

**PROCEDE DE TRAITEMENT DES ABORDS D'UN Puits AU MOYEN D'UNE SOLUTION
AQUEUSE GELIFIANTE COMPRENANT UNE SOLUTION ALCALINE DE SILICATE DE
POTASSIUM ET UN ACIDE ACETIQUE**

5

La présente invention concerne le domaine du traitement des abords d'un puits au sein d'une formation souterraine, en particulier pour un puits de stockage géologique de gaz acides, par exemple le dioxyde de carbone CO₂. En particulier, l'invention concerne la fermeture de puits donnant accès aux formations géologiques dans lesquelles le stockage a lieu par injection. Un des objectifs est de prévenir les fuites, en particulier de gaz acides, par exemple de CO₂, par le puits ou son voisinage.

10

On connaît les procédures d'abandon de puits, dans lesquelles on introduit des bouchons de différentes qualités dans les cuvelages du puits : des bouchons mécaniques en matériau expansible, des bouchons de ciment, de résine. Cependant, la durabilité de ces matériaux, ainsi que celle du tube de cuvelage soumis à la corrosion, ne sont pas suffisantes dans le cas de stockage de gaz acides, notamment du CO₂.

15

On connaît aussi les injections sous pression ("squeeze") de produits spécifiques de colmatage par les perforations du puits afin d'obturer la formation poreuse et perméable. Cependant, on sait qu'il est difficile de maîtriser le placement de ces produits injectés, ce qui rend aléatoire l'efficacité du colmatage.

20

En outre, on connaît la demande de brevet WO 2010/0107219 A1, qui décrit une méthode de traitements des abords de puits de stockage de gaz acide. Pour cette méthode, on injecte dans la roche un fluide de lavage, puis une solution réactive adaptée à réagir avec des gaz acides, cette solution réactive comporte des oxydes basiques. Toutefois, cette méthode propose l'utilisation de matériaux pouvant être onéreux, pouvant polluer la formation souterraine, et pouvant nécessiter une préparation spécifique pour notamment régler la viscosité.

25

30

Afin de pallier ces inconvénients, la présente invention concerne un procédé de traitement des abords d'un puits, dans lequel on prépare, puis on injecte dans une formation souterraine, une solution aqueuse gélifiante comprenant une solution alcaline de silicate de potassium et un acide acétique. Cette solution aqueuse gélifiante permet, grâce à ces propriétés gélifiantes, de colmater les abords du puits, tout en étant peu coûteuse et peu polluante.

35

Le procédé selon l'invention

L'invention concerne un procédé de traitement des abords d'un puits au sein d'une formation souterraine. Pour ce procédé, on réalise les étapes suivantes :

5 a) on prépare une solution aqueuse gélifiante comprenant une solution alcaline de silicate de potassium et un acide acétique ; et

 b) on injecte à partir dudit puits dans ladite formation souterraine ladite solution aqueuse gélifiante pour traiter, au sein de ladite formation souterraine, les abords dudit puits.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, on prépare ladite solution aqueuse gélifiante en fonction de caractéristiques de ladite formation souterraine, telle que la porosité, la perméabilité et/ou le pH environnant.

Avantageusement, on prépare une solution aqueuse gélifiante ayant une viscosité comprise entre 1 et 10 cP.

15 De préférence, on prépare une solution aqueuse gélifiante ayant un temps de prise compris entre 3 et 20 heures.

Conformément à une mise en œuvre, ledit acide acétique a une concentration comprise entre 0,1 et 5 mol/L, de préférence entre 0,5 et 2 mol/L.

20 Selon une variante de réalisation, ladite solution alcaline de silicate de potassium comprend une concentration de silicium Si de 0,5 à 7 mol/L, de préférence de 0,5 à 3 mol/L.

Selon une caractéristique, ladite solution alcaline de silicate de potassium comprend un ratio molaire de dioxyde de silicium SiO_2 par rapport à l'oxyde de potassium K_2O compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 5.

25 Conformément à un aspect, ladite solution aqueuse gélifiante comprend entre 1 et 30 % en poids d'acide acétique, de préférence entre 5 et 30 %.

De manière avantageuse, on injecte à partir dudit puits un fluide de lavage dans ladite formation souterraine préalablement à l'injection de ladite solution aqueuse gélifiante.

30 Conformément à une conception, ledit puits est un puits d'exploitation d'hydrocarbures de ladite formation souterraine, un puits de fracturation hydraulique, ou un puits de stockage, en particulier de stockage de gaz acide dans ladite formation souterraine.

Conformément à un mode de réalisation, on stocke ledit gaz acide préalablement à l'étape d'injection de ladite solution aqueuse gélifiante.

Alternativement, on colmate une perforation et/ou au moins une fracture obtenue par fracturation, notamment, par fracturation hydraulique.

35 De plus, on peut boucher ledit puits après l'étape d'injection de ladite solution aqueuse gélifiante.

Selon une mise en œuvre, ladite formation souterraine comporte un pH environnant inférieur à 9.

Présentation succincte des figures

5 D'autres caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention, apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples non limitatifs de réalisations, en se référant aux figures annexées et décrites ci-après.

La figure 1 illustre le procédé selon un premier mode de réalisation de l'invention.

La figure 2 illustre le procédé selon un deuxième mode de réalisation de l'invention.

10 La figure 3 illustre un schéma de montage expérimental pour tester une solution aqueuse gélifiante selon l'invention.

La figure 4 illustre, pour un exemple selon l'invention, l'évolution de la viscosité dynamique en fonction du temps.

15 Description détaillée de l'invention

Le principe de l'invention repose sur la mise en place aux abords d'un puits, c'est-à-dire dans le voisinage du puits (en d'autres termes dans un rayon de quelques mètres autour du puits), le puits donnant accès entre la surface du sol et la formation souterraine, d'une solution permettant de limiter fortement la perméabilité de la roche du réservoir, et même de
20 la colmater, dans ledit voisinage du puits. Ainsi, la solution injectée permet de limiter voire d'empêcher les fuites de fluides à travers le puit, et permet de former une couche protectrice pour les équipements de puits vis-à-vis des fluides, en particulier des éventuels gaz acides stockés. Il peut s'agir des fuites de gaz, notamment de gaz acides, des fuites de matières radioactives...

25 La présente invention concerne donc un procédé de traitement des abords de puits au sein d'une formation souterraine, pour lequel on réalise les étapes suivantes :

- on prépare, en surface, une solution aqueuse gélifiante comprenant une solution alcaline de silicate de potassium et un acide acétique,
 - on injecte, à partir du puits, dans la formation souterraine, la solution aqueuse gélifiante pour traiter, au sein de la formation souterraine, les abords du puits.
- 30

Le procédé selon l'invention peut comporter plusieurs étapes successives, par exemple deux, d'injection de la solution aqueuse gélifiante.

Une telle solution aqueuse gélifiante est stable et inaltérable, notamment lorsque le pH environnant (de la formation souterraine) est inférieur à 9. C'est pourquoi, le procédé selon

l'invention peut, de préférence, être mis en œuvre pour une formation souterraine ayant un pH inférieur à 9, ce qui est le cas en général.

Le terme gélifiant indique que la solution aqueuse est formulée sous forme d'un liquide non gélifié et peu visqueux, qui termine sa gélification une fois injectée dans la formation souterraine. La composition de la solution aqueuse gélifiante est donc choisie de manière à former un gel, à partir d'un temps suffisant long pour permettre le transport du liquide de la surface vers la formation souterraine. Ainsi, grâce à sa propriété gélifiante, la solution aqueuse peut remplir son rôle de limitation de perméabilité et de la porosité de la formation souterraine.

Une solution alcaline est une solution basique qui a un pH supérieur à 7.

On rappelle que la silice est très soluble dans les solutions alcalines, notamment dans les solutions alcalines de pH d'environ 10 et supérieur à 10. De plus, une baisse de pH provoque la précipitation de la silice contenue dans la solution alcaline : à partir d'une phase liquide dans laquelle la silice est sous une forme ionique, des oligomères se créent puis se condensent pour former un gel. Le gel a tendance à se fixer sur des surfaces minérales en formant des liaisons chimiques. Ainsi, dans une formation poreuse, l'injection de telles substances permet de réduire considérablement la perméabilité et la porosité, voire d'obstruer complètement le réseau poreux, après précipitation. En outre, les minéraux précipités par la solution aqueuse gélifiante forment aussi une couche protectrice pour les équipements de puits vis-à-vis des gaz acides stockés.

Il existe différentes formes de silicate : de sodium, potassium, lithium, etc. Le silicate de potassium est un silicate soluble dans l'eau, de formule générale $K_2O_5Si_2$. Ce silicate présente l'avantage de rendre la solution alcaline moins visqueuse que le silicate de sodium Na notamment. Ainsi, le silicate de potassium nécessite une dilution moindre, ce qui simplifie la préparation de la solution aqueuse gélifiante. De plus, étant donné que les solutions alcalines de silicate ne contiennent pas de particules, il n'y a pratiquement pas de limites d'injectivité par rapport à la taille des pores du milieu poreux de la formation souterraine. En particulier, on peut envisager l'injection d'une telle solution dans des milieux compacts présentant des seuils de pores nanométriques, améliorant ainsi encore leur capacité de barrière. En outre, la solution alcaline de silicate de potassium présente l'avantage d'être peu coûteuse, de l'ordre de quelques centaines d'Euros la tonne. Par exemple, le silicate de potassium peut être choisi par les produits commerciaux Betol K 35 T ®, Betol K 48 T ®, Betol K 54 T ® ou Betol K 28 T ® commercialisés par Woellner ® (Allemagne). A titre d'exemple non limitatif, la composition des silicates de potassium Betol K 35 T ® et Betol K 28 T ® sont décrits dans le tableau 1. Dans ce tableau, la densité, sans unité, correspond à la masse volumique rapportée à celle de l'eau.

5

Tableau 1 – Composition des silicates de potassium

Produit	SiO ₂ %	K ₂ O %	SiO ₂ /K ₂ O	Viscosité (cP)	Densité	pH
Betol K 35 T ®	23.9	10.9	3.43	55	1.32	11
Betol K 28 T ®	20.5	8.2	3.92	28	1.25	10.8

L'acide acétique, appelé également acide éthanoïque est un simple acide carboxylique avec une chaîne carbonée théorique en C₂, analogue à l'éthane, de masse molaire 60 g/mol et de formule chimique brute C₂H₄O₂ ou développée CH₃COOH. Le vinaigre est un exemple de solution d'acide acétique : il peut s'agir d'un mélange d'eau et d'acide acétique. L'acide acétique présente l'avantage, contrairement à d'autres acides, de ne pas être polluant ou dangereux, que ce soit lors de sa préparation, ou injecté dans la formation souterraine.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition de la solution aqueuse gélifiante est déterminée essentiellement en fonction de la température de la formation souterraine. Par exemple, lors de la préparation, on peut modifier les proportions d'eau et d'acide pour adapter le temps de gélification tout en restant peu visqueux. En effet, les contraintes habituelles principales pour l'injection de solutions dans une formation souterraine sont les suivantes :

- une viscosité modérée de telle sorte que les pressions d'injection se situent bien en dessous des pressions de fracturation de la formation, avantageusement, la viscosité de la solution aqueuse gélifiante peut être comprise entre 1 et 10 cP, et
- un temps de prise, appelé aussi temps de gélification, (c'est-à-dire le temps nécessaire entre la préparation de la solution et sa gélification) suffisant pour permettre l'injection de la solution lorsqu'elle est préparée en surface, puis injectée dans la formation, avantageusement, le temps de prise peut être compris entre 3 et 20 heures.

Selon une mise en œuvre de l'invention, l'acide acétique peut avoir une concentration comprise entre 0,1 et 5 mol/L, de préférence entre 0,5 et 2 mol/L. Cette gamme de concentration permet notamment de préparer la solution gélifiante sans risque de générer des agrégats et une solution non homogène. Par exemple, l'acide acétique peut avoir une concentration sensiblement égale à 1 mol/L, c'est-à-dire une concentration sensiblement

identique à celle d'un vinaigre. C'est la concentration d'acide pur dans la solution gélifiante qui permet de régler le temps de gélification. Ainsi, on peut diluer la solution initiale de silicate avec une plus grande quantité d'eau si un acide plus concentré est utilisé.

5 Conformément à une réalisation de l'invention, la solution alcaline de silicate de potassium peut comprendre une concentration de silicium Si comprise de 0,5 à 7 mol/L, de préférence de 0,5 à 3 mol/L. Cette gamme de concentration permet notamment d'obtenir des gels irréversibles stables. Par exemple, la solution alcaline de silicate de potassium commerciale peut comprendre une concentration de silicium comprise entre 4 et 5 mol/L,
10 sensiblement égale à 4,7 mol/L. Elle peut être alors diluée avec de l'eau pour atteindre une concentration comprise entre 0,5 et 3 mol/L, sensiblement égale à 1,8 mol/L. Cette dilution fait également diminuer la viscosité de la solution vers des valeurs voisines de celle de l'eau pure.

15 Selon une caractéristique de l'invention, la solution alcaline de silicate de potassium peut comprendre un ratio molaire ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$) de dioxyde de silicium SiO_2 par rapport à l'oxyde de potassium K_2O compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 5. Par exemple, la solution alcaline de silicate de potassium peut comprendre un ratio molaire de dioxyde de silicium SiO_2 par rapport à l'oxyde de potassium K_2O sensiblement égal à 4.

20 Conformément à une variante de réalisation de l'invention, la solution aqueuse gélifiante peut comprendre entre 1 et 30 % en poids d'acide acétique, de préférence entre 10 et 20 % en poids d'acide acétique. Ainsi, il est possible de régler le pH de la solution aqueuse gélifiante. Par exemple, la solution aqueuse gélifiante peut comprendre
25 sensiblement 16 % en poids d'acide acétique.

Lorsque cela est utile, et en particulier lorsque la température de la formation visée est élevée, on peut encore augmenter le temps de gélification en utilisant un autre acide faible, tel que l'acide borique, ou encore en utilisant des solutions aqueuses concentrées en
30 certains cations métalliques, telle qu'une solution d'hydroxyde d'aluminium. De manière générale, ces ions métalliques viennent se substituer partiellement au silicium dans la structure du tétraèdre de silice afin de ralentir les mécanismes de polymérisation et de condensation, augmentant les temps de gélification. La solution aqueuse gélifiante peut comprendre tout autre composé permettant notamment son adaptation à la formation
35 souterraine.

Pour colmater une formation poreuse autour d'un puits, on peut opérer de la manière suivante :

- 5 - on prépare, en surface, une solution aqueuse gélifiante à partir d'une solution alcaline de silicate de potassium, d'eau et d'acide acétique. De préférence, ces mélanges sont réalisés graduellement pour éviter une précipitation locale due à une concentration excessive localisée. De tels dispositifs de mélange graduel sont disponibles de manière courante, par exemple pour la préparation de gels à partir de polymères. A des températures de surface inférieures à la température prévue dans la formation souterraine (par exemple 20°C par rapport à 40 °C), la cinétique de gélification est fortement ralentie, augmentant d'autant le temps disponible pour effectuer les mélanges,
- 10 - on injecte le mélange gélifiant (la solution aqueuse gélifiante) dans la formation, en particulier par des moyens de pompage classique ; à l'amont du volume injecté (fluide contenu dans le puits), on peut utiliser de l'eau sans provoquer de précipitation. A l'aval du volume injecté, on peut, de manière identique, utiliser de l'eau.
- 15

Un ordre de grandeur du temps de gélification de la solution aqueuse gélifiante à 40°C peut être d'environ 500 min soit 8.5 h. Cet ordre de grandeur est suffisant pour permettre de placer la solution aqueuse gélifiante dans la formation poreuse avant gélification. Par exemple, pour un volume poreux d'environ 10 m⁻³ dans un rayon de 1 m autour d'un puits et sur une hauteur de 10 m avec une porosité de 30% - en utilisant un débit de pompage typique de 10 m³/h, le temps d'injection nécessaire de la solution aqueuse gélifiante est de 1 heure. A cela, il faut rajouter le temps de déplacement de la solution dans le puits qui peut durer environ 3 heures suivant la technique employée et le diamètre du tube d'injection.

25

Afin de laver, au sein de la formation souterraine, les abords du puits, le procédé peut comprendre une étape d'injection d'un fluide de lavage, notamment de l'eau, préalablement à l'injection de la solution aqueuse gélifiante. De plus, le fluide de lavage peut contenir des additifs visco-sifiants pour améliorer le lavage.

30

Dans le cas d'un puits de stockage de gaz acides, le volume du fluide de lavage injecté est de préférence suffisant pour repousser le gaz acide à une distance radiale d'au moins quelques mètres des abords du puits. Ce rinçage, préférentiellement à l'eau, assure par la suite une bonne injectivité de la formulation comprenant le matériau réactif aux abords du puits. En l'absence de rinçage la méthode pourrait être moins efficace car il y a un risque de former rapidement des composés minéraux (carbonates et/ou sulfures) superficiels entraînant localement un bouchage de la porosité qui limiterait l'envahissement des abords de puits par la formulation réactive.

35

Le procédé peut comprendre, en outre, une étape de bouchage de puits après injection de la solution aqueuse gélifiante.

5 Par exemple, l'opération peut se terminer par l'injection d'un bouchon de ciment, ou toute autre formulation colmatante, pour maintenir le matériau réactif en place. Cette première opération terminée, il est possible de procéder à la même opération dans d'autres zones, en particulier au toit du réservoir après perforation du cuvelage et de la cimentation primaire de façon à permettre l'injection.

10 Le procédé selon l'invention peut être appliqué à un puits de stockage de gaz acides dans la formation souterraine. Il peut être également appliqué à un puits d'exploitation ou d'exploration d'une formation souterraine comprenant des hydrocarbures. Il peut être également appliqué à un puits utilisé pour la récupération d'hydrocarbures par fracturation, notamment par fracturation hydraulique. Dans ce cas, la solution aqueuse gélifiante permet
15 le colmatage de la perforation et/ou des fractures formées pour le procédé. Alternativement, il peut être appliqué à tout type de stockage dans une formation souterraine, par exemple pour le stockage de matières radioactives. Pour toutes les applications, le procédé selon l'invention permet notamment de limiter les fuites de gaz à travers le puits.

20 L'invention s'applique en premier lieu à la fermeture d'un puits injecteur que l'on a décidé de ne plus utiliser, ce que l'on peut assimiler à l'abandon d'un puits pétrolier. Mais l'invention peut également être mise en œuvre lors de la construction d'un puits spécifiquement foré pour le stockage géologique des gaz acides, qu'il ait lieu dans des roches réservoirs, des aquifères, ou des veines de charbon.

25 Les figures 1 et 2 illustrent le procédé selon l'invention, dans le cas de l'injection de gaz acides dans une formation souterraine. Toutefois, la réalisation est sensiblement identique pour les autres applications envisagées.

30 La figure 1 montre un forage 1 exécuté à travers la roche couverture 2 qui surmonte la roche réservoir 3. Le forage 1 est cuvelé par un tube 4 cimenté dans le trou foré 1 par un matériau de cimentation 5. L'accès au réservoir est obtenu par un drain foré 6. Un tube d'injection 7 se terminant par une crépine 8 est descendu dans le puits et l'annulaire entre ledit tube d'injection et le cuvelage 4 est obturé par des éléments d'étanchéité de type "packer" 9, ou équivalents, bien connus dans la profession.

35 Le schéma de la figure 1 montre un exemple d'équipement de puits, nullement limitatif, d'autres variantes sont applicables à la présente invention, en particulier les "complétions" ou équipements de puits, pour des puits horizontaux.

L'injection de gaz acide est effectuée par l'intermédiaire du tube 7. Une fois le remplissage du réservoir achevé, on peut effectuer un lavage pour repousser le dioxyde de carbone CO_2 , ou le sulfure d'hydrogène H_2S , de la zone 10 que l'on souhaite traiter. On utilise de préférence de l'eau, mais d'autres fluides peuvent être utilisés pour ce lavage dans la mesure où ils réalisent les fonctions équivalentes à celles de l'eau. Par exemple, on peut ajouter des additifs viscosifiants pour améliorer le lavage.

Après le lavage, une solution aqueuse gélifiante est alors injectée aux abords du puits et dans un rayon de quelques mètres. Les flèches 11 schématisent ladite injection.

Lorsque le gaz acide a tendance à retourner vers le puits, ces bases réagissent avec le gaz acide provenant du stockage, et vont minéraliser ce dernier dans les pores des milieux poreux aux abords du puits sous forme de carbonates, ou d'hydrogéo-carbonates, dans le cas du CO_2 , et sous forme de sulfures dans le cas de l' H_2S , réduisant de cette manière la porosité et la perméabilité des abords de puits, et diminuant donc le débit de fuite potentiel de gaz acide vers la surface en passant par le puits. Les minéraux précipités forment aussi une couche protectrice pour les équipements de puits vis-à-vis des gaz acides stockés.

L'invention s'applique également lors du forage d'un nouveau puits en vue d'y injecter des gaz acides à stocker. Dans ce cas, une fois la roche couverture du réservoir atteinte et traversée par le forage, on applique alors la méthode précédemment décrite. La figure 2 montre un forage 21 qui a atteint la roche couverture 20, surmontant le réservoir de stockage 22. On effectue un "flush" (lavage) à l'eau, puis l'injection, juste au-dessous du niveau de la couverture (au toit du réservoir), d'une formulation gélifiante. Pour cela, on utilise une garniture de tubes 23, et un packer d'isolation de l'annulaire 24. La zone 25 est ainsi envahie d'un matériau réactif qui peut réagir en cas de fuite de gaz acide dans ladite zone. On poursuit le forage avec le fluide de forage jusqu'à la profondeur désirée, puis on procède au cuvelage et à la cimentation, puis aux perforations nécessaires à l'injection ultérieure du/des gaz acide(s). Cette méthode préventive, réalisée en amont de l'injection de CO_2 , permet de limiter les risques de fuites au niveau de la couverture, là où le panache de CO_2 pourrait s'accumuler pendant et après l'injection, en diminuant fortement la perméabilité de la roche réservoir juste au-dessous de la couverture argileuse. Lors de la fermeture pour abandon de ce puits, la procédure décrite ci-dessus est mise en œuvre.

Exemple

Les solutions aqueuses gélifiantes décrites plus haut permettent de colmater un milieu poreux. Des tests ont été effectués avec un dispositif classique permettant de mesurer la perméabilité de milieux poreux (figure 3). Le dispositif de mesure comporte une cellule 30 comprenant un échantillon 31 du milieu poreux. Dans l'échantillon 31 on injecte la solution

aqueuse gélifiante par la ligne de puis un réservoir 33, au moyen d'une vanne de régulation de pression BPR. Le dispositif de mesure comprend en outre un moyen de mesure de différence de pression ΔP entre l'entrée et la sortie de la cellule 30, et un moyen de mesure du pH de la solution aqueuse gélifiante. De plus, le dispositif de mesure permet en plus de
5 rincer les connexions et les faces aval et amont d'injection au moyen des purges 32. Ainsi, seul le colmatage dans le milieu poreux est mesuré, et non pas le bouchage des connexions.

Le milieu poreux utilisé est un échantillon représentatif d'une formation gréseuse de bonne porosité (24,5%) et de perméabilité moyenne (62 mD), mais le test serait identique
10 pour tout autre milieu. Après avoir mesuré la perméabilité à l'eau du milieu poreux, la solution aqueuse gélifiante (solution alcaline de silicate de potassium + eau + acide acétique) est injectée dans le milieu poreux. A l'aide du pH-mètre placé en sortie, on vérifie la bonne saturation du milieu poreux en mesurant une valeur identique de pH en sortie par rapport à la solution injectée. Puis, on rince à l'eau douce les connexions et les embouts
15 d'injection, et on attend la gélification de la solution, l'ensemble étant placé à une température régulée stable en étuve (par exemple 40°C).

Pour ces tests, la solution aqueuse gélifiante comporte :

- une solution alcaline de silicate de potassium industrielle (Betol K 28 T ® commercialisés par Woellner ® (Allemagne)) avec une concentration en Silicium
20 [Si]= 4,7 mol/l et un ratio molaire $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=3,92$,
- de l'eau, de telle sorte que la solution alcaline de silicate de potassium est diluée avec 50% poids d'eau,
- puis, 15,7% poids d'acide acétique, de concentration 1 mol/L est ajouté à la solution.

La figure 4 illustre l'évolution de la viscosité dynamique V_d (en mPa.s) de cette solution aqueuse gélifiante en fonction du temps T (en min). Pour cela, la solution gélifiante a été placée dans un rhéomètre classique comprenant une plaque plane à température régulée (40°C) et un cône oscillant placé au-dessus, et oscillant avec une amplitude faible d'une dizaine de degré de manière à ne pas cisailer en permanence le liquide, ce qui pourrait
30 modifier son comportement. On mesure alors la force nécessaire pour effectuer cette oscillation et on peut ainsi en déduire la viscosité. Lorsque la solution gélifie, l'oscillation est fortement diminuée, ce qui permet de déterminer le temps de gélification. Pour cette solution, on observe que la viscosité reste identique pendant 500 minutes, puis augmente brutalement, ce qui correspond à la gélification de la solution. Visuellement et à 40°C
35 également, la solution reste claire et transparente immédiatement après mélange. Puis graduellement, la solution devient translucide tout en restant fluide. Après 40 h, le gel formé

ne coule plus lorsque le récipient (dans lequel le mélange a été initialement placé) est retourné.

5 En utilisant, dans le dispositif de mesure, cette formulation de la solution aqueuse gélifiante avec une proportion d'acide acétique de 15,7% et après une attente de 90h, la pression d'injection nécessaire pour obtenir la rupture du gel est de 19,5 bar pour 3 cm de carotte. Ainsi, on peut estimer le colmatage à environ 600 bar/m. En dessous de cette pression, l'eau ne peut pas traverser le milieu poreux. Des essais similaires ont montré qu'en présence d'un gaz acide tel que le CO₂, les mêmes pressions de colmatage sont obtenues. Une fois la rupture du gel effectuée en appliquant une pression supérieure à 19,5 bar dans le cas présent, une perméabilité de 6 mD est mesurée, alors que la perméabilité initiale du milieu poreux était de 62 mD, soit une diminution d'un facteur dix. Ceci montre qu'après rupture, le réseau poreux est modifié de manière permanente. Pour augmenter encore la pression de rupture et/ou diminuer encore la perméabilité, une seconde injection peut être effectuée.

15

Revendications

- 1) Procédé de traitement des abords d'un puits au sein d'une formation souterraine, caractérisé en ce qu'on réalise les étapes suivantes :
 - a) on prépare une solution aqueuse gélifiante comprenant une solution alcaline de silicate de potassium et un acide acétique ; et
 - b) on injecte à partir dudit puits dans ladite formation souterraine ladite solution aqueuse gélifiante pour traiter, au sein de ladite formation souterraine, les abords dudit puits.
- 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel on prépare ladite solution aqueuse gélifiante en fonction de caractéristiques de ladite formation souterraine, telle que la porosité, la perméabilité et/ou le pH environnant.
- 3) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on prépare une solution aqueuse gélifiante ayant une viscosité comprise entre 1 et 10 cP.
- 4) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on prépare une solution aqueuse gélifiante ayant un temps de prise compris entre 3 et 20 heures.
- 5) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit acide acétique a une concentration comprise entre 0,1 et 5 mol/L, de préférence entre 0,5 et 2 mol/L.
- 6) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite solution alcaline de silicate de potassium comprend une concentration de silicium Si de 0,5 à 7 mol/L, de préférence de 0,5 à 3 mol/L.
- 7) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite solution alcaline de silicate de potassium comprend un ratio molaire de dioxyde de silicium SiO_2 par rapport à l'oxyde de potassium K_2O compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 5.
- 8) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite solution aqueuse gélifiante comprend entre 1 et 30 % en poids d'acide acétique, de préférence entre 5 et 30 %.
- 9) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on injecte à partir dudit puits un fluide de lavage dans ladite formation souterraine préalablement à l'injection de ladite solution aqueuse gélifiante.

- 10) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit puits est un puits d'exploitation d'hydrocarbures de ladite formation souterraine, un puits de fracturation hydraulique, ou un puits de stockage, en particulier de stockage de gaz acide dans ladite formation souterraine.
- 5
- 11) Procédé selon la revendication 10, dans lequel on stocke ledit gaz acide préalablement à l'étape d'injection de ladite solution aqueuse gélifiante.
- 12) Procédé selon la revendication 10, dans lequel on colmate une perforation et/ou au moins une fracture obtenue par fracturation, notamment, par fracturation hydraulique.
- 10
- 13) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on bouche ledit puits après l'étape d'injection de ladite solution aqueuse gélifiante.
- 15
- 14) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite formation souterraine comporte un pH environnant inférieur à 9.

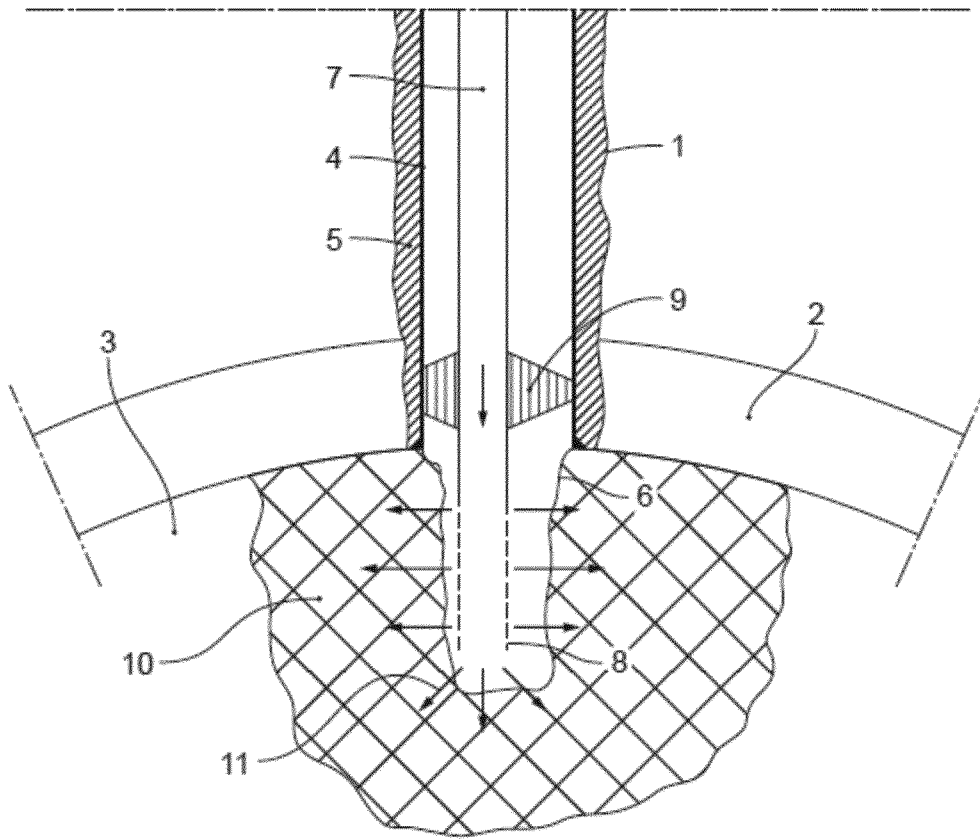


Figure 1

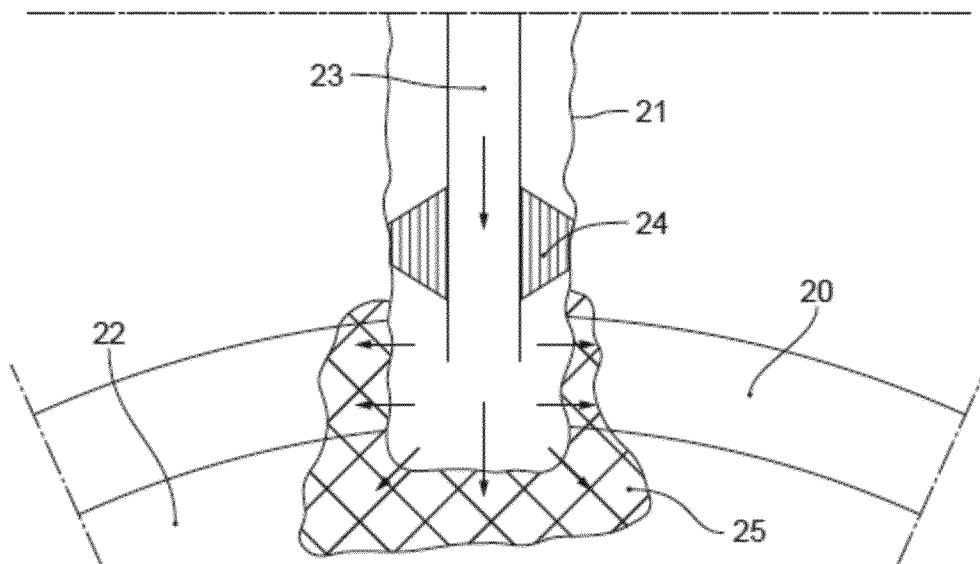


Figure 2

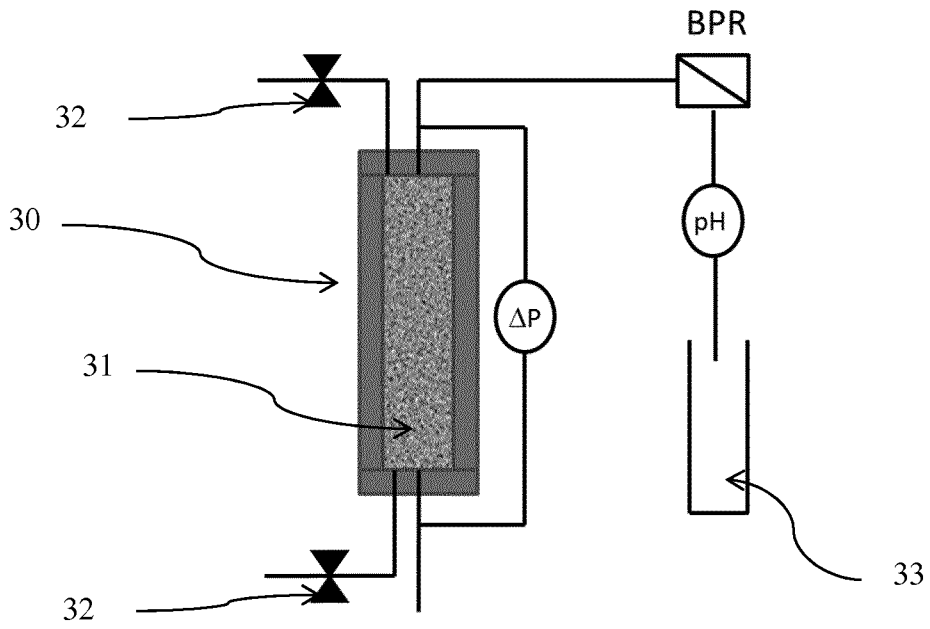


Figure 3

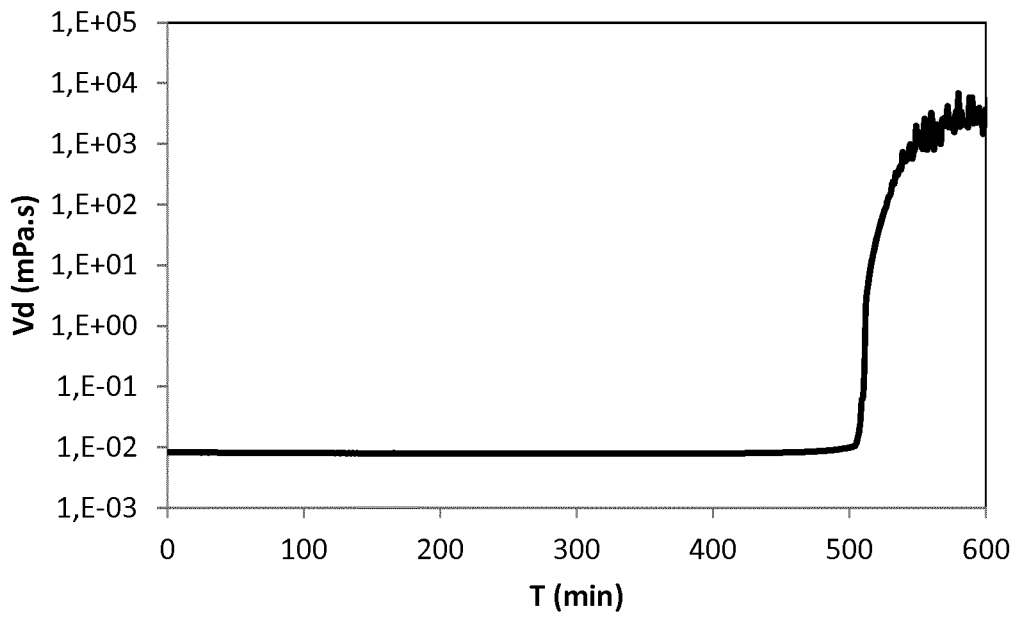


Figure 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K8/42 E21B33/13 C09K8/50 E21B41/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 438 976 A (BAUGHMAN DAVID R [US] ET AL) 27 March 1984 (1984-03-27) column 8, lines 36-45; claim 1 the whole document	1-14
X	US 5 067 416 A (DELMAS FRANCIS M L [FR] ET AL) 26 November 1991 (1991-11-26) column 3, lines 52 - 68; claim 1 the whole document	1-14
X	WO 2014/190226 A1 (PQ CORP [US]) 27 November 2014 (2014-11-27) claims 1, 7, 8 the whole document	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 28 March 2017	Date of mailing of the international search report 06/04/2017
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Straub, Thomas
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2017/053372

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4438976	A	27-03-1984	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 5067416	A	26-11-1991	AU 616974 B2	14-11-1991
			CA 1311352 C	15-12-1992
			DE 68902775 D1	15-10-1992
			DE 68902775 T2	04-02-1993
			EP 0345143 A1	06-12-1989
			ES 2035602 T3	16-04-1993
			FR 2631954 A1	01-12-1989
			GR 3005644 T3	07-06-1993
			JP H0226857 A	29-01-1990
			JP H0649607 B2	29-06-1994
			US 4983075 A	08-01-1991
			US 5067416 A	26-11-1991
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
WO 2014190226	A1	27-11-2014	CA 2912539 A1	27-11-2014
			US 2016090525 A1	31-03-2016
			WO 2014190226 A1	27-11-2014
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/053372

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K8/42 E21B33/13 C09K8/50 E21B41/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K E21B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 438 976 A (BAUGHMAN DAVID R [US] ET AL) 27 mars 1984 (1984-03-27) colonne 8, lignes 36-45; revendication 1 le document en entier -----	1-14
X	US 5 067 416 A (DELMAS FRANCIS M L [FR] ET AL) 26 novembre 1991 (1991-11-26) colonne 3, lignes 52 - 68; revendication 1 le document en entier -----	1-14
X	WO 2014/190226 A1 (PQ CORP [US]) 27 novembre 2014 (2014-11-27) revendications 1, 7, 8 le document en entier -----	1-14
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 28 mars 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/04/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Straub, Thomas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/053372

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4438976	A	27-03-1984	AUCUN

US 5067416	A	26-11-1991	AU 616974 B2 14-11-1991
			CA 1311352 C 15-12-1992
			DE 68902775 D1 15-10-1992
			DE 68902775 T2 04-02-1993
			EP 0345143 A1 06-12-1989
			ES 2035602 T3 16-04-1993
			FR 2631954 A1 01-12-1989
			GR 3005644 T3 07-06-1993
			JP H0226857 A 29-01-1990
			JP H0649607 B2 29-06-1994
			US 4983075 A 08-01-1991
			US 5067416 A 26-11-1991

WO 2014190226	A1	27-11-2014	CA 2912539 A1 27-11-2014
			US 2016090525 A1 31-03-2016
			WO 2014190226 A1 27-11-2014
