



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1998/05/25

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1998/11/28

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/01/09

(30) Priorité/Priority: 1997/05/28 (FR97 07 208)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *E21B 33/138* (2006.01),
C08L 61/14 (2006.01), *C04B 24/02* (2006.01),
C09K 8/44 (2006.01)

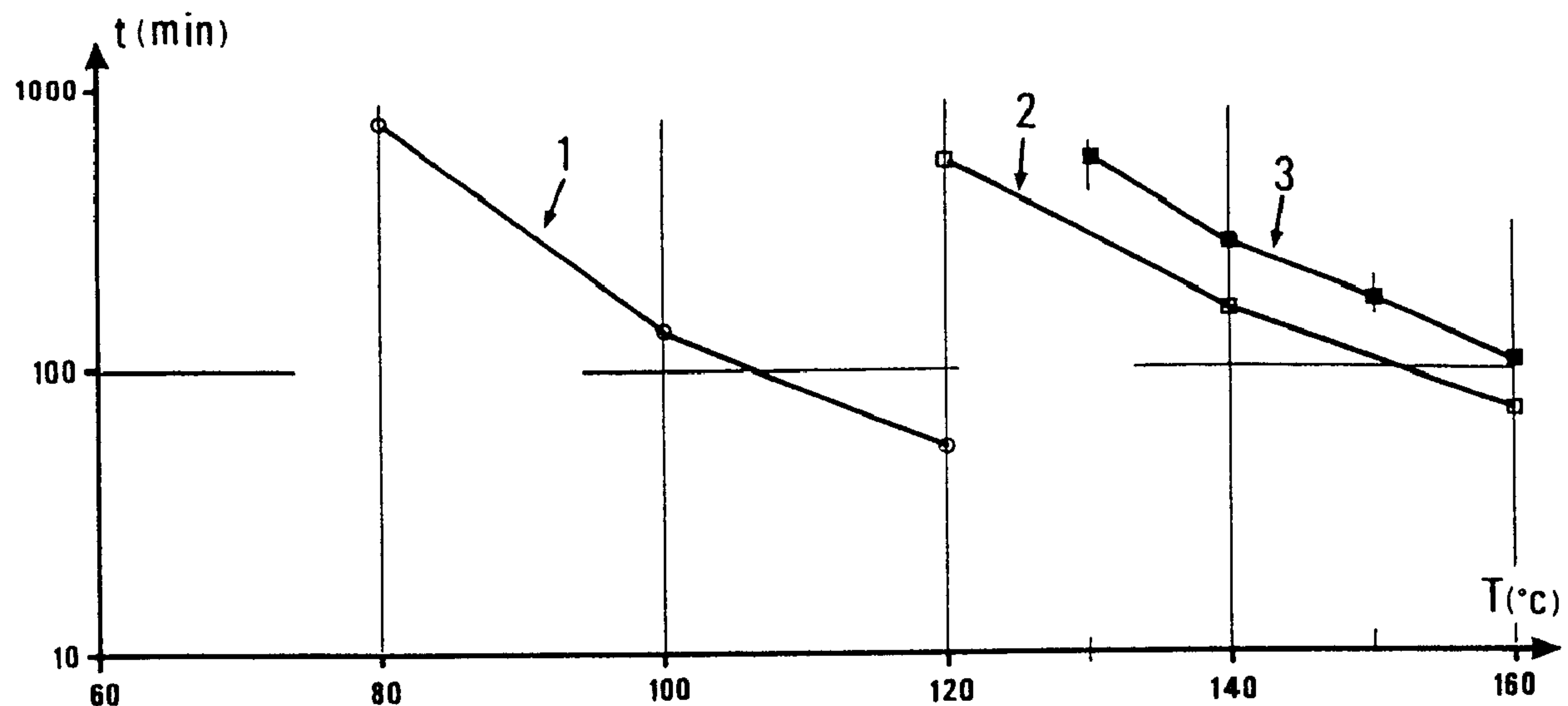
(72) Inventeurs/Inventors:
NOIK, CHRISTINE, FR;
RIVEREAU, ALAIN, FR

(73) Propriétaire/Owner:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : METHODE ET MATERIAU POUR LA CIMENTATION DE PUITS

(54) Title: METHOD AND MATERIAL FOR CEMENTING BORED WELLS



(57) Abrégé/Abstract:

• La présente invention concerne une méthode de cimentation dans un puits foré dans le sol, dans laquelle on injecte, à partir de la surface, un matériau liquide comportant de la résine phénol-formol. Dans la méthode, on effectue les étapes suivantes: ♦ on modifie la résine par une quantité déterminée d'alcool furfurylique, ♦ on ajoute une quantité de charge minérale inerte vis-à-vis de la résine. • L'invention concerne également un matériau thermodurcissable de cimentation comportant de la résine phénol-formol. La résine est modifiée par une quantité d'alcool furfurylique et comporte au moins une proportion d'une charge granulaire inerte.

• Figure 1 à publier.



PRECIS DE LA DIVULGATION

METHODE ET MATERIAU POUR LA CIMENTATION DE PUITES

- La présente invention concerne une méthode de cimentation dans un puits foré dans le sol, dans laquelle on injecte, à partir de la surface, un matériau liquide comportant de la résine phénol-formol. Dans la méthode, on effectue les étapes suivantes :

- ♦ on modifie la résine par une quantité déterminée d'alcool furfurylique,
- ♦ on ajoute une quantité de charge minérale inerte vis-à-vis de la résine.

- L'invention concerne également un matériau thermodurcissable de cimentation comportant de la résine phénol-formol. La résine est modifiée par une quantité d'alcool furfurylique et comporte au moins une proportion d'une charge granulaire inerte.

- Figure 1 à publier.

METHODE ET MATERIAU POUR LA CIMENTATION DE PUIITS

L'objet de la présente invention concerne le domaine des cimentations de
5 tubes dans des trous forés dans le sous-sol, que ce soit pour l'exploration ou
l'exploitation pétrolière, ou pour des programmes de géothermie.

Le domaine de la présente invention ne se limite pas aux cimentations
primaires, mais peut être avantageusement utilisée pour les cimentations
complémentaires ou de réparation. L'invention peut être avantageusement
10 appliquée dans les puits où l'espace annulaire entre le tube et le trou est
étroit, c'est à dire le cas des forages dit « slim-hole ».

Les opérations de cimentations mettent classiquement en oeuvre des
formulations de laitiers à base de ciment hydraulique et complétées avec
d'autres additifs. Il est connu que les conditions de haute température et de
15 haute pression sont très difficiles pour la réussite des opérations de
cimentation car, notamment la rhéologie de tels laitiers est difficilement
contrôlable, ou le réglage du temps de prise très délicat. On a déjà proposé des
systèmes alternatifs de laitiers de cimentation à base de résine
thermodurcissable, mais aucune des solutions proposées ne propose la
20 formulation selon la présente invention.

Ainsi, la présente invention concerne une méthode de cimentation dans
un puits foré dans le sol, dans laquelle on injecte, à partir de la surface, un
matériau liquide comportant de la résine phénol-formol. Selon l'invention, on
effectue les étapes suivantes :

- 25 • on modifie la résine par une quantité déterminée d'alcool furfurylique, de
façon à obtenir un temps de prise dudit matériau compatible avec le temps
d'injection et les conditions de fond de puits, notamment la pression et la
température,

- on ajoute une quantité de charge minérale inerte vis-à-vis de la résine, de façon à obtenir une viscosité déterminée dudit matériau pendant l'injection.

Dans la méthode, on peut utiliser un mélange de charges inertes de granulométries comprise entre 0,01 et 100 μm , la compacité à sec dudit
5 mélange étant optimisée.

L'invention concerne également un matériau thermodurcissable de cimentation dans un puits foré dans le sol comportant de la résine phénol-formol. La résine est modifiée par une quantité d'alcool furfurylique et comporte au moins une proportion d'une charge granulaire inerte destinée à
10 stabiliser la viscosité dudit matériau liquide, en fonction de la température. Les charges sont dites « inertes », selon la présente invention, car elles n'ont pas de réactivité chimiques par rapport aux systèmes de résines. Cependant, ces charges inertes peuvent posséder un certain caractère hydrophile qui les rend réactives vis-à-vis de l'eau, mais sans former un réseau aboutissant à un
15 matériau solide, comme celui qui serait formé par des particules de ciments.

La résine peut être de la résine phénol-formaldéhyde de type résol.

La charge peut être choisie dans le groupe constitué par la fumée de silice, la silice, la microsilice, le carbonate de calcium, ou leur mélange. Certaines de ces charges peuvent former des gels avec l'eau, mais pas de
20 matrice solide.

Le matériau peut comporter de la microsilice dans une teneur comprise entre 0,5 et 2% en poids.

Le matériau peut comporter de la fumée de silice ou du CaCO_3 dans une teneur comprise entre 10 et 50% en poids.

25

Un des problèmes des résines phénoliques est la production d'eau lors de la condensation. Cette eau peut introduire de l'anisotropie dans le réseau de la

matrice et provoquer des pertes de comportement mécanique après la solidification.

Pour diminuer la quantité d'eau, il est ici envisagé d'utiliser un solvant réactif, c'est à dire un solvant qui rentre directement dans le bilan réactionnel.

5 Ainsi, dans la présente invention, l'alcool furfurylique remplace, en totalité ou en partie, l'eau comme solvant principal de la résine phénolique.

Ainsi, lorsque nous avons en présence du formaldéhyde et du phénol avec de l'alcool furfurylique, il est possible d'obtenir des enchevêtrements plus complexes modifiant la réactivité du système résine. Le contrôle du temps de
10 prise peut donc se faire en faisant varier le taux d'alcool furfurylique.

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus nettement à la description des essais suivants, illustrés par les figures ci-annexées, parmi lesquelles :

- 15
- La figure 1 donne le temps de prise en fonction de la température,
 - La figure 2 donne les rhéogrammes d'une formulation avec ou sans charge,
 - La figure 3 donne en comparaison les rhéogrammes de formulations comportant des charges différentes.

20 Les résines testées sont définies ci-après, par leur nom de marque ou numéro appartenant à la société BORDEN, ainsi que par leur composition donnée par le fabricant complétée par d'autres mesures. Il s'agit de résines phénoliques, de préférence des résines phénol-formol, en particulier des résines phénol- formaldéhyde de type résol.

25 La teneur en eau résiduelle des résines solides est déterminée par Analyse Thermique Différentielle ATG. La quantité d'eau du produit initial est mesurée par la méthode Karl Fischer ou par distillation azéotropique. De même, les concentrations de phénol libre et d'alcool furfurylique sont

déterminées après extraction au chloroforme et séparation par chromatographie.

Tableau 1 :

5

Résines	BORDEN 5002	BORDEN 5004
Viscosité à 25°C (Pa.s)	0,07	0,021
Densité à 20°C	1.19	1.16
pH à 20°C	7.95	8.70
Matières sèches après 2h. à 150°C	62%	38%
à 250°C par ATG	36%	62%
Teneur en eau % (valeur fournie)	17%	9%
dosée par Karl-Fischer	19-23%	12%
Teneur en phénol libre	-	-
dosée par extraction ATG	5,3%	4.7%
Teneur en alcool furfurylique dosée par chromatographie	-	38%

On teste également une résine 5005 (BORDEN) qui se différencie principalement de la résine 5004 par une teneur en alcool furfurylique d'environ 50%.

Modes opératoires :

10 Pour la préparation des formulations, on a utilisé un agitateur à palette de marque RAYNERI. Avec ce type d'appareil, la vitesse d'agitation a été fixée à 500 tours/min. pendant 30 minutes environ.

Pour les formulations contenant des charges minérales, l'agitation est réalisée avec un mixeur de la marque WARING pendant 5 minutes.

15 Mesure du temps de prise :

Le temps de prise des résines est déterminé suivant la technique de détermination du temps de pompabilité.

Le temps de pompabilité est déterminé avec un consistomètre suivant un protocole défini par les normes de cimentation pétrolières API 10. Cet appareil se compose principalement d'un récipient cylindrique, contenant le matériau, équipé d'une palette d'agitateur stationnaire. Le tout est plongé dans une cellule pressurisée et thermostatée. Le bol tourne à une vitesse de 150 tr/min., l'agitateur est solidaire d'un ressort calibré et d'un potentiomètre qui permettent la mesure du couple exercé sur la palette par le ciment. Le ressort est étalonné périodiquement avec un équipement de calibration à poids. C'est la mesure du couple qui détermine la fin de l'essai.

Dès sa préparation la formulation est mise en place dans le récipient cylindrique. Celui-ci est obturé par un diaphragme souple qui isole la résine de l'huile de pressurisation tout en transmettant la pression. Après l'application d'une pression initiale, le chauffage est mis en route avec une vitesse fixée de montée en température. La pression est réajustée, en fin de mise en température, à la valeur requise pour l'essai.

La mesure du temps de pompabilité prend fin lorsque le couple atteint la limite établie lors de la calibration. C'est le temps écoulé depuis la mise en marche du chauffage qui détermine le temps de pompabilité.

Mesures rhéologiques :

On utilise un viscosimètre de marque HAAKE, associé à une cellule thermostatée. Le principe de fonctionnement de cet appareil est fondé sur la géométrie "cylindres coaxiaux à simple entrefer" ou "à double entrefer".

Le fluide à étudier est placé dans le stator, le cylindre intérieur étant lié au rotor. Les cylindres intérieurs et extérieurs sont pourvus de rainures dans le sens des génératrices, ceci pour éviter le glissement à la paroi. La vitesse de rotation et la mesure du couple sont réalisées sur l'axe du rotor. Le gradient de vitesse, ou taux de déformation à la paroi du cylindre intérieur, est lié à la

vitesse de rotation du rotor. La contrainte tangentielle à la paroi est liée au couple résistant mesuré sur l'axe du rotor.

A la loi d'écoulement reliant la contrainte τ (Pa) au taux de cisaillement γ (s^{-1}) est associée un modèle mathématique dont les plus courants sont:

5 Modèle Newtonian: $\tau = \mu \gamma$ avec μ la viscosité

Modèle d'Oswald: $\tau = K \gamma^n$ avec K indice de consistance et n indice du comportement fluide

Modèle de Bingham : $\tau = \tau_0 + \mu \gamma$ avec μ la viscosité plastique et la τ_0 contrainte seuil

10 Caractérisation des matériaux :

La prise des résines s'effectue dans des moules de 7 cm de hauteur et d'un diamètre interne de 2,5 cm. Avant de couler la résine, les moules sont enduits au préalable avec de la graisse et du silicone. Après remplissage avec la résine choisie, les moules sont placés dans une cellule de prise sous
15 température et pression. Les éprouvettes sont ensuite redimensionnées et caractérisées, notamment par mesure de la résistance à la compression et de la perméabilité.

Résistance à la compression R_c

La machine de test comporte un plateau inférieur fixe et un plateau
20 supérieur monté sur rotule. La force de compression est appliquée jusqu'à la rupture de l'échantillon cylindrique de section S . La charge maximale appliquée F est mesurée par l'appareil. La résistance à la compression est définie par la relation : $R_c = F / S$. R_c s'exprime en Pascal, F en Newton et la surface S en m^2 .

25 Perméabilité

La constante de perméabilité K est évaluée à partir de l'injection d'eau à travers une éprouvette de résine mise sous une pression de confinement de 40 bars. Le système est rendu étanche latéralement par interposition d'une

membrane cylindrique enfilée sur les parois de l'éprouvette. La quantité d'eau écoulee est mesurée après quelques heures.

La formule de calcul utilisée est : $K = \frac{\mu QL}{SP}$

avec : μ viscosité du fluide en Pa.s,
 Q le débit en m³/s,
 S la section de l'éprouvette en m²,
 P la pression d'eau à l'entrée de l'éprouvette en Pa,
 L la longueur de l'éprouvette en m,
 K en m² (1m Darcy = 0,987 10⁻¹⁵ m²).

Essai 1 :

On mesure le temps de prise en fonction de l'effet de la température, afin de déterminer, si telle quelle, la résine servant de base à la composition de cimentation est compatible avec les exigences de temps de prise communément exigées dans la profession. En général, les temps de prise exigés sont de l'ordre de 3 à 5 heures, en fonction de la profondeur de l'opération de cimentation.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2. Le temps de prise des résines sont appréciés par rapport au temps de pompabilité, tel que défini plus haut.

Tableau 2 : Temps de pompabilité

Température (°C)	BORDEN 5002	BORDEN 5004	BORDEN 5005
80	9 heures	>48 heures	>48 heures
100	2 heures	>48 heures	>48 heures
120	55 minutes	8,33 heures	>48 heures
140	<30 minutes	3 heures	5 heures

Les résines modifiées à l'alcool furfurylique ont des temps de prise compatibles avec leur utilisation en tant que composant d'un matériau de cimentation. On note qu'en faisant varier le taux d'alcool furfurylique on peut aisément contrôler le temps de prise compte tenu de la température
5 d'utilisation.

Sur la figure 1, on a représenté les courbes donnant le temps de prise en ordonnée, en fonction de la température en abscisse, pour de la résine 5002 (référence 1), de la résine 5004 avec 78% de CaCO_3 et 50% de silice SiO_2 , en
10 poids par rapport à la résine (référence 2) et de la résine 5005 également avec charge de CaCO_3 et sable (référence 3).

On note que le type de charge inerte n'influe pratiquement pas sur le temps de prise.

15 **Essai 2 : Rhéologie**

La figure 2 illustre le comportement rhéologique de la résine BORDEN 5004, avec ou sans charge, à 90°C. Le rhéogramme donne le cisaillement γ (s^{-1}) en abscisse et le taux de contrainte τ (Pa) correspondant en ordonnée. La résine 5004 pure, représentée par la courbe référencée 4, à la température de
20 l'essai (90°C), montre que le taux de contrainte n'est pas mesurable dans la plage de cisaillement étudiée : de 10 à 100 s^{-1} . A cette température, les résines deviennent très fluides comparativement aux laitiers de ciment conventionnels.

La courbe 5 référence la résine 5004 additionnée de charge CaCO_3 à 33%
25 en poids. Un comportement rhéologique de type Ostwald apparaît avec l'addition d'une certaine quantité de charge. De plus, il a été mesuré que le contrôle de la viscosité d'une résine peut se faire facilement en fonction de la granulométrie de la charge. A pourcentage massique égal, la charge de fumée

de silice de granulométrie faible a une influence plus grande sur la viscosité qu'une charge de plus forte granulométrie, comme le CaCO_3 .

La figure 3 représente des exemples de rhéogrammes de la résine 5004 comportant des charges de nature et de concentration différentes. Les mesures ont été faites à 90°C.

La courbe 6 concerne un mélange contenant 33% de CaCO_3 .

La courbe 7 concerne un mélange contenant 50% de CaCO_3 .

La courbe 8 concerne un mélange contenant 25% de fumée de silice.

La courbe 9 concerne un mélange contenant 78% de CaCO_3 .

La courbe 10 concerne un mélange contenant 50% de fumée de silice.

Définition des charges utilisées en exemple :

Tableau 3 :

Type de charge	Silice SiO_2	Fumée de silice	CaCO_3	Microsilice
Granulométrie moyenne (μm)	50	2	5	0,012

15

Influence de la nature de la charge sur le temps de pompabilité de la résine BORDEN 5004 :

Tableau 4 :

20

Température (°C)	5004	5004 + 78% de CaCO_3 + 50% de SiO_2	5004 + 25% de SiO_2
120	8h20	9h10	
140	3h00	2h50	3h10
160	1h00	1h15	1h05

Le temps de prise de la résine 5004 est peu sensible à la quantité de charge, ainsi que de la nature de la charge inerte.

Essai 3 : Résistance à la compression

5 L'influence de charges sur les propriétés mécaniques des résines a été étudiée par mesure de la résistance à la compression.

L'effet de charges est observé sur la résine 5002 prise à 80°C après 3 jours. L'ensemble des mesures sont résumées dans le tableau 5. De façon générale, comme pour la viscosité, il y a augmentation de la résistance avec la
10 quantité de particules ajoutée.

De plus, toutes les valeurs de résistance sont nettement plus fortes que celles correspondantes à une formulation classique de laitier de ciment qui se situe autour de 30 à 50 MPa.

15 Tableau 5:

Mesure de la résistance à la compression Rc (Mpa)

Résine BORDEN 5002 + charge

% de charge	0	0,5	1	2	5	10	15	20	25
Fumée de silice	60				68	80	57	58	
CaCO ₃	60				62	75		80	60
Micro silice	60	70	97	81					

20 En particulier, pour la microsilice qui a la granulométrie la plus fine parmi les charges, l'effet de résistance est le plus notable. En effet, le remplissage de la matrice organique est beaucoup plus dense avec les particules fines, ce qui explique l'augmentation de la résistance.

Afin de tenter d'augmenter la valeur de la résistance à la compression, on peut utiliser des mélanges de charges dont les pourcentages sont déterminés en optimisant la compacité à sec du mélange.

Les formulations de charge définies dans le tableau 6 pourraient être
5 avantageusement utilisées.

Tableau 6 : Formulations de charges

Formulation	no 1	no 2	no 3
Composition	-10% de fumée de silice, -15% de CaCO_3 , -20% de silice	-10% de fumée de silice, -10% de CaCO_3 , -10% de silice	-5% de fumée de silice, -12,5% de CaCO_3 , -12,5% de silice
Résistance Rc avec de la résine 5002, à 80°C.	94	98	96

On voit qu'une optimisation du mélange de charge conduit à des
10 résistances à la compression améliorées.

Relation entre la perméabilité (K), la vitesse du son (V.) dans le matériau et la résistance à la compression (Rc)

Afin d'établir l'effet de charge minérale sur un ensemble de propriétés
15 mécaniques, différentes techniques ont été utilisées. Les résultats de mesures sont regroupés dans les tableaux 7 et 8 suivants:

Tableau 7 : Résine + 25% de fumée de silice

Résines	Densité	V. du son (m/s)	K (mDarcy)	Rc (Mpa)
5002 (5 j à 120°C)	1,35	2,19	$9,2 \cdot 10^{-3}$	96-102
5004 (5 j à 120°C)	1,38	2,2	$6,1 \cdot 10^{-3}$	53-59

Tableau 8 : Résine + 50% de CaCO₃

5

Résines	Densité	V. du son (m/s)	K (mDarcy)	Rc (Mpa)
5002 (5 j à 120°C)	1,54	2,2	$1,9 \cdot 10^{-2}$	126-131
5004 (5 j à 120°C)	1,55	2,4	$4,41 \cdot 10^{-7}$	49

On peut faire les remarques suivantes sur ces mesures:

- Densité: Les formulations de résines initiales ayant des densités de même ordre de grandeur , autour de 1.1, les valeurs de densité du matériau de cimentation ne dépend que du type et de la quantité de charge ajoutée. Par exemple, selon les tableaux 7 et 8, avec 25% de fumée de silice, on obtient une densité d'environ 1,35-1,38, avec 50% de CaCO₃, on obtient une densité d'environ 1,54-1,55.

- Perméabilité: La fumée de silice et le carbonate ayant la même granulométrie, et malgré l'écart important en quantité, les matériaux ont des perméabilités comparables pour chaque type de résine.

- Résistance à la compression: A partir d'une résine modifiée à l'alcool furfurylique, une augmentation de la résistance à la compression est mesurée entre les deux types de charges due à la différence de proportion de charge ajoutée.

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définis comme il suit :

- 5 1) Méthode de cimentation dans un puits foré dans le sol, dans laquelle on injecte, à partir de la surface, un matériau liquide comportant de la résine phénol-formol, caractérisée en ce que l'on effectue les étapes suivantes :
- on modifie ladite résine par une quantité déterminée d'alcool furfurylique, de façon à obtenir un temps de prise dudit matériau compatible avec le
 - 10 temps d'injection et les conditions de fond de puits, notamment la pression et la température,
 - on ajoute une quantité de charge minérale inerte vis-à-vis de ladite résine, de façon à obtenir une viscosité déterminée dudit matériau pendant l'injection.
- 15
- 2) Méthode de cimentation selon la revendication 1, dans laquelle on utilise un mélange de charges inertes de granulométrie comprise entre 0,01 et 100 μm , la compacité à sec dudit mélange étant optimisée.
- 20 3) Matériau thermodurcissable de cimentation dans un puits foré dans le sol comportant de la résine phénol-formol, caractérisé en ce que ladite résine est modifiée par une quantité d'alcool furfurylique et comporte au moins une proportion d'une charge granulaire inerte destinée à stabiliser la viscosité dudit matériau liquide, en fonction de la température.
- 25
- 4) Matériau selon la revendication 3, dans lequel ladite résine est de la résine phénol-formaldéhyde de type résol.

5) Matériau selon l'une des revendications 3 ou 4, dans lequel ladite charge est choisie dans le groupe constitué par la fumée de silice, la silice, la microsilice, le carbonate de calcium, ou leur mélange.

5 6) Matériau selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel ladite charge comporte de la microsilice dans une teneur comprise entre 0,5 et 2% en poids.

10 7) Matériau selon l'une des revendications 3 à 6, dans lequel ladite charge comporte de la fumée de silice ou du CaCO_3 dans une teneur comprise entre 10 et 50% en poids.

