci de clarté, que les calculs effectués pour l'essai sur le SiC 80µm (essai SB-17). Les mêmes conclusions peuvent être déduites pour les trois autres granulométries.

Dans le cas d'un dépôt d'épaisseur uniforme, ce qui est notre cas ici, l'épaisseur hydrodynamique du dépôt est donnée par la relation suivante extraite de la loi de Poiseuille:

$$\delta_h = r_{pt} (1 - R_k^{-1/4}) \quad (66)$$

D'après les résultats de la FIG 45 et l'expression (66) ci-dessus:

- en fin d'adsorption $\delta_h = 0,291 \mu\text{m}$ avec $R_k = 1,17$
- et en fin de désorption $\delta_h = 0,115 \mu\text{m}$ avec $R_k = 1,06$

L'épaisseur obtenue en fin d'adsorption est remarquablement proche de la taille des gouttelettes injectées (92% du diamètre) ce qui laisse penser que les gouttes ne subissent pas de dégradation en surface, en particulier pas de coalescence. La conclusion primordiale de ce calcul est, toutefois, que le dépôt se présente sous forme d'une monocouche.

En supposant que les gouttes tendent à former un film, elles couvriraient globalement la totalité de la surface du milieu puisque le traitement de celui-ci est relativement homogène. Moyennant la connaissance du taux de couverture on peut déduire une épaisseur de film approximative comme suit :

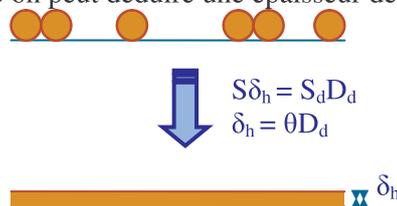


FIG 52 : Schéma de l'obtention d'un film

- soit en fin d'adsorption $\delta_h = 0,253 \mu\text{m}$ pour $\theta = 80\%$ avec $\delta_h = \theta D_d$

Cette épaisseur hydrodynamique de film ne permet pas d'obtenir la réduction de perméabilité obtenue en fin d'adsorption comme le démontre le calcul précédent dans le cadre duquel une épaisseur de 0,291µm est nécessaire. Par ailleurs, une bonne partie des gouttes déposées a été désorbée sous forme de gouttes ayant conservé leur taille comme démontré au paragraphe précédent.

Ce second modèle ne permet malheureusement pas de trancher définitivement quant à la structure du dépôt. Cependant, il paraît très peu probable que l'on puisse obtenir un film d'huile continu de cette épaisseur sur une surface rendue majoritairement hydrophile par traitement. Il n'y a, de plus, *a priori* aucune raison que l'épaisseur hydrodynamique obtenue soit égale au diamètre des particules dans le cas d'un film.

5 Récapitulatif

Les gouttes d'huile étudiées présentent quelques caractéristiques les différenciant d'une suspension colloïdale chargée classique.

Il a été clairement établi que les gouttelettes se déposaient sous la forme d'une monocouche compacte très certainement constituée d'entités non coalescées. L'évaluation du taux de couverture en fin d'adsorption à la plus forte salinité, soit quand le dépôt est maximal, donne des valeurs plus importantes que celles théoriquement connues pour des suspensions de sphères dures.

L'explication la plus probable tient compte du caractère déformable des colloïdes considérés. Il semble possible que ceux-ci se compactent à la surface des grains pour former un empilement du même type que celui observé dans les mousses (gaz dans liquide). L'épaisseur du dépôt obtenue reste donc très proche de celle d'une monocouche classique, moins dense, tout en présentant un profil de désorption plus complexe (avec deux énergies d'interaction comme observées sur la figure FIG 50)

Il a, par ailleurs, été démontré que ce dépôt est partiellement irréversible. C'est-à-dire qu'à la salinité d'injection, il est totalement irréversible et le devient partiellement à salinité plus faible. Il n'a jamais été possible de complètement restaurer le milieu poreux et, ceci, même à des salinités où le dépôt n'a pas lieu en injection directe.

La structure réelle du dépôt en surface des grains, puisqu'il ne peut y avoir colmatage des pores dans les conditions choisies, n'est pas encore parfaitement élucidée. Toutefois, un certain nombre d'arguments, tels que les caractéristiques de l'effluent pendant la désorption et l'épaisseur hydrodynamique calculée, laissent penser que, lors de leur dépôt, les gouttelettes conservent leur individualité en surface des grains.

On peut ainsi résumer une partie des résultats sous cette forme schématique:

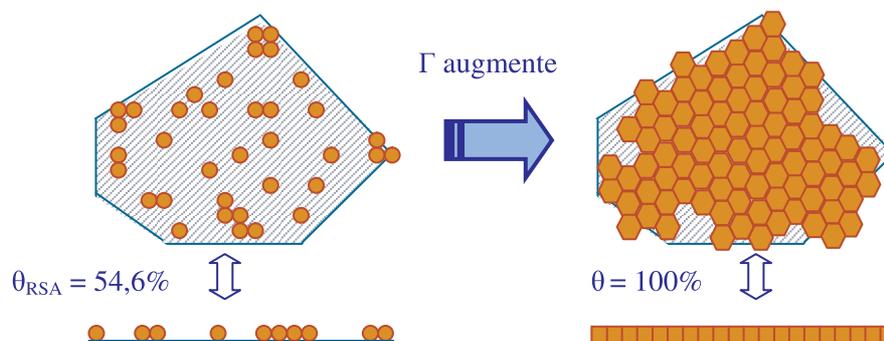


FIG 53 : Schématisation du phénomène de compactage en surface

Chapitre 4. Conclusion

Il a pu être mis en avant plusieurs caractéristiques du dépôt de surface dans cette partie.

Le premier chapitre a permis de démontrer de façon très claire que lorsque le dépôt a lieu uniquement par adsorption en surface des grains, il est contrôlé majoritairement par les forces colloïdales. La théorie classique dite DLVO, prenant en compte les effets électrostatiques et les interactions de Van der Waals, permet de décrire correctement et précisément les résultats obtenus. En effet, bien que les gouttelettes d'huile injectées soient stabilisées par un tensioactif non ionique, elles présentent une faible charge de surface négative qui décroît en valeur absolue avec la salinité. Le milieu poreux présente, de même, une charge de surface négative beaucoup plus importante qui diminue aussi en valeur absolue à cause de l'écrantage des charges par l'augmentation de la salinité.

De façon globale, dans cette étude en terme de salinité, les gouttes d'huile semblent se comporter de la même façon que n'importe quelle suspension de particules chargées. L'existence d'un pseudo plateau final sur la courbe de percée pour des absorbances nettement inférieures à la valeur maximale constitue la seule différence notable.

L'étude du débit, menée au chapitre 2, a mis en évidence l'existence de deux régimes de dépôt en fonction du taux de couverture de la surface. Rigoureusement l'expression (39) de l'efficacité de collection η en fonction du rapport des concentrations n'est valable qu'à faible taux de couverture (en toute rigueur quand celui-ci tend vers zéro, il s'agit d'une probabilité de dépôt sur une surface vierge). Dans le but de vérifier l'existence de ces deux régimes, le cadre de travail a volontairement été restreint au domaine de convection-diffusion au sein duquel les lois de mise à l'échelle ont été théoriquement démontrées. L'efficacité de collection déterminée moyennant ces hypothèses vérifie ainsi ces lois classiques en fonction de nombre de Péclet.

A forte salinité et pendant toute la phase de retard à la percée, un exposant proche de $-2/3$ est obtenu ce qui traduit que le dépôt est contrôlé par la diffusion (DLD). Ce résultat est cohérent avec l'absence de barrière de potentiel entre particules et grains (voir tableau TAB 9). Lorsque le taux de couverture augmente, le régime de dépôt change et devient contrôlé par la réaction (RLD) avec un exposant proche de -1 . En tenant compte des résultats du troisième chapitre, cet exposant prend tout son sens dans la mesure où les nouvelles gouttes qui se déposent sont contraintes d'interagir avec celles déjà présentes en surface et, à fort taux de couverture, de se déformer pour créer une monocouche plus compacte.

Le dernier chapitre a fourni des informations concrètes quant à la structure réelle du dépôt en surface des grains. Il a ainsi été démontré que le dépôt est sous forme d'une monocouche de taille très proche de celle des gouttelettes par le calcul de son épaisseur hydrodynamique. Il a aussi été confirmé l'existence de deux énergies d'interaction différentes au cours du dépôt grâce aux essais de désorption

par gradient lent de salinité. Le fort taux de couverture en fin d'adsorption implique une compaction des gouttes en surface pour maintenir une épaisseur proche de celle d'une monocouche.

La question de la conservation de l'individualité des gouttes après dépôt n'a pas pu être fermement tranchée. Toutefois, un certain nombre d'observations tend à confirmer qu'il n'y a pas de coalescence en surface. Par exemple, la fraction du dépôt récupérée après désorption présente une distribution de taille identique à celle de l'émulsion injectée. De même, il n'existe aucune raison physique pour que le dépôt, s'il s'agit d'un film, ait une épaisseur aussi semblable au diamètre des gouttelettes.

PARTIE D
IMPACT SUR
L'INJECTIVITE

Introduction

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons uniquement à l'endommagement lié à l'écoulement/rétention d'une émulsion en milieu poreux. Les pertes de charges, données inexploitées dans la partie précédente, seront les principales informations.

Il nous est possible de déterminer, à partir de l'étude précédente des caractéristiques physicochimiques de la rétention de surface, ce qui est susceptible de se passer à proximité du puits mais aussi plus loin dans le réservoir.

Il est, toutefois, très important de garder à l'esprit que les résultats suivants ne sont valables que lorsque le seul mode de rétention actif est la rétention de surface (interception). Sous cette hypothèse, un modèle très simple et correctement prédictif des pertes d'injectivité maximales attendues pour les fortes salinités et les faibles débits d'injection a pu être mis à jour. Cette situation est plutôt bien représentative de ce qui se passe à grande distance du point d'injection. Par ailleurs, l'étude des effets du débit d'injection démontre que les émulsions sont susceptibles d'exhiber un caractère rhéofluidifiant (d'un point de vue du milieu poreux) précédemment observé pour les suspensions colloïdales. Ceci traduit donc que les émulsions peuvent générer un endommagement croissant lorsque l'on s'éloigne du point d'injection.

Il est aussi extrêmement important de modéliser l'autre grand mécanisme de rétention qu'est le "straining", piégeage mécanique d'une goutte dans une restriction entre pores plus petite qu'elle. Cette partie du travail, majoritairement descriptive, montre que les endommagements induits sont encore plus sévères que les précédents dans le cas de la rétention de surface. Les deux modes d'écoulement particuliers aux émulsions, le "snap-off" et le "squeeze", n'auront pas pu être visualisés sous nos conditions expérimentales, probablement inadéquates.

Quoiqu'il en soit, cette étude démontre l'importance de prendre en compte les émulsions dont l'impact est très fréquemment mésestimé.

Chapitre 1. Cas de la rétention de surface

Après avoir décrit la physicochimie sous jacente au dépôt des gouttes en surface des grains (rétention), cette partie se focalisera uniquement sur les réductions de perméabilité induites. Sur le plan pratique, ce sont ces données qui seront disponibles sous forme d'évolution au cours du temps de l'indice d'injectivité, défini par le rapport entre $(\Delta P/Q)$ à l'instant t et sa valeur initiale $(\Delta P/Q)_i$.

Ce premier chapitre évaluera donc les réductions de mobilité ou de perméabilité dans le cas particulier de la rétention de surface, c'est-à-dire pour des grands jamming ratio, soit pour des J_r supérieurs à 10 comme stipulé en partie C chapitre 1.

1 Théorie RSA

1.1 Généralités sur la théorie

Cette théorie a été développée en parallèle par plusieurs groupes de recherche, autant d'un point de vue théorique qu'expérimental. Les initiales RSA sous-entendent Random Sequential Adsorption.

Elle est fondée sur deux prérogatives : la première concerne l'irréversibilité du dépôt (pas de réentraînement possible des particules sans modification des conditions expérimentales) et la seconde suppose que le dépôt est sous forme d'une monocouche (pas de multicouche possible).

Dans le cadre des hypothèses précédemment citées, les mécanismes sous jacents à la théorie RSA qui décrivent un dépôt irréversible et aléatoire sur une surface immobile^[72] stipulent que la densité maximale du dépôt ne peut excéder la limite d'encombrement maximal pour des sphères dures. Cette limite supérieure correspond à un taux de ouverture théorique de 54,6% exactement^[72, 73].

1.2 Expression de la réduction de perméabilité maximale induite

Dans des conditions physicochimiques et hydrodynamiques permettant théoriquement d'atteindre le taux de couverture RSA, il a pu être expérimentalement démontré que la réduction de perméabilité induite répond à la formule suivante:

$$R_k = k_0 / k = [1 - \omega / J_r]^{-4} \text{ avec } 1,6 < \omega < 1,8 \quad (67)$$

où d_p est le diamètre moyen des particules injectées, d_{pt} celui des restrictions entre pores et J_r le jamming ratio. Cette relation (67) a été obtenue à l'IFP par l'injection de particules de latex chargés (billes de polystyrène fonctionnalisées par des groupements amidine) de diamètre 0,19 μm dans un massif de grains de carbure de silicium négativement chargés (diamètre de grain environ 30 μm d'où une taille moyenne de restrictions entre pores d'environ 6 μm)^[74]. Elle a également été validée sur d'autres essais menés à forte salinité^[75]. Par ailleurs, des travaux de simulation ont confirmé la validité de cette expression en particulier ceux de P. Lopez^[76].

2 Impact de la salinité

Ne seront présentés que les résultats de l'étude sur le SiC de 80 μm puisque celle-ci est la plus exhaustive. Les conclusions obtenues dans cette partie ont été vérifiées pour le SiC 30 μm .

2.1 Paramètres expérimentaux

Numéro de l'essai	SB-14	SB-15	SB-16	SB-17
Diamètre des grains d_g en μm	80	80	80	80
Perméabilité moyenne k_0 en μm^2	2,35	2,35	2,43	2,49
Porosité en %	39,5	39,5	39,9	39,9
Volume poreux V_p en ml	7,16	7,16	7,24	7,19
Diamètre des restrictions d_{pt} en μm	15,9	15,9	16,3	16,0
Diamètre des gouttes d_p en μm	0,36	0,36	0,35	0,32
Salinité en M de NaCl	0,01	0,05	0,05	0,5
Concentration en huile en ppm	100	100	60	82
Jamming ratio J_r	45	45	47	51

TAB 17 : Conditions expérimentales des essais

2.2 Comparaison des réductions de mobilité internes

Sur la figure FIG 54, sont représentées les réductions de mobilité internes (section 1-5 cm) dans le cas des injections sur le SiC 80 μm à faible débit, 24 $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, et à différentes salinités. Afin de témoigner de la reproductibilité des résultats, un second essai à 0,05 M a été superposé sur les essais présentés dans la partie C chapitre 1.

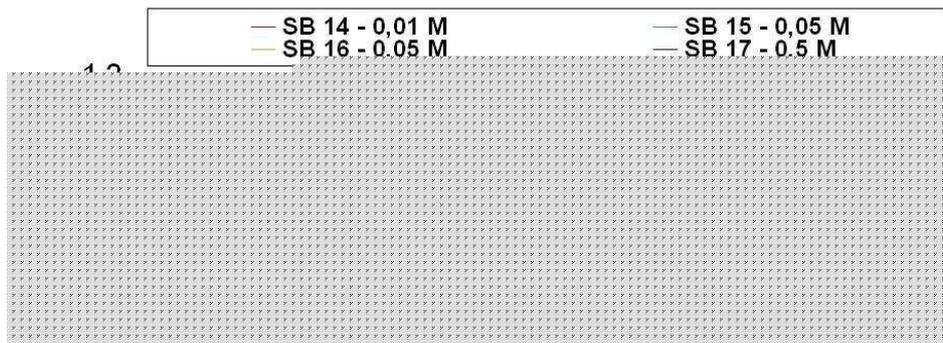


FIG 54 : Réductions de mobilité internes en fonction de la salinité

Après réinjection de la saumure au même débit, au cours de laquelle il n'est observé aucune désorption de gouttelettes, les perméabilités finales des milieux sont déterminées en faisant varier le débit d'injection de la saumure et en mesurant les pertes de charges correspondantes.

2.2.1 Récapitulatif des résultats

Les résultats obtenus pour les réductions de perméabilité en fonction de la salinité sont résumés sur l'histogramme FIG 55. Rappelons que la réduction de perméabilité est définie par le rapport entre la perméabilité initiale à la saumure et la perméabilité finale à cette même saumure (relation (61)).

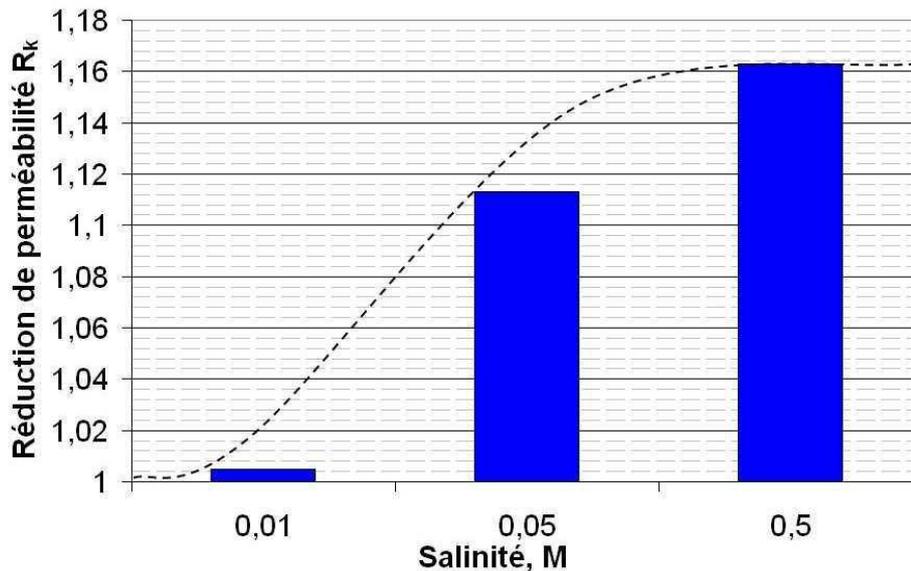


FIG 55 : Récapitulatif des réductions de perméabilité en fonction de la salinité

Comme indiqué plus longuement dans la partie C précédente, les réductions de perméabilité sont complètement uniformes le long des milieux poreux (voir figure FIG 41). De plus, les gouttelettes sont à même de se propager très en profondeur dans le milieu poreux. L'endommagement induit pourra donc être très important et ce sur une grande distance par rapport au point d'injection. Il est, par ailleurs, irréversible à la salinité d'injection et augmente avec celle-ci comme démontré sur le résumé FIG 55. A forte salinité, ce qui est souvent le cas des eaux de production, la réduction de perméabilité obtenue est de 1,16 soit une perte de perméabilité relative de 14% même au fort jamming ratio utilisé ($J_r > 45$).

On peut d'ores et déjà noter que la réduction de perméabilité maximale atteinte pour la plus forte salinité étudiée vérifie de façon très bonne celle prédite dans le cadre de la théorie RSA présentée au paragraphe 1 de ce chapitre. La valeur maximale prédite par la relation (67) est, en effet, ici de 1,15 pour un coefficient ω de 1,8 et de 1,17 pour $\omega = 2$.

2.2.2 Précisions sur l'étude à forte salinité – essai SB-17

En étudiant plus précisément l'évolution des réductions de mobilité pour l'essai SB-17 réalisé à la plus forte salinité, on observe assez clairement que la réduction de mobilité totale se stabilise quasiment à sa valeur finale au moment de la percée comme le montre la figure FIG 56. La valeur finale obtenue est d'ailleurs directement comparable à celle de la réduction de perméabilité puisque les viscosités de la saumure et de l'émulsion sont quasi identiques.

Cette observation souligne que toute la seconde phase de dépôt, représentée par le pseudo palier après la percée, n'a que peu voire pas d'influence sur la réduction de perméabilité du milieu. Ceci tend à confirmer que toutes les particules retenues lors de cette seconde phase ne contribuent pas à augmenter l'épaisseur hydrodynamique de la couche adsorbée. L'hypothèse de compaction de la monocouche est ainsi partiellement validée.

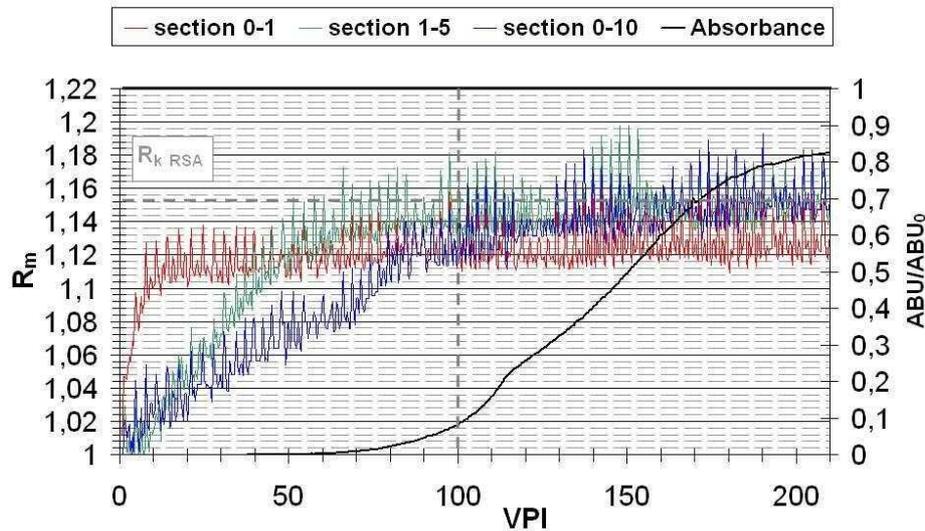


FIG 56 : Stabilisation de R_m au moment de la percée

3 Impact du jamming ratio

Après l'étude en terme de salinité, il est apparu intéressant de travailler à forte salinité pour, d'une part, vérifier les prédictions de la relation (67) pour différents jamming ratio obtenus en faisant varier la perméabilité du milieu et d'autre part, pour évaluer les endommagements attendus dans des conditions proches de l'application.

En effet, la relation (67) n'a été expérimentalement vérifiée que dans le cas particulier des latex et ce, pour des jamming ratio donnés (généralement pour $J_r = 30$: latex de $0,2 \mu\text{m}$ dans du SiC de $30 \mu\text{m}$ de taille moyenne des restrictions de $6 \mu\text{m}$). Aucune validation pour d'autres types de colloïdes et aucune étude systématique en fonction du jamming ratio n'a été, à notre connaissance, entreprise. De plus, la prédiction de l'endommagement maximal possible est d'un très grand intérêt pour la modélisation des différents schémas d'injection sur champ par exemple. Les conditions expérimentales choisies ici, c'est-à-dire une forte salinité et une vitesse d'injection relativement faible, correspondent assez bien à la réalité du terrain loin du puits. Nous aborderons aussi dans les sections suivantes ce qui se passerait pour les fortes vitesses représentatives, quant à elles, des conditions aux abords du puits. Classiquement des vitesses de 10^{-5}m.s^{-1} loin du point d'injection et des salinités de l'ordre de 30g.l^{-1} (eau de mer classique) sont communément admises dans les opérations pétrolières. Les eaux de production peuvent présenter des salinités beaucoup plus importantes pouvant aller jusqu'à 200g.l^{-1} dans certaines régions.

Dans tous les essais considérés dans ce paragraphe, la salinité et le débit seront donc constants. La salinité sera fixée à $0,5 \text{M}$ en NaCl, soit environ 30g.l^{-1} , et le débit d'injection sera toujours égal à $24 \text{cm}^3.\text{h}^{-1}$ ce qui assure les conditions de dépôt les plus favorables dans le régime de convection-

diffusion. Le seul paramètre restant de l'étude est donc le jamming ratio qui restera supérieur à 10 pour valider l'absence de mécanisme de rétention autre que l'adsorption en surface des grains.

3.1 Paramètres expérimentaux

Le jamming ratio n'a ici été varié que par la taille des gouttes essentiellement pour des raisons de commodités expérimentales. En effet, il nous était plus facile de faire varier la perméabilité du milieu par la taille des grains que de faire varier la taille des gouttes. Nous avons préféré garder la même taille de gouttes, de 0,35 μm , assez facile à préparer et surtout possédant une très bonne stabilité temporelle permettant des injections longues à faible débit. Par ailleurs, ce choix donne aussi la possibilité de ne faire varier ni la stabilité des émulsions ni la concentration résiduelle en tensioactif, ce qui aurait été inévitable si l'on avait modifié la taille des gouttes.

Numéro de l'essai	SB-17	SB-31	SB-38	SB-39
Diamètre des grains d_g en μm	80	50	30	18
Perméabilité moyenne k_0 en μm^2	2,49	1,08	0,397	0,447
Porosité en %	39,9	41,3	42,2	39,7
Volume poreux V_p en ml	7,19	7,56	7,66	2,15
Diamètre des restrictions d_{pt} en μm	16,0	10,7	6,36	7,13
Diamètre des gouttes d_p en μm	0,32	0,34	0,34	0,34
Salinité en M de NaCl	0,5	0,5	0,5	0,05
Concentration en huile en ppm	82	1256	127	128
Jamming ratio J_r	51	32	19	21

TAB 18 : Conditions expérimentales des essais

3.2 Compilation des résultats

3.2.1 Données expérimentales

Après réinjection de la saumure et variations des débits, les réductions de perméabilité suivantes ont été mesurées:

Numéro de l'essai	SB-17	SB-31	SB-38	SB-39
Perméabilité finale k en μm^2	1,16	1,31	1,44	2,31

TAB 19 : Perméabilités finales à la saumure

Sur une même figure, FIG 57, sont reportées les réductions de perméabilité et les pertes d'injectivités expérimentales pour les essais évoqués au paragraphe précédent en fonction du jamming ratio. Les pertes d'injectivités, notées momentanément PI, correspondent en fait à une perte relative de perméabilité $((k_0-k)/k_0)$ et se déduisent très simplement des réductions de perméabilité par la formule :

$$PI = (1 - \frac{1}{R_k}) * 100 \quad (68)$$

Sur cette figure, nous avons également tracé les courbes théoriques représentatives de la relation (67) et de la relation induite (68). Aussi bien pour les réductions de perméabilité que pour les pertes d'injectivité, un domaine théorique de validité du modèle peut être défini. La limite basse de ce

domaine, dans le cas des réductions de perméabilité, est donnée par la réduction de perméabilité calculée dans les conditions de la théorie RSA avec $\omega = 1,6$. La limite haute est déduite directement de la loi de Poiseuille avec une épaisseur hydrodynamique de dépôt égale au diamètre de la particule (ce qui revient au calcul précédent avec $\omega = 2$). Les courbes limites pour les pertes d'injectivités sont elles déduites par la formule (68).

De façon évidente sur la figure FIG 57 ci-après, nos points expérimentaux (les cercles vides) se situent au sein du domaine précédemment défini. Ce résultat confirme que, d'un point de vue de l'endommagement et dans ces conditions particulières (grand jamming ratio et domaine de convection diffusion en particulier), le comportement des émulsions à forte salinité peut tout à fait être assimilé à celui des suspensions colloïdales. En terme de jamming ratio, la limite de validité de cette modélisation, représentée par la barre rouge sur la figure FIG 57 sera expérimentalement déterminée et discutée dans la partie **D** au chapitre **2** de ce document.

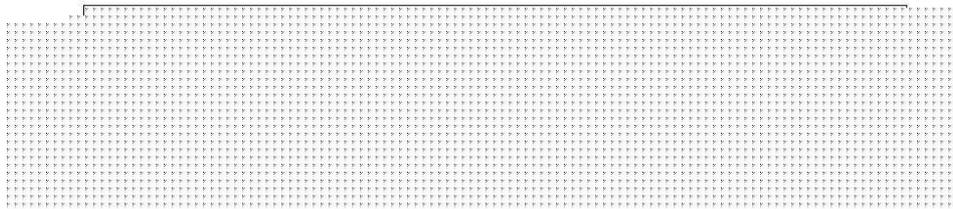


FIG 57 : Vérification de la théorie RSA pour les émulsions

Les données représentées par les cercles pleins noirs reportés sur la figure FIG 57 correspondent à des données extraites des études expérimentales de Soo et Radke^[43, 49]. Nous avons reporté, ici, ces résultats pour les discuter et les comparer aux nôtres dans la mesure où les travaux de ces auteurs réalisés dans les années 80 constituent les travaux de référence en la matière, bien que critiqués par certains auteurs à l'époque de leur publication. Assez clairement ici aussi, certains points vérifient le modèle précédemment évoqué et d'autres non.

3.2.2 Interprétation qualitative des essais de Soo et Radke^[43, 49]

Comme rapidement indiqué ci dessus, les résultats obtenus par ces auteurs, sont plutôt en adéquation avec le modèle sauf pour les plus grand et plus petit jamming ratio.

Cette observation est plutôt étonnante dans la mesure où dans ces essais, particules et grains présentent de très forts potentiels ζ et que les injections sont réalisées à faible salinité. Ce dernier point stipule l'existence d'une barrière énergétique très importante vis à vis du dépôt. Pourtant, les auteurs observent une rétention d'huile non négligeable et des réductions de perméabilités plus que significatives (voir figure FIG 57). Cette contradiction, à notre avis apparente, a constitué l'une des principales critiques adressées aux travaux de ces auteurs.

a) *Détermination du régime de dépôt en vigueur*

Il est possible d'évaluer les nombres de Péclet des essais représentés figure FIG 57 à partir des données fournies dans les deux publications de Soo et Radke :

Jamming ratio J_r	5,2	9,5	10,0	10,0	14,0
Nombre de Péclet de grain Pe_g	20142	32265	816532	408266	21857
Nombre de Péclet de grain critique Pe_g^c	3205	19173	22250	22250	61679
Rapport Pe_g/Pe_g^c	6,3	1,7	36,7	18,3	0,35

TAB 20 : *Calculs des nombres de Péclet approximatifs*

On remarque immédiatement que tous les essais, sauf celui où le jamming ratio est égal à 14, ont été, en fait, réalisés en dehors du domaine de convection-diffusion et pleinement dans le régime hydrodynamique.

Le rapport Pe_g/Pe_g^c est largement supérieur à 1 dans ces quatre derniers cas. Le dépôt a donc lieu en régime hydrodynamique où il a été démontré^[75, 77] que les forces hydrodynamiques contribuent au dépôt via la réduction de la barrière énergétique. Les forces hydrodynamiques permettraient, en effet, aux particules de franchir cette barrière.

b) *Interprétation de leurs résultats*

Dans le cas des deux essais où $J_r = 10$, il est donc probable que les forces hydrodynamiques soient suffisamment importantes pour totalement compenser la très forte répulsion électrostatique expliquant ainsi la position des points correspondant sur la figure FIG 57. Ces deux points sont en accord avec le modèle des sphères dures proposé qui correspond à un dépôt maximal sans barrière de potentiel. Dans notre cas, la barrière de potentiel est supprimée par l'addition de sel tandis que dans les conditions de Soo et Radke, elle le serait sous l'effet des forces hydrodynamiques.

Pour l'essai où $J_r = 14$, le dépôt a lieu par convection-diffusion mais sous des conditions physicochimiques défavorables (faible salinité et forts potentiels ζ) ce qui explique la valeur plus faible de la réduction de perméabilité.

Le cas du $J_r = 5,2$ est un peu différent des deux précédents dans le sens où selon nos expériences, la rétention de surface ne serait pas le seul mécanisme mis en oeuvre ici. Il y a très probablement une fraction du dépôt importante lié au straining des gouttelettes dans les restrictions entre pores ce qui rend le modèle de réduction perméabilité présenté sur la figure FIG 57 inadéquat.

La conclusion fondamentale de cette analyse est qu'il est primordial de définir le régime de dépôt dans lequel les essais sont réalisés pour ne pas conclure sur des interprétations erronées. Ici, Soo et Radke ont proposé que l'endommagement observé est dû à un piégeage dans les crevasses entre grains ou dans les tourbillons de recirculation puisque le dépôt de surface ne peut être envisagé compte tenu de leurs conditions expérimentales. Ces deux mécanismes ne peuvent en aucun cas être responsables d'endommagements aussi sévères que ceux obtenus par les auteurs.

La différence majeure entre leurs essais et les nôtres réside dans le régime de dépôt en vigueur : convection-diffusion pour les nôtres et hydrodynamique majoritairement pour ceux de Soo et Radke.

4 Impact du débit

Bien que l'effet du débit ait souvent été énoncé comme nul sur la réduction de perméabilité finale dans le cas des émulsions pour la capture par rétention en surface, certaines études comme celles de Veerapen et al.^[77] et Lopez et al.^[76] démontrent l'existence d'un effet de type "rhéofluidifiant" avec le débit lors de l'écoulement d'une suspension colloïdale en milieu poreux aux très fortes vitesses. Cet effet est attribué à l'ombrage hydrodynamique qui diminue la surface disponible au dépôt d'une nouvelle particule en aval d'une particule précédemment déposée.

Dans le but d'étudier l'existence ou non de cet effet dans le cas particulier des émulsions, il est nécessaire de définir un nouveau nombre de Péclet caractéristique.

4.1 Définition du nombre de Péclet d'apparition de l'ombrage hydrodynamique

Dans ce cas de figure, le nombre de Péclet qui va déterminer la probabilité de dépôt de la particule dépend de la composante de sa vitesse tangentielle dans le repère de coordonnées sphériques attaché au grain mais aussi de la présence d'une particule déjà déposée – voir figure FIG 58.

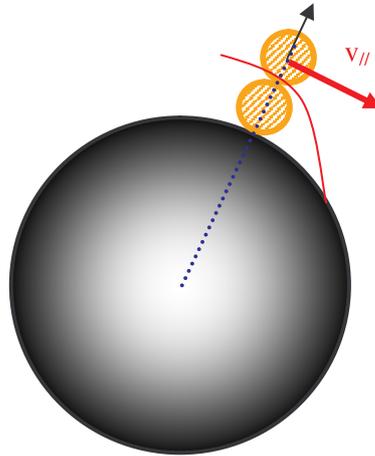


FIG 58 : Schématisation de l'ombrage hydrodynamique

Ainsi le nombre de Péclet caractérisant l'ombrage hydrodynamique se définit comme:

$$Pe_{hs} = \frac{v_{//} a_p}{D} \quad (69)$$

Or la vitesse tangentielle de la particule à une distance $3a_p$ de la surface du grain s'exprime aisément à partir du cisaillement selon : $v_{//} = \dot{\gamma} \times 3a_p$ où $\dot{\gamma}$ est le gradient de cisaillement à la paroi. Au sein du milieu poreux, il est donné par^[77]:

$$\dot{\gamma} = \frac{4U_{\infty}}{r_{pt}} \times 2,5 \quad (70)$$

On en déduit alors l'expression suivante du nombre de Peclet : $Pe_{hs} = 30 \frac{a_p^2 U_{\infty}}{Dr_{pt}}$

En définissant un nombre de Péclet basé sur la taille caractéristique des restrictions entre pores (nombre de Pecllet de pore) par $Pe_{pt} = \frac{U_{\infty} r_{pt}}{D}$, on peut donc exprimer le nombre de Péclet précédent comme suit:

$$Pe_{hs} = 30 \left(\frac{a_p}{r_{pt}} \right)^2 Pe_{pt} \quad (71)$$

D'après la définition du jamming ratio, l'expression ci-dessus peut être réduite à :

$$Pe_{hs} = 30 J_r^{-2} Pe_{pt} \quad (72)$$

L'ombrage hydrodynamique apparaît pour $Pe_{hs} = 1$. Il est donc possible de définir le nombre de Péclet de pore critique d'apparition de l'ombrage hydrodynamique très simplement par :

$$Pe_{pt}^{hs} = \frac{1}{30} J_r^2 \quad (73)$$

La courbe rouge sur le schéma de la figure FIG 58 délimite la zone exclue pour tout dépôt ultérieur. Cette zone est créée par la combinaison de la présence de la particule déjà déposée et de la vitesse tangentielle. Elle définit la zone d'ombrage hydrodynamique.

4.2 Conditions et paramètres expérimentaux

Dans les essais suivants, le nombre de Péclet a été varié de différentes manières en modifiant indifféremment les grandeurs intervenant dans sa définition :

- la taille des particules injectées (par le biais du coefficient de diffusion D)
- la taille des grains (variation de r_{pt})
- et enfin le débit d'injection (variation de U_{∞})

Numéro de l'essai	SB-17	SB-31	SB-32	SB-33	SB-34	SB-36
Diamètre des grains d_g en μm	80	50	50	50	50	50
Perméabilité moyenne k_0 en μm^2	2,49	1,08	1,14	0,993	1,16	1,11
Porosité en %	39,9	41,3	41,7	41,9	41,9	40,7
Volume poreux V_p en ml	7,19	7,56	7,51	7,61	7,55	7,39
Diamètre des restrictions d_{pt} en μm	16,0	10,7	10,7	9,94	10,8	10,7
Diamètre des gouttes d_p en μm	0,32	0,34	0,34	0,34	0,36	0,34
Salinité en M de NaCl	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Concentration en huile en ppm	82	126	126	136	126	132
Débit Q en $ml.h^{-1}$	24	24	96	48	192	288
Jamming ratio J_r	51	32	32	30	30	32

Numéro de l'essai	SB-37	SB-38	SB-39	SB-40	SB-52
Diamètre des grains d_g en μm	50	30	18	30	80
Perméabilité moyenne k_0 en μm^2	1,23	0,412	0,109	0,412	2,65
Porosité en %	41,0	42,2	44,6	39,1	39,7
Volume poreux V_p en ml	7,42	7,66	8,12	2,12	2,23
Diamètre des restrictions d_{pt} en μm	10,9	6,37	3,24	6,63	16,6
Diamètre des gouttes d_p en μm	0,34	0,34	0,34	0,46	0,92

Numéro de l'essai (suite)	SB-37	SB-38	SB-39	SB-40	SB-52
Salinité en M de NaCl	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Concentration en huile en ppm	120	127	129	136	150
Débit Q en ml.h⁻¹	96	24	24	24	24-48
Jamming ratio J_r	32	18	10	14	18

TAB 21 : Conditions expérimentales des essais

4.3 Résultats

Pour comparer les résultats des différents essais sur un même graphique, il a été nécessaire de rendre adimensionnelles les coordonnées utilisées pour la représentation graphique. Ce faisant, tous les essais peuvent être simultanément comparés et il est ainsi possible d'extraire une loi de type loi d'échelle, si elle existe, entre grandeurs adimensionnelles. Pour ces essais et afin de se placer dans les conditions de dépôt maximal, une salinité de 0,5 M a été choisie.

En ordonnée, il est apparu logique de représenter le surplus d'endommagement (k_0-k) normalisé par le surplus d'endommagement maximal (k_0-k_{RSA}) où k_{RSA} désigne la perméabilité résiduelle à la saumure résultant d'un dépôt maximum en conditions RSA. En abscisse, les nombres de Péclet de pore normalisés par la valeur du nombre de Péclet de pore critique d'apparition de l'ombrage hydrodynamique seront reportés. Ces deux nombres sont définis dans le paragraphe précédent (voir en particulier (73))

Numéro de l'essai	SB-17	SB-31	SB-32	SB-33	SB-34	SB-36
Nombre de Péclet Pe_{pt}	192	139	554	256	1180	1660
Nombre de Péclet critique Pe_{pt}^{hs}	81,2	33,1	33,1	28,2	29,7	33,1
Rapport Pe_{pt}/Pe_{pt}^{hs}	2,37	4,19	16,7	9,08	39,7	50,2

Numéro de l'essai	SB-37	SB-38	SB-39	SB-40	SB-52	SB-52
Nombre de Péclet Pe_{pt}	570	82,5	42,8	116	581	1160
Nombre de Péclet critique Pe_{pt}^{hs}	35,1	11,7	3,16	6,90	10,8	10,8
Rapport Pe_{pt}/Pe_{pt}^{hs}	16,3	7,03	13,6	16,8	53,5	107

TAB 22 : Calculs des nombres de Péclet caractéristiques

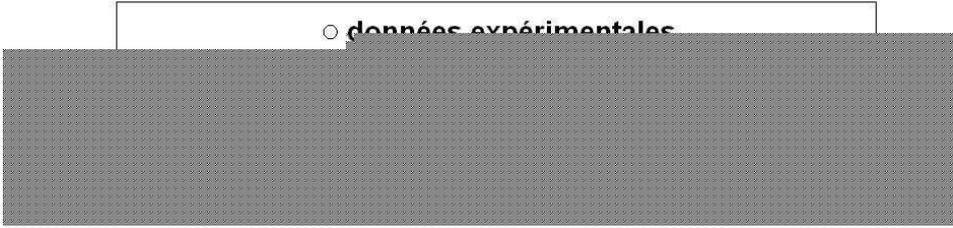
Le dernier essai SB52 a permis d'obtenir plusieurs points expérimentaux en variant le débit du plus fort au plus faible (de 300 ml.h⁻¹ à 24 ml.h⁻¹).

4.3.1 Représentation graphique

On obtient le graphique suivant, FIG 59, à partir des données précédentes et des valeurs expérimentales des réductions de perméabilité.

On distingue très facilement trois zones sur cette représentation logarithmique :

- une première zone stable pour des rapports de nombre de Péclet de pore inférieurs à 5 (points rouges),
- une seconde zone de décroissance sur un peu plus d'une décade (points blancs),
- et enfin une dernière zone de stabilisation pour des rapports supérieurs à 30.



○ données expérimentales

FIG 59 : Mise en évidence de l'ombrage hydrodynamique

4.3.2 Discussion

a) *Apparition de l'ombrage hydrodynamique*

Si l'on suppose dans un premier temps que le débit n'a aucune influence sur la réduction de perméabilité, la courbe en forme de S inversé précédente devrait se résumer à une ligne horizontale constante de valeur 1. Or, nos résultats expérimentaux démontrent que dès que le nombre de Péclet de pore est supérieur à cinq fois le nombre de Péclet de pore critique, la réduction de perméabilité décroît avec celui-ci selon une loi de puissance en $-1/3$ comme précédemment obtenue pour l'épaisseur de la couche de diffusion au niveau du point de stagnation (voir chapitre 3 partie A).

La stabilisation observée pour les plus forts rapports correspond à un endommagement résiduel indépendant du débit. A des valeurs de nombres de Péclet aussi fortes, la plus grande partie de la surface des restrictions entre pores est probablement devenue inaccessible au dépôt dès lors que quelques particules s'y sont déposées. On peut aussi évoquer ici, les phénomènes d'entraînement voir de détachement des particules. Par ailleurs, le calcul des nombres de Péclet de grain pour ces essais en bleu montrent que les essais sont réalisés à la frontière du régime hydrodynamique. Cependant, compte tenu l'absence de toute barrière de potentiel, la contribution des forces hydrodynamiques au dépôt est probablement non significative.

Concernant cet impact du débit, il faut bien noter que celui-ci a toujours un impact sur la cinétique d'endommagement même aux plus valeurs du nombre de Péclet. En effet, nous avons montré que la cinétique du dépôt varie en $Pe_g^{-2/3}$ au chapitre 2 de la partie C. Cependant, aux faibles valeurs du nombre de Péclet, si la cinétique était ralentie, l'endommagement final, lui, serait toujours maximal et atteindrait la valeur prédite par la théorie RSA. Dans le cas de l'ombrage hydrodynamique, une fraction de la surface de plus en plus importante est définitivement exclue au dépôt; la situation la plus extrême étant une inhibition totale du dépôt au niveau des restrictions.

L'endommagement résiduel observé aux forts nombres de Péclet peut tout aussi bien avoir comme origine les causes évoquées par Soo et Radke, à savoir la rétention dans les creux entre gains et les tourbillons de recirculation ou bien la rétention en amont des restrictions les plus petites.

b) *Comparaison avec les résultats de la littérature*

Cet effet a été expérimentalement observé par Veerapen^[77] dans le cas d'une suspension colloïdale de particules solides. La même loi d'échelle en $-1/3$ que précédemment est obtenue, mais cette fois ci pour la densité de dépôt.

La seule différence mineure réside dans le seuil d'apparition du phénomène d'ombrage hydrodynamique. Dans les essais de Veerapen^[77], un rapport entre nombres de Péclet de 10 est nécessaire avant que la réduction de perméabilité diminue. Dans notre cas, on observe l'apparition du phénomène pour un rapport de 5. Cet écart s'explique en partie par des définitions différentes pour les nombres de Péclet.

c) *Conclusion*

Cet effet d'ombrage hydrodynamique n'a, à notre connaissance, jamais été décrit dans le cas particulier des émulsions. Cette nouvelle similitude avec les suspensions souligne l'intérêt de l'approche colloïdale qui permet de décrire complètement les phénomènes observés sans précisément prendre en compte la nature des constituants du système étudié.

5 Récapitulatif

L'étude de l'impact en terme d'endommagement de la rétention de surface en fonction des trois grands paramètres que sont la salinité, le jamming ratio et le débit, a permis de souligner la validité de l'approche colloïdale. En effet, il est possible de décrire le comportement des émulsions à l'aide des mêmes grandeurs adimensionnelles que celles utilisées dans le cas des suspensions colloïdales de particules chargées.

Dans des conditions de débit (faible vitesse) et de salinité (forte force ionique) adéquates, la réduction de perméabilité finale maximale peut être très simplement prédite à l'aide de la théorie RSA. Il a ainsi été démontré au troisième paragraphe de ce chapitre que :

$$R_k \approx \frac{1}{\left(1 - 1,8/J_r\right)^4} \quad (74)$$

Cette expression a fait antérieurement l'objet de validations théorique et expérimentale dans le cas des suspensions colloïdales, bien qu'aucune validation systématique, et notamment dans une large gamme de jamming ratio, n'ait été proposée à ce jour.

Les variations du débit ont mis en évidence un effet rhéofluidifiant bien que l'existence de celui-ci soit couramment négligée voire niée dans la littérature. Comme précédemment, des études sur des suspensions de particules colloïdales avaient mis en exergue ce phénomène et l'avaient explicité par l'apparition de l'ombrage hydrodynamique. En définissant des nombres de Péclet caractéristiques équivalents pour nos essais, nous avons démontré que ce phénomène existait bel et bien dans le cas

des émulsions et qu'il répondait aux mêmes conditions critiques que dans le cas de suspensions colloïdales.

L'ensemble de ces résultats présentés ici ne sont évidemment valables que dans le cadre du type de dépôt particulier évoqué dans ce chapitre, c'est-à-dire la rétention de surface en régime de convection-diffusion.

Chapitre 2. Cas du straining

Le "straining" résulte du piégeage mécanique des particules en amont des restrictions entre pores dont la taille est plus petite que celle des particules. C'est le second mécanisme majeur de rétention particulaire en milieux poreux. Il est extrêmement important et son étude expérimentale et sa modélisation sont très complexes. En effet, il est fortement dépendant de paramètres tels que le débit, les tailles respectives des pores et des particules mais surtout de la distribution de celles-ci. Ce mécanisme dépend donc très fortement du système considéré. Même dans le cas plus simple des particules solides, il n'existe actuellement aucune modélisation physique complète et satisfaisante de l'endommagement des milieux poreux consécutif à ce mécanisme. Dans le cas des gouttelettes, son étude est encore plus complexe dans la mesure où, contrairement aux solides, les forces capillaires entrent en ligne de compte avec des comportements spécifiques aux gouttes tels que le "snap-off" ou le "squeeze" voire dans le cas des émulsions peu stables, la coalescence. De très fortes variations de taille sont donc attendues au sein même du milieu poreux avec des mécanismes complexes de propagation des gouttes résultant du bouchage/débouchage des restrictions sous l'effet des variations de pression.

Dans le cas des émulsions, le "straining" a fait l'objet de beaucoup plus d'études que la rétention de surface. Toutefois dans la plupart des cas, les systèmes et les conditions expérimentales n'étaient pas bien contrôlées et la rétention de surface pas totalement inhibée ce qui conduit à des interprétations partiellement erronées des réductions de perméabilité observées.

Dans ce travail, nous avons mis à profit le comportement en fonction de la salinité du dépôt de surface pour étudier séparément ces deux mécanismes fondamentaux. Dans les parties précédentes, nous avons étudié le dépôt de surface en absence de straining en choisissant pour cela des jamming ratio élevés. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser au "straining" en l'absence de toute rétention physicochimique en surface des grains. Pour cela, les essais sont réalisés à très faible salinité (pour inhiber tout dépôt de surface) et à faible jamming ratio (pour induire le straining).

1 Paramètres expérimentaux

Pour permettre l'interprétation des résultats, il a été nécessaire de trouver des conditions où seul le "straining" est opérationnel. D'après les résultats du chapitre 1 de cette même partie, travailler à faible salinité inhibe la rétention de surface. En effet la barrière énergétique s'opposant au dépôt est de l'ordre de 60 kT (voir tableau TAB 9). Notre choix de salinité s'est donc logiquement porté sur une salinité 10 fois plus faible que la salinité minimale précédemment utilisée.

L'ensemble des conditions et paramètres expérimentaux des essais réalisés sont rassemblés dans le tableau TAB 23 ci-après.

Numéro de l'essai	SB-43	SB-44	SB-45	SB-46	SB-49	SB-50
Diamètre des grains d_g en μm	30	30	30	30	30	30
Perméabilité moyenne k_0 en μm^2	0,459	0,418	0,442	0,441	0,402	0,433
Porosité en %	39,8	39,7	39,7	39,7	38,3	39,2
Volume poreux V_p en ml	2,12	2,12	2,16	2,19	2,05	2,13
Diamètre des restrictions d_{pt} en μm	7,12	6,98	7,12	6,96	6,66	6,84
Diamètre des gouttes d_p en μm	1,12	0,42	0,35	2,53	5,21	11,4
Salinité en M de NaCl	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Concentration en huile en ppm	47	123	121	137	123	300
Débit Q en ml.h^{-1}	24	24	24	24	150	150
Jamming ratio J_r	7	17	21	3	1	0,6

Numéro de l'essai	SB-54
Diamètre des grains d_g en μm	30
Perméabilité moyenne k_0 en μm^2	0,584
Porosité en %	39,3
Volume poreux V_p en ml	2,12
Diamètre des restrictions d_{pt} en μm	7,88
Diamètre des gouttes d_p en μm	6,24
Salinité en M de NaCl	0,001
Concentration en huile en ppm	300
Débit Q en ml.h^{-1}	300*
Jamming ratio J_r	1

TAB 23 : Conditions expérimentales des essais

2 Absence de rétention en surface des grains

L'essai SB-45 a été réalisé pour bien s'assurer de l'absence de toute rétention de surface dans les conditions expérimentales retenues. Les plus petites gouttes fabriquées, soient celles de $0,35 \mu\text{m}$, ont été injectées à très faible salinité (0,001 M) dans un massif de SiC $30 \mu\text{m}$. Les résultats, soit les réductions de mobilité et la courbe de percée, sont présentés sur la figure FIG 60 :

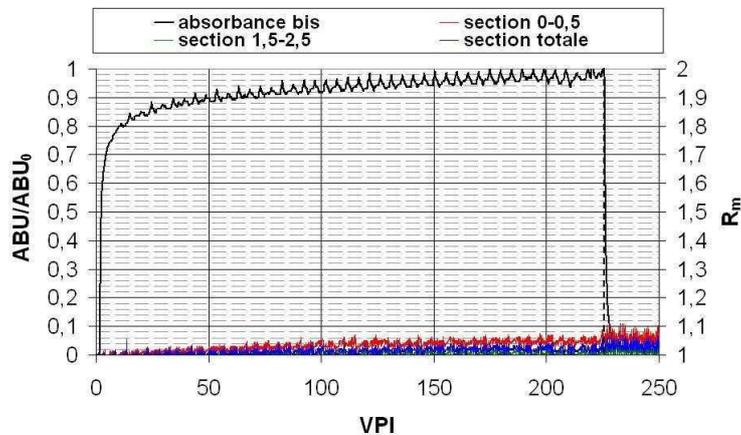


FIG 60 : Vérification de l'absence de rétention en surface des grains

D'après les allures des réductions de mobilité et de la courbe de percée, il est évident que ni le "straining" ni la rétention de surface n'opèrent dans cet essai. Les gouttelettes traversent tout simplement le milieu poreux sans aucune interaction. Cet essai démontre, d'une part, que la condition de salinité choisie inhibe totalement le dépôt par adsorption et, d'autre part, que le "straining" est totalement absent pour un jamming ratio de 20.

S'étant ainsi assuré de l'absence de toute interaction de type colloïdal avec la surface, il s'agit maintenant de réduire progressivement le jamming ratio pour induire la rétention par "straining".

3 Détermination du jamming ratio critique

3.1 Résultats expérimentaux

Il est intéressant de connaître pour quel jamming ratio le phénomène de "straining" apparaît. Pour ce faire, on fait varier le jamming ratio à l'aide de la taille des gouttes uniquement et on observe les courbes de percées et les réductions de mobilité en entrée en début d'essai. Ce choix d'une granulométrie constante relativement faible a été motivé par la difficulté d'obtenir de très grosses gouttes d'huile stables sur le temps de l'expérience et par le souci d'éviter les phénomènes de crémage en présence de gouttes de grande taille. Une taille supérieure à une dizaine de micromètres est difficilement envisageable ce qui a imposé de travailler sur du SiC 30 μm (diamètre moyen des restrictions entre pores : 7 μm).

Comme la rétention de surface n'opère pas dans les conditions expérimentales choisies, on pourra assimiler toute modification de perméabilité à l'apparition du "straining". Logiquement, la réduction de mobilité devrait légèrement augmenter par blocage des plus grosses gouttes dans les plus petits pores. De même la courbe de percée devrait légèrement changer d'allure. Les résultats présentés FIG 61 – courbes de percée - et FIG 62 – R_m en entrée - se séparent naturellement en deux groupes : les essais SB-44 et 45 d'un côté et les essais SB-43 et SB-46 de l'autre.

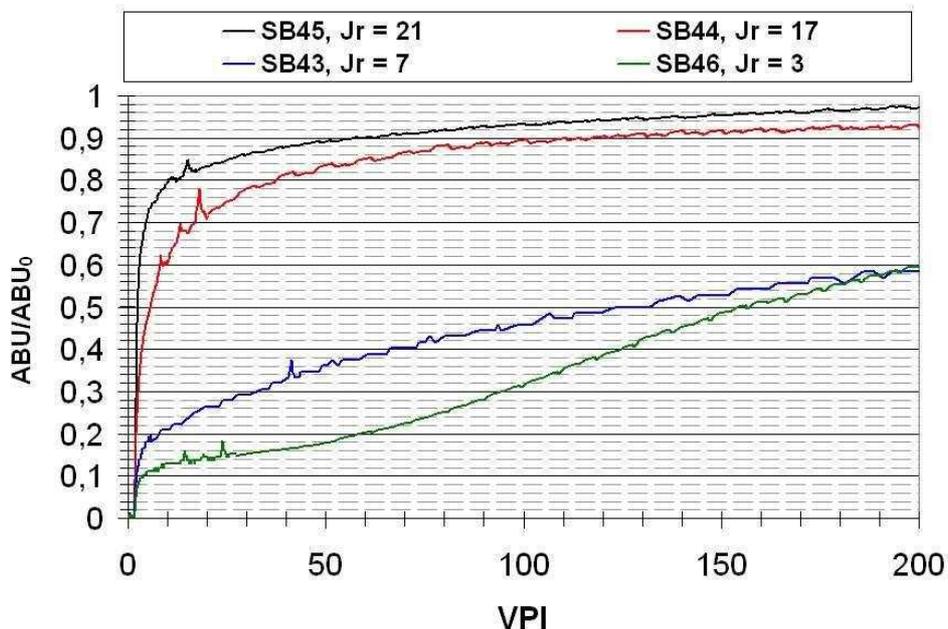


FIG 61 : Courbes de percée en fonction du jamming ratio – SiC 30 μm

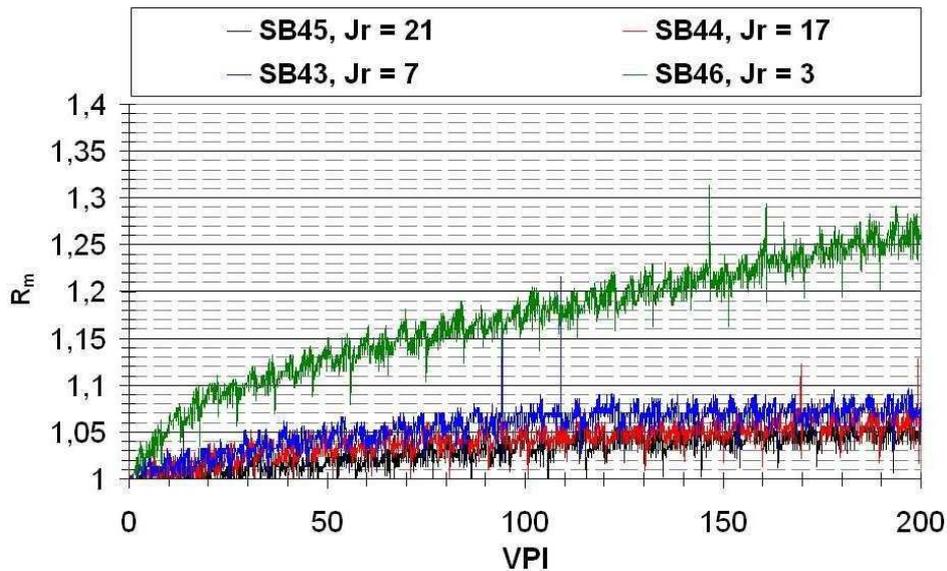


FIG 62 : Réductions de mobilité en entrée en fonction du jamming ratio – SiC 30 μm

Cette ségrégation est plus prononcée pour les courbes de percée (figure FIG 61) que pour les réductions de mobilité (figure FIG 62). Sur la figure FIG 61, la percée a toujours lieu après l'injection d'environ un volume de pores d'émulsion (confirmant ainsi l'absence de toute rétention de surface), toutefois le niveau auquel la stabilisation s'amorce est très différent. Pour les deux essais où le jamming ratio est grand, la courbe a la même allure que celle observée dans l'étude du dépôt en surface. Pour les deux autres essais, la stabilisation s'amorce pour des valeurs d'absorbance normalisées beaucoup plus faibles de l'ordre de 0,1 à 0,2. Ceci traduit une évolution différente des gouttes au sein du milieu poreux. Le changement s'opère dès $J_r = 7$.

La réduction de mobilité en entrée connaît un saut drastique pour l'essai avec $J_r = 3$. L'effet semble s'amorcer dès $J_r = 7$ mais est beaucoup moins perceptible que dans le cas précédemment évoqué. A ce jamming ratio de 7, le straining ne concernerait que les pores de petites tailles ne contribuant pas de façon significative à la perméabilité.

3.2 Discussion

Si on superpose les distributions de taille des gouttes des deux essais avec celle estimée des restrictions entre pores, on obtient le graphique présenté sur la figure FIG 63. La courbe en pointillée supplémentaire est obtenue à l'aide de la règle empirique du pouce qui veut que le milieu se colmate jusqu'à formation d'un cake externe pour un jamming ratio inférieur ou égal à 3.

En comparant les courbes bleue et noire, on voit que les distributions se recouvrent très légèrement. Ce cas de figure correspond au jamming ratio de 7. Comme évoqué plus haut, il peut donc y avoir colmatage des petits pores du milieu par les plus grosses gouttes présentes dans la distribution. Pour un jamming ratio de 3 environ, le taux de recouvrement des distributions est nettement plus significatif ce qui explique que la réduction de mobilité en entrée présente dans ce cas une augmentation beaucoup plus conséquente.

Ces observations sont en accord avec celles de Van den Broek^[60] qui a travaillé sur des injections de suspensions colloïdales en milieu non consolidé. Pour des débits modérés à forts, il a

obtenu des jamming ratio entre 3 et 7 pour l'apparition du colmatage. Cette parfaite concordance des résultats est liée aux distributions en taille qui sont relativement symétriques. Si celles-ci présentaient une très forte asymétrie avec un pied ou un épaulement par exemple, le jamming ratio calculé par rapport aux tailles médianes donnerait des valeurs différentes. Le critère réel d'apparition du straining est le recouvrement des distributions de taille des restrictions entre pores et de celle des gouttes.

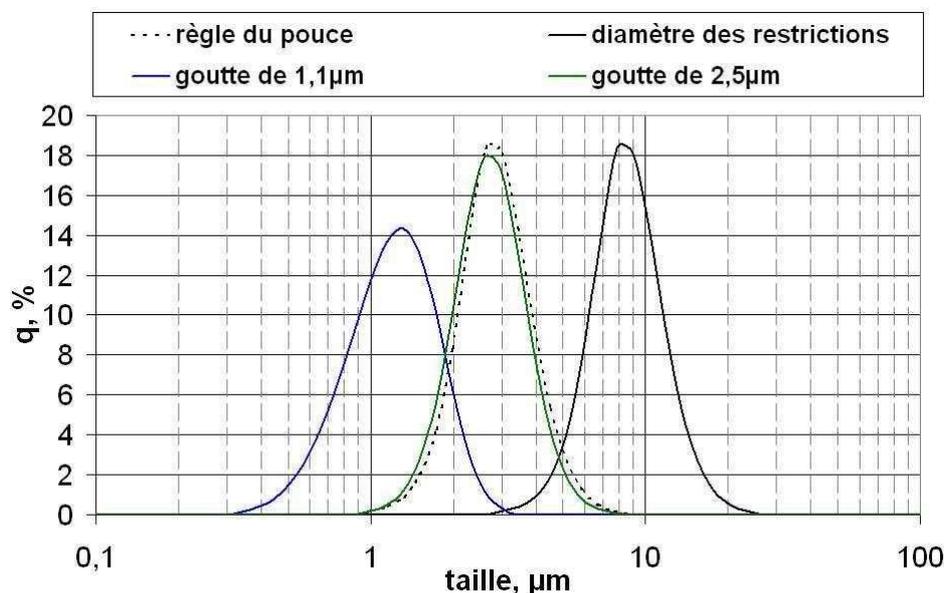


FIG 63 : Superposition des distributions critiques

4 Réductions de perméabilité induites

Pour plus finement étudier l'effet du "straining" sur la réduction de perméabilité, il est apparu nécessaire d'augmenter significativement la taille des gouttes injectées.

Le recouvrement des distributions de taille est ainsi maximisé ce qui induit un possible colmatage d'une fraction plus importante des restrictions entre pores. L'autre différence notable par rapport aux essais présentés au paragraphe 2 est le débit qui est, ici, plus important. Ce paramètre n'a pas été volontairement modifié mais il est obligatoire d'augmenter le débit pour éviter un crémage important dans les pompes et les tubes d'injection (la densité du dodécane est inférieure à celle de la saumure).

Dans le cadre d'une injection à débit constant, $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, les réductions de mobilité présentées sur la figure FIG 64 sont obtenues pour l'essai SB-49 réalisé avec un jamming ratio de 1. La seconde partie des courbes après réinjection de la saumure ne correspond pas réellement à des réductions de mobilité dans la mesure où les différences de pressions sont toutes normalisées par la valeur de référence à $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

D'après la figure FIG 64, les réductions de mobilité présentent une stabilisation approximative en fin d'essai pour $R_m=5,5$ sauf en entrée (courbe rouge) où le phénomène est plus accentué ($R_m=7,5$). Il est très probable qu'il y ait formation d'un cake externe de gouttes en entrée du milieu poreux. Un effet de la grille en nylon maintenant le tassage du massif peut aussi être envisagé. On peut, quoi qu'il en soit, en déduire que le "straining" induit des réductions de mobilité sur de très grandes distances, lui aussi, et que celles-ci sont encore plus importantes que celles observées précédemment pour la

réduction de surface. La vitesse de propagation de l'endommagement est, par contre, plus lente que dans le cas de la rétention.

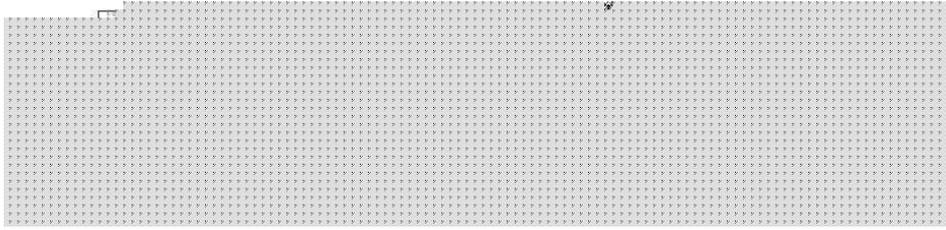


FIG 64 : Réductions de mobilité pour $J_r = 1$ à faible salinité – essai SB-49

Cela étant dit, si on suppose une valeur moyenne de réduction de mobilité aux environs de 6, on obtient des pertes d'injectivités de l'ordre de 80% (voir équation (68) pour le calcul)! De plus, les résultats montrent que cette perte d'injectivité s'uniformise tout au long du milieu et est donc susceptible de se propager très en profondeur dans le milieu.

4.1 Estimation de la taille des restrictions entre pores colmatés

D'après le modèle GPT (partie A chapitre 2), il est possible d'assimiler la longueur de la restriction entre pores à la taille moyenne des grains. Cette estimation est donnée par :

$$l_{pt} = d_g \left[\frac{6(1-\phi)}{\pi} \right]^{-1/3} \approx d_g \quad (75)$$

Cette relation a été proposée pour la première fois par Payatakes^[38] dans sa modélisation du milieu poreux par les "Units bed elements".

Ayant attribué une longueur à la restriction, on peut alors simplement évaluer la différence de pression entre l'amont et l'aval de celle-ci atteinte en fin d'essai. Ceci suppose évidemment que l'endommagement obtenu est uniforme le long du milieu, ce qui est le cas ici comme le montre la figure FIG 64. Cette évaluation est simplement calculée par :

$$\Delta P_{pt} = \frac{R_m \Delta P_0 l_{pt}}{L_{section}} \quad (76)$$

D'après les résultats de l'essai SB-49 on estime que $\Delta P_{pt} = 0,846$ mbar.

Par ailleurs, on peut calculer la différence de pression capillaire entre l'amont et l'aval de la goutte de la façon suivante, en prenant comme tension interfaciale 8 mN.m^{-1} comme déterminée dans la partie A de ce document :

$$\Delta P_c = 4\gamma \left[\frac{1}{d_{pt}} - \frac{1}{d_p} \right] \quad (77)$$

Pour estimer la taille moyenne des plus grandes restrictions colmatées, il suffit d'assimiler ΔP_{pt} à ΔP_c . On obtient que la taille maximale des restrictions entre pores colmatées est de 5,1 μm pour des gouttes injectées de 5,2 μm .

Il est donc possible d'interpréter la tendance à la stabilisation par le colmatage de toutes les restrictions entre pores très légèrement plus petites que les gouttes et par la diversion du flux des gouttelettes vers les chemins d'écoulement contenant les plus grands pores. Cette absence de stabilisation réelle peut, à son tour, être partiellement expliquée par le remplissage lent des corps de pores en amont des restrictions bloquées.

4.2 Allure de la courbe de percée

La courbe de percée fournie en figure FIG 65 correspond aux données brutes acquises normalisées par l'absorbance maximale. Elle n'a pas été lissée informatiquement.

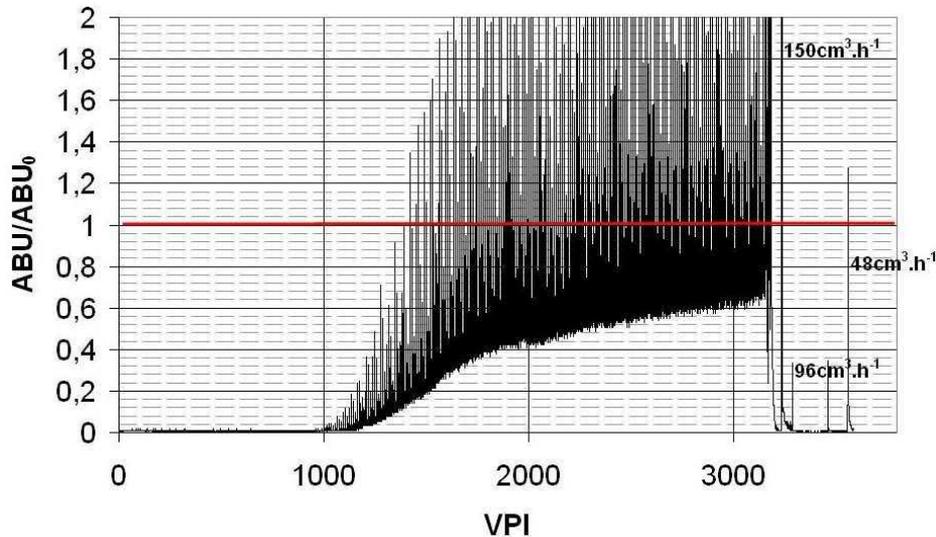


FIG 65 : Courbe de percée – essai SB-49

On note, très clairement, de très fortes oscillations dans les valeurs mesurées, oscillations d'autant plus grandes que la différence de pression augmente. Ces fortes variations correspondent à des "bouffées" de gouttelettes en sortie du milieu poreux. Ces brusques fluctuations de concentration sont très certainement dues à une dynamique de colmatage-décolmatage des restrictions entre pores de taille similaire ou légèrement supérieure à celle des gouttes. On ne peut pas *a priori* rigoureusement parler de "squeeze" dans la mesure où la déformation des gouttes est faible. Ainsi dans cet essai, les pressions atteintes ne sont pas encore suffisantes pour forcer le passage des gouttelettes à travers des restrictions de taille plus petite que la leur.

Les mesures de taille effectuées sur les premiers tubes suffisamment concentrés montrent que la taille des gouttes de l'effluent est identique à celle de l'émulsion injectée. En effet, l'écoulement de l'émulsion étant redirigé vers les plus grands pores, il n'y a pas de raison que la taille des gouttes soit modifiée.

4.3 Irréversibilité du colmatage

Sur les figures FIG 64 et FIG 65, la réinjection de la saumure au même débit que l'émulsion ne montre aucune modification immédiate, ni dans les pertes de charges ni dans l'absorbance. Aucun relargage prononcé de gouttelettes d'huile n'est observé, l'absorbance décroît lentement jusqu'à sa valeur de référence à la saumure. De même, la diminution du débit montre une stabilisation rapide des pressions et peu de changement au niveau de l'absorbance. Ceci indique que le piégeage de l'huile au sein du milieu n'est en aucun cas lié à des effets hydrodynamiques. Une diminution de la vitesse de l'écoulement ré-entraînerait normalement les particules piégées hydrodynamiquement.

4.4 Effet qualitatif du débit

Pour voir s'il est possible de faire apparaître le phénomène de "squeeze" au sein du milieu poreux, une injection à débits variables a été opérée avec les mêmes gouttelettes que dans l'essai SB-49. Les réductions de mobilité en entrée et sur le reste du milieu ainsi que la courbe de percée sont fournies sur la figure FIG 66.

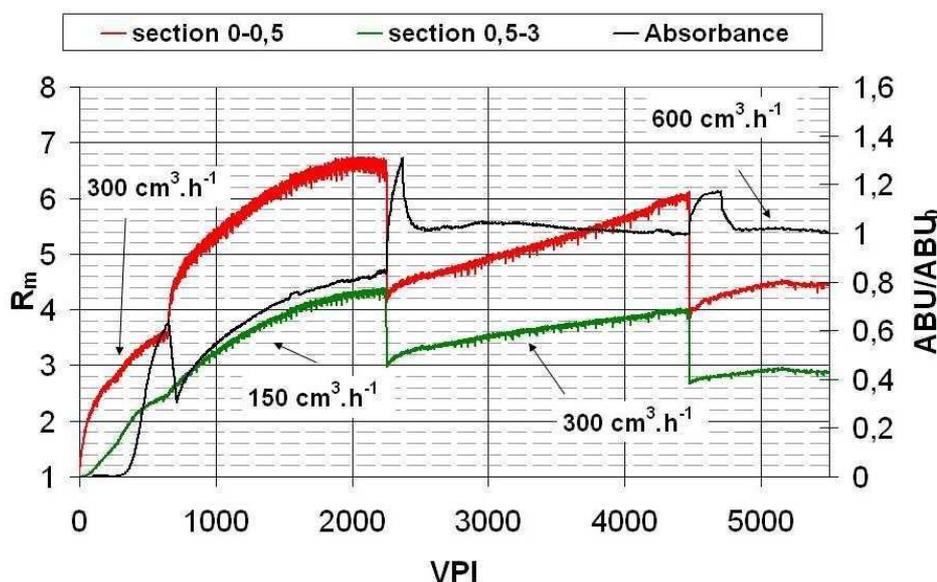


FIG 66 : Effet de débit – $J_r=1$ - essai SB-54

Concrètement, on observe, sur la figure FIG 66, pour tous les débits testés un endommagement important. Bien que la réduction de mobilité interne diminue quand le débit croit, d'une valeur maximale de 4,2 environ à 150 $cm^3 \cdot h^{-1}$ à 3 à 600 $cm^3 \cdot h^{-1}$, il est peu probable que le "squeeze" soit le mécanisme prépondérant de cette baisse. Il est beaucoup plus plausible que la plus grande pression imposée en amont des gouttes par l'augmentation du débit permette le passage de celles-ci avec une très faible déformation dans les plus grandes des restrictions entre pores initialement bloquées.

Cette hypothèse est étayée par l'allure de la courbe de percée (lissée) présentée sur la figure FIG 66. Une diminution brutale du débit se traduit par une chute de l'absorbance suivie d'une lente ré-augmentation de celle-ci. Des gouttes qui parvenaient précédemment à circuler se retrouvent bloquées pour ce débit d'injection. Une augmentation du débit donne un pic de gouttes en sortie mais de très faible surface ce qui traduit le délogement d'une faible fraction de gouttes.

4.5 Effet du jamming ratio

Pour investiguer un peu plus loin l'effet du jamming ratio, un nouvel essai avec une taille de gouttes encore plus grande a été effectué au même débit pour faciliter la comparaison des résultats.

A titre de comparaison, les courbes de percées des différents essais de cette partie ont été regroupées sur un même graphique – figure FIG 67. Au lieu de porter en abscisse le nombre de volumes de pores d'émulsion injectés, nous avons choisi le nombre de volumes de pore d'huile injectés ($\tau C_0 = V_{inj}(émulsion) \times C_0 / V_p$) afin d'avoir une idée des saturations en huile avant la percée.

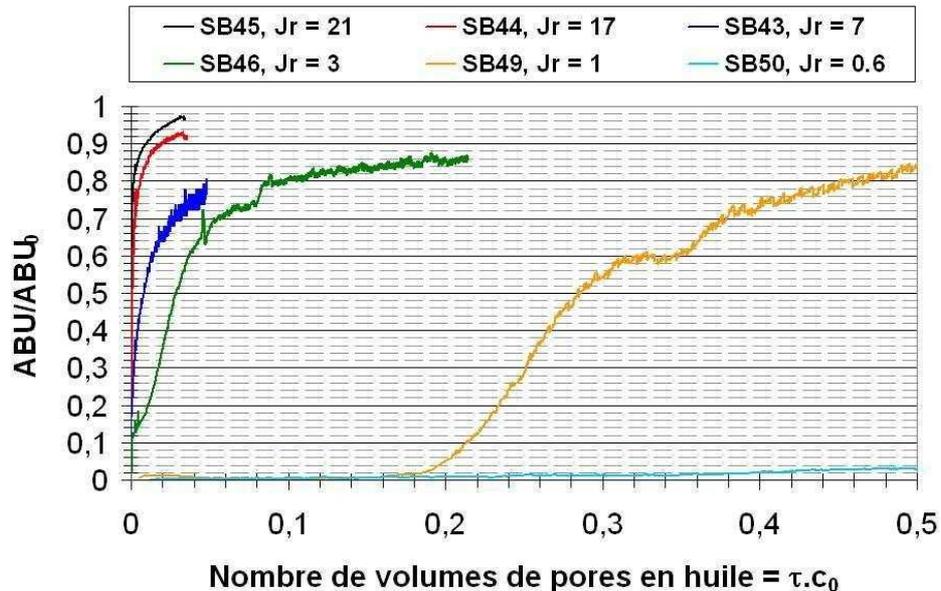


FIG 67 : Courbes de percée en fonction du nombre de volumes de pores en huile

Les deux essais aux plus faibles jamming ratio présentent des retards à la percée important liés au "straining" des gouttes dans les restrictions entre pores du milieu comme longuement décrits dans les points précédents.

Pour l'essai SB-49 réalisé à un jamming ratio de 1, on constate que la saturation en huile du milieu atteint 20% au moment de la percée. Pour l'essai avec un jamming ratio de 0,6, nous n'avons pas obtenu de percée franche à la fin de l'essai et la saturation en huile atteint déjà 50%!

Ces résultats viennent confirmer que dans le cas du "straining", les gouttes sont également retenues sous forme individuelle sans aucune coalescence et que l'endommagement par les émulsions ne peut pas être abordé simplement dans le cadre du concept de perméabilité relative et d'écoulement polyphasique. En effet, si l'huile retenue l'était sous forme libre, ou si les gouttes coalesçaient pour former des ganglions d'huile, on n'atteindrait pas de telles saturations en huile sans écoulement en sortie du milieu.

Pour les jamming ratio les plus faibles (1 et 0,6), les réductions de mobilité obtenues en entrée et pour la première section interne (0,5-1,5 cm) sont représentées respectivement sur les figures FIG 68 et FIG 69; ici encore en fonction du nombre de volumes de pores d'huile injectés.

On observe sur la figure FIG 68, que pour des volumes en huile injectés inférieurs à 0,04 volume de pore, les deux essais se comportent de façon parfaitement similaire. Puis, dans le cas de l'essai SB-49, la stabilisation semble s'amorcer tandis que dans l'essai SB-50, la croissance continue linéairement jusqu'à saturation du capteur. Ceci est parfaitement logique puisque de plus gros pores peuvent être bloqués par les gouttes de 11 μm de l'essai SB-50 que par les gouttes de 6 μm de l'essai SB-49.

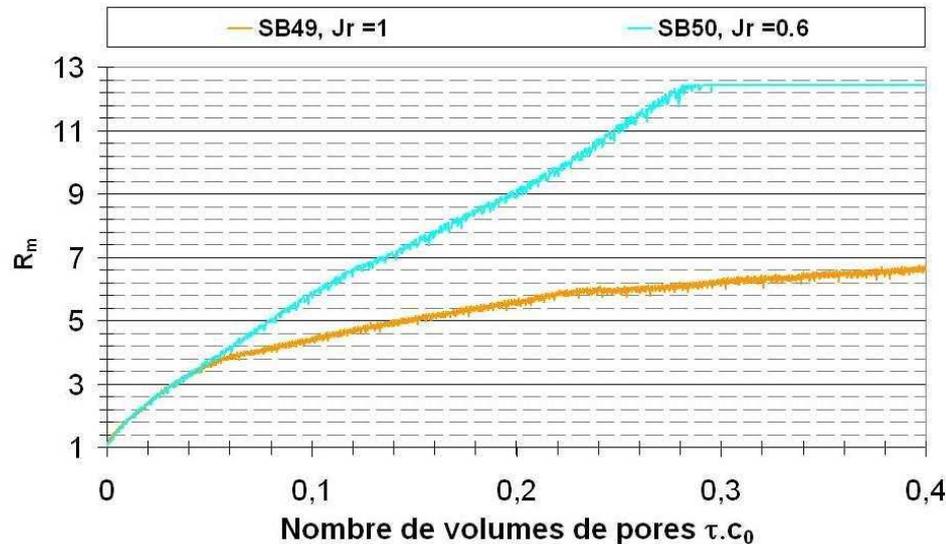


FIG 68 : Réduction de mobilité en entrée - section 0-0,5 cm

La différence de comportement entre les deux essais est encore plus nette sur la figure FIG 69. Pour les gouttes de 6 μm environ, un état quasi stationnaire est atteint relativement rapidement tandis que dans le cas des gouttes de 11 μm , le front d'endommagement n'atteint cette section (c'est-à-dire le milieu du milieu poreux) qu'après injection de 0,3 volume de pore en huile! Comme il n'a pas été détecté d'huile en sortie pendant toute la durée de l'essai SB-50, on peut en déduire que la saturation finale en huile du milieu serait de 60%.

Ce point est très important dans la mesure où il vient supporter la précédente discussion sur les saturations et prouve que les gouttes ne coalescent pas au sein du milieu. En effet, avec une saturation en huile aussi élevée, s'il y avait coalescence, le film d'huile s'écoulerait et serait détecté par le spectrophotomètre. Les études de Soo^[43] et Abou-Sayed^[78] aboutissent à la même conclusion.

Les résultats du test SB-50 réalisé avec le jamming ratio le plus faible (0,6) montrent une tendance à la stabilisation sur la section interne et une augmentation continue (quasi-linéaire) sur la section d'entrée. Ceci montre encore une fois que pendant le "straining", il se produit deux types d'endommagement : un endommagement en interne qui se propage lentement en profondeur en laissant derrière lui une très forte saturation en huile et un endommagement externe lié à l'accumulation des gouttes sur la face d'entrée.

Cette étude en jamming ratio confirme que le colmatage se propage petit à petit en interne et ne se limite pas à la face d'entrée. Logiquement, pour un même débit d'injection, plus les gouttes sont grosses, plus l'endommagement est important et plus la propagation du front de l'émulsion est lente.

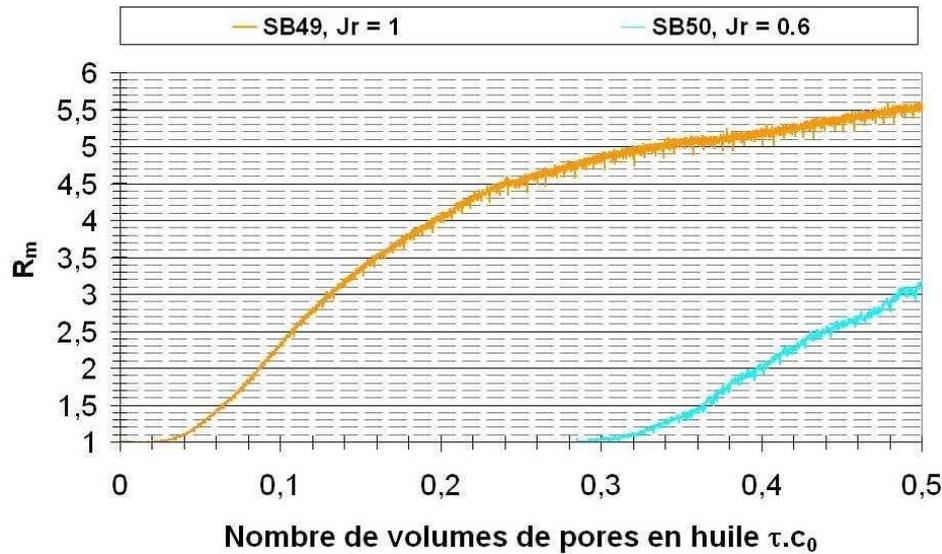


FIG 69 : Réductions de mobilité en interne –section 0,5-1,5 cm

5 Récapitulatif

Cette étude qualitative de l'endommagement induit par le "straining" a permis de mettre à jour certaines caractéristiques du phénomène.

Le "straining" apparaît dès que les distributions de taille se recouvrent aussi faible que soit le recouvrement de celles-ci. Dans le cas de nos distributions très symétriques, il est initié dès un jamming ratio de 7; la règle empirique du 1/3-1/7 est bien vérifiée comme dans le cas du colmatage par les solides. Il ne devient très important que pour des jamming ratio inférieurs à 3.

Contrairement au cas des solides, pour un jamming ratio de l'ordre de 1, l'émulsion pénètre loin dans le milieu poreux et engendre des pertes d'injectivité de l'ordre de 80%. Elle s'écoule par diversion vers les plus grands pores sans modification de taille.

En diminuant encore plus le jamming ratio, les effets sont encore plus sévères. La propagation est plus lente et l'endommagement encore plus important. Sous nos conditions opératoires, la percée des gouttelettes n'a pas été observée. On peut anticiper qu'un colmatage sévère du milieu soit induit si les pertes de charges atteintes ne sont pas suffisantes pour initier le phénomène de passage forcé (squeeze) au travers des restrictions.

En résumé, le "straining" est contrôlé majoritairement par le nombre capillaire Ca et le jamming ratio. Bien que de nombreuses propriétés de ce mécanisme aient pu être évaluées, la gamme de nombres capillaires ainsi que les jamming ratio, trop faibles dans ce chapitre, ne nous ont pas permis de faire apparaître les phénomènes de "squeeze" et de "snap-off" présentés dans la partie A de ce document.

PARTIE E
CONCLUSION
GENERALE ET
PERSPECTIVES

Conclusion générale

L'étude de l'écoulement des émulsions O/W, stables et diluées en milieu poreux a été menée selon deux grands axes dans ce travail de thèse. Nous nous sommes intéressés, essentiellement, à la rétention de surface puis dans un second temps au phénomène de "straining" qui consiste simplement au piégeage mécanique d'une goutte dans une restriction entre pores de taille plus petite qu'elle.

La première précaution prise dans l'étude de la rétention de surface a été de s'assurer que la totalité des essais expérimentaux seraient conduits sous le même régime de dépôt, c'est-à-dire dans notre cas dans le domaine de convection-diffusion. Par ailleurs, les rapports de taille entre restrictions entre pores et gouttelettes d'huile ont été fixés à des valeurs suffisamment importantes pour ne pas voir apparaître de colmatage des restrictions; colmatage qui est l'objet d'étude de la seconde partie.

Sous ces conditions, il est possible de décrire de façon rigoureuse l'endommagement induit par le dépôt en surface des gouttelettes d'huile à l'aide de l'approche colloïdale développée à l'IFP. En effet, l'étude poussée de différents paramètres a démontré la forte similarité de comportement des émulsions et des suspensions colloïdales de particules chargées.

L'impact de la salinité a permis de mettre en évidence la présence de charges en surface des gouttes malgré la stabilisation de celles-ci par un tensioactif non ionique. L'analyse plus rigoureuse des caractéristiques physicochimiques du dépôt en surface a, elle, prouvé que les gouttes s'y déposaient sous la forme d'une monocouche lorsque la salinité le permet; monocouche au sein de laquelle chaque entité conserve son individualité comme dans le cas de particules solides. Il existe néanmoins une différence notable entre les gouttes d'huile et les particules solides au niveau de la densité du dépôt en surface des grains. Dans le cas des solides, le taux de couverture maximal, atteint à forte salinité lorsque la barrière de potentiel est suffisamment abaissée pour que le dépôt ne soit plus limité que par l'étape de diffusion (DLD), est de 54,6% conformément aux prédictions de la théorie RSA. Dans le cas des gouttes d'huile, des taux de couverture allant jusqu'à 80% ont été observés par compaction du dépôt.

Cette différence mise à part, toutes les caractéristiques du dépôt de suspensions colloïdales en surface des grains ont pu être vérifiées dans le cas des émulsions. Dans des conditions physicochimiques et de débit adéquates, les pertes d'injectivité maximales peuvent être prédites à partir d'une modélisation simple fondée sur la loi de Poiseuille et ne faisant intervenir que le paramètre de rapport de taille entre les restrictions entre pores et les gouttelettes d'huile (le jamming ratio). De même, la cinétique du dépôt répond aux lois cinétiques classiques de type loi d'échelle développées pour les colloïdes. Ces lois stipulent que la cinétique du dépôt de particules colloïdales en milieu poreux est complètement déterminée par le nombre de Péclet. Le régime de dépôt est, quant à lui, déterminé par la hauteur de la barrière de potentiel. Quand celle-ci est importante, l'étape déterminante est l'étape d'attachement proprement dite qui nécessite le franchissement de la barrière. le dépôt est alors dit de type réactionnel RLD : le flux devient indépendant du Péclet et la cinétique inversement proportionnelle à celui-ci. En absence de barrière de potentiel, l'étape limitante est l'étape de transfert par diffusion vers la surface et le régime de dépôt est dit de type diffusif (DLD) : le flux est proportionnel au nombre de Péclet à la puissance $-1/3$ et la cinétique à celui-ci à la puissance $-2/3$.

off". La stabilité de cette émulsion de très grosses gouttes constituera le premier défi expérimental puisqu'il n'est pas facile de diminuer beaucoup plus la taille des restrictions entre pores de nos milieux modèles. D'autres problèmes, tels que le cisaillement possible des gouttes par les pompes d'injection ou le crémage dans les tubes d'injection viendront s'ajouter au précédent. Des essais laboratoires sont aussi en cours d'étude pour visualiser et caractériser précisément à l'aide du nombre capillaire ces deux modes d'écoulement que sont le "snap-off" et le "squeeze". Il pourra alors être utile de faire varier le nombre capillaire de différente façon en particulier par la tension interfaciale en changeant l'huile utilisée.

Un essai avec mécanismes de rétention multiples, c'est-à-dire dans les conditions précédentes mais à forte salinité, permettrait de complètement finaliser ce travail et de proposer une modélisation physique pour l'ensemble du processus d'écoulement des émulsions stables et diluées en milieux poreux et de leur impact sur les propriétés pétrophysiques.

Bibliographie

- [1] VAN DER ZANDE M.J., VAN DEN BROEK W.M.G.T., Break-up of oil droplets in the production system, *Proceedings of the 1998 ASME Energy Sources Technology Conference*, Houston, TX, USA
- [2] RUSSEL W.B., SAVILLE D.A. et SCHOWALTER W.R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge, Cambridge University Press, 1989.
- [3] CABANE B., HÉNON S., *Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels*, Paris, Ed. Belin, 2003.
- [4] DALMAZZONE C., The Mechanical Generation of Emulsions, *Lubrication Science*, 2005, **17**, n°2, p. 197-237.
- [5] RUCKENSTEIN E., Thermodynamic insights on macroemulsion stability, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, **79**, n°1, p. 59-76.
- [6] GRIFFIN W.C., Classification of surface-active agents by "HLB", *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1949, **1**, p. 311-326.
- [7] BANCROFT W.D., The Theory of Emulsification, *Journal of Physical Chemistry*, 1913, **17**, p. 501-519.
- [8] IVANOV I.B., DANOV K.D. et KRALCHEVSKY P.A., Flocculation and coalescence of micron-size emulsion droplets, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **152**, n°1-2, p. 161-182.
- [9] CAPEK I., Degradation of kinetically-stable o/w emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, **107**, n°2-3, p. 125-155.
- [10] DARCY H., *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, Paris, Ed. V. Valmont, 1856.
- [11] POISEUILLE J., Recherches expérimentales sur le mouvement du liquide dans les tubes de petits diamètres, *Compte rendu hebdomadaire des séances de l'Académie des Sciences*, 1942, **15**, n°26.
- [12] HAPPEL J., Viscous flow in multiparticle systems: Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 1958, **4**, n°2, p. 197-201.

- [13] CHAUVETEAU G., TODD S., *Basic Rheological behavior of Xanthan Polysaccharide in porous media : Effect of Pore Size and Polymer Concentration*, Advanced in Enhanced Recovery Techniques, Intevep's III, Los Teques, Venezuela, 1981.
- [14] LIFSHITZ E.M., Theory of Molecular Attractive Forces, *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1956, **2**, p. 73-83.
- [15] HAMAKER H.C., The London-Van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, 1937, **4**, p. 1058-1072.
- [16] GREGORY J., The Calculation of Hamaker Constants, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1969, **2**, p. 396-417.
- [17] GREGORY J., Approximate Expressions for Retarded Van der Waals Interaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, n°83, p. 138-145.
- [18] GOUY M., Sur la Constitution de la Charge Electrique à la Surface d'un Electrolyte, *Journal de Physique*, 1910, **9**, p. 457-468.
- [19] CHAPMAN D.L., A Contribution to the Theory of Electrocapillarity, *Philosophical Magazine*, 1913, **25**, p. 475-481.
- [20] ELIMELECH M. et al. *Particle Deposition and Aggregation*, USA, Ed. Butterworth Heinemann, 1995.
- [21] HOGG R.I., HEALEY T.W. et FUERSTENAU D.W., Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions, *Transactions of the Faraday Society*, 1966, **62**, p 1638-1651.
- [22] REERINK H., OVERBEEK J.T.G., The Rate of Coagulation as a Measure of the Stability of Silver Iodide, *Discussions of the Faraday Society*, 1956, **18**, p 74-84.
- [23] SCHULZE H., Schwefelarsen in Wasseriger Losung, *Journal für Praktische Chemie*, 1882, **25**, p 431-452.
- [24] CHAUVETEAU G., NABZAR L. et COSTE J.P., Physics and Modeling of Permeability Damage Induced by Particle Deposition, *SPE International Symposium on Formation Damage Control*, 1998, Lafayette, Louisiana, USA, SPE 39463
- [25] IWASAKI T., Some notes on sand filtration, *Journal of The American Water Works Association*, 1937, **29**, p°1591-1597.
- [26] LEVICH V.G., *Convective Diffusion in Liquids*, in *Physicochemical Hydrodynamics*, L.E. Scriven, New Jersey, 1962, p. 39-184.
- [27] SPIELMAN A.L., FRIEDLANDER S.K., Role of the Electrical Double Layer in Particle Deposition by Convective Diffusion, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, **46**, n°1, p. 22-31.

- [28] PRIEVE D.C., RUCKENSTEIN E., Effect Of London Forces Upon The Rate Of Deposition Of Brownian Particles, *AIChE Journal*, 1974, **20**, n°6, p. 1178-1187.
- [29] LEVICH V.G., *Physicochemical Hydrodynamics*, New Jersey, Ed. Prentice Hall, 1962,
- [30] ADAMCZYK Z., VAN DE VEN T.G.M., Kinetics of Particle Accumulation at Collector Surfaces. I. Approximate Analytical Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, **97**, n°1, p. 68-90.
- [31] BARKMAN J.H., DAVIDSON D.H., Measuring Water Quality and Predicting Well Impairment, *Journal of Petroleum Technology*, 1972, **24**, p. 865-873.
- [32] EYLANDER J.G.R., Suspended Solids Specifications for Water Injection from Coreflood Tests, *SPE Reservoir Engineering*, p. 1287-1294.
- [33] VAN OORT E., VAN VELZEN J.F.G. et LEERLOOIJER K., Impairment of a Water Injection Well by Suspended Solids : Testing and Prediction, *SPE Projects, Facilities & Construction*, 1993, p. 178-184.
- [34] VAN VELZEN J.F.G., LEERLOOIJER K., Impairment of a Water Injection Well by Suspended Solids : Testing and Prediction, *International Symposium on Formation Damage Control*, p. 477-490, SPE 23822.
- [35] PANG S., SHARMA M.M., A Model for Predicting Injectivity Decline in Water-Injection Wells, *SPEFE*, 1997, **12**, n°3, p. 194-201.
- [36] ROCHON J. et al. Water Quality for Water Injection Wells, *SPE European Formation Damage Control Symposium*, Lafayette, USA? SPE 31122.
- [37] NABZAR L., CHAUVETEAU G. et ROQUE J., A New Model for Formation Damage by Particle Retention, *International Symposium on Formation Damage Control*, Lafayette, Louisiane, USA, SPE 31119.
- [38] PAYATAKES A.C., TIEN C. et TURIAN R.M., A New Model For Granular Pack Porous Media-1. Model Formulation., *AIChE Journal*, 1973, **19**, n°1, p. 58-67.
- [39] ALVARADO D.A., MARSDEN S.S.J., Flow Of Oil-In-Water Emulsions Through Tubes And Porous Media, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1979, **19**, n°6, p. 369-377.
- [40] MC AULIFFE C.D., Oil-In-Water Emulsions And Their Flow Properties In Porous Media, *Journal of Petroleum Technology*, 1973, **25**, n°727-733.
- [41] DEVEREUX O.F., Emulsions Flow In Porous Solids - 1. A Flow Model, *Chemical Engineering Journal*, 1974, **7**, n°2, p. 121-128.
- [42] DEVEREUX O.F., Emulsion Flow In Porous Solids - 2. Experiments With A Crude Oil-In-Water Emulsion In Porous Sandstone, *Chemical Engineering Journal*, 1974, **7**, n°2, p. 129-136.

- [43] SOO H., RADKE C.J., The Flow Mechanism Of Dilute, Stable (Oil-In-Water) Emulsions In Porous Media, *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals*, 1984, **23**, n°3, p. 342-347.
- [44] SOO H., WILLIAMS M.C. et RADKE C.J., Filtration Model For The Flow Of Dilute, Stable Emulsions In Porous Media - II. Parameter Evaluation And Estimation, *Chemical Engineering Science*, 1986, **41**, n°2, p. 273-281.
- [45] SOO H., RADKE C.J., Filtration Model For The Flow Of Dilute, Stable Emulsions In Porous Media - I. Theory, *Chemical Engineering Science*, 1986, **41**, n°2, p. 263-272.
- [46] SOMA J., PAPADOPOULOS K.D., Flow of dilute, sub-micron emulsions in granular porous media: effects of pH and ionic strength, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, **101**, n°1, p. 51-61.
- [47] HOFMAN, J. A. M. H. Flow of Dilute Emulsions Through Porous Media., 2007., TUHH Eindhoven University Thesis
- [48] ROMERO L. et al. Plugging of High Permeability - Fractured zones using Emulsions, *1996 SPE/DOE Tenth Symposium on Improved Oil Recovery*, 1996, Tulsa, OK, USA, p. 611-621 ou SPE/DOE 35461
- [49] SOO H., RADKE C.J., Velocity Effects In Emulsion Flow Through Porous Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, **102**, n°2, p. 462-476.
- [50] REY C. et al. *Injectivity Decline of Membrane Filters Due to Stable Oil-In-Water Emulsion Flow*, Rapport IFP 54272, Rueil-Malmaison, 2000.
- [51] FURTADO C.J.A. et al. Produced Water Reinjection in Petrobras Fields: Challenges and Perspectives, *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, SPE 94705.
- [52] ABOU-SAYED A.S. et al. Produced Water Management Strategy and Water Injection Best Practices: Design, Performance, and Monitoring, *SPEPO*, 2007, **22**, n°1, p. 59-68.
- [53] SOUZA A.L.S. et al. Water Management in Petrobras : Developments and Challenges, *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, USA, 2005, OTC 17258.
- [54] AL-ABDUWANI F.A.H., VAN DEN BROEK W.M.G.T. et CURRIE P.K., Visual Observation of Produced Water Re-Injection Under Laboratory Conditions, *SPE European Formation Damage Conference*, The Hague, Netherlands, 2001, SPE 68977.
- [55] ZHANG N.S., SOMERVILLE J.M. et TODD A.C., An Experimental Investigation of the Formation Damage Caused by Produced Oily Water Injection, *Offshore Europe*, Aberdeen, United Kingdom, 1993, SPE 26702

- [56] DETIENNE J.L., OCHI J. et RIVET P., A Simulator For Produced Water Re-injection in Thermally Fractured Wells, *SPE European Formation Damage Conference*, Scheveningen, The Netherlands, 2005, SPE 95021.
- [57] VAN DEN HOEK P.J. et al. Waterflooding Under Dynamic Induced Fractures: Reservoir Management and Optimization of Fractured Waterfloods, *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa, Oklahoma, USA, 2008, SPE 110379.
- [58] KASSIM, AL-RIYAMY et SHARMA M.M., Filtration Properties of Oil-in-Water Emulsions containing Solids, *International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, Lafayette, Louisiana, 2002, SPE 73769.
- [59] PAIGE R.W., MURRAY L.R., Re-injection of produced water - Field experience and current understanding, *Rock Mechanics in Petroleum Engineering*, Delft, Netherlands, 1994, SPE 28121.
- [60] VAN DEN BROEK W.M.G.T. et al. Core-Flow Experiments With Oil and Solids Containing Water, *SPE European Formation Damage Conference*, The Hague, Netherlands, 1994, SPE 54769.
- [61] ALI M.A.J., CURRIE P.K. et SALMAN M.J., Effect of Residual Oil on the Particle Deposition Profile in Deep-Bed Filtration During Produced Water Re-Injection, *SPE European Formation Damage Conference*, Sheveningen, The Netherlands, 2005, SPE 94483.
- [62] LEI Z. et al. A Mathematical Model for Emulsion Mobilization and Its Effect on EOR During ASP Flooding, *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa, Oklahoma, USA, 2008, SPE 113145.
- [63] VAZ JR A.S.L. et al. Effects of Residual Oil on Reinjection of Produced Water , *SPE Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition*, Vienna, Austria, 2006, SPE 100341.
- [64] HUMPHREY G. et al. Some Thermodynamic Properties of Silicon Carbide, *U.S.Bur.Mines.Rept.Invest.*, 1952, **4888**, p. 23.
- [65] LECOURTIER J., LEE L.T. et CHAUVETEAU G., Adsorption of polyacrylamides on siliceous minerals, *Colloids and Surfaces*, 1990, **47**, n°1, p. 219-231.
- [66] LYNCH J. et al. XPS study of ion adsorption on siliceous surfaces, *Surface and Interface Analysis*, 1990, **16**, n°1-12, p. 471.
- [67] SCHAAF P., TALBOT J., Surface exclusion effects in adsorption processes, *Journal of Chemical Physics*, 1989, **91**, n°7, p. 4401-4409.
- [68] COSTE, J. P. Dépôt de Particules Minérales de Taille Colloïdale en Milieu Poreux, 1997, Paris, France, Thèse IFP - Université de Paris VI.
- [69] ADAMCZYK Z. et al. Particle Transfer to Solid Surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1983, **19**, n°3, p. 183-252.

- [70] ROUSSEAU D., NABZAR L. et TEMPLIER A., *Etude Expérimentale de la Réinjection des Eaux de Production (PWRI) en Régime Matriciel dans les "Soft Rocks"*, Rapport IFP 59959, Rueil-Malmaison, France, 2007.
- [71] RAJOUB, Y. *Etude Expérimentale & Modélisation de l'Endommagement des Abords des Puits Producteurs par les Bruts Asphalténiques*, 2003, Thèse IFP.
- [72] JOHNSON P.R., ELIMELECH M., Dynamics of colloid deposition in porous media. Blocking based on random sequential adsorption, *Langmuir*, 1995, **11**, n°3, p. 801-812.
- [73] SENGER B., VOEGEL J.C. et SCHAAF P., Irreversible adsorption of colloidal particles on solid substrates, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, **165**, n°1, p. 255-285.
- [74] NABZAR L., CHAUVETEAU G., Permeability Damage by Deposition of Colloidal Particles, *SPE European Formation Damage Conference*, The Hague, The Netherlands, 1997, SPE 38160
- [75] ROUSSEAU D., HADI L. et NABZAR L., Injectivity Decline From Produced-Water Reinjection: New Insights on In-Depth Particle-Deposition Mechanisms, *SPEPO*, 2008, **23**, n°4, p. 525-531.
- [76] LOPEZ P., OMARI A. et CHAUVETEAU G., Simulation of surface deposition of colloidal spheres under flow, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, **240**, n°1-3, p. 1-8.
- [77] VEERAPEN J.P., NICOT B. et CHAUVETEAU G.A., In-Depth Permeability Damage by Particle Deposition at High Flow Rates, *European Formation Damage Conference, Expanding Horizons*, The Hague, Netherlands, p. 333-342. ou SPE 68962.
- [78] ABOU-SAYED A.S. et al. A Mechanistic Model for Formation Damage and Fracture Propagation During Water Injection, *SPE European Formation Damage Conference*, Scheveningen, The Netherlands, 2005, SPE 94606.

Annexe A : Liste des publications, communications & brevets

- **Rapports sous référencement IFP**

Buret, S., Formation, Caractérisation et Stabilisation des Emulsions – Obtention d'émulsions "stables" monodispersées – Étude bibliographique, (2007), Rueil Malmaison, France, Rapport interne **IFP 59764**

Buret,S., Transport et rétention des émulsions en milieux poreux. Influence sur les propriétés pétrophysiques, (2008), Rueil Malmaison, Rapport interne **IFP 60716**

- **Proceedings pour congrès internationaux**

Buret, S., Nabzar,L., Jada, A., *Emulsion Deposition in Porous Media : Impact on Well Injectivity*, **SPE 113821**,(2008), 2008 SPE Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition, Rome, Italy, 9-12 Juin

Buret, S., Nabzar,L., Jada, A., *Water quality & Well injectivity : Do Residual Oil-in-Water Emulsions Matter?*, **SPE 122060**,(2009), 2009 SPE European Formation Damage, Scheveningen, The Netherlands,27-29 Mai

- **Communications orales**

Buret, S., *Emulsion Deposition in Porous Media : Impact on Well Injectivity*, (2008), 2008 SPE Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition, Rome, Italy, 9 Juin

Buret, S.,*Water quality & Well injectivity : Do Residual Oil-in-Water Emulsions Matter?*, (2009), 2009 SPE European Formation Damage, Scheveningen, The Netherlands, 29 Mai

- **Posters**

Nabzar,L., Buret,S., *Water quality & Well injectivity : Do Residual Oil-in-Water Emulsions Matter?*, (2008) SPE Forum "Revisiting Water Injection for the 21st Century, Cascais, Portugal, 1-5 Septembre

Buret,S., *Behaviour of sub-micron O/W emulsions in porous media*, (2008) IOP Phase Separation and Mixing Conference, Cambridge, UK, 3-5 Septembre

Buret, S., Nabzar,L., Jada, A., Dépôt et écoulement des émulsions en milieux poreux. Influence sur les propriétés pétrophysiques, (2009) Journée de l'École Doctorale, Mulhouse, France, 29 Mai

- **Articles soumis dans revue à comité de lecture**

Buret, S., Nabzar,L., Jada, A., *Water quality & Well injectivity : Do Residual Oil-in-Water Emulsions Matter?* accepté au SPE Journal le 27 juillet 2009

Buret, S, Nabzar,L., Jada, A. Dilute & Stable Emulsion transport in Porous Media: New Insights on Deposition and Release Behaviour soumis à Langmuir

Buret, S, Nabzar,L., Jada, A. New insights on emulsion deposition. Impact of salinity and flow rate en cours de préparation pour soumission à Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering Aspects

Annexe B. Réglementation OSPAR

ANNEX 15
(Ref. §9.15)

OSPAR CONVENTION FOR THE PROTECTION OF THE MARINE ENVIRONMENT
OF THE NORTH-EAST ATLANTIC
MEETING OF THE OSPAR COMMISSION (OSPAR)
STOCKHOLM: 26-30 JUNE 2006

OSPAR Recommendation 2006/4 Amending OSPAR Recommendation 2001/1 for the Management of Produced Water from Offshore Installations

RECALLING Article 2(3) of the Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic (“OSPAR Convention”), which, inter alia, requires Contracting Parties to take full account of the latest technological developments and practices when adopting programmes and measures and to this end requires Contracting Parties to define with respect to programmes and measures the application of best available techniques (BAT) and best environmental practice (BEP), including, where appropriate, clean technology;

RECALLING Article 5 of the OSPAR Convention, which requires the Contracting Parties to take all possible steps to prevent and eliminate pollution from offshore sources in accordance with the provisions of the Convention, in particular as provided for in Annex III;

RECALLING paragraphs 2 and 6 of Appendix 1 of the OSPAR Convention, which defines the term ‘best available techniques’ (BAT) and ‘best environmental practice’ (BEP) and establishes the criteria for determining what constitutes these techniques and practices;

RECALLING OSPAR Recommendation 2001/1 on the Management of Produced Water from Offshore Installations, which (with other instruments) gave effect to commitments in the OSPAR Strategies and Work Plans for the development of programmes and measures for the control of oil and other substances in aqueous discharges from offshore installations,

WISHING to up-date OSPAR Recommendation 2001/1 to take account of experience in its implementation and of technical developments,

The Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic RECOMMEND:

1. Definitions

1.1 “Recommendation 2001/1” means OSPAR Recommendation 2001/1 on the Management of Produced Water from Offshore Installations.

2. Purpose

2.1 The purpose of this Recommendation is to amend and up-date Recommendation 2001/1.

3. Provisions

3.1 Section 4.2 (Performance standards) of Recommendation 2001/1 is replaced by the following:

“4.2 Performance standards

4.2.1 No individual offshore installation should exceed a performance standard for dispersed oil of 30 mg/l for produced water discharged into the sea.

4.2.2 Contracting Parties should report to the meeting of the Offshore Industry Committee in 2008 the offshore installations which fail to meet the performance standard for dispersed oil of 30 mg/l for produced water discharged into the sea by 1 January 2007. For each such installation, the report should include an evaluation of the BAT and BEP for that installation, including the options:

- a. which have been considered in order to meet this performance standard, but
- b. which have not been considered feasible including the reasons for this,

so as to ensure that information is available on the reasons why these offshore installations cannot meet the performance standard.

4.2.3 In addition to any actions which Contracting Parties have taken to fulfil their commitments under paragraph 4.2.4 of Recommendation 2001/1 as originally adopted, Contracting Parties should continue to review BAT and BEP for the management of produced water including achievable concentrations of oil and other substances.

4.2.4 Contracting Parties should continue to exchange information on dissolved oil in produced water on the basis of work in hand including methods of analysis and monitoring.

4.2.5 The dilution of treated or untreated produced water for the purpose of lowering the average concentration of oil or achieving compliance with the performance standard should be prohibited.”

3.2 Section 7 (Analysis) is replaced by the following:

“7. Analysis

7.1 For the purpose of this recommendation, the concentration of dispersed oil should be determined by the reference method specified in the next paragraph or an alternative method yielding equivalent results. These alternative methods may include on-line analysis techniques or continuous monitoring. Such methods should be calibrated against the reference method and approved by the competent authority. Use of chemicals for the purpose of analysis should be under carefully controlled laboratory conditions approved by the competent authority.

7.2 The reference method for the determination of the dispersed oil content in produced water is the method described in OSPAR Agreement 2005/15.

7.3 When applying methods of analysis using solvents, regeneration equipment should be applied to recover and reuse the solvents as many times as possible, in order to keep discharge emissions and losses of these solvents to the environment as low as possible.

7.4 Oil can be determined by the analytical results of the application of the agreed reference method for dispersed oil corrected by the addition of aromatic hydrocarbons not detected by the agreed reference method.”

3.3 Section 9 (Implementation Reports) of Recommendation 2001/1 is replaced by the following:

“9. Implementation Reports

9.1 Reports on the implementation of this Recommendation should continue to be submitted by Contracting Parties with offshore installations that discharge produced water into the sea, using as far as possible the format set out in Appendix 1. The reports should be submitted to the appropriate OSPAR subsidiary body by 31 December 2008 and every four years thereafter unless otherwise specified by the Commission.

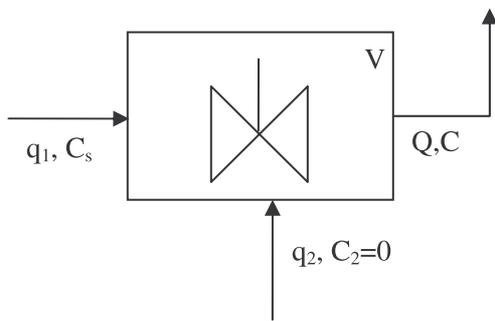
9.2 Where Contracting Parties intend to demonstrate compliance with paragraph 3.2 of the Recommendation solely on the basis of the analytical results of the application of the agreed reference method for dispersed oil, the implementation report should include justification for such strategy.”

3.4 In the appendix to Recommendation 2001/1 (reporting format), the reference to paragraph 9.3 is replaced by a reference to paragraph 9.1.

4. Entry into force

4.1 This Recommendation has effect from 1 January 2007.

Annexe C : Evolution temporelle de la salinité



Le gradient de salinité utilisé dans les essais de désorption répond aux critères suivants :

$$\text{A } t = 0, q_1 = Q \text{ et à } t = \tau, q_1 = 0$$

Par ailleurs la variation du débit q_1 est imposée comme linéaire par rapport au temps par le programme de la pompe, soit $q_1 = at + b$

D'après les conditions initiale et finale, il est évident que $b = Q$ et que donc $a = -Q/\tau$, ce qui permet de déterminer que : $q_1 = Q(1-t/\tau)$

Le bilan de matière entrant-sortant sur le mélangeur supposé parfait donne :

$$q_1 C_s = QC + V \frac{\partial C}{\partial t}$$

La solution de l'équation homogène associée est de la forme : $C(t) = \lambda e^{-Qt/V}$

Reste à superposer une solution particulière de la forme $C_1(t) = At + B$

$$\text{soit } \frac{-Q}{\tau} C_s t + QC_s = QAt + QB + AV$$

$$\text{en identifiant terme à terme : } \frac{-Q}{\tau} C_s = QA \text{ et } QC_s = QB + AV$$

$$\text{soit } A = \frac{-C_s}{\tau} \text{ et } B = C_s \left(1 + \frac{V}{Q\tau}\right) \text{ et donc } C_1(t) = \frac{-C_s}{\tau} t + C_s \left(1 + \frac{V}{Q\tau}\right)$$

$$\text{La solution générale est donc de la forme : } C(t) = \lambda e^{-Qt/V} - \frac{C_s}{\tau} t + C_s \left(1 + \frac{V}{Q\tau}\right)$$

$$\text{A } t = 0 ; C = C_s \text{ soit } C_s = \lambda + C_s \left(1 + \frac{V}{Q\tau}\right) \Rightarrow \lambda = \frac{-C_s V}{Q\tau}$$

et donc finalement :

$$C(t) = C_s \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) + \frac{C_s V}{Q\tau} (1 - e^{-Qt/V})$$

Annexe D : Récapitulatif complet des essais

Exp.	$k_0, \mu\text{m}^2$	$\phi, \%$	V_p, cm^3	$C_{\text{oil}}, \text{ppm}$	$d_p, \mu\text{m}$	$d_g, \mu\text{m}$	$d_{pt}, \mu\text{m}$	$Q, \text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$U, \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	C_{a0}	NaCl, M	J_r
SB14	2,35	39,5	7,16	100	0,36	80	15,9	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-5}$	0,01	45
SB15	2,35	39,5	7,16	100	0,36	80	15,9	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-5}$	0,01	45
SB16	2,43	39,9	7,24	60	0,35	80	16,3	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	0,05	47
SB17	2,49	39,9	7,19	82	0,32	80	16,0	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	0,5	51
SB21	2,37	38,9	1,97	21	0,36	80	16,0	variable	variable	variable	0,5	45
SB23	2,56	39,9	2,11	14	0,34	80	16,5	variable	variable	variable	0,5	48
SB29	1,15	41,9	7,61	91	0,33	50	10,7	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-5}$	0,05	32
SB30	1,10	40,9	7,42	88	0,36	50	10,9	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-5}$	0,05	30
SB31	1,08	41,3	7,56	126	0,34	50	10,7	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-5}$	0,5	32
SB32	1,14	41,7	7,51	126	0,34	50	10,7	96	$1,51 \times 10^{-4}$	$4,05 \times 10^{-5}$	0,5	32
SB33	0,993	41,9	7,61	136	0,34	50	9,94	48	$7,53 \times 10^{-5}$	$2,01 \times 10^{-5}$	0,5	30
SB34	1,16	41,9	7,55	126	0,36	50	10,8	192	$3,02 \times 10^{-4}$	$8,06 \times 10^{-5}$	0,5	30
SB36	1,11	40,7	7,39	132	0,34	50	10,7	288	$4,53 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$	0,5	32
SB37	1,23	41,0	7,42	120	0,34	50	10,9	96	$1,51 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-5}$	0,5	32
SB38	0,397	42,2	7,66	127	0,34	30	6,36	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$9,99 \times 10^{-6}$	0,5	19
SB39	0,109	44,6	8,12	129	0,34	18	3,24	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$9,46 \times 10^{-6}$	0,5	10
SB40	0,412	39,1	2,12	136	0,46	30	6,63	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,08 \times 10^{-5}$	0,5	14
SB43	0,459	39,8	2,12	47	1,12	30	7,12	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	0,001	7
SB44	0,418	39,7	2,12	123	0,42	30	6,98	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	0,001	17
SB45	0,442	39,7	2,16	121	0,35	30	7,12	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	0,001	21
SB46	0,441	39,7	2,19	137	2,53	30	6,96	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	0,001	3
SB47	0,447	39,7	2,15	128	0,34	30	7,13	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	0,05	21

Exp.	$k_0, \mu\text{m}^2$	$\phi, \%$	V_{p2}, cm^3	$C_{\text{oil}}, \text{ppm}$	$d_p, \mu\text{m}$	$d_g, \mu\text{m}$	$d_{pt}, \mu\text{m}$	$Q, \text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$U, \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	C_{a0}	NaCl, M	J_r
SB49	0,402	38,3	2,05	123	5,21	30	6,66	150	$2,36 \times 10^{-4}$	$6,89 \times 10^{-5}$	0,001	1
SB50	0,433	39,2	2,13	300	11,4	30	6,84	150	$2,36 \times 10^{-4}$	$6,74 \times 10^{-5}$	0,001	0,6
SB52	2,65	39,7	2,23	150	0,92	80	16,6	24	$3,77 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	0,5	18
SB54	0,584	39,3	2,12	300	6,24	30	7,88	300	$4,72 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-4}$	0,001	1

Annexe E : Articles et proceedings

- Buret, S., Nabzar,L., Jada, A., *Emulsion Deposition in Porous Media : Impact on Well Injectivity*, **SPE 113821**,(2008), 2008 SPE Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition, Rome, Italy, 9-12 Juin
- Buret, S., Nabzar,L., Jada, A., *Water quality & Well injectivity : Do Residual Oil-in-Water Emulsions Matter?* accepté au SPE Journal le 27 juillet 2009



SPE 113821

Emulsion Deposition in Porous Media : Impact on Well Injectivity

S.Buret, SPE, L.Nabzar, SPE, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, France and A.Jada, Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, CNRS UPR 9069, Mulhouse, France

Copyright 2008, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the 2008 SPE Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition held in Rome, Italy, 9–12 June 2008.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

Abstract

Emulsions flow is encountered in various practical applications such as enhanced oil recovery (EOR) processes. The occurrence of emulsions can have a detrimental impact on well productivity/injectivity and hence, on the economic of many EOR operations. However there is still a lack of clear understanding of how they really behave inside a porous medium.

The present work aims at given new insights into emulsion deposition mechanisms. Different experimental conditions are explored to study the deposition of "stable" oil-in-water (O/W) emulsions inside a porous material.

Porous media made of sharp-edged Silicon Carbide (SiC) grains of 80 μm in diameter and dilute and stable dodecane emulsions in brines were used. The ratio of pore to particle size (jamming ratio) is set high enough to ensure in-depth propagation and hence, an in-depth deposition on pore surface without any other retention mechanism such as straining and plugging. In this study, the effects of salinity and flow rate on droplet deposition are highlighted.

At low salinities, the deposition and the induced permeability reduction are negligible. As SiC is negatively charged, this indicates that oil droplets bear a negative surface charge, even if they are stabilized by a non-ionic surfactant.

Increasing the salinity induces a better deposition efficiency and a concomitant increase in permeability reduction by screening surface charges. Moreover, the piston-like displacement of the emulsion front entails that the available surface of each section is almost entirely saturated before the next one is reached. Thereby, the deposition is almost uniform along the core. The breakthrough curves exhibit a delay that increases while increasing the salinity and a plateau value near saturation ($C/C_0=1$). This reveals two different deposition steps characterized by two deposition kinetics which will be described according to well known scaling power law for colloidal spheres.

At high salinity and at the lowest flow rates (in the convection-regime), the maximum permeability reduction reached is in excellent agreement with the predicted value from Random Sequential Adsorption (RSA) model. That was initially developed for hard spheres. That confirms that, for "stable" O/W emulsions, droplets deposit as a single layer probably because of steric hindrance. Interestingly, the permeability reduction reaches its maximum at breakthrough where the surface coverage is close to 54%, as predicted from the RSA theory. However, although the permeability impairment is in agreement with the RSA theory, the total deposited amount of oil is higher than expected from the RSA model predictions. After the breakthrough, the droplet deposition continues increasing but at a very small rate during the aforementioned second deposition step, and this, with no significant impact on permeability. It infers that the deposit may get denser on grain surface owing to droplets distortion. The final surface coverage is thus higher than the upper limit depicted in the RSA theory. Finally, from the desorption and the mean hydrodynamic thickness of the deposition layer, we get some experimental clues that, the droplets are likely to deposit individually and not to coalesce to form a film.

Introduction

In the oil industry, emulsion flow and retention have attracted a growing interest since 30 years as they are involved in many oil production operations. Several models (Mc Auliffe, C. D., 1973; Devereux, O. F., 1974; Alvarado, D. A. and al, 1979) have been developed over the years but none of them describes the whole damaging process caused by emulsions (Rey, C. and al., 2000). The most accurate and reliable model is based on the deep-bed filtration (Soo, H. and al, 1986) and accounts for the residual permeability reduction and the shape of the breakthrough curve.

Experimental studies have mainly been carried out on macroemulsions which could impact well productivity (water-in-oil emulsions) or well injectivity during produced water re-injection (residual oil-in-water emulsions). Emulsions could also be useful as diverting or EOR agents (Romero, L. and al, 1996; Khambharatana, F. and al, 1998). In most of the cases, the authors explain the permeability reduction by droplets straining in pore throats smaller than their size. This same conclusion is sometimes found even if miniemulsions are under consideration (Soma, J. and al, 1995) because of droplet destabilization inside the porous medium.

In fact, permeability impairment involves four successive steps (Roque, C. and al, 1995) : surface deposition, pore bridging, internal cake formation and finally external cake formation. This paper focuses on the first stage of the impairment process. To that point, small sterically-stabilized droplets of oil are injected in highly permeable cores. Some theoretical results, useful for the interpretation, are exposed in the first section. Then, the material and procedures are described and experimental results are given and discussed in the last part.

Theoretical background

Modeling of surface deposition

In our experimental conditions, the jamming ratio, J_r , ie the mean pore size to the mean droplet size ratio, is above 40 what avoids any pore bridging and any possible external cake formation. Theoretically, J_r has to be higher than 3 (Barkman, J. H. and al, 1972) for a good in-depth invasion to take place but the size distributions of both pores and droplets increase this value. For the high jamming ratio under consideration in this paper, the deposition will thus only result from adsorption on pore surface.

Colloidal approach

To describe particle surface deposition, the grains of the porous media are considered as spherical collectors of radius a_g and the incoming oil droplets are assumed to be carried in the vicinity of the collector by the fluid at the interstitial velocity u (Fig. 1). The particle deposition on the surface depends on the coupling of the transport mechanism to the surface and the physicochemical interactions.

Within the framework of this approach, the relevant dimensionless number describing the particle deposition is the Grain Peclet Number, Pe_g , which accounts for the balance between convective and diffusive velocities :

$$Pe_g = \frac{ua_g}{D} \quad (1)$$

where D is the particle diffusion coefficient. Depending on the value of Pe_g , different deposition regimes occur (Chauveteau, G. and al., 1998; on emulsions see Rousseau, D. and al, 2007). Convection-diffusion regime is the only regime considered in the present study as all the Pe_g investigated are much lower than the upper limit of this regime as estimated from J_r (Table 1).

Convection-diffusion regime

Solving the convection-diffusion equation gives different relationships for the collection efficiency, η , vs the Grain Peclet Number Pe_g depending on the existence of an energy barrier facing droplet deposition on grain surface. η is defined as the ratio between deposited and incoming particle fluxes. In the convection-diffusion regime, the relationship η vs Pe_g is expressed through the general scaling law form

$$\eta \propto Pe_g^{-\alpha} \quad (2)$$

If the double layer interactions can be neglected and if the hydrodynamic friction exactly counterbalances the Van der Waals attractive interactions, then $\alpha = 2/3$ (Levich, V. G., 1962). This regime is named DLD for Diffusion Limited Deposition.

If, at the opposite, the energetical barrier is significant, then $\alpha = 1$ (Spielman, A. L. and al, 1974). This regime is named RLD for Reaction Limited Deposition. Thus, all the experimental values of α thus lie between 2/3 and 1.

Boundary of the convection diffusion regime

It is generally admitted that the above relationships are relevant for Grain Peclet Number between 100 and $(a_g/a_p)^3$ (Prievé, D. C. and al, 1974).

Predictions of the RSA (Random Sequential Adsorption) model

This model is largely used to describe the deposition of suspensions made of hard spheres. Experimental study and simulations (Lopez, P. and al, 2004) show that, under these hypotheses, the surface coverage, θ , can not exceed 54% of the total available surface and that the maximum permeability reduction R_k that can be inflicted to the core can be predicted by* :

$$R_k = \frac{1}{(1 - 1.6 \frac{a_p}{r_{pt}})^4} \quad (3)$$

where a_p is the mean particle radius and r_{pt} the mean hydrodynamic pore throat radius. This relation indicates that a surface coverage of 54% corresponds to a mean hydrodynamic thickness of the deposition layer $\delta_h \approx 1.6a_p$.

* Chauveteau, G. and al, 1998. Unpublished results

Experimental part

Materials

For all experiments, the carrying fluid used is a standard brine of various salinity. It is composed of Milli-Q filtered water and a known amount of NaCl. 400 ppm of sodium azide (NaN_3) is added to each solution to prevent bacterial growth. After salts addition, the brine is filtered once more on a 0,22 μm MilliporeTM membrane.

Emulsions

The oil used in the emulsion synthesis is dodecane, Rectapur[®] grade from VWR Prolabo. All emulsions are stabilized with the same non ionic surfactant Genapol-O-120 from Clariant[®]—a polyoxyethylene of fatty alcohol. The synthesis is divided into two steps : the first one consists in a mixing with a high shear device from IKA[®]—Ultra Turrax[®] T25. The applied shear rate is about 50000 s^{-1} and leads to droplets of 1.5 to 2 μm in diameter. Those emulsions are then sheared in an APV[®] high pressure homogenizer under a static pressure of 10 bars. The surfactant to oil ratio is fixed at 10wt% to ensure a proper stability over time to the emulsions—up to one week—and to minimize the bulk concentration of the surfactant.

Emulsions are characterised in terms of size, interfacial tension γ and ζ -potential. Size distributions are obtained from a multi-angles static light scattering device from Horiba[®]. **Fig. 2** shows a typical size distribution of the injected emulsions. As depicted on Fig. 2, the distribution is monomodal, centered on 0.35 μm and relatively narrow. On **Fig 3**, is plotted the evolution of the interfacial tension, γ in mN.m^{-1} , vs the concentration in surfactant. Clearly, the equilibrium value of the interfacial tension γ is around 8.5 mN.m^{-1} and the critical micellar concentration of our surfactant is around 15 ppm. The values of ζ -potentials measured at the different injection salinities are summarized in **Table 2**.

Porous media

The porous media are made of sharp-edged grains of SiC of 80 μm in diameter from Peter Wolters[®]. The raw SiC is treated both thermally and chemically to provide a reproducible surface chemistry. An acidic bath followed by deionized water rinses helps to remove any traces of residual iron oxydes. A first oxydation at 350°C under atmospheric conditions increases the repulsion between the fines and the grains they are adsorbed on. Basic bathes in a ultrasonic device make the separation easier and a final oxydation in the same conditions as previously completes the treatment. The SiC is therefore covered with a thin layer of silica and made mainly hydrophilic.

The sandpacks are built using the "tap and fill" method. They have a permeability k of $2,4 \mu\text{m}^2$ and a porosity ϕ of 39.8%.

According to the capillary model, the average pore throat radius is given by $r_{\text{pt}} = \sqrt{8k / \phi} \approx 7\mu\text{m}$. In the range of salinities explored, the SiC surface exhibits a negative charge (Coste, J. P., 1997).

Set-up and experimental procedures

The same experimental set-up allows us to study both the impact of deposition on injectivity and the kinetics of the deposition. The main differences will be described below.

Set-up

A block diagram is displayed on **Fig. 4**. The injection circuit includes two HPLC P-900 pumps from Pharmacia[®], one dedicated to brine injection and the other one to emulsion injection. The inlet four-way valve enables to inject alternatively brine or emulsion in the core holder where the sandpack lies. This core holder is equipped with pressure taps which allow to record the pressure differential on different sections of the pack. The outlet four-way valve lets the effluent either flow in the spectrophotometer and the fraction collector or be disposed in a waste tank. The bypass is useful for recording reference values of turbidity for both emulsion and brine without passing through the porous media.

Before injecting, both brine and emulsion were carefully degassed and kept under helium cap to prevent bubbles formation. Both pumps deliver a constant flow rate between $0.06 \text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$ and $600 \text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$. Pressure transducers are connected to the pressure taps and to a data-acquisition system. The online spectrophotometer, also connected to the data acquisition system, measures the turbidity of the flowing fluid which is, under our experimental conditions, directly proportional to the outlet oil concentration. Size measurements are performed time to time on the collected fractions to check the stability of the droplets size. For both types of experiments, the medium droplet size remains unchanged during injection as can be seen on **Fig 5**.

Experimental procedures

Injectivity study

The core holder is here 10 cm long and 1.5 cm in diameter. The pressure differential is recorded on the inlet section (0 to 1cm), on an internal section (1 to 5 cm) and on the whole core (0 to 10 cm). The flow rate is fixed at $24 \text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$ and the salinity is varied from 0.01 mol.l^{-1} to 0.5 mol.l^{-1} in NaCl. Injection of a 100 ppm oil emulsion is performed until the turbidity reaches a value close to the reference one. From the recorded values of pressure drops, we determine the mobility reductions, R_m , during the injection for the different sections. The mobility reduction is defined as :

$$R_m = (\Delta P)_{\text{emulsion}} / (\Delta P)_{\text{initial brine}} \quad (4)$$

Brine is then injected and the final permeability reduction, R_k , is evaluated using :

$$R_k = (\Delta P)_{\text{final brine}} / (\Delta P)_{\text{initial brine}} = k_{\text{initial}} / k_{\text{final}} \quad (5)$$

From permeability reduction values, the permeability loss PL can be obtained as :

$$PL(\%) = \frac{R_k - 1}{R_k} \times 100 = \frac{k_{\text{initial}} - k_{\text{final}}}{k_{\text{initial}}} \times 100 \quad (6)$$

Actually, when the viscosity of the emulsion is almost similar to the one of the brine and in absence of desorption upon the final brine injection—at the same salinity as the injected emulsion, the ultimate mobility reduction reached and the permeability reduction have identical values.

The amounts of retained oil are determined from the turbidity measurements by calculating the area above the breakthrough curves.

Kinetics of deposition

In that case, the previous core holder is replaced by a smaller one—3 cm long and 1.5 cm in diameter. This enables a faster homogenization of oil concentration inside the porous medium. The salinity is kept constant and the flow rates are varied stepwise from the highest to the smallest values. Each flow rate is maintained until the turbidity reaches a plateau value over a significant number of injected pore volumes and then switch to the next one.

The collection efficiencies are calculated on the basis of turbidity measurement according to the following relationship (Tien, C., 1989; Elimelech, M., 1991) :

$$\eta = -\frac{4a_g}{3L(1-\phi)} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)_{\theta \rightarrow 0} \quad (7)$$

They are then plotted against the corresponding Peclet number Pe_g to give one of the scaling power law describe in introduction.

Equation (7) can be used only under low surface coverage conditions. To meet these conditions in our experiments, the emulsion concentration is lowered to 15 ppm to reduce surface coverage rate during the different flow rate changes.

Results and discussion

Permeability impairment

Salinity impact

The breakthrough curves and their corresponding permeability reductions for the internal section are respectively given on **Fig. 6** and **Fig. 7**. Clearly enough, the higher the salinity, the higher the permeability reduction and the greater the delay at breakthrough. This already underlines that, although the droplets are stabilized by a non ionic surfactant, they behave like charged colloidal particles. This experimental behaviour has been confirmed by the ζ -potentials measurements presented in the previous section (table 2). Moreover, the largest measured permeability reduction follows perfectly the RSA theory which constitutes one more point in favour of the similar behaviour of oil droplets and charged spheres in term of the permeability impairment induced by surface deposition at high jamming ratio (Fig. 7 and **Fig. 8**). The amounts of retained oil and the corresponding induced permeability reductions are summarized in **Table 3** for the three salinities investigated.

Breakthrough curves

All the breakthrough curves show the typical expected sigmoidal shape. However, for the two highest salinities, the stabilization of the outlet relative concentration tends to occur for a value smaller than 1 (Fig. 6). This entails that the droplets deposition is governed by two different mechanisms. The first one is responsible for the delay in droplet breakthrough and is then characterized by a high deposition probability and a fast kinetics. The second one corresponds to the plateau in the breakthrough curve and is then characterized by a small and nearly constant deposition probability and a slow kinetics. This may be accounted for a compaction of the deposit on the grain surface. Indeed, it is during this second deposition step that the surface coverage exceeds the theoretical RSA model limit of 54%— see Fig. 8 and next subsection.

Permeability reductions

Fig. 8 shows the mobility reductions of three sections of the core at the highest salinity. As depicted, the plateau is reached for the same value on each section and this observation is also relevant for the other salinities under study. This means that the deposition is uniform along the core. An other interesting feature is that each section is saturated in turns. The permeability of the internal section starts to rapidly increase when the one of the entrance section is stabilized.

At the highest salinity investigated—0.5 mol.l⁻¹, the emulsion deposition leads to a permeability loss of 13% with a jamming ratio over 40. For a jamming ratio of 10, which could be considered as a lower limit to ensure no plugging but an in-depth invasion and surface deposition, equation 3 indicates that an in-depth and uniform damage as severe as a 30% permeability loss can be inflicted to a formation of 10 μm in mean pore throat size by the flow of an emulsion of 1 μm in droplet size.

Structural characterisation of the oil deposit

Fig. 8 gives an other indication concerning the morphology of the deposit. An evaluation of the deposited amount of oil at the breakthrough gives the oil amount predicted by the RSA theory. In addition, the permeability reduction is nearly stabilized on all sections at droplet breakthrough. However, the final deposited amount of oil is greater than the one of the RSA theory (**Table 4**), so the additional 26% of the surface coverage have no impact on permeability. The surface coverage, by means of a specific surface of 0.0183 m².g⁻¹ for SiC 80 μm , is about 80% in that case which is largely beyond the RSA prediction limit.

This can not be reached with hard spheres deposition. An attractive explanation takes account for the droplet deformation which enables them to better pack on the grain surface.

This deposit is mostly irreversible upon solvent injection at the same salinity as the injected emulsion. The backfront with the brine shows approximatively no particles release.

Concerning the behaviour of oil droplets after deposition, some pieces of evidence of the absence of coalescence have been found. The desorption at a lower salinity than the injected emulsion (**Fig 9**) shows a partial injectivity recovery and logically a spurt of oil droplet in the effluent. However, a total recovery of the initial permeability is not possible even at the lowest salinity injected. On **Fig. 10**, a comparison between the size distribution of the injected emulsion and of what is recovered after desorption is made. First of all, the effluent has a very same look as a concentrated emulsion. The medium droplet size obtained confirms that this emulsion presents the same characteristics as the one injected.

Moreover, the mean hydrodynamic thickness of the layer δ_h after the deposition can be evaluated through the relationship:

$$\delta_h = r_{pt} (1 - R_k^{-1/4}) \quad (8)$$

The obtained thickness of 0.291 μm , is really close to the diameter of the injected droplets. These experimental clues tend to stress that the retained droplets remain individual and unchanged after deposition. To confirm these important results, we are planning to use powerful techniques such as NMR and microscanner visualization.

Kinetics of deposition

As explained above, the breakthrough curves present two different deposition regimes that have experimentally been brought to light (**Fig. 11**). Before the breakthrough, the collection efficiency follows a scaling power law vs Pe_g with an exponent $\alpha \approx 0.75$. For the slow ascending plateau reached near the surface saturation, α increases to 0.89 approximatively.

According to the theoretical background, the first phase is consistent with a deposition with a very low energy barrier. The deposition regime is close to the DLD one. The second phase, where the deposition probability appears to be low and constant, is consistent with a deposition in presence of a significant energy barrier. This barrier may come from the presence of the other droplets already deposited (steric hindrance). However, the deposition regime involved is closer to the RLD one in that phase. The calculated collection efficiencies also show the expected behaviour, *ie* they are twice smaller for the high surface coverage than for the small one.

Conclusion

The study of the in-depth deposition behaviour of sterically-stabilized oil droplets has shown some similarities with the one of colloidal charged particles. The permeability impairment can precisely be predicted by the RSA theory. However, the inherent feature of droplets to be deformable leads to a higher retained amount of oil and so to a higher surface coverage than the RSA limit of 54%. The droplets seem able to pack and form a denser deposit on grain surface than colloidal hard spheres. The final injectivity loss is very high and in-depth as droplets deposit uniformly along the core.

The deposition behaviours obtained at low and high surface coverage follow the classical scaling laws in $Pe_g^{-\alpha}$. The evolution in deposition regime – from DLD to RLD with respect to the surface coverage—is in agreement with a slow compaction of the deposit on the surface of the grains.

Nomenclature

a_g : mean radius of a grain

a_p : mean radius of a particle

C : oil droplet concentration

D : diffusion coefficient, $D = kT/6\pi\mu a_p$

ΔP : pressure drop

J_r : jamming ratio, pore to particle size ratio

k : permeability

L : length of the porous medium

Pe_g : Grain Peclet number

PL : permeability loss

Q : flow rate

R_k : permeability reduction

R_m : mobility reduction

r_{pt} : mean hydrodynamic radius of a pore throat

S : surface of the core entrance

u : interstitial velocity

Greek letters

δ_h : mean hydrodynamic thickness

η : collection efficiency

θ : available surface coverage

μ : solvent viscosity

ϕ : porosity

Acknowledgment

The authors wish to thank l'Insitut Français du Pétrole and l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces for authorization to publish this work.

References

- Alvarado, D.A. and Marsden, S.S.J. 1979. Flow Of Oil-In-Water Emulsions Through Tubes And Porous Media. *SPEJ* **19** (6): 369-377. SPE-5859-PA
- Barkman, J.H. and Davidson, D.H. 1972. Measuring Water Quality and Predicting Well Impairment. *JPT* **24**: 865-873.

- Chauveteau, G., Nabzar, L. and Coste, J. P. 1998. Physics and Modeling of Permeability Damage Induced by Particle Deposition. Paper SPE 39463 presented at the 1998 SPE International Symposium on Foramation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA, 18-19 February.
- Coste, J. P. 1997. Dépôt de Particules Minérales de Taille Colloïdale en Milieu Poreux, PhD dissertation, IFP - Université de Paris VI, Paris, France.
- Devereux, O.F. 1974. Emulsions Flow In Porous Solids - 1. A Flow Model. *The Chemical Engineering Journal* 7 (2): 121-128.
- Elimelech, M. 1991. Kinetics of Capture of Colloidal Particles in Packed Beds under Attractive Double Layers. *Journal of Colloid and Interface Science* 146 (2): 337-352.
- Khambharatana, F., Thomas, S. and Farouq Ali, S.M. 1998. Macroemulsion Rheology and Drop Capture Mechanism during Flow in Porous Media. Paper SPE 48910 presented at the 1998 SPE International Conference and Exhibition in China, Beijing, China, 2 November.
- Levich, V.G. 1962. Convective Diffusion in Liquids. In *Physicochemical Hydrodynamics*, ed. L.E. Scriven, Chap. 2, 39-184. New Jersey, Prentice Hall.
- Lopez, P., Omari, A. and Chauveteau, G. 2004. Simulation of Surface Deposition of Colloidal Spheres under Flow. *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects* 240 (1-3): 1-8.
- Mc Auliffe, C.D. 1973. Oil-In-Water Emulsions And Their Flow Properties In Porous Media. *JPT* 25: 727-733.
- Prieve, D.C. and Ruckenstein, E. 1974. Effect Of London Forces Upon The Rate Of Deposition Of Brownian Particles. *AIChE Journal* 20 (6): 1178-1187.
- Rey, C., Tabary, R., Nabzar, L. and Longeron, D. 2000. Injectivity Decline of membrane Filters due to Stable Oil-n-Water Emulsion. Paper presented at the 3rd Conference on Foams, Emulsions and Applications, Delft, The Netherlands, 4-8 June, 2000. .
- Romero, L. et al. 1996. Plugging of High Permeability - Fractured zones using Emulsions. Paper SPE/DOE 35461 presented at the 1996 SPE/DOE Tenth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, OK , 21 April.
- Roque, C. et al. 1995. Mechanisms of Formation Damage by Retention of Particles Suspended In Injection Water. *Proc.*, SPE European Formation Damage Control Conference, Hague, Netherlands, 329
- Rousseau, D., Hadi, L. and Nabzar, L. 2007. PWRI-Induced Injectivity Decline : New Insights on In-Depth Partcile Deposition Mechanisms. Paper SPE 107666 presented at the 2007 European Formation Damage Conference, Scheveningen, The Netherlans, 30 May-1 June.
- Soma, J. and Papadopoulos, K.D. 1995. Flow of dilute, sub-micron emulsions in granular porous media: effects of pH and ionic strength. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 101 (1): 51-61.
- Soo, H. and Radke, C.J. 1986. Filtration Model For The Flow Of Dilute, Stable Emulsions In Porous Media - I. Theory. *Chemical Engineering Science* 41 (2): 263-272.
- Spielman, A.L. and Friedlander, S.K. 1974. Role of the Electrical Double Layer in Particle Deposition by Convective Diffusion. *Journal of Colloid and Interface Science* 46 (1): 22-31.
- Tien, C. 1989. In *Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols*, 365. Woburn, Massachussets, Butterworth-Heinmann.

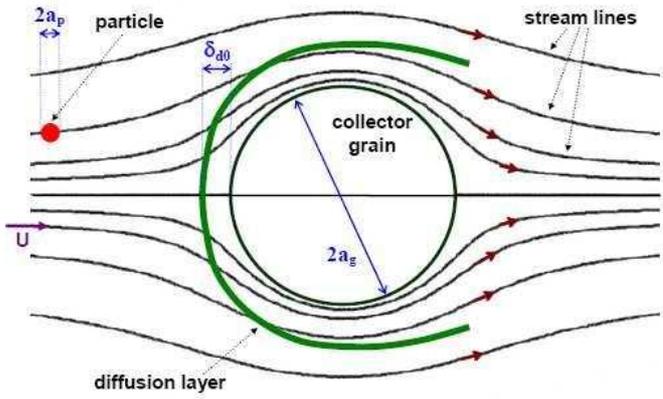


Fig. 1—Representation of a spherical collector grain and an incoming particle, with the stream lines and the shape of the diffusion layer

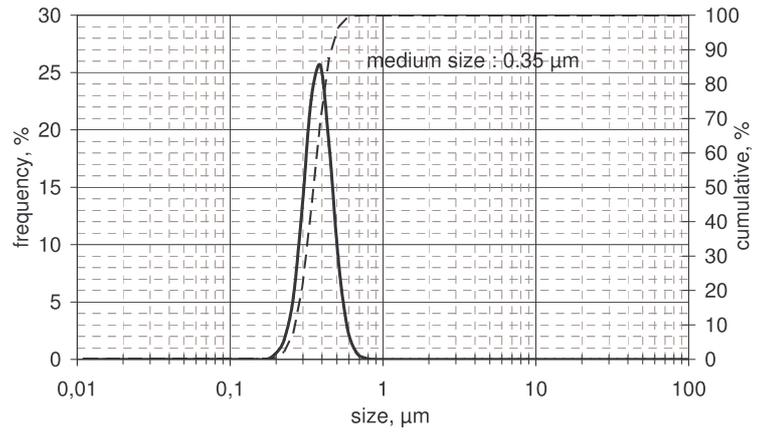


Fig.2—Droplet size distribution from static light scattering for the injected emulsion

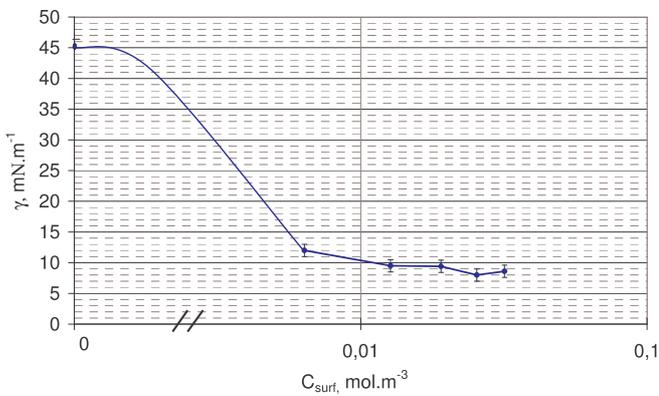


Fig. 3—Evolution of the interfacial tension at equilibrium with the concentration of surfactant

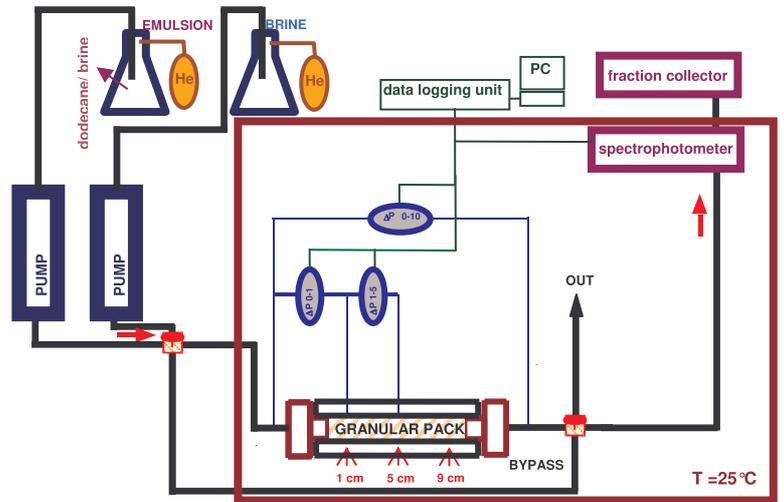


Fig 4—Experimental set-up for emulsion injection in porous medium

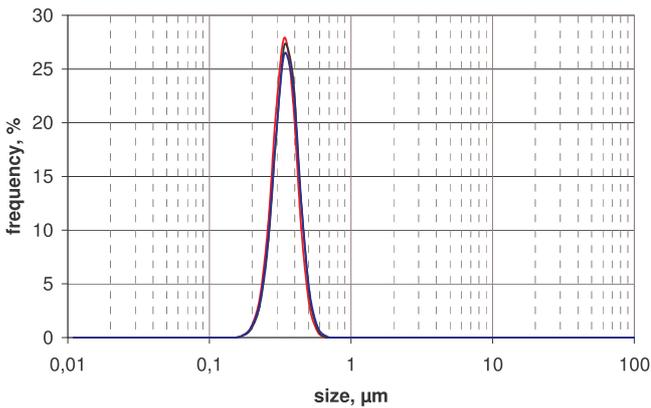


Fig. 5—Droplet size distribution at the inlet and the outlet of the sandpack

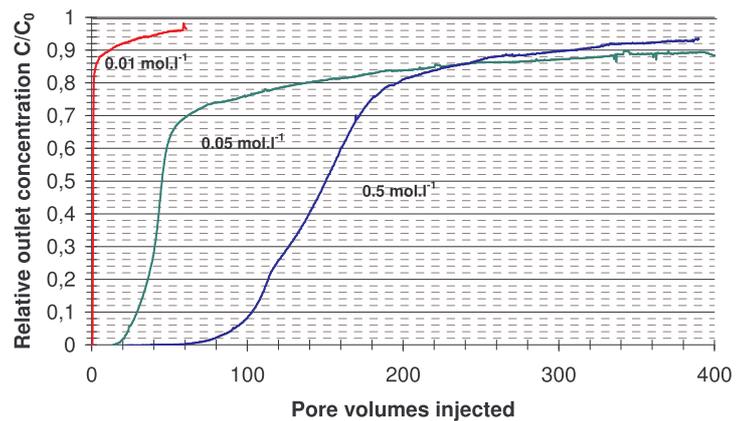
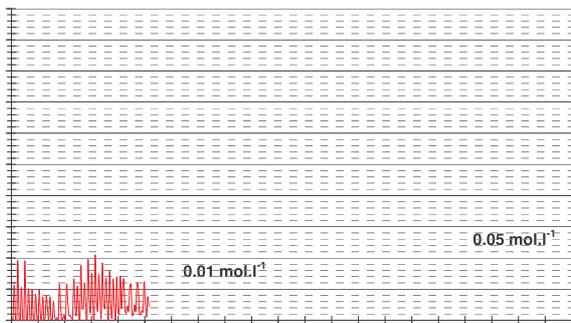


Fig. 6—Breakthrough curves for the different injected salinities





SPE 122060

Water Quality & Well Injectivity: Do Residual Oil-in-Water Emulsions Matter?

S.Buret, SPE, L. Nabzar, SPE, IFP, Rueil-Malmaison, France and A. Jada, Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse IS2M, LRC 7228, Mulhouse, France

Copyright 2009, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the 2009 SPE European Formation Damage Conference held in Scheveningen, The Netherlands, 27–29 May 2009.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

Abstract

The present work is a part of a thorough and systematic laboratory study of oil-in-water emulsion flow in porous media that we have recently undertaken to investigate the mechanisms of oil droplet retention and its consecutive impact on permeability. One of our main objectives was to see how the in-depth propagation of produced water residual dilute emulsion could impair the permeability during Produced water Reinjection (PWRI). During this casework, we used granular packs of sharp-edged silicon carbide grains and stable and dilute dodecane-in-water emulsions. The flow experiments have been performed under well-controlled conditions and we studied the effect of most of the relevant parameters including flow rate, salinity, droplet size and permeability of the porous medium.

A careful monitoring of the salinity and the jamming ratio allowed us to consider and work separately on the two main mechanisms of droplet capture, i.e. surface capture and straining capture. In a previous paper, we reported on the effect of salinity and flow rate on emulsion flow through porous media where the pore size to droplet size ratio (jamming ratio) was very high, ensuring so, that only droplet capture on pore surface is operative. This paper reports on the impact of salinity and jamming ratio on both mechanisms with the main focus on the induced permeability impairment.

We demonstrated that surface capture could induce significant in-depth permeability losses even at high jamming ratio. The maximum permeability loss reached is very sensitive to salinity and flow rate (shear thinning effect). This maximum is always lower than a limiting value dictated by the surface coverage jamming limit of RSA theory. This limiting value increases while decreasing the jamming ratio according to a simple formula extracted from the Poiseuille's law with a mean hydrodynamic thickness of the deposited layer close to the droplet diameter (monolayer deposition). Regarding the straining capture, we determined a critical jamming ratio value of 7 for this mechanism to occur. Preliminary results using only two jamming ratio values and one flow rate are presented. Compared to surface capture, the results show that straining capture induces more severe plugging with a lower rate of propagation. The lower the jamming ratio, the more severe the plugging and the lower the propagation rate. However, more investigations are still required, notably, using various jamming ratios and flow rates to better characterize this important mechanism.

Introduction

PWRI-induced injectivity decline

Due to the large and increasing stream of oilfield produced waters and to the tightening of environmental regulations, water handling is becoming a major issue for oil industry. Produced water reinjection (PWRI) for oil production support through pressure maintenance and EOR methods is among the best options to convert waste to value and becomes more and more the main destination of oilfield produced waters (Furtado, C.J.A. et al., 2005; Souza, A.L.S. et al., 2005; Abou-Sayed, A.S. et al., 2007). However, even though PWRI is environmentally correct and economically attractive, its implementation is still facing challenges related to injectivity, geomechanics, corrosion, souring, contingency... Produced waters are complex systems that are reactive and biologically-enriched (schmoo, biomass, EOR additives, oil-coated solids, stable emulsions enhanced by microbiological and EOR surfactants, microbial corrosion products...). Even after advanced surface treatment, fluid to be injected still contains solids and residual dilute oil-in-water emulsions that are hard to remove and have a high potential for plugging (Zhang, N.S. et al., 1993; Al-Abduwani, F.A.H. et al., 2001). How this plugging impacts well injectivity depends on other important parameters such as well completion, injection scheme - matrix or fracture injection - and reservoir characteristics (soft or hard formation).

With PWRI, sustaining long term injection rate is likely to require fracturing (Zhang, N.S. et al., 1993; Detienne, J.L. et al., 2005; Van den Hoek, P.J. et al., 2008). Matrix injection results in a continuous well injectivity decline even in soft formations

(Detienne, J.L. et al., 2005; Abou-Sayed, A.S. et al., 2007). Actually, recent field evidences indicate that most of water injection wells are likely to be fractured (Abou-Sayed, A.S. et al., 2005; Abou-Sayed, A.S. et al., 2007; Van den Hoek, P.J. et al., 2008) and that regular well acidizing is required to maintain injectivity even with clean water (Van den Hoek, P.J. et al., 2008). Thus, injectivity in hard formation is increasingly viewed as being dictated by a dynamic coupling between fracture growth and plugging (Detienne, J.L. et al., 2005). This injection scheme raises additional challenges related to the issues of fracture growth and containment with the risks of early water breakthrough and out-of-target injection.

With PWRI for EOR, fracturing could also negatively impacts sweep efficiency, conformance and, at the end, oil recovery. Recently, Paul van den Hoek (Van den Hoek, P.J. et al., 2008) depicted a complex fracturing behaviour during water flooding and, possibly also during EOR operations such as polymer flooding, where fractures can grow or shrink depending on mobility ratio and injection time. With soft formations, the situation is even more complex due to their specific geomechanical behaviour. Thus, while fracture injection offers good injectivity, the associated risks could make it impossible to operate in some reservoirs (Sharma, M.M. et al., 1997). A discussion of these issues can be found here (Abou-Sayed, A.S. et al., 2007).

Whatever the injection scheme, specifying produced water quality requirements and ensuring acceptable and sustainable injection rate, without over expenditures in surface treatment facilities, especially offshore, is of critical concern for successful PWRI implementation. To achieve this, a better understanding of injectivity decline vs. water quality, reservoir characteristics and injection conditions relationship is a prerequisite, which in turn requires a good knowledge of damage mechanisms associated with produced water.

During PWRI, the induced injectivity decline is found to be more severe than with water containing solids or oily water considered separately (Zhang, N.S. et al., 1993; Paige, R.W. et al., 1994; van den Broek, W.M.G.T. et al., 1999; Al-Abduwani, F.A.H. et al., 2001; Kassim et al., 2002; Detienne, J.L. et al., 2005). Therefore, increasing attention has been recently paid to injectivity decline investigation during the injection of artificial produced water (PW) consisting in a mixture of oil droplets and solid particles (Van den Hoek, P.J. et al., 1996; van den Broek, W.M.G.T. et al., 1999; Kassim et al., 2002; Detienne, J.L. et al., 2005; Al-Abduwani, F.A.H. et al., 2005). However, while much knowledge is available regarding the impact of solid particles, the question of how the simultaneous presence of oil droplets impacts the injectivity behaviour is not yet completely and clearly answered. Beside their contribution to filter-cake permeability reduction, emulsion droplets can be forced (squeezed or snapped off) to enter the formation where they may be captured either by straining in pore constrictions and/or by deposition on pore surface causing in-depth permeability damage (Soo, H. et al., 1984b; Hofman, J.A.M.H. et al., 1991; Ochi, J. et al., 1999; van den Broek, W.M.G.T. et al., 1999; Kassim et al., 2002). In addition, during PWRI-EOR (PWRI for EOR purposes), oil droplets are likely to be in-situ generated from residual oil with an even more drastic impact on injectivity (Ali, M.A.J. et al., 2005; Vaz Jr, A.S.L. et al., 2006; Lei, Z. et al., 2008). Thus, predicting and/or alleviating the injectivity loss during PWRI requires a clear understanding of emulsions flow behaviour in porous media and their impact on permeability.

Objectives of the study

Recently, we have undertaken a laboratory study on dilute and stable oil-in-water emulsion flow to investigate the mechanisms of oil droplet transport and retention in porous media and its impact on permeability. One of our main objectives was to see how the in-depth propagation of produced water residual dilute emulsions could impair the injectivity during PWRI. The first part of the study was dedicated to the characterization of the interception capture mechanism under high jamming ratio conditions - $J_r = 45$. We already reported on the results from this first part regarding the impact of salinity and flow rate (Rousseau, D. et al., 2008; Buret, S. et al., 2008).

Hereafter, we present additional results regarding the impact of salinity and we report on the impact of the jamming ratio on both interception and straining mechanisms with the main focus on the induced permeability impairment. In a first background section, and after a brief review of prior works on emulsion flow in porous media, we provide some useful results regarding the colloidal approach developed for solid colloids and we want to validate its extension to dilute and stable emulsions. Then, the materials and the experimental procedures are described and finally, experimental results are presented and discussed in the last section.

Background

Brief on emulsion flow through porous media

Several studies have shown that emulsions in porous media can cause a severe mobility reduction (Mc Auliffe, C.D., 1973; Spielman, L.A. et al., 1977; Alvarado, D.A. et al., 1979; Soo, H. et al., 1984a; Soo, H. et al., 1984b; Soo, H. et al., 1986a; Soo, H. et al., 1986b; Soma, J. et al., 1995) and that they can be used as plugging, diverting and mobility control agents. Different systems have been distinguished according to the stability and concentration of the emulsions and the relative size of pore throats to oil droplets (jamming ratio: J_r). For dilute and stable oil-in-water emulsions, which are relevant for PWRI and are the subject of this paper, researchers observed not only a transient mobility reduction, but also an irreversible and significant permeability reduction that could not be explained within the framework of the classical theories of multiphase flow and relative permeability concept neither could it be accounted for by the continuous-viscous model (Mc Auliffe, C.D., 1973; Devereux, O.F., 1974a; Devereux, O.F., 1974b) nor by the retardation model (Alvarado, D.A. et al., 1979). Alternatively, Soo and Radke (Soo, H. et al., 1984b; Soo, H. et al., 1986a; Soo, H. et al., 1986b) found that the transport and capture of oil droplets from dilute and stable emulsions flowing into porous media are physically similar to those of solid colloids during a Deep-Bed Filtration (DBF) process. They proposed two main mechanisms of droplet retention:

- 1) Surface capture - this term is preferred here to the original interception capture to avoid confusion with the interception deposition regime at high flow rate, see below - that results from droplet deposition on pore surface through physicochemical interactions - Van der Waals, double layer interaction, steric hindrance, hydrophobic effects,... - or/and trapping in recirculation eddies and dead zones through hydrodynamic forces
- 2) Straining capture that consists in capillarity-induced lodging of the oil droplets upstream from pore constrictions of size smaller than their own.

By injecting refined mineral oil - Chevron 410H - in water dilute emulsions through Ottawa sand packs under various jamming ratio conditions - $1.7 < Jr < 14$ - and flow velocities, Soo et al. (Soo, H. et al., 1984a) found that straining induced large droplet retention with severe permeability reduction while during surface capture, droplet invasion depth was considerable with smaller, though significant permeability reduction - up to 50% for $Jr=9$. No discernable velocity effect had been detected neither for surface capture nor for straining capture. This was ascribed to the large electrostatic repulsions and high flow rates on one hand and to the low capillary numbers on the other hand - large interfacial tension: $\sigma = 15$ mN/m. Hofman and Stein (Hofman, J.A.M.H. et al., 1991) found substantial permeability reduction even at high Jr - around 7. Unlike Soo and Radke, they evidenced a shear thinning effect of flow rate and found a permeability reduction twice as large in the presence of small amount of salt than in its absence. Soma et al. (Soma, J. et al., 1995) investigated the retention of dilute and stable n-hexadecane-in-water emulsions in sand beds at high jamming ratio to eliminate straining and found a good qualitative agreement of their experimental results with the DLVO theory predictions.

The similarity to colloid transport provided an important stepping stone toward a better understanding of emulsion flow through porous media. However, although it had been qualitatively validated (Hofman, J.A.M.H. et al., 1991; Soma, J. et al., 1997) and widely used later on (Islam, M.R. et al., 1994; Abou-Kassem, J.H. et al., 1995; Coulibaly, K.M. et al., 2003), several features of emulsion flow through porous media, and notably, the actual impact of physicochemical conditions and flow rate on droplet deposition and permeability reduction are still not completely and clearly answered. More theoretical and experimental research work under well-controlled conditions is still needed for a clear picture to emerge.

The colloidal approach

The DBF approach uses (Herzig, J.P. et al., 1970; Payatakes, A.C., 1974; Pang, S. et al., 1997) three governing equations describing the particle balance, the particle capture kinetics and the permeability impairment. In most of DBF-based models, the deposition description contains the well known filtration coefficient λ and the permeability impairment is handled through a flow restriction parameter. Actually, these parameters hide much of the physics of the process and are themselves function of several operating parameters such as flow rate, particle and pore throat size and distribution and other physicochemical parameters (Soo, H. et al., 1986b; Logan, B.E. et al., 1995; Tufenkji, N. et al., 2004). Much of our research work on injectivity decline aims at reducing the number of required parameters through a better understanding of the actual physics of the process using dimensional analysis. A description of this approach that we coined the "colloidal approach" can be found in (Chauveteau, G. et al., 1998). The main basis of this approach are summarized hereafter.

Deposition regimes

When only surface capture can occur without any pore blockage, successive deposition regimes can be encountered as the convection-to-diffusion forces ratio increases. This ratio is referred to as the grain Peclet number and defined as:

$$Pe_g = \frac{U \cdot d_g}{D} \quad (1)$$

where U is the approach velocity, D the particle diffusion coefficient, and d_g is the grain diameter. The Peclet number encompasses three important parameters: d_g , U , and particle size, d_p , through the diffusion coefficient D . According to Pe_g value, the following deposition regimes have been identified:

1. Pure diffusion deposition regime at very small values of Pe_g ,
2. The convective-diffusion deposition regime at $100 < Pe_g < Pe_g^{hd}$ - Hydrodynamic deposition onset $\sim (d_g/d_p)^3$
3. Hydrodynamic deposition regime at $Pe_g > Pe_g^{hd}$
4. Interception regime at very high Pe_g values.

Deposition kinetics

The initial capture efficiency, η_0 , which is related to the filtration coefficient, λ , is defined as the deposited-to-incident colloid flux ratio. In the convective-diffusion deposition regime, and within the framework of the Smoluchowski-Levich Approximation (SLA) (Levich, V.G., 1962) where Van der Waals attractions are counterbalanced by hydrodynamics frictions, η_0 takes the form:

$$\eta_0 = A \cdot Pe_g^{-2/3} \quad (2)$$

The prefactor A depends on the flow field around the collector and on the collector geometry.

When an energy barrier facing particle deposition exists, η may be approximated by (Interaction Force Boundary Layer Approximation: IFBLA) (Spielman, L.A. et al., 1974):

$$\eta = \beta\eta_0 = \frac{Da}{(1 + Da)}\eta_0 \quad (3)$$

Where Da can be viewed as a deposition Damköhler number given by:

$$Da = 1.42\alpha_{pc} \left[\frac{Pe_g}{Pe_g^{hd}} \right]^{-1/3} \quad (4)$$

with α_{pc} being the physicochemical collision efficiency between the particle and pore wall that depends on the height of the energy barrier, ϕ_{max} . For $Da \gg 1$, the deposition is diffusion limited (DLD regime) and the SLA behaviour is recovered $\eta = \eta_0 \propto Pe_g^{-2/3}$. For $Da \ll 1$, the deposition becomes reaction limited (RLD regime) and the capture efficiency decreases as $\eta \propto Pe_g^{-1}$. Recently, we experimentally validated these physical scaling laws for colloids of different types including solids (Chauveteau, G. et al., 1998; Rousseau, D. et al., 2008), asphaltene (Nabzar, L. et al., 2008) and emulsions (Rousseau, D. et al., 2008; Buret, S. et al., 2008).

Maximum deposition density and permeability reduction

When the surface coverage increases, the previously deposited particles can either lower the deposition rate for highly stable and repulsive particles (blocking effect) (Johnson, P.R. et al., 1995) or act as new collectors and enhance the capture efficiency for weakly repulsive or attractive particles (multilayer deposition). When the deposition is irreversible and restricted to monolayer, the maximum deposition density can not exceed the "hard" sphere jamming limit predicted by the Random Sequential Adsorption (RSA) mechanisms that is based on random and irreversible deposition on stationary surface (Johnson, P.R. et al., 1995). This limit corresponds to a surface coverage of 0.546 (Johnson, P.R. et al., 1995; Senger, B. et al., 2000). With "soft" particles that are repulsive between them and with the pore surface, the surface coverage increases with increasing the ionic strength and approaches the RSA jamming limit at high ionic strength provided the flow velocity is not too high.

Under physicochemical and hydrodynamic conditions allowing the RSA jamming limit to be reached, we experimentally demonstrated using positively charged polystyrene amidine particles ($d_p=0,19 \mu m$) and granular packs made of negatively charged SiC grains ($d_g=30 \mu m$, mean pore throat diameter: $d_{pt}=6 \mu m$) (Nabzar, L. et al., 1997) that the maximum permeability reduction is then given by:

$$R_k = k_0/k = [1 - \omega(d_p/d_{pt})]^4 \quad (5)$$

with ω being a constant between 1.6 and 1.8 for solid particles independently of pore throat and particle size. This result has been confirmed using simulations (Lopez, P. et al., 2004)).

Finally, we mention the works by Veerapen et al (Veerapen, J.P. et al., 2001) and Omari et al (Lopez, P. et al., 2004) who evidenced a shear thinning effect due to hydrodynamic shadowing that reduces the available surface area for deposition downstream an already deposited particle. Veerapen et al (Veerapen, J.P. et al., 2001) defined a particle-based hydrodynamic shadowing Peclet number as: $Pe_{hs}=v_{//}d_p/D$; $v_{//}$ being the tangential convective velocity. They indicated that the shear thinning effect is initiated when $Pe_{hs} > 1$ and it led them to determine a critical Pe_g onset value for the hydrodynamic shadowing to occur as:

$$Pe_g^{hs} = \frac{1}{120} \left[d_g/d_p \right]^2 \quad (6)$$

Their experimental results confirmed the occurrence of such hydrodynamic shadowing which becomes significant at Pe_g values larger than $10.Pe_g^{hs}$.

To derive equation 6, Veerapen et al. (Veerapen, J.P. et al., 2001) used a rule of thumb ($d_{pt} \sim d_g/4$) to express the shear rate at the pore throat wall as a function of d_g . Alternatively, we propose better not to use this approximation and to keep the original expression of Pe_{hs} , which is:

$$Pe_{hs} = \frac{v_{//}d_p}{D} = 30.(d_p/d_{pt})^2.Pe_{pt} = 30.J_r^{-2}.Pe_{pt} \quad (7)$$

The subscript pt stands for pore throat and Pe_{pt} is the pore throat-based Peclet number ($=Ud_{pt}/D$)

The hydrodynamic shadowing onset is expected to occur when Pe_{pt} exceeds the critical value:

$$Pe_{pt}^{hs} = \frac{1}{30}.J_r^2 \quad (8)$$

Experimental part

Materials

For all the experiments, the carrying fluid used is a standard brine of determined salinity. The same fluid is used as solvent and as continuous phase for the emulsion synthesis so that all the injected fluids will have the same exact ionic strength.

It is composed of Milli-Q filtered water and a known amount of NaCl. 400ppm of sodium azide (NaN_3) are added to each solution to prevent bacterial growth as injections can last over a week. After salt addition, the brine is filtered one more on a 0.22 μm MilliporeTM membrane.

Emulsions

Our emulsions are three-component suspensions consisting of dispersed n-dodecane, brine as a continuous phase and a surfactant partially adsorbed on the interface. We used n-dodecane, Rectapur[®] grade from VWR Prolabo. Genapol-O-120 (oleyl alcohol polyglycol ether, $\text{CMC} = 2 \times 10^{-5} \text{M}$) purchased from Clariant[®] was used as a non ionic surfactant to stabilize the emulsion.

Depending on the desired average droplet size, the syntheses of concentrated emulsions can be made using a high shear device from IKA[®] – Ultra Turrax T25[®], or a high pressure homogenizer APV[®] from Gaulin with a specified static pressure or both. They are first of all checked to provide a good reproducibility and stability over a few days after dilution in brine. The final size distributions are depicted on **Fig. 1**. They were obtained with a multi-angle static light scattering device from Horiba (LA-950). Surface tension was measured with the Wilhelmy plate using a Kruss tensiometer and is found to be close to 8mN.m^{-1} . Emulsions are also characterized through ζ -potentials measurements with a zetameter NanoZ from Malvern Instruments. The underlying theory used to evaluate the potentials is the Smoluchowski approximation. The corresponding data can be found in **Table 1**. They will be discussed further in the result and discussion part.

Porous media

The porous media are built with sharp edged grains of silicon carbide (SiC) using the "tap and fill" method. The raw SiC is treated both thermally and chemically to provide a reproducible surface chemistry. An acidic bath followed by deionized water rinses helps to remove any traces of residual iron oxides. A first oxidation at 350°C under atmospheric conditions increases the repulsion between the fines and the grains they are adsorbed on. Basic bathes in a ultrasonic device make the separation easier and a final oxidation in the same conditions as previously completes the treatment. The SiC is therefore covered with a thin layer of silica and made mainly hydrophilic. Prior to sandpack build-up, the useful amount of SiC is oxidated 4 hours more at 350°C to remove any water traces.

Porosity is determined by weighing and measuring the core holder empty and full. Both porosity ϕ and permeability k_0 are tabulated in **Table 2** for each injection experiment. ζ -potentials in various brine salinities (after NaN_3 treatment) are also measured on the extracted fines of SiC 18 μm which are treated with the full aforementioned procedure. As for emulsions, they are tabulated in table 1.

Methods

Set-up description

As depicted on **Fig. 2**, the injection circuit includes a HPLC P-900 pump from Pharmacia[®] and a QX pump from Quizix[®]. The first one is dedicated to brine injection and the other one to emulsion injection. The inlet four-way valve enables to inject alternatively brine or emulsion in the core holder where the sandpack lies.

This core holder is equipped with pressure tabs which allow recording the pressure differential on different sections of the pack that is to say the entrance section, two internal sections and the whole core.

The outlet four-way valve lets the effluent either flow in the spectrophotometer and the fraction collector or be disposed in a waste tank. The bypass is used to determine the reference value of turbidity with the spectrophotometer for both emulsion and brine without passing through the porous media. Pressure differentials and turbidity are recorded during the whole injection process with a data acquisition device connected to a computer.

Experimental procedures

Prior to any injection, both brine and emulsion were carefully degassed and kept under helium cap to prevent air bubble formation.

Surface capture experiments

In all these experiments, the core holder used is 10 cm long and pressure tabs allow us to record the pressure differential on different sections. They are positionned respectively at 1, 5 and 9 cm from the beginning of the core holder.

Brine is first of all injected to provide a good water saturation of the sandpack. Varying the flow rate enables us to determine the initial permeability with the Darcy's law and to check the homogeneity of the sandpack. While doing so, emulsion is injected in the spectrophotometer through the bypass to record the maximal turbidity value. This value will be tantamount to the initial concentration as long as the droplet size does not evolve. This is described in one of our previous paper (Buret, S. et al., 2008).

The brine flow is maintained at the injection flow rate and the outlet valve is turned to make those brine flow in the spectrophotometer. The turbidity is recorded until it stabilizes to its lower value corresponding to pure brine turbidity.

As soon as the turbidity and the pressure differentials are stable, the inlet four-way valve is switched so that emulsion flows through the sandpack. During the whole injection process, the injectivity index α (or the mobility reduction R_m) can be calculated thanks to the pressure differentials using the following formula:

$$\alpha = \frac{1}{R_m} = \frac{(\Delta P_{\text{initial}} / Q)_{\text{brine}}}{(\Delta P / Q)} \quad (9)$$

When α reaches its minimum value, α_{min} , and stabilizes, brine is re-injected by switching one more time the inlet valve to record the new pressure differentials for solvent. Flow rate is varied to determine the permeability reduction R_k more accurately. Indeed, for each flow rate:

$$R_k = \frac{(\Delta P_{\text{final}})_{\text{brine}}}{(\Delta P_{\text{initial}})_{\text{brine}}} = k_0 / k \quad (10)$$

As the injected emulsions are low-concentrated, their viscosities don't differ much from the one of pure brine so

$$R_k = \frac{1}{\alpha_{\text{min}}} \quad (11)$$

Following these definitions, the global permeability loss can be expressed:

$$1 - \alpha_{\text{min}} = \frac{R_k - 1}{R_k} = \frac{k_0 - k}{k_0} \quad (12)$$

Amount of deposited oil is calculated by integrating the area above the breakthrough curve.

Straining capture experiments

In this type of experiments, the core holder used is 3 cm long and has 3 pressure tabs located respectively at 0.5, 1.5 and 2.5 cm from the core entrance. The experimental procedure described for the surface capture experiments will be identically applied here. In this case, as the droplet size is about to evolve, the breakthrough curve will not accurately describe the outlet concentration of oil but it will anyway qualitatively show the oil droplet breakthrough.

Results and discussion

Surface Capture

The investigation of the capture mechanism has been the start point of our study of emulsion flow through porous media. Adequate characterization of this mechanism requires both a high jamming ratio ensuring that any straining is eliminated and a low flow rate injection to maximize the deposition. Granular packs made of SiC grains of 80 μm in diameter, emulsions of mean droplet size of about 0,3 μm and a flow rate of 24 ml/h (Darcy velocity of 0,0038 cm/s) have been selected as the best experimental conditions ensuring the highest jamming ratio and the lowest flow rate compatible with accurate pressure drop measurements. Therefore, the jamming ratio values for surface capture characterization ranged from 45 to 50.

In a previous paper (Buret, S. et al., 2008), we reported on the results of the first part of this study dedicated to surface capture investigation. Our results fully supported the colloidal transport similarity for stable emulsion flow through porous media. Moreover, they were in excellent agreement with the colloidal approach outlined above.

In this section, we present firstly complementary results regarding the surface capture characterization and then, we will focus on the surface capture-induced permeability reduction.

Impact of salinity

Figs 3 & 4 present respectively the results of the effect of salinity on the deposition density (mg oil/g SiC) and the associated permeability reduction for three salinities: 0.6, 6 and 30 (g/l NaCl). No discernable deposition, and thus no permeability reduction have been observed at salinities below 0,6 g NaCl/l. These results confirm the huge sensitivity of the capture mechanism to salinity variations. Similar results have been already found in prior works with dilute stable emulsions (Hofman, J.A.M.H. et al., 1991; Soma, J. et al., 1997) and even with dilute emulsions in the absence of any stabilizing agent (Soma, J. et al., 1995).

Though the emulsions are prepared using a non-ionic surfactant, ζ -potential measurements as a function of salinity show that the surface of the oil droplets actually bears negative surface charges at low salinities. This weak negative charge could be ascribed to anion adsorption such as OH^- (Soma, J. et al., 1995) or to some residual negative charges present on the commercial surfactant molecules. In contrast to the oil droplets that are weakly charged, the SiC grain surface bears larger negative surface charge density. The measured ζ potentials on SiC fines and on oil droplets at the three salinities investigated are gathered in table 1.

The observed salinity impact confirms the role of colloidal forces in the surface capture of oil droplets from dilute and stable emulsions. Indeed, using the measured ζ -potentials, we estimated the values of the energy barrier ϕ_{max} - maximum in the DLVO interaction energy profile - for the three salinities. These values - Table 1 - are consistent with our experimental results as the onset of repulsive conditions is usually considered to occur when the energy barrier is larger than 10-15 kT (Adamczyk, Z. et al., 1983).

Regarding the permeability reduction, Figure 4 shows that it reaches a maximum value of 1.16 - experiment SB17 at 30 g/l NaCl, which means an in-depth permeability loss of about 14% upon injection of 0,35 μm oil droplets into granular packs of 2.4 μm^2 in permeability - $J_r=51$. This result is highly consistent with the value that can be predicted from equation 5 with a constant ω of 1,9.

Impact of the jamming ratio

The objective of this part was to check the prediction ability of equation 5 at different jamming ratio values. To achieve this, we carried out four injection experiments at four different values of the jamming ratio and under the conditions of maximum droplet capture - high salinity: 30g NaCl/l and low flow velocity: 0,0038 cm/s. The jamming ratio was varied by varying either the mean droplet size of the injected emulsion or/and the mean pore throat size (SiC grain size). Detailed experimental conditions are gathered in **Table 2 (group II)**. To ensure that straining does not contribute to the permeability reduction, the lowest jamming ratio considered was of about 10. Moreover, for each experiment, the emulsion injection was pursued until complete stabilization of the pressure drops over the different sections of the porous media. The mobility reductions were then identical over the different sections including the entrance section (0-1 cm). This ensures no eventual large droplets have been retained at the porous media entrance face. This is illustrated on **Fig. 5** where the mobility reductions (overall and internal sections) results from experiment SB17 are reported vs. the number of pore volumes injected.

At the end of each experiment, solvent at the same salinity - the one of the continuous phase of the injected emulsion - has been injected at the same flow rate behind the emulsion. No pressure drop changes have been observed confirming the permanent permeability reduction inflicted to the porous media.

Fig. 6 displays the reduced outlet concentration and the reciprocal injectivity index (mobility reduction) over the first internal section (1- 5 cm) from experiments SB17 and SB31 and **Fig. 7** displays the same results from experiments SB38 and SB39 but over the last internal sections (5-9 cm). These results evidence several interesting features:

- Surface capture of oil droplets can induce significant and permanent permeability reduction over considerable distances. For a jamming ratio of 10 (mean pore throat size one order of magnitude higher than droplet size), the permeability reduction reaches a value as high as 2.3 ($\alpha_{\min} = 0,45$) corresponding to a permeability loss of about 57%.
- In linear coreflow and under favourable conditions of salinity (high) and flow rate (low), a maximum permeability reduction is locally reached and propagates along the porous media as a piston-like front as indicated by the linear increase of R_m and the sharp shapes and large delays of the breakthrough curves. It becomes uniform along the core after enough number of pore volumes have been injected – see Fig.5.
- The maximum permeability reduction inflicted increases upon decreasing the jamming ratio either by increasing the droplet size or decreasing the pore throat size.
- The breakthrough curve delay increases with decreasing the jamming ratio for the same weight-based oil concentration and flow rate.

To see if this maximum permeability reduction could be predicted, we plotted on **Fig. 8** the predicted values from the semi-theoretical equation 5 for the two boundary values of ω (1.6 and 2) together with the similar curves for the associated permeability losses. Reporting our experimental values for the different jamming ratio values (empty circles), shows a very good agreement with equation 5 predictions. As Fig. 8 shows, a mean value for ω could be 1,8. Thus, the flow of dilute emulsions through porous media at high jamming ratio (surface capture) could induce -in the RSA surface coverage jamming limit- a maximum permeability reduction that could be fairly and simply predicted by:

$$R_k = k_0/k = [1 - 1.8/J_r]^{-4} \quad (13)$$

This maximum permeability is influenced by two main parameters: the salinity and the flow rate. The salinity is probably not a crucial parameter from the application point of view. Formation waters often have a high ionic strength with multivalent anions that compress effectively the electrical double layer. Flow rate is a more important parameter that depends on re-injection conditions and decreases with the distance from wellbore.

In Fig. 8, we tentatively reported also similar data of four experiments from the prior work by Soo and Radke (Soo, H. et al., 1984a; Soo, H. et al., 1984b). Interestingly, they are in the line of equation 5 predictions except at the highest and at the lowest jamming ratio values that lead to slightly lesser damage than predicted. This seems surprising owing to the large differences in experimental conditions. Soo et al. performed their experiments under very high ζ -potentials and very low ionic strength conditions - large energy barrier - and, in spite of this, they observed significant droplet retention and permeability loss - up to 50% at $J_r=9$. However, it appears that excepting the experiment at $J_r=14$ and velocity of 0,007 cm/s, all the other four experiments have been performed in the hydrodynamic deposition regime and especially those at $J_r=10$ and velocities 0,04 cm/s and 0,08 cm/s. Under this regime it is wellknown (Veerapen, J.P. et al., 2001; Rousseau, D. et al., 2008) that hydrodynamic forces enhance the deposition in the presence of an energy barrier by pushing the particles over it. Veerapen et al. show that, in this regime, the flux in pore throats could be 3 to 4 times higher than the mean flux, causing a much faster reduction in permeability. Thus, an alternative explanation of Soo et al. results could be the hydrodynamic-induced surface capture that results from hydrodynamic forces allowing to overcome the large energy barrier. In Fig 8, the two points at $J_r=10$ have been performed at the largest Pe_g/Pe_g^{hd} -estimated at 18 for 0,04 cm/s and 36 for 0,08 cm/s- lie on the theoretical curve indicating that the energy barrier has been probably almost totally overcome. The experimental point at $J_r=14$ and at a velocity of 0,007 cm/s has been performed at a Pe_g/Pe_g^{hd} of 0.4 and thus lies below the predicted value. Considering our previous result regarding the critical jamming ratio for straining to occur, it is more likely that this mechanism was present during the experiment at $J_r= 5.2$ and a velocity of 0.007 cm/s.

These considerations, though somewhat speculative, are to underly that it is essential to specify the deposition regime for a correct evaluation and understanding of colloid deposition in porous media .

Impact of the flow rate

The effect of flow rate on droplet deposition in porous media from stable oil-in-water emulsions through surface capture mechanism has been somewhat controversial. In our previous work (Buret, S. et al., 2008) we considered the impact of the flow rate on the oil droplet deposition kinetics - capture efficiency η – under the convection-diffusion regime (Rousseau, D. et al., 2008; Buret, S. et al., 2008) and the hydrodynamic regime as well (Rousseau, D. et al., 2008). We showed (Rousseau, D. et al., 2008; Buret, S. et al., 2008) that droplet deposition kinetics obeys the general scaling law for the capture efficiency - equation 3. We experimentally evidenced both the RLD regime at low salinity and the DLD regime at high salinity.

In view of the importance of flow velocity for the application, we decided to investigate further its impact notably on permeability reduction. To achieve this, we performed coreflow experiments under high salinity conditions and we intentionally varied the Peclet number in different ways: either through the grain size or the droplet size or the flow rate or all of them. The experimental conditions used for this study are also provided in Table 2 (group III). For each experiment, characterized by a given Pe_{pt} and Pe_{pt}^{hs} , we determined experimentally the maximum permeability loss ($1-\alpha_{min}$) reached. These values are compared to the maximum permeability loss achievable under fully favourable conditions as predicted by equation 12 ($1-\alpha_{min}^{RSA}$) to check for any shear effect.

The results are displayed on **Fig. 9**. as $(1-\alpha_{min})/(1-\alpha_{min}^{RSA})$ vs. (Pe_{pt}/Pe_{pt}^{hs}) and clearly reveal the shear thinning upon increasing the pore Peclet number beyond ten times its critical value as already found for solid colloids by Veerapen et al. (Veerapen, J.P. et al., 2001). They also found a slope of the decreasing part of the deposition density similar (-1/3) to that of Fig. 9. The observed tendency to stabilisation at high Pe_{pt} is due to deposition regime change as for the two last data the grain Peclet number is close to the hydrodynamic onset value Pe_g^{hd} . This result is also in line with our previous observations with different colloid including CML latex and emulsions and with those by Veerapen et al. as well.

These new results on surface capture of oil droplets bring clear and additional support to the colloid similarity model for dilute and stable emulsions flow through porous media. However, in the course of the study, we noticed some differences between solid colloids and emulsions that we are investigating more deeply and the results will be reported separately.

Straining Capture

In most of the published experimental investigations dedicated to emulsion flow through porous media, both straining and surface capture have been likely to be operating. Therefore, their actual contribution to permeability reduction has not been correctly evaluated. In this study, the surface capture dependence on salinity allowed us setting the experimental conditions for a separate investigation of the two mechanisms: surface capture has been considered at high jamming ratio (above 10). Coreflow experiments at very low salinity allowed us investigating the straining capture in the absence of any contribution from surface capture. This mechanism is still under study. In the forthcoming sections, we report on our preliminary results.

The selected salinity for straining characterization was 0,06 g NaCl/l i.e. ten times below the salinity of 0,6 g NaCl/l at which the minimum surface capture has been observed. The energy barrier facing surface capture is then larger that 56 kT.

The experimental conditions investigated during this study are gathered in Table 2 (group IV).

Critical Jamming Ratio

To determine the critical jamming ratio of straining onset and validate the absence of any surface capture, we started our study under the same conditions used for surface capture investigation - same low flow rate, 0,0038 cm/s, and a high jamming ratio of $J_r=21$ - but under very low salinity conditions. The jamming ratio has been decreased down to 3 by increasing the mean droplet size of the injected emulsions into sand packs made of SiC grain of 30 μm in diameter - experiments SB43 to SB 46 in Table 2.

Figs 10 and **10bis** show the results corresponding to the early stage of the injections. Fig. 10 displays the droplet breakthrough curves and Fig. 10bis the corresponding mobility reductions. No discernable mobility reduction has been observed for the experiments SB 45 and SB44 corresponding to the highest jamming ratio values respectively of 21 and 17. Both the droplet breakthrough and mobility reduction curves corresponding to the jamming ratio of 7 (experiment SB 43) indicate that slight droplet retention is taking place. This droplet retention becomes more significant with the jamming ratio of 3 (experiment SB46). Therefore, the critical jamming ratio value for straining onset is considered to be of 7. A value of 3 to 7 is usually encountered for solid particle injection into unconsolidated porous media at moderate to high flow rates and of 3 to 14 at low flow rates (van den Broek, W.M.G.T. et al., 1999)). The critical jamming ratio value is very sensitive to both particle and pore throat size distributions. **Fig. 11** where the pore throat size distribution of the 30 μm SiC grain packs as determined from mercury injection together with the droplet size distribution in experiments SB 43 and 46 are reported, shows that the critical jamming ratio value of 7 actually corresponds to the limit of the droplet size and pore throat size distributions overlap. This overlapping is more significant for the jamming ration of 3 (SB 46). This transition can also be clearly observed on **Fig .12** displaying all the breakthrough curves of the straining capture study.

Straining-induced permeability reduction

Figs 13 and **13bis** give the experimental results from experiment SB 49 performed at a jamming ratio of unity and at a flow rate of 150 cm^3/h (superficial velocity 0,024 cm/s and initial capillary number 6.9×10^{-5}). Fig. 13 shows the normalized

breakthrough curve and Fig. 13bis the mobility reductions (overall, entrance: 0-0.5 cm and the two internal sections: 0.5-1.5 cm and 1.5-2.5 cm). It can be observed on these figures that the mobility reductions are severe and tend to stabilize after more than 3000 pore volumes have been injected. The mobility reduction tends to be uniform over all the internal sections while it is significantly higher over the internal section with a slower tendency to stabilisation. This reveals that some droplets are retained at the entrance where they form an oily partial filter-cake. Thus, straining capture can also lead to mobility reduction over large distances in an even more drastic way than surface capture, but with a lower propagation rate. If an asymptotic value of 6 is anticipated for the internal mobility reduction, it corresponds to a permeability loss of near 80%! Interestingly, from this asymptotic value of 6 for the mobility reduction, the pressure drop across a pore throat can be estimated. Indeed, the length of the pore throat can be obtained as (Nabzar, L. et al., 1997; Chauveteau, G. et al., 1998):

$$l_{pt} = d_g \left[\frac{6(1-\phi)}{\pi} \right]^{-1/3} \cong d_g \quad (14)$$

The pressure drop over a pore throat can be calculated from:

$$\Delta P_{pt} = R_m \Delta P_0 l_{pt} / L_{(section)} \quad (15)$$

Using these relations, we calculate a value of $\Delta P_{pt}=0.846$ mbar. On the other hand, the capillary pressure for a drop of size d_p to start to deform in a pore throat of size d_{pt} is given by:

$$\Delta P_c = 4\sigma \left[\frac{1}{d_{pt}} - \frac{1}{d_p} \right] \quad (16)$$

Using a measured interfacial tension (Buret, S. et al., 2008) of 8 mN/m and assimilating ΔP_{pt} to ΔP_c allow us to estimate the size of the largest pore throat that has been plugged by 5,2 μm droplet straining to a value of 5,1 μm . Therefore, the asymptotic regime could be interpreted as resulting from the plugging of almost all the pore throats of size just smaller but similar to droplet size. Emulsion droplets continue to flow in the remaining larger pores as in a diversion process. The slow tendency to stabilisation could be ascribed to the filling of pore bodies upstream from plugged pores resulting in the oil saturation increase.

As highlighted in Fig. 13bis, the observed plugging is almost irreversible upon solvent injection behind the emulsion at the same flow rate and even at lower flow rates.

A final feature of straining that we would like to notice here is the large fluctuations observed in the outlet droplet concentration as shown in Fig 13. They become larger and larger as the plugging increases and could be ascribed to plugging and opening of some large pores.

Impact of the jamming ratio

To investigate the impact of the jamming ratio, we performed an additional experiment (SB 50 in Table 2) under the same conditions as SB 49 but at a lower jamming ratio of 0.6 using emulsion of a mean droplet size of 11.4. **Figs 14 and 15** exhibit respectively the mobility reduction result over the entrance section: 0-0.5 cm and over the internal section: 0.5-1.5 cm. Here, the results are reported as a function of the number of pore volumes of oil injected instead of the number of pore volumes of the emulsion. Fig. 14 shows that in both cases the mobility reductions are almost similar below a pore volume of oil injected of 4%. Then, the mobility reduction tends to level off in SB49 while it continues increasing almost linearly in SB50 without any tendency to stabilisation. This is, of course, the expected trend as larger pores could be plugged in SB50 than in SB49. The difference between the two experiments is more obvious on Fig 15.. Indeed, while a quasi steady state is reached in SB49, the plugging front just arrives at the same section - the porous medium half length - after a number of pore volumes of oil injected of 0.3. As no droplets have been detected at the outlet in SB50, all this injected oil volume is actually retained in the first half of the porous medium and thus the oil saturation is 60%. Similar result has been already found also by Soo et al (Soo, H. et al., 1984b; Abou-Sayed, A.S. et al., 2005). As pointed out by these authors, this confirms that no droplet coalescence is taking place inside the porous medium otherwise; such high oil saturation would have induced a continuous oil flow, which has not been observed.

The results of Fig. 15 also confirm that in SB50, the plugging is propagating far and far inside the porous medium and is not limited to core entrance. Thus, when a stable emulsion is injected at the same flow rate, a jamming ratio of 0.6 induces more severe plugging and lower propagation rate than a larger jamming ratio of 1.

Complete characterization of the straining-induced plugging requires more experiments at various jamming ratio, various flow rates and various interfacial tensions (various capillary numbers allowing squeezing or snap-off phenomena to occur). Such experiments are still underway.

Implications on PWRI

PWRI is widely perceived as a risk management process (Abou-Sayed, A.S. et al., 2005)). Injectivity decline is among the main risks associated with PWRI especially with matrix injection, even in soft formations (high jamming ratio), but also with above fracture gradient injection. Another important risk associated with PWRI-EOR is the possible negative impact on sweep and conformance. During PWRI, solids present in produced water usually propagate at very short distances from the wellbore

or fracture face, but they initiate the filter-cake build-up. Emulsions decrease significantly the permeability of the filter-cake but, due to the high flow rates prevailing in the near wellbore (capillary number are typically of the order of 10^{-5} to 10^{-4} and above), they are squeezed from the filter-cake and forced to enter deeply in the formation experiencing lower and lower flow rate and different jamming ratio associated with reservoir heterogeneity. In addition, produced waters often have very high ionic strength (could be above 200 g/l). In these conditions (high salinity and decreasing flow rate), the study showed clearly that both the aforementioned risks associated with PWRI exist with residual oil-in-water emulsions. Therefore, if we consider the huge investments usually associated with PWRI, these risks are worth to be addressed and clearly evaluated for a successful and profitable PWRI implementation.

Conclusions

This study was aimed at evaluating how and at which extent the flow of dilute and stable emulsions through a porous medium could impair its permeability. Both surface capture and straining retention mechanisms have been considered and investigated separately through a careful monitoring of the salinity and the jamming ratio. The surface capture has been investigated at enough high jamming ratio values and straining at low jamming ratio and low salinity. Using well controlled and specifically designed experiments, we investigated the impact on permeability of the main relevant parameters with regard the application: the salinity, the flow rate and the jamming ratio. The main conclusions of the results presented are:

Surface capture (Jamming ratio > 10)

1. The surface capture mechanism is fully controlled by the colloidal forces acting between the oil droplets and pore wall surface. At salinities below 0.06 g NaCl/l, a stable oil-in-water emulsion flow as a continuous fluid without any mobility reduction. At low flow rate, the droplet capture increases with increasing salinity and reaches a limit value compatible with a Random Sequential Adsorption mechanism (RSA) in presence of 30g NaCl/l.
2. At the RSA limit, the induced permeability loss could be significant even at high jamming ratio and propagates as a piston-like front over considerable distances. It increases with decreasing the jamming ration and reach value as high as 60%. This dependence on the jamming ratio can be accurately predicted using a simple modified Poiseuille law using a mean hydrodynamic thickness of the deposition layer equals to 1.8 times the droplet diameter.
3. Increasing the flow rate (actually the Peclet number) beyond a critical value of the pore throat-based Peclet number, defined in the paper, and up to the convective diffusion regime, reduces the area available for droplet capture and the maximum droplet capture drops below the RSA limit. Thus, this zone of Peclet number is characterised by a shear thinning effect where the permeability loss decreases according to a $-1/3$ power law of the pore throat-based Peclet number.

Straining capture: preliminary results

1. The straining capture is initiated at a critical jamming ratio of about 7. It becomes significant below a jamming ratio of 3.
2. Straining capture induces more severe permeability losses than the surface capture. It could also propagate deeply inside the porous medium, but with a lower rate.
3. Using a jamming ratio of 1, a steady state has been reached in the system with an almost uniform (along the porous medium) permeability loss of 80%. The emulsion continues to flow through the system without any change in the droplet size.
4. With a jamming ratio of 0.6, an even more severe permeability loss is observed. It propagates slowly inside the porous medium. No droplet breakthrough has been observed during the experiment.

The impact of this mechanism is fully controlled by the capillary number, which was very low in these preliminary tests, and jamming ratio. More research work is required (underway) using different jamming ratio and different capillary numbers to fully characterize this important mechanism.

Nomenclature

A: pre-factor (constant) in the capture efficiency expression (dimensionless)

Ca_0 : initial capillary number (dimensionless)

C_{oil} : oil concentration (mg/l)

Da: deposition Damkohler number (dimensionless)

d_g : grain diameter (μm)

D: particle/droplet diffusion coefficient (m^2/s)

d_p : particle/droplet diameter (μm)

d_{pt} : mean pore throat diameter (μm)

J_r : jamming ratio (dimensionless)

k_0 : initial permeability (μm^2)

k: transient or final permeability (μm^2)

l_{pt} : mean pore throat length (μm)

$L_{(section)}$: porous medium section length (cm)
 Pe_g : grain-based Peclet number (dimensionless)
 Pe_g^{hd} : grain Peclet number onset value for hydrodynamic-induced capture (dimensionless)
 Pe_{hs} : hydrodynamic shadowing Peclet number (dimensionless)
 Pe_g^{hs} : grain Peclet number onset value for hydrodynamic shadowing (dimensionless)
 Pe_{pt} : pore throat-based Peclet number (dimensionless)
 Pe_{pt}^{hs} : pore-throat-based Peclet number onset value for hydrodynamic shadowing
 Q : flow rate (cm³/h)
 R_m : mobility reduction ($=1/\alpha$) (dimensionless)
 R_k : permeability reduction ($1/\alpha_{min}$) (dimensionless)
 U : approach velocity (Darcy velocity) (cm/s)
 $v//$: particle tangential velocity (cm/s)
 V_p : pore volume (cm³)

Greeks

α : injectivity index (dimensionless)
 α_{min} : minimum injectivity index reached in a given experiment (dimensionless)
 α_{min}^{RSA} : Value of α_{min} at the RSA surface coverage jamming limit (dimensionless)
 α_{pc} : physicochemical collision efficiency (dimensionless)
 β : ratio of η to η_0 (dimensionless)
 δ_h : mean hydrodynamic thickness of the deposition layer (μm)
 $\Delta P_{initial}$: initial pressure drop while injection brine
 ΔP : transient pressure drop while injecting emulsion
 ΔP_{final} : final pressure drop while injecting brine
 ΔP_c : capillary pressure
 ΔP_{pt} : pressure drop over a pore throat
 ϕ : porosity
 Φ_{max} : Height of the energy barrier (kT unit)
 η : capture efficiency
 η_0 : capture efficiency without energy barrier
 λ : filtration coefficient
 σ : interfacial tension (mN/m)
 ω : constant ($2\delta_h/d_p$)
 ζ : zeta potential

Acknowledgement

The authors wish to thank IFP and IS2M for authorization to publish this work. One of us (S.Buret) wishes to thank also the ANR for financial support.

References

- Abou-Kassem, J.H. and Farouq Ali, S.M. 1995. Modelling of Emulsion Flow in Porous Media. *The Journal of Canadian Petroleum Technology* **34** (6): 30-38.
- Abou-Sayed, A.S., Zaki, K.S., Wang, G.G., and Sarfare, M.D. 2005. A Mechanistic Model for Formation Damage and Fracture Propagation During Water Injection. Paper 94606 presented at the SPE European Formation Damage Conference, Sheveningen, The Netherlands, 25-27 May
- Abou-Sayed, A.S., Zaki, K.S., Wang, G.G., Sarfare, M.D., and Harris, M.H. 2007. Produced Water Management Strategy and Water Injection Best Practices: Design, Performance, and Monitoring. *SPEPO* **22** (1): 59-68.
- Adamczyk, Z., Dabros, T., Czarnecki, J., and van de Ven, T.G.M. 1983. Particle Transfer To Solid Surface. *Advances in Colloid and Interface Science* **19** (3): 183-252.
- Al-Abduwani, F.A.H., Shirzadi, A., van den Broek, W.M.G.T., and Currie, P.K. 2005. Formation Damage Vs. Solid Particles Deposition Profile During Laboratory-Simulated Produced-Water Reinjection. *SPEJ* **10** (2): 138-151.
- Al-Abduwani, F.A.H., van den Broek, W.M.G.T., and Currie, P.K. 2001. Visual Observation of Produced Water Re-Injection Under Laboratory Conditions. Paper 68977 presented at the SPE European Formation Damage Conference, The Hague, Netherlands, 21-22 May
- Ali, M.A.J., Currie, P.K., and Salman, M.J. 2005. Effect of Residual Oil on the Particle Deposition Profile in Deep-Bed Filtration During Produced Water Re-Injection. Paper 94483 presented at the SPE European Formation Damage Conference, Sheveningen, The Netherlands, 25-27 May
- Alvarado, D.A. and Marsden, S.S.J. 1979. Flow Of Oil-In-Water Emulsions Through Tubes And Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal* **19** (6): 369-377.

- Buret,S., Nabzar,L., and Jada,A. 2008. Emulsion Deposition in Porous Media: Impact on Well Injectivity. Paper 113821 presented at the Emulsion Deposition in Porous Media: Impact on Well Injectivity, Rome, Italy, 9-12 June
- Chauveteau,G., Nabzar,L., and Coste,J.P. 1998. Physics and Modeling of Permeability Damage Induced by Particle Deposition. Paper 39463 presented at the SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA, 18-19 February
- Coulibaly,K.M. and Borden,R.C. 2003. Distribution of Edible Oil Emulsions and Permeability Loss in Sandy Sediments. Paper In situ and On-Site Bioremediation: The Seventh International Symposium, Oralndo, Florida, USA,
- Detienne,J.L., Ochi,J., and Rivet,P. 2005. A Simulator For Produced Water Re-injection in Thermally Fractured Wells. Paper 95021 presented at the SPE European Formation Damage Conference, Scheveningen, The Netherlands, 25-27 May
- Devereux, O.F. 1974a. Emulsion Flow In Porous Solids - 2. Experiments With A Crude Oil-In-Water Emulsion In Porous Sandstone. *Chemical Engineering Journal* **7** (2): 129-136.
- Devereux, O.F. 1974b. Emulsions Flow In Porous Solids - 1. A Flow Model. *Chemical Engineering Journal* **7** (2): 121-128.
- Furtado,C.J.A., Siqueira,A.G., Souza,A.L.S., Correa,A.C.F., and Mendes,R.A. 2005. Produced Water Reinjection in Petrobras Fields: Challenges and Perspectives. Paper 94705 presented at the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Rio de Janeiro, Brazil, 20-23 June
- Herzig, J.P., Leclerc, D.M., and le Goff, P. 1970. Flow of Suspensions Through Porous Media - Application to Deep Bed Filtration. *Industrial and Engineering Chemistry* **62** (8): 8-35.
- Hofman, J.A.M.H. and Stein, H.N. 1991. Permeability Reduction of Porous Media on Transport of Emulsions Through Them. *Colloids and Surfaces* **61** : 317-319.
- Islam, M.R. and Farouq Ali, S.M. 1994. Numerical Simulation of Emulsion Flow Through Porous Media. *The Journal of Canadian Petroleum Technology* **33** (3): 59-63.
- Johnson, P.R. and Elimelech, M. 1995. Dynamics of Colloid Deposition in Porous Media. Blocking Based on Random Sequential Adsorption. *Langmuir* **11** (3): 801-812.
- Kassim, Al-Riyamy, and Sharma,M.M. 2002. Filtration Properties of Oil-in-Water Emulsions containing Solids. Paper 73769 presented at the International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 20-21 February
- Lei,Z., Yuan,S., Song,J., Yuan,J., and Wu,Y.S. 2008. A Mathematical Model for Emulsion Mobilization and Its Effect on EOR During ASP Flooding. Paper 113145 presented at the SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, 20-23 April
- Levich, V.G. 1962. Convective Diffusion in Liquids.(2): 39-184.
- Logan, B.E., Jewett, D.G., Arnold, R.G., Bouwer, E.J., and O'Melia, C.R. 1995. Clarification of Clean-Bed Filtration Models. *Journal of Environmental Engineering* **121** (12): 869-873.
- Lopez, P., Omari, A., and Chauveteau, G. 2004. Simulation of Surface Deposition of Colloidal Spheres Under Flow. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **240** (1-3): 1-8.
- Mc Auliffe, C.D. 1973. Oil-In-Water Emulsions And Their Flow Properties In Porous Media. *Journal of Petroleum Technology* **25** : 727-733.
- Nabzar, L. and Aguilera, M. 2008. The Colloidal Approach. A Promising Route for Asphaltene Deposition Modelling. *Oil & Gas Science and Technology* **63** (1): 21-35.
- Nabzar,L. and Chauveteau,G. 1997. Permeability Damage by Deposition of Colloidal Particles. Paper 38160 presented at the SPE European Formation Damage Conference, The Hague, The Netherlands, 2-3 June
- Ochi,J., Detienne,J.L., Rivet,P., and Lacourie,Y. 1999. External Filter Cake Properties During Injection of Produced Waters. Paper 54773 presented at the SPE European Formation Damage Conference, The Hague, Netherlands, 31 May-1 June
- Paige,R.W. and Murray,L.R. 1994. Re-injection of produced water - Field experience and current understanding. Paper 28121 presented at the Rock Mechanics in Petroleum Engineering, Delft, Netherlands, 29-31 August 1994
- Pang, S. and Sharma, M.M. 1997. A Model for Predicting Injectivity Decline in Water-Injection Wells. *SPEFE* **12** (3): 194-201.
- Payatakes, A.C. 1974. Application of Porous Medium Models to the Study of Deep Bed Filtration. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **52** : 727-
- Rousseau, D., Hadi, L., and Nabzar, L. 2008. Injectivity Decline From Produced-Water Reinjection: New Insights on In-Depth Particle-Deposition Mechanisms. *SPEPO* **23** (4): 525-531.
- Senger, B., Voegel, J.C., and Schaaf, P. 2000. Irreversible Adsorption of Colloidal Particles on Solid Substrates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **165** (1): 255-285.
- Sharma,M.M., Pang,S., Wennberg,K.E., and Morgenthaler,L. 1997. Injectivity Decline in Water Injection Wells: An Offshore Gulf of Mexico Case Study. Paper 38180 presented at the SPE European Formation Damage Conference, The Hague, Netherlands, 2-3 June
- Soma, J. and Papadopoulos, K.D. 1995. Flow of Dilute, Sub-Micron Emulsions in Granular Porous Media: Effects of PH and Ionic Strength. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **101** (1): 51-61.

- Soma, J. and Papadopoulos, K.D. 1997. Deposition of Oil-in-Water Emulsions in Sand Beds in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide. *Environmental Science and Technology* **31** (4): 1040-1045.
- Soo, H. and Radke, C.J. 1986a. Filtration Model For The Flow Of Dilute, Stable Emulsions In Porous Media - I. Theory. *Chemical Engineering Science* **41** (2): 263-272.
- Soo, H. and Radke, C.J. 1984a. Velocity Effects In Emulsion Flow Through Porous Media. *Journal of Colloid and Interface Science* **102** (2): 462-476.
- Soo, H. and Radke, C.J. 1984b. The Flow Mechanism Of Dilute, Stable (Oil-In-Water) Emulsions In Porous Media. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* **23** (3): 342-347.
- Soo, H., Williams, M.C., and Radke, C.J. 1986b. Filtration Model For The Flow Of Dilute, Stable Emulsions In Porous Media - II. Parameter Evaluation And Estimation. *Chemical Engineering Science* **41** (2): 273-281.
- Souza,A.L.S., Figueiredo,M.W., Kuchpil,C., Bezerra,M.C., Siqueira,A.G., and Furtado,C. 2005. Water Management in Petrobras : Developments and Challenges. Paper OTC 17258 presented at the Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 2-5 May
- Spielman, L.A. and Friedlander, S.K. 1974. Role of the Electrical Double Layer in Particle Deposition by Convective Diffusion. *Journal of Colloid and Interface Science* **46** (1): 22-31.
- Spielman, L.A. and Su, Y.P. 1977. Coalescence of Oil-in-Water Suspensions by Flow Through Porous Media. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* **16** (2): 272-282.
- Tufenkji, N. and Elimelech, M. 2004. Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environmental Science and Technology* **38** (2): 529-536.
- van den Broek,W.M.G.T., Bruin,J.N., Tran,J.N., van der Zande,M.J., and van der Meulen,H. 1999. Core-Flow Experiments With Oil and Solids Containing Water. Paper 54769 presented at the SPE European Formation Damage Conference, The Hague, Netherlands, 31 May-1 June 1999
- Van den Hoek,P.J., Matsuura,T., de Kroon,M., and Gheissary,G. 1996. Simulation of Produced Water Re-Injection Under Fracturing Conditions. Paper 36846 presented at the European Petroleum Conference, Milan, Italy, 22-24 October
- Van den Hoek,P.J., Zwarts,D., Jansen,J.D., Hustedt,B., and Van Schijndel,L. 2008. Waterflooding Under Dynamic Induced Fractures: Reservoir Management and Optimization of Fractured Waterfloods. Paper 110379 presented at the SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, 20-23 April
- Vaz Jr,A.S.L., Bedrikovetsky,P., Furtado,C., Siqueira,A.G., and de Souza,A.L.S. 2006. Effects of Residual Oil on Reinjection of Produced Water. Paper 100341 presented at the SPE Europepec/EAGE Annual Conference and Exhibition, Vienna, Austria, 12-15 June
- Veerapen,J.P., Nicot,B., and Chauveteau,G.A. 2001. In-Depth Permeability Damage by Particle Deposition at High Flow Rates. Paper 68962 presented at the European Formation Damage Conference, Expanding Horizons, The Hague, Netherlands, 21-22 May
- Zhang,N.S., Somerville,J.M., and Todd,A.C. 1993. An Experimental Investigation of the Formation Damage Caused by Produced Oily Water Injection. Paper 26702 presented at the Offshore Europe, Aberdeen, United Kingdom, 7-10 September

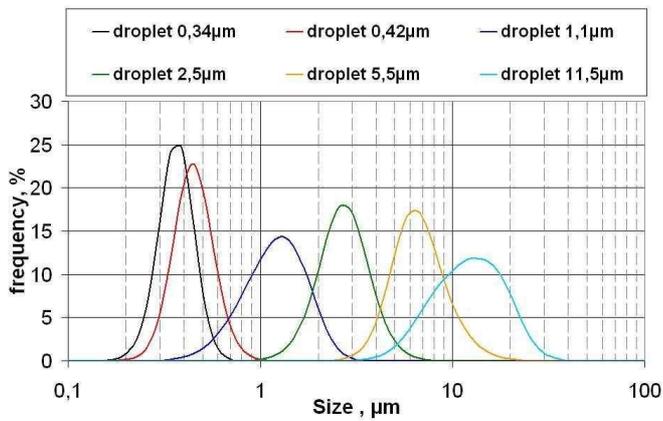


Fig 1-Size distributions of the injected oil droplets

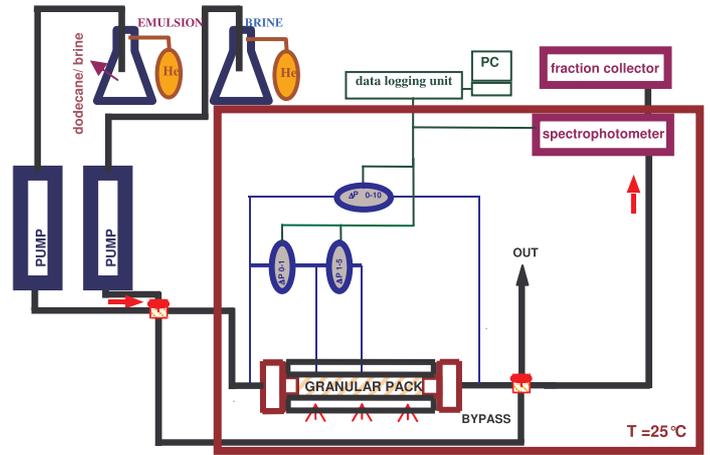


Fig 2 – Experimental set-up for emulsion injection in porous medium



Fig 3- Amount of retained oil according to salinity on SiC 80μm

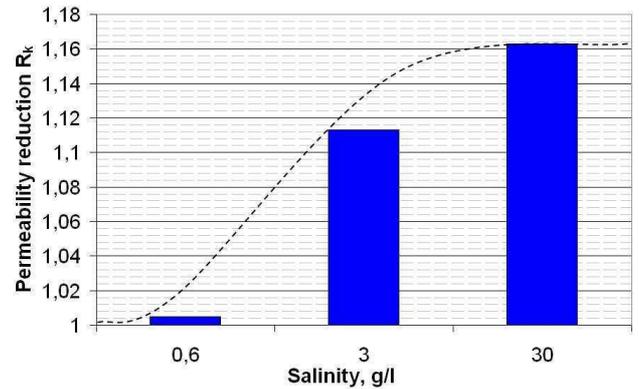


Fig 4- Permeability reduction according to salinity on SiC 80μm

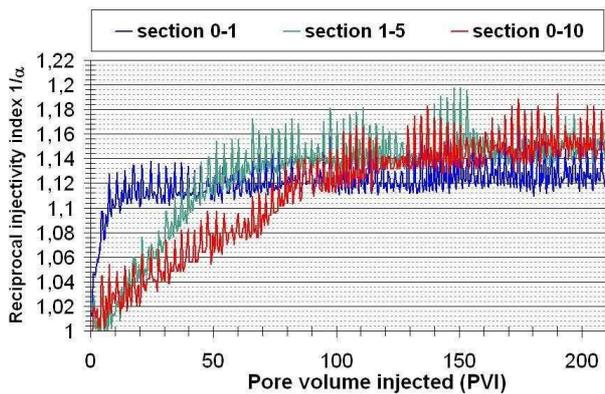


Fig 5- Homogeneity of mobility reductions along the core (SB17)

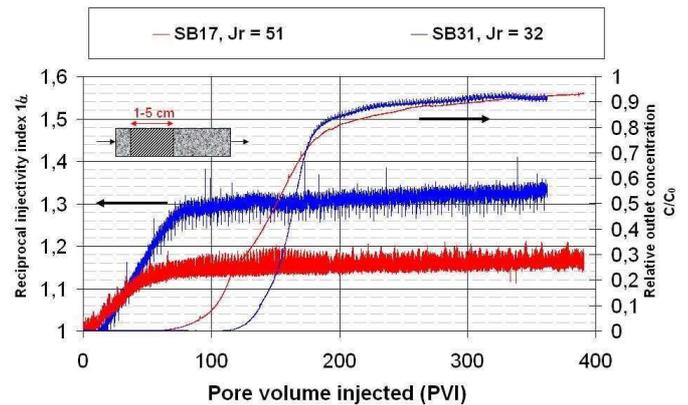


Fig 6. Mobility reduction on the first internal section according to jamming ratio

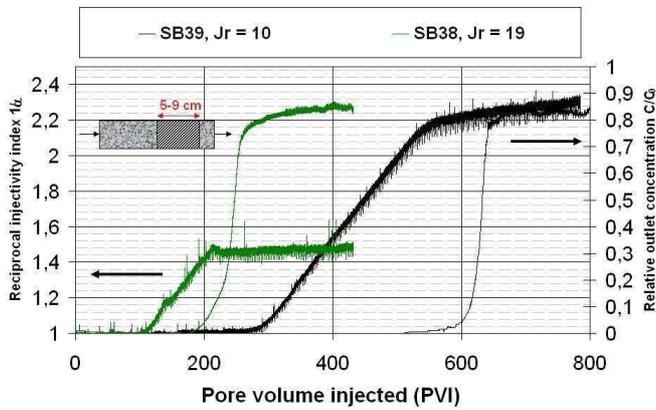


Fig 7 - Mobility reduction on the last internal section according to jamming ratio

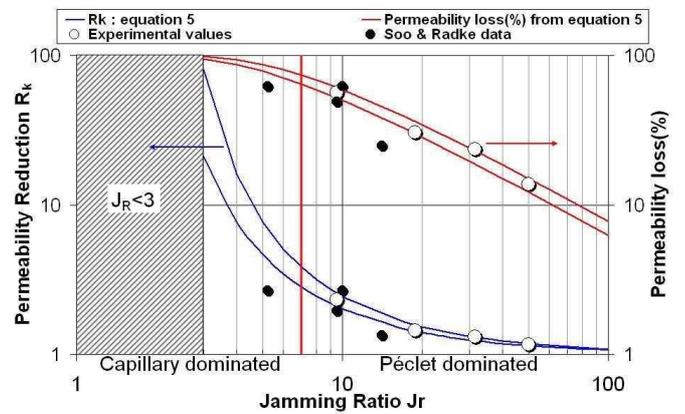


Fig 8 - Comparison between theoretical, experimental and literature values

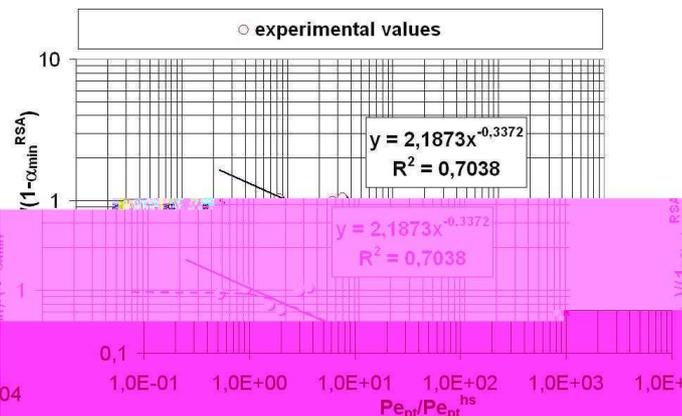


Fig 9- Impact of flow rate on maximal injectivity loss

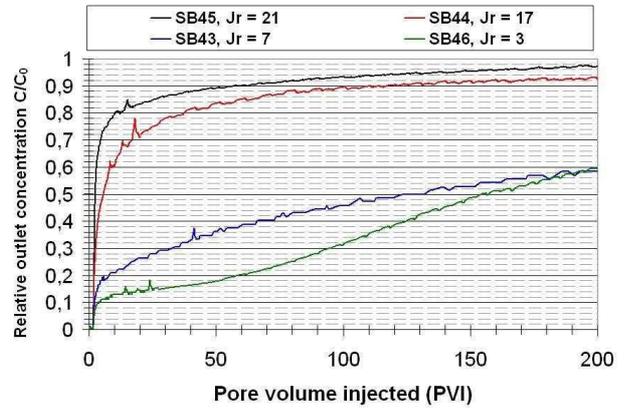


Fig 10- Breakthrough curves (early stage)

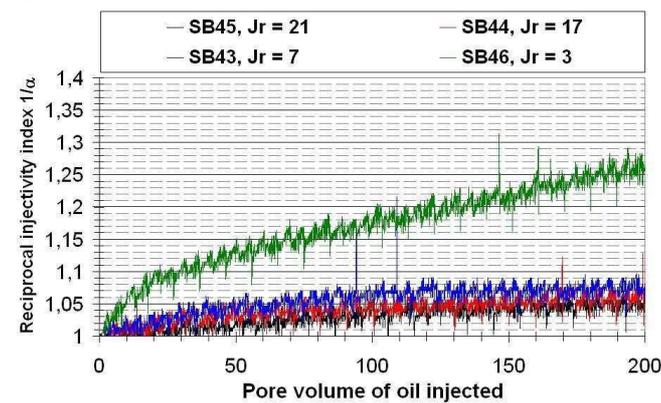


Fig 10bis- Reciprocal injectivity index (early stage)

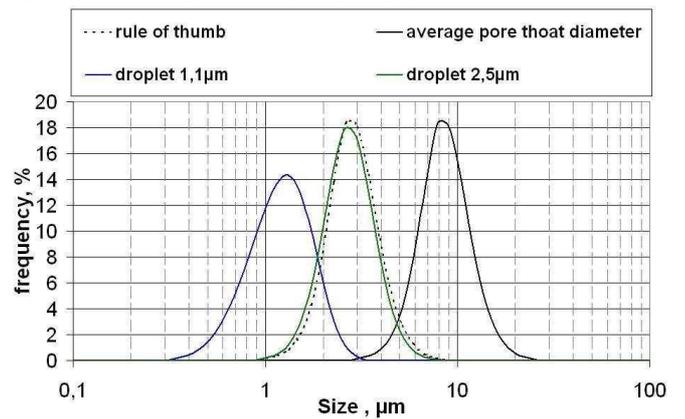


Fig 11- Droplet size and pore throat size distributions

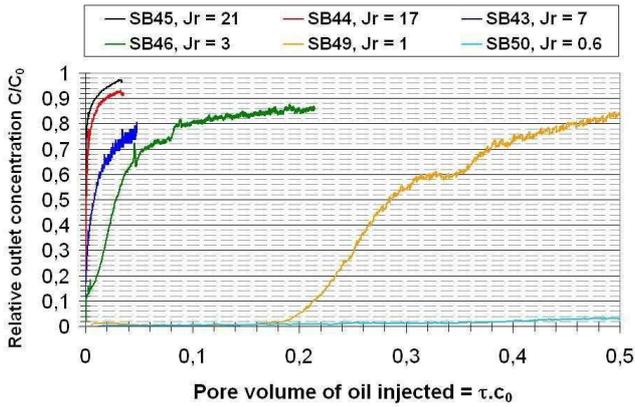


Fig 12- Breakthrough curves due to possible straining for various jamming ratio

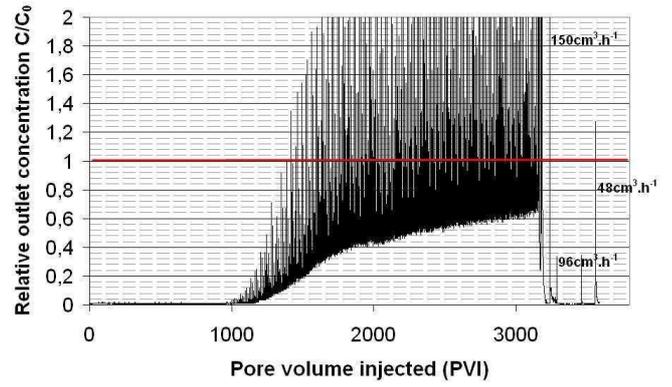


Fig 13- Breakthrough curve (SB49)

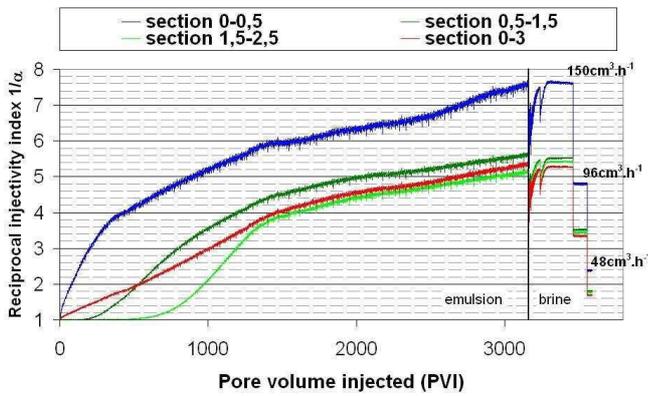


Fig 13bis- Reciprocal injectivity index evolution along the core (SB49)

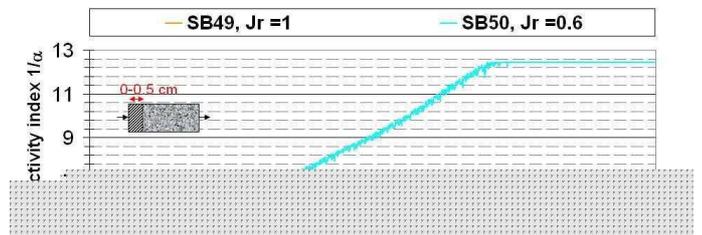


Fig 14- Entrance injectivity loss caused by straining for 2 jamming ratio

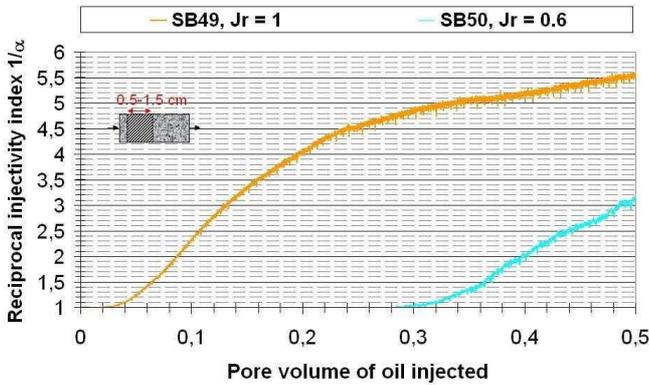


Fig 15- Internal injectivity loss caused by straining for 2 jamming ratio

TABLE1-ζ-POTENTIALS AND ENERGY BARRIER vs SALINITY			
Salinity NaCl, M	Grain ζ potential, mV	Droplet ζ potential, mV	Φmax, kT units
0.01M	-47.8 +/- 1	-12.3 mV +/- 2	56
0.05M	-34.2 +/- 1	-6.5 mV +/- 1	12
0.5M	-13.8 +/- 2	non measurable	none

TABLE2- EXPERIMENTS PERFORMED												
<u>Exp.</u>	<u>k₀</u> <u>μm²</u>	<u>φ, %</u>	<u>V_p</u> <u>cm³</u>	<u>C_{oil}</u> <u>ppm</u>	<u>d_p</u> <u>μm</u>	<u>d_g</u> <u>μm</u>	<u>d_{pt}</u> <u>μm</u>	<u>Q</u> <u>cm³.h⁻¹</u>	<u>U</u> <u>m.s⁻¹</u>	<u>Ca₀</u>	<u>NaCl</u> <u>g.l⁻¹</u>	<u>J_r</u>
Salinity experiments												
SB14	2.35	39.5	7.16	100	0.36	80	15.9	24	3.77×10 ⁻⁵	1.07×10 ⁻⁵	0.6	45
SB16	2.43	39.9	7.24	60	0.35	80	16.3	24	3.77×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁵	3	47
SB17	2.49	39.9	7.19	82	0.32	80	16.0	24	3.77×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁵	30	51
Surface capture experiments												
SB17	2.49	39.9	7.19	82	0.32	80	16.0	24	3.77×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁵	30	51
SB31	1.08	41.3	7.56	126	0.34	50	10.7	24	3.77×10 ⁻⁵	1.02×10 ⁻⁵	30	32
SB38	0.397	42.2	7.66	127	0.34	30	6.36	24	3.77×10 ⁻⁵	9.99×10 ⁻⁶	30	19
SB39	0.109	44.6	8.12	129	0.34	18	3.24	24	3.77×10 ⁻⁵	9.46×10 ⁻⁶	30	10
Flow rate experiments												
SB17	2.49	39.9	7.19	82	0.32	80	16.0	24	3.77×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁵	30	51
SB31	1.08	41.3	7.56	126	0.34	50	10.7	24	3.77×10 ⁻⁵	1.02×10 ⁻⁵	30	32
SB32	1.14	41.7	7.51	126	0.34	50	10.7	96	1.51×10 ⁻⁴	4.05×10 ⁻⁵	30	32
SB33	0.993	41.9	7.61	136	0.34	50	9.94	48	7.53×10 ⁻⁵	2.01×10 ⁻⁵	30	30
SB34	1.16	41.9	7.55	126	0.36	50	10.8	192	3.02×10 ⁻⁴	8.06×10 ⁻⁵	30	30
SB36	1.11	40.7	7.39	132	0.34	50	10.7	288	4.53×10 ⁻⁴	1.25×10 ⁻⁴	30	32
SB37	1.23	41.0	7.42	120	0.34	50	10.9	96	1.51×10 ⁻⁴	4.12×10 ⁻⁵	30	32
SB38	0.397	42.2	7.66	127	0.34	30	6.36	24	3.77×10 ⁻⁵	9.99×10 ⁻⁶	30	19
SB39	0.109	44.6	8.12	129	0.34	18	3.24	24	3.77×10 ⁻⁵	9.46×10 ⁻⁶	30	10
SB40	0.406	39.1	2.12	136	0.46	30	6.64	24	3.77×10 ⁻⁵	1.08×10 ⁻⁵	30	15
SB52	2.65	39.7	2.23	150	0.92	80	16.6	24	3.77×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁵	30	18
Straining capture experiments												
SB43	0.459	39.8	2.12	47	1.12	30	7.12	24	3.77×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁵	0.06	7
SB44	0.418	39.7	2.12	123	0.42	30	6.98	24	3.77×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁵	0.06	17
SB45	0.442	39.7	2.16	121	0.35	30	7.12	24	3.77×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁵	0.06	21
SB46	0.441	39.7	2.19	137	2.53	30	6.96	24	3.77×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁵	0.06	3
SB49	0.402	38.3	2.05	123	5.21	30	6.66	150	2.36×10 ⁻⁴	6.89×10 ⁻⁵	0.06	1
SB50	0.433	39.2	2.13	300	11.4	30	6.84	150	2.36×10 ⁻⁴	6.74×10 ⁻⁵	0.06	0.6

RESUME

Les émulsions de type huile-dans-eau jouent un rôle important lors des opérations de ré-injection des eaux de production (PWRI). Ce travail s'intéresse à l'écoulement /rétention de ce type d'émulsions en milieux poreux et à leur impact sur l'injectivité. Deux mécanismes fondamentaux sont distingués selon la valeur du Jamming ratio J_r (taille des restrictions /taille des gouttes): le dépôt dit de surface aux forts J_r et le «straining» (blocage, par les forces capillaires, d'une ou plusieurs gouttes à l'amont d'une restriction) aux faibles J_r .

Ce document traite, d'abord, de la physicochimie du dépôt de surface. L'étude en fonction de différents paramètres, tels que la salinité et le débit, a permis de décrire la structure et la cinétique du dépôt. Nous avons notamment mis en évidence la formation d'une monocouche compacte de gouttelettes individuelles et montré que la cinétique du dépôt vérifie les lois d'échelle développées pour les colloïdes. L'ensemble de nos résultats conforte la similarité de comportement entre les émulsions stables et diluées et les systèmes colloïdaux.

Ensuite, le «straining» est mis en évidence et discuté en fonction des distributions en taille -des restrictions et des gouttes- et des valeurs du nombre capillaire.

Enfin, nous avons établi que l'endommagement associé au dépôt de surface peut être très significatif et que les pertes d'injectivité sont prédictibles par une loi de Poiseuille modifiée. Pour le «straining», l'impact est encore plus sévère mais sa vitesse de propagation est plus lente.

En conclusion, l'effet de ce type d'émulsion doit être pris en compte pour minimiser les risques et optimiser le schéma de réinjection.

Mots clefs : Emulsion, PWRI, Rétention de surface, Straining, Jamming ratio

SUMMARY

The O/W emulsions are major actors in the operations of produced water reinjection (PWRI). This work focuses on the flow/retention of these specific emulsions in porous media and their impact on injectivity. Two fundamental mechanisms are considered according to the jamming ration J_r , that is to say the pore throat to droplet size ratio. At high J_r , surface retention is operative, whereas at small ones, the “straining” happens, which describes the upstream clogging of a pore throat by one or more droplets because of the capillary forces.

This report firstly targets the physicochemistry of the surface deposit. Several parameters were checked, such as salinity and flow rate, and allow us to describe the deposit structure and the deposition kinetics. We evidenced the formation of a dense monolayer of individual oil droplets and showed that the deposition kinetics follows the scaling power laws initially developed for colloids. It clearly underlines the similar behaviour of stable emulsion and other colloidal systems.

Then, the straining was observed and discussed according to size distributions of both droplets and pore throats and also according to the capillary number.

Finally, we established that the injectivity losses caused by surface retention can be very significant and that they are predictable through a modified Poiseuille's law. Concerning the “straining”, the impact is even more severe but its propagation rate is far smaller.

To conclude, the effects of these emulsions have to be taken into account to minimise the risks and optimise the reinjection scheme.

Keywords : Emulsion, PWRI, Surface retention, Straining, Jamming ratio