



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **317537**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷

E 21B 33/138

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20015222	(86)	Innt.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2001.10.25	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2001.10.25	(30)	Prioritet	2000.10.26, US, 697368
(41)	Alm.tilgj	2002.04.29			
(45)	Meddelt:	2004.11.08			
(71)	Søker	Halliburton Energy Services Inc , P O Box 1431, OK73536-0431 DUNCAN, US			
(72)	Oppfinner	Larry S Eoff, 2201 Cedar, OK73533 DUNCAN, US			
		Reddy R Baireddy, , Duncan, OK, US			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS , Postboks 765 Sentrum, 0106 Oslo, NO			
(54)	Benevnelse	Forhindring av strømming gjennom undergrunnsområder			
(56)	Anførte publikasjoner	NO B1 301546, NO B1 178474, NO B1 314202			
		US 4845134, US 4493928, US 5599916, GB A 2332224			
(57)	Sammendrag				

Den foreliggende oppfinnelsen frembringer fremgangsmåter for forhindring av strømming av vann eller gass eller begge deler gjennom et undergrunnsområde som har en høy temperatur og en dybde slik at en lang pumpetid er på krevd for å plassere en tetnings/forseglingssammensetning deri. Fremgangsmåtene omfatter hovedsakelig trinnene med å fremstille en polymer tetningssammensetning omfattende vann, et tverrbindingsmiddel og en utvalgt vannløselig polymer som reagerer med tverrbindingsmiddelet og danner en tetningsgel som er stabil i en ønsket tidsperiode ved temperaturen i området og har en pumpetid før gelatinering under tilstedeværelsen av tverrbindingsmiddelet hvorved sammensetningen kan pumpes til dybden av området og plasseres deri. Deretter pumpes tetnings/forseglingssammensetningen inn i området og tillates å danne en tetningsgel deri.

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører forbedrede fremgangsmåter for å forhindre vann- og/eller gasstrømning gjennom et undergrunnsområde, og spesielt slike fremgangsmåter der undergrunnsområdet har en høy temperatur og er på en dybde som krever lang pumpetid.

5

Produksjonen av vann med olje og/eller gass fra brønner utgjør et stort problem og en stor kostnad ved produksjon av olje og gass. Mens olje og gassbrønner vanligvis kompletteres i hydrokarbonproduserende formasjoner, når det er et vannproduserende område nær den hydrokarbonproduserende formasjonen, gjør den høye mobiliteten til vann at det strømmer inn i den hydrokarbonproduserende formasjonen på grunn av naturlige brudd/sprekker og områder med høy permeabilitet. I produksjonen fra slike brønner, blir ofte forholdet mellom vann og hydrokarboner så høyt at kostnaden ved å produsere vannet, separere det fra hydrokarbonene og deretter bli kvitt det, representerer et betydelig økonomisk tap.

15

For å redusere produksjonen av uønskede vann- og/eller gass fra hydrokarbonproduserende formasjoner, har vandige polymerløsninger som inneholder tverrbindingsmidler blitt anvendt tidligere. Slike vandige polymerløsninger har blitt pumpet inn i de hydrokarbonproduserende formasjoner slik at de går inn i vann- og/eller gassområdene inne i eller nær formasjonene og kryssbindes der. Denne tverrbindingen av polymerløsninger forårsaker at de danner stive geler som stopper eller reduserer strømmingen av uønsket vann og/eller gass.

20

Mens anvendelsen av vandige polymerløsninger for å redusere produksjonen av uønsket formasjonsvann og/eller –gass har oppnådd varierende grader av vellykkethet, har tverrbindingsmidlene som brukes til å kryssbinde polymeren ofte inneholdt krom eller fenol/formaldehyd. Disse tverrbindingsmidlene er uønskede enten fordi de er giftige eller produserer tverrbindingsgeler som har lav gelstabilitet ved høy temperatur og/eller ved pH-verdier større enn omtrent 8.

30

I tillegg har de vandige polymersammensetningene anvendt hittil for å redusere produksjonen av uønsket vann og/eller gass fra undergrunnsområder med høye temperaturer og som krever lange pumpetider, ofte ikke vært vellykkede. Det vil si at sammensetningene ikke har produsert geler som forblir stabile ved de høye temperaturene som er involvert og/eller de har ikke hatt den påkrevde pumpetiden ved de høye temperaturene til å nå å komme på plass i undergrunnsområdet.

35

Således er det fortsatt behov for forbedrede fremgangsmåter for å forhindre vannstrømning gjennom undergrunnsområder.

Den foreliggende oppfinnelsen frembringer forbedrede fremgangsmåter for å forhindre uønsket vann og/eller gasstrømning gjennom et undergrunnsområde gjennomboet av et borehull. Undergrunnsområdet kan ha høy temperatur eller være ved en slik dybde at det er påkrevd med lang pumpetid for å plassere tetningssammensetningen. Fremgangsmåtene omfatter hovedsakelig fremstilling av en polymertetningsforbindelse omfattende vann, et tverrbindingsmiddel og en utvalgt vannløselig polymer eller blanding av polymerer som reagerer med tverrbindingsmiddelet og danner en tetningsgel som er stabil i en ønsket tidsperiode ved temperaturen i undergrunnsområdet og har tilstrekkelig pumpetid før geldannelse under tilstedeværelse av tverrbindingsmiddelet slik at sammensetningen kan pumpes til dybden av området og plasseres i dette. Deretter pumpes forseglings-/tetningssammensetningen inn i området via en brønn som trenger inn i området og tetningssammensetningen tillates å danne en tverrbundet gel i området.

Avhengig av temperaturen i undergrunnsområdet som skal forsegles og den påkrevde pumpetiden, anvendes en utvalgt type vann og en utvalgt vannløselig polymer. Vannet velges ut fra naturlig sjøvann, syntetisk sjøvann, saltvann, umettet saltvann og ferskvann. Mens forskjellige vannløselige polymerer kan anvendes, er egnede slike polymerer polyakrylamid, AMPS®/N-N-akrylamidkopolymerer, sulfonert styren/maleinsyreanhydridkopolymerer, vinylpyrrolidon/AMPS®/akrylamid-terpolymerer og AMPS®/N-N-dimetylakrylamid/akrylamid-terpolymerer.

Kryssbindingsmiddelet som anvendes i samsvar med den oppfinnelsen er fortrinnsvis kitosan som er biologisk nedbrytbar og ikke-giftig glukosaminpolymer derivert fra kitin.

For å redusere pumpetiden for tetningssammensetningen ifølge oppfinnelsen mens temperaturen opprettholdes der det dannes en stabil gel, kan et geldanningsakselereringsmiddel innbefattes i tetningssammensetningen. Vektforholdet av polymer og kryssbinder kan også varieres for å forlenge eller forkorte pumpetiden.

Det er således et generelt formål med den foreliggende oppfinnelsen å frembringe forbedrede fremgangsmåter for å forhindre uønsket vann- og/eller gasstrømning i et undergrunnsområde.

Andre og videre formål, trekk og fordeler i den foreliggende oppfinnelsen vil lett komme klart frem for en fagmann under lesning av beskrivelsen av foretrukne utførelsesformer som følger.

- 5 Den foreliggende oppfinnelsen frembringer en fremgangsmåte for å forhindre uønsket vann- og/eller gasstrømning gjennom et undergrunnsområde gjennomtrengt av et borehull. Som nevnt kan undergrunnsområdet ha en høy temperatur og være på en slik dybde at det kreves en lang pumpetid for å plassere tetningssammensetningen. Betegnelsen "høy temperatur/temperaturer" skal her bety en temperatur i området fra
10 omtrent 65 °C til omtrent 260 °C. Betegnelsen "lang pumpetid/tider" skal her bety en pumpetid i området fra omtrent to timer til omtrent 14 dager. "Pumpetid" er lengden på tiden fra når en polymertetningssammensetning ifølge oppfinnelsen fremstilles/klar-
gjøres og når sammensetningen danner en gel slik at den ikke lenger kan pumpes inn i eller gjennom en porøs steinformasjon uten å sprekke opp formasjonen.

- 15 Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter hovedsakelig trinnene med å fremstille en polymertetningssammensetning omfattende vann, et tverrbindingsmiddel og en utvalgt vannløselig polymer eller blanding av polymerer som reagerer med tverrbindingsmiddelet og danner en tettende gel som er stabil i en ønsket tidsperiode
20 ved temperaturen i området. Den polymere tetningssammensetningen har også en pumpetid før geldannelse ved tilstedeværelsen av tverrbindingsmiddelet hvorved sammensetningen kan pumpes til dybden av området og plasseres deri. Etter fremstillingen pumpes tetningssammensetningen inn i området i borehullet som penetrerer det og tillates å danne en tverrbundet tetningsgel i området.

- 25 En har funnet ut at temperaturen der det skjer geldannelse, tiden som den resulterende gelen er stabil og pumpetiden til en vandig polymersammensetning inneholdende et tverrbundet middel, alle kan styres ved korrekt valg av vann og polymer eller polymerene som anvendes i sammensetningen. Vannet kan velges ut fra naturlig
30 sjøvann, syntetisk sjøvann, saltvann, ikke-mettet saltvann og ferskvann og polymeren eller polymerene kan velges ut fra homopolymerer, kopolymerer, terpolymerer eller blandinger av disse. Ved å øke nivået av store monomerer i den utvalgte polymeren eller polymerene som anvendes, kan temperaturen der polymersammensetningen danner en gel heves, pumpetidene kan økes ved en bestemt temperatur og stabiliteten til gelen
35 ved en bestemt temperatur kan reduseres eller økes. En relativt kort gelstabilitet kan anvendes for midlertidig forsegling av et undergrunnsområde mens en gel som har lang

termisk stabilitet kan anvendes for tetting/forsegling av et undergrunnsområde i en utstrakt tidsperiode.

- 5 I tillegg til de spesielle typene av vann og polymer som anvendes i tetningssammensetningen, kan geltiden og gelstabiliteten varieres ved å variere vektforholdet av polymeren og tverrbindingsmiddelet i tetningssammensetningen og/eller innbefatte et geldanningsakselereringsmiddel i sammensetningen.

- 10 Tetningssammensetningene som anvendes i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen omfatter vann, et tverrbindingsmiddel og en utvalgt vannløselig polymer eller blanding av polymerer som reagerer med tverrbindingsmiddelet og danner en tetningsgel som har en ønsket pumpetid før geldannelse er stabil og i en ønsket tidsperiode ved temperaturen i undergrunnsområdet der den plasseres.

- 15 Vannet i tetningssammensetningen kan være naturlig sjøvann, syntetisk sjøvann, saltvann, ikke-mettet saltvann eller ferskvann. Den spesielle typen av vann som anvendes endrer pumpetiden til tetningssammensetningen før det skjer geldannelse. Generelt øker pumpetiden med økende saltkonsentrasjonen i vannet. Når kitosan anvendes som tverrbindingsmiddel, kan vannet innbefatte en organisk eller uorganisk
20 syre for å lettgjøre oppløsningen av kitosan.

- Det foretrukne tverrbindingsmiddelet for anvendelse i samsvar med oppfinnelsen er kitosan som er biologisk nedbrytbart og ikke-giftig. Kitosan er et polymerglukosamin-derivat av kitin som er en naturlig forekommende glukosaminpolysakkarid strukturelt
25 lignende cellulose. Kitin er hovedbestanddelen i skjell av krabber, hummere og biller.

- Kitosanpolymerer har til nå blitt kryssbundet med kryssbindingsmidler slik som glioksyl, glutaraldehyd, oksalsyrer og syreanhydrider og anvendt som svært absorberende materialer (se US patentnr. 5,599,916 av Dutkiewicz m. fl. 4. feb. 1997),
30 geler med høyabsorberingsevne (se US patentnr. 4,835,265 av Muzzarelli 30. mai 1989), svært anrikede magnetiske partikler (se US patentnr. 5,864,025 av Glasser m. fl. 26. juni 1999) og andre lignende materialer (som beskrevet av Roberts og Taylor i Journal of Applied Polymer Science, vol. 31, side 1169-1176 [1986]).

- 35 Forskjellige vannløselige polymerer kan anvendes i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen. Eksempel på slike egnede polymerer innbefatter, men er ikke begrenset til, polyakrylamid, polyvinylpyrrolidon AMPS® (2-akrylamid-2-metylpropansulfonsyre)/

akrylamidkopolymerer, sulfonert styren/maleinsyreanhydridkopolymerer, vinylpyrrolidon/ AMPS®/N-N-dimetylakrylamid/akrylamid-terpolymerer, polyketoner og oksidert polyvinylalkohol. De vannløselige polymerene som anvendes i den foreliggende oppfinnelsen kan selv være biologisk nedbrytbare og/eller ikke-giftige.

- 5 Eksempler på slike polymerer innbefatter alginsyrederivater, oksidert polyvinylalkohol og lavmolekylærvekt akrylpolymerer.

Generelt, ved å øke andelen av store eller mindre reaktive monomerer i polymeren, kan temperaturen der det skjer geldannelse økes, pumpetiden i en gitt temperatur kan økes
 10 og/eller stabiliteten til den dannede gelen kan økes eller reduseres. For eksempel når et undergrunnsområde som skal tettes/forsegles har en temperatur i området fra omtrent 21 °C til omtrent 110 °C og krever en pumpetid i området fra omtrent 2 timer til omtrent 96 timer, kan den vannløselige polymeren som anvendes i tetningssammensetningen være polyakrylamid eller AMPS®/akrylamidkopolymer. Når undergrunnsområdet har en
 15 temperatur i området på fra omtrent 93 °C til omtrent 177 °C og krever en pumpetid i området fra omtrent 2 timer til omtrent 14 dager, kan den vannløselige polymeren være en sulfonert styren/maleinsyreanhydridkopolymer, en vinylpyrrolidon/AMPS®/akrylamidterpolymer, en AMPS®/N-N-dimetylakrylamid/akrylamid-terpolymer eller en blanding av slike polymerer.

20 Mens det biologisk nedbrytbare og ikke-giftige kitosan foretrekkes for anvendelse som det organiske tverrbindingsmiddelet i samsvar med denne oppfinnelsen kan forskjellige andre organiske tverrbindingsmidler også anvendes i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen. Eksempler på slike organiske tverrbindingsmidler er polyalkyleniminier,
 25 polyalkylenpolyaminer og blandinger av disse. I tillegg kan vannløselige polyfunksjonalifatiske aminer, arylalkylaminer og heteroarylalkylaminer anvendes.

Generelt er den vannløselige polymeren som anvendes innbefattet i en tetningssammensetning i denne oppfinnelsen i en mengde i området på fra omtrent 0,5 vekt % til
 30 omtrent 20 vekt % i forhold til sammensetningen. Tverrbindingsmiddelet er innbefattet i tetningssammensetningen i en mengde i området på fra omtrent 0,5 vekt % til omtrent 15 vekt % i forhold til sammensetningen. Vektforholdet av den vannløselige polymeren og kitosantverrbindingsmiddelet er i området på fra omtrent 50:1 til omtrent 1,1:1.

35 Som nevnt ovenfor kan vektforholdet av den vannløselige polymeren i forhold til tverrbindingsmiddelet varieres for å endre pumpetiden før geldannelse og andre egenskaper av tetningssammensetningen. Det vil si at vektforholdet mellom den vannløselige

polymeren som brukes i forhold til kryssbindingsmiddelet kan varieres i området på fra omtrent 10:1 til omtrent 400:1 for å oppnå de ønskede resultater.

- Geldanningsakselereringsmiddelet nevnt ovenfor, som kan brukes for å redusere
- 5 pumpetiden før geldannelse ved en gitt temperatur, kan være en pH-styrt forbindelse slik som et alkalimetallkarbonat, bikarbonat eller hydroksyd, en mineralsyre slik som saltsyre, en organisk syre slik som eddiksyre, en Lewis-syre slik som borsyre eller andre forbindelser slik som ammoniumklorid, urea og laktose. Av disse foretrekkes borsyre. Når den anvendes, tilsettes borsyre til tetningssammensetningen ifølge oppfinnelsen i en
- 10 generell mengde i området på fra omtrent 0,005 vekt % til omtrent 0,1 vekt % i forhold til sammensetningen.

For ytterligere å illustrere fremgangsmåtene og tetningssammensetningene ifølge oppfinnelsen gis følgende eksempler.

15

Eksempel 1

- Det ble fremstilt polymertetningssammensetninger ifølge den foreliggende oppfinnelsen ved å anvende ferskvann eller ikke-mettet kaliumkloridsaltvann og en polyakrylamid-
- 20 polymer. Polyakrylamidpolymeren som ble brukt, var et fast stoff omfattende 90 molprosent akrylamid og 10 molprosent akrylatsalt fra akrylamidhydrolyse. Molekylvekten til polymeren var 5 000 000. Tverrbindingssmiddelet brukt i tetningssammensetningen var polyetylenimin.

- 25 Polymerløsningene som ble testet, ble fremstilt ved å blande den faste polymeren med vann i en blandingsinnretning i den tidsperioden som var påkrevd for fullstendig å dispergere og oppløse polymeren i vann. Mengdene vann og polymer som ble anvendt, var slik at den resulterende løsningen inneholdt polymer i en mengde på 0,7 vekt % av løsningen. Hvis en geldanningsakselerator ble innbefattet i polymerløsningen, ble den
- 30 tilsatt etterfulgt av tverrbindingssmiddelet med noen få ekstra minutters blanding i blanderen. Deretter ble pumpetiden av gelen, det vil si tiden som krevdes for at polymersammensetningen skulle gjennomgå geldannelse ved en bestemt temperatur, målt ved å bruke en av de tre forskjellige pumpetidsmålingsprosedyrene som følger.

Metode A - Brookfield-Viskositetsmetoden

- 5 Omtrent 300 milliliter av polymersammensetningen som skulle testes ble plassert i et 400 milliliter begerglass. Begerglasset ble så innført i et foroppvarmet, termostatstyrt Brookfield-viskometer utstyrt med en nr. 2 spindel. Omdreiningshastigheten til spindelen ble satt til 10 omdreininger pr minutt og variasjonen i viskositet ble målt ved temperatur som funksjon av tiden. Tiden som krevdes for å nå en viskositet på 5000
10 centipoise ble tatt som pumpetiden.

Metode B - Moment-Rheometer-Metoden

- I samsvar med denne metoden ble et moment-rheometer som var i stand til å varme opp
15 polymerløsningen som skulle testes, til temperaturer over vannets kokepunkt og høye trykk (opptil $689,5 \cdot 10^5$ Pa), ble brukt til å måle geldannelsen av polymersammensetningen ved å måle endringer i momentet som funksjon av tiden ved en gitt temperatur. Viskositetsendringen ble målt i Bearden-enheter (Bearden units, Bc). Polymersammen-setningen ble betraktet å være en gel når dens konsistens nådde
20 50 Bc.

Metode C – forseglet rørmetode

- Et 16 mm x 150 mm borsilikat glassrør med en skrukork eller et 10,2 cm trykkrør med
25 en skrukork ble fylt omtrent halvfullt med polymersammensetningen som skulle testes. Røret ble spytt med nitrogen og skrukorken ble forseglet med en høytemperatur siliciumsement. I tillegg ble det brukt en TEFLON®-plugg inne i korken. Røret ble plassert i en stålbombe og bomben ble plassert i en foroppvarmet ovn med testtemperaturen. Røret og tetningssammensetningen ble oppvarmet i ovnen og
30 periodisk ble stålbomben fjernet fra ovnen og røret ble fjernet fra bomben og tillatt å nedkjøles under omtrent 65 °C. Deretter ble røret inspisert ved å snu det 90° fra oppestående stilling og målt prosent geldannelse. Denne målingen ble utført ved å bruke følgende likning: % geldannelse = $100 \times [(L-T)/(L-H)]$ der T er lengden av væske/gel-nivået når røret er i horisontal stilling, L er lengden av røret og H er høyden
35 til den initielle fluidkolonnen når røret er i vertikal posisjon. Pumpetiden var tiden som trengtes for å nå en prosent geldannelse på 94 % eller høyere.

Hvis synerese av en gel fant sted etter at den var dannet, ble syncresen målt på samme måte som beskrevet i metode C ovenfor bortsett fra at H i ligningen representerer høyden av gelkolonnen før gelen har eldet ved en gitt temperatur.

- 5 Resultatene av pumpetidstestene så vel som polymersammensetningskomponentene og mengden av komponentene er gitt i tabell 1 nedenfor.

10

15

20

25

30

35

TABELL I

Pumpetidstester ved anvendelse av akrylamidpolymer og polyetylenimin tverr-bindingsmiddel

Test nr	Tverrbindings- middelkonsentrasjon vekt % av polymer- sammensetning	Type geldannings- akselator tilsatt mengde	Type vann brukt	pH av polymer- løsning før tilsetning av tverrbinding- smiddel	pH av polymerløsning etter tilsetning av tverrbindings- middel	Temperatur, °C	Pumpetid, timer	Gelstabilitet og/eller kommentarer
EFFEKT AV GELDANNINGSTEMPERATUR								
1	0,47	Ingen	2% KCl	-	-	69	21,75 ¹	-
2	0,47	Ingen	2 % KCl	5,56	10,1	80	11,53 ¹	-
3	0,47	Ingen	2 % KCl	-	-	75	14,75 ¹	-
4	1,0	Ingen	Ferskvann	-	-	93	3 ²	-
5	1,0	Ingen	Ferskvann	-	-	110	2,5 ²	Synerese etter 35 dager
6	1,0	Ingen	2 % KCl	-	-	110	3 ²	Synerese etter 70 dager

VIRKNING AV GELATINERINGSKSELERATOR

7	0,47	Ingen	2 % KCl	-	-	69	21,75 ¹	
8	0,47	Borsyre – 0,12 g	2 % KCl	-	-	70	13,72 ¹	
9	0,47	Natrium- karbonat 2 vekt%	2 % KCl	-	10,3	75	14,7 ¹	
10	0,47	fortynnet HCL	2 % KCl	-	3,63	75	7,9 ¹	

VIRKNING AV TVERRBINDINGSMIDDEL

11	0,47	Ingen	2 % KCl	-	-	69	21,75 ¹	-
12	0,24	Ingen	2 % KCl	-	-	69,5	17 ¹	-

¹metode A, ²metode B

Fra tabell 1 kan man se at polymersammensetningene som inneholdt polyakrylamid hadde forskjellige pumpetider avhengig av temperaturen, typen vann brukt, vektforhold
5 av polymer i forhold til tverrbindingmiddel og pH'en til sammensetningen.

Eksempel 2

Testprosedyren beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt bortsett fra at polymeren som ble
10 anvendt i testene var en fast AMPS®/akrylamidkopolymer inneholdende 25 molprosent AMPS® og 75 molprosent akrylamid og med en molekylvekt på 7 000 000. Resultatene av disse testene er gitt i tabell II nedenfor.

15

20

25

30

35

TABELL II

Pumpetidfester ved anvendelse av AMPS®/akrylamidpolymer og polyetylenimintverrbindingmiddel

Test nr	Tverrbindingss- middelkonsentrasjon vekt % av polymer- sammensetning	Type geldannings- akselerator tilsatt mengde	Type vann brukt	pH av polymer- løsning før tilsetning av tverrbindingss- middel	pH av polymerløsning g etter tilsetning av tverrbindingss- middel	Temperatu r, °C	Pumpetid, timer
---------	---	--	-----------------------	--	--	--------------------	--------------------

5

EFFEKT AV GELDANNINGSTEMPERATUR

1	0,47	Ingen	2 % KCl	6,0	10,6	63	20,25 ¹
2	0,47	Ingen	2 % KCl	-	-	75	8,33 ¹
3	0,47	Ingen	2 % KCl	-	-	85	3,92 ¹

EFFEKT AV GELDANNINGSKSELERATOR

4	0,47	Borsyre – 0,28 g	2 % KCl	-	9,61	67	0,63 ¹
5	0,47	Borsyre – 0,28 g	2 % KCl	-	-	51	0,58 ¹
6	0,47	Borsyre – 0,04 g	2 % KCl	-	-	74	4,88 ¹

7	0,47	15 % saltsyre	2 % KCl	2,6	-	71	9,67 ¹
8	0,47	1 % natrium- karbonat	2 % KCl	9,37	10,6	71	15,25 ¹

VIRKNING AV TVERRBINDINGSMIDDEL

9	0,07	Borsyre – 0,03 g	2 % KCl	-	-	80	1,7 ¹
10	0,7	Borsyre – 0,03 g	2 % KCl	-	-	74	4,9 ¹

VIRKNING AV VANNTYPE

11	0,47	Ingen	2 % KCl	-	-	86	3,9 ¹
12	0,47	Ingen	Sjøvann ²	8,61	10,2	86	3,25 ¹
13	0,47	Borsyre – 0,28 g	2 % KCl	-	-	67	0,63 ¹
14	0,47	Borsyre – 0,28 g	Sjøvann ²	-	9,32	85	3,5 ¹

¹metode A, ²syntetisk sjøvann

Eksempel 3

Prosedyren beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt bortsett fra at den anvendte polymeren i
5 testen var en fast vinylpyrrolidon/ AMPS®/akrylamidterpolymer inneholdende 30
molprosent vinylpyrrolidon, 60 molprosent AMPS® og 10 molprosent akrylamid og
som hadde en molekylvekt på 5 000 000. Resultatene av testene som viser virkningene
av temperaturen er gitt i tabell III nedenfor.

TABELL III

**Pumpetidtester ved anvendelse av vinylpyrrolidon/AMPS®/akrylamidterpolymer
5 og polyetylenemintverrbindingsmiddel – virkninger av temperatur**

Test nr.	Tverrbindings- middels konsentrasjon, vekt % av polymer- sammensetning	Type vann brukt	Temperatur °C	Pumpetid ¹ , timer	Gel-stabilitet og/ eller kommentarer
1	2	2 % KCl	110	-	Ingen geldannelse på 164 timer
2	2	2 % KCl	135	336	29 % synerese på 64 dager
3	2	2 % KCl	149	72 (90 % geldannelse)	Gel ødelagt etter 14 dager
4	2	1 % KCl	127	120	Stabil (>84 dager)
5	2	1 % KCl	135	24	6 % synerese etter 85 dager
6	1	2 % KCl	110	-	Ingen geldannelse etter 164 dager
7	1	2 % KCl	127	336	Stabil (>94 dager)
8	1	2 % KCl	135	96	12 % synerese etter 88 dager
9	1	2 % KCl	149	24	Litt viskøs etter 14 dager
10	1	2 % KCl	163	4	Gel ødelagt etter 4 dager

11	1	1 % KCl	110	24	Stabil (>81 dager)
12	1	1 % KCl	127	21	Stabil (>81 dager)
13	1	1 % KCl	149	2	Gel ødelagt (klumper) etter 23 timer
14	1	0,5 % KCl	110	28	Stabil (>74 dager)
15	1	0,5 % KCl	135	24	Stabil (>81 dager)
16	1	Ferskvann	110	32	Stabil (>94 dager)
17	1	Ferskvann	127	28	Stabil (>94 dager)
18	0,5	2 % KCl	127	168	Stabil (>86 dager)
19	0,5	2 % KCl	135	72	12 % synerese på 74 dager
20	0,5	2 % KCl	163	3	Gel ødelagt etter 6 dager
21	0,5	1 % KCl	110	28	Stabil (>74 dager)
22	0,5	1 % KCl	127	48	Stabil (>74 dager)
23	0,5	1 % KCl	135	24	Gel ødelagt (klumper)

¹metode A

Resultatene av testene som viser virkningen av den brukte vanntypen er gitt i tabell IV nedenfor.

5

TABELL IV

Pumpetidtester ved anvendelse av vinylpyrrolidon/AMPS®/akrylamidterpolymer og polyetylenemintverrbindingmiddel – virkninger av vanntype

Test nr.	Tverrbindings- middels konsentrasjon, vekt % av polymer- sammensetning	Type vann brukt	Temperatur °C	Pumpetid ¹ , timer	Gel-stabilitet og/ eller kommentarer
1	1	2 % KCl	110	-	Ingen geldannelse på 7 dager
2	1	0,5 % KCl	110	28	Stabil (>74 dager)
3	1	Ferskvann	110	32	Stabil (>94 dager)
4	0,5	2 % KCl	110	144	Stabil (>86 dager)
5	0,5	1 % KCl	110	28	Stabil (> 74 dager)
6	1	2 % KCl	127	336	Stabil (>94 dager)
7	1	1 % KCl	127	21	Stabil (>81 dager)
8	1	Ferskvann	127	28	Stabil (>94 dager)
9	0,5	2 % KCl	127	168	Stabil (>86 dager)

10

10	0,5	1 % KCl	127	48	Stabil (>74 dager)
11	2	2 % KCl	135	336	29 % synerese på 64 dager
12	2	1 % KCl	135	24	6 % synerese på 85 dager
13	1	2 % KCl	135	96	12 % synerese på 88 dager
14	1	1 % KCl	135	48	5 % synerese på 88 dager
15	1	0,5 % KCl	135	24	Stabil (>81 dager)
16	1	Ferskvann	135	48	Gel ødelagt (klumper)
17	0,5	2 % KCl	135	72	12 % synerese på 74 dager
18	0,5	1 % KCl	135	24	Gei ødelagt (klumper)
19	1	2 % KCl	149	24	Lett viskøs på 14 dager
20	1	1 % KCl	149	2	Gel ødelagt (klumper) etter 23 timer

¹metode A

Resultatene av testene som viser virkningen av gelakselerator og tverrbindingsmiddel-konsentrasjon er gitt i tabell V nedenfor.

5

TABELL V
Pumpetidtester ved anvendelse av vinylpyrrolidon/AMPS®/akrylamidterpolymer og polyetylenintverrbindingsmiddel –
virknninger av geldanningsakselerator og tverrbindingsmiddelkonsentrasjon

Test nr.	Tverrbindings-middels konsentrasjon, vekt % av polymer-sammensetning	Type geldannings-akselerator tilsatt mengde	Type vann brukt	pH av polymerløsning etter tilsetning av tverrbindings-middel	Temperatur °C	Pumpetid ¹ , timer	Gel-stabilitet og/ eller kommentarer
1	0,47	Ingen	2 % KCI	10,8	89	34	-
2	0,47	Borsyre-0,28g	2 % KCI	9,8	91	13	-
3	0,25	Ingen	2 % KCI	-	110	168	Stabil (> 64 dager)
4	0,50	Ingen	2 % KCI	-	110	144	Stabil (> 86 dager)
5	1	Ingen	2 %	-	110	-	Ingen gel-

			KCI				dannelse i 168 timer
6	2	Ingen	2 % KCI	-	110	-	Ingen gel-dannelse i 168 timer
7	0,5	Ingen	1 % KCI	-	110	28	Stabil (>74 dager)
8	1	Ingen	1 % KCI	-	110	24	Stabil (>74 dager)
9	1	Ingen	2 % KCI	-	127	336	Stabil (>94 dager)
10	0,5	Ingen	2 % KCI	-	127	168	Stabil (>86 dager)
11	0,25	Ingen	2 % KCI	-	127	96	Stabil (>64 dager)
12	2	Ingen	2 % KCI	-	135	336	29 % synerese i 64 dager
13	1	Ingen	2 % KCI	-	135	96	12 % synerese i 88 dager
14	0,5	Ingen	2 % KCI	-	135	72	12 % synerese i 74 dager
15	1	Ingen	2 % KCI	-	149	24	Lett viskøs i 14 dager

16	2	Ingen	2 % KCI	-	149	72 (90 % geldannelse)	Gel ødelagt på 14 dager
17	0,5	Ingen	2 % KCI	-	163	3	Gel ødelagt på 6 dager
18	1	Ingen	2 % KCI	-	163	4	Gel ødelagt på 4 dager
19	2	Ingen	2 % KCI	-	163	15	Svak gel

¹metode A

Eksempel 4

Testprosedyren beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt bortsett fra at det ble anvendt forskjellige polymerer i polymersammensetningene som var forskjellige når det gjaldt
5 type og mengder av store monomerer som var tilstede i polymeren. De anvendte polymerene og resultatene av testene er vist i tabell VI nedenfor.

10

15

20

25

30

TABELL VI

Pumpetidtester ved anvendelse av forskjellige kopolymerer og terpolymerer og polyetylenintverrbindingsmiddel¹

5

Terpolymerer, vekt % i polymersammensetning

Test no.	AMPSØ/AA kopolymer r, 30:70 molforhold	AMPSØ/AA kopolymer, 80:20 molforhold	AMPSØ/AA kopolymer, 90:10 molforhold	AMPSØ/N-N-DMA ² AA terpolymer, 50:30:20 molforhold	AMPSØ/N-N-DMA ² AA terpolymer, 60:50:10 molforhold	AMPSØ/N-N-DMA kopolymer 60:40 molforhold	VP ⁴ /AMPS Ø/AA terpolymer 30:60:10	VP ⁴ /AMPSØ/AA terpolymer 60:30:10	Tverrbindings- middel- konsentrasjon, vekt % av polymer- sammensetning	Type geldannin gs- akselerato r filsatt	pH	Tempe- ratur, °C	Pumpetid, timer	Gelstabilitet og /eller kommentarer
1	0,7	-	-	-	-	-	-	-	0,47	-	-	86	3,9	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	10,9	110	18	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	10,9	135	5	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	10,9	163	1,5	Gel ødelagt på 7 dager
5	-	1,4	-	-	-	-	-	-	1	-	10,8	163	2	Gel ødelagt på 7 dager
6	-	-	1,4	-	-	-	-	-	1	-	10,9	163	18	Gel ødelagt på

2AA betyr akrylamid

³N-N-DMA star for N-N-dimethylacrylamid,

4 VP betyr vinylpyrrolidon

Eksempel 5

Prosedyren beskrevet i eksempelet ble gjentatt bortsett fra at polymerene i
polymersammensetningen var sulfonerte styren-/maleinsyreanhydridkopolymerer som
5 hadde forskjellige forhold av sulfonert styren anhydrid i forhold til maleinsyreanhydrid
deri. Molekylvekten av polymerene var omtrent 10 000. I tillegg ble forskjellige
vektforhold mellom polymer og tverrbindingsmiddel testet ved bruk av forskjellige
vanntyper med og uten en geldanningsakselerator. Resultatet av disse testene er gitt i
tabell VII nedenfor.

10

15

20

25

30

35

TABELL VII

**Pumpetidtester ved anvendelse av sulfonert styren-/maleinanhydridpolymerer og
polyetylenemintverrbindingsmiddel**

Test nr.	Sulfonert styrene-/maleinsyre-anhydrid-molforhold	Polymer: tverrbindingsmiddel vektforh.	Vanntype anvendt ¹	Gelakselerator anvendt – vekt % av polymersammensetn.	Temperatur °C	Pumpetid, timer	Gelstab. og/eller kommentarer
1	1:1 ²	1:0,66	Deionisert (DI) vann	-	160	10	-
2	1:1 ²	1:0,66	DI vann	Borsyre – 0,003	160	10	Gel ødelagt på 7 dager
3	1:1 ³	1:1	DI vann	-	160	10	Gel ødelagt på 3 dager
4	3:1 ³	1:1	DI vann	-	160	2,5	Gel ødelagt på 3 dager
5	3:1 ³	1:0,5	2 % KCl	-	160	-	Ingen geldannelse
6	3:1 ³	1:1	2 % KCl	-	160	-	Ingen geldannelse
7	1:1 ⁴	1:1,5	2 % KCl	-	160	-	Ingen geldannelse
8	1:1 ⁴	1:0,5	DI vann	-	160	-	Ingen geldannelse
9	1:1 ⁴	1:1	DI vann	-	160	-	Ingen geldannelse
10	1:1 ⁴	1:1,5	DI vann	-	160	-	Ingen geldannelse
11	1:1 ⁴	1:0,5	2 % KCl	-	160	-	Ingen geldannelse
12	1:1 ⁴	1:1	2 % KCl	-	160	-	Ingen geldannelse
13	1:1 ⁴	1:1,5	2 % KCl	-	160	-	Ingen geldannelse

14	3:1 ⁴	1:0,5	DI vann	-	160	-	Ingen geldannelse
15	3:1 ⁴	1:1	DI vann	-	160	70 % gel ved 5,5 time	Gel ødelagt på 24 timer
16	3:1 ⁴	1:1,5	DI vann	-	160	5,5	Viskositetst ap etter 24 timer
17	3:1 ⁴	1:1,5	DI vann	urea – ,009	160	1,5	Gel ødelagt på 24 timer
18	3:1 ⁴	1:1,5	DI vann	Borsyre - ,03	160	4	Gel ødelagt på 24 timer
19	1:1 ⁵	1:1,3	DI vann	-	160	1,3	Stabil (>17 dager)
20	1:1 ⁵	1:1,3	2 % KCl	-	160	24	Stabil (>7 dager)
21	1:1 ⁵	1:1,3	DI vann	Urea – 1%	160	1,5	Stabil (>7 dager)
22	1:1 ⁵	1:1,3	DI vann	-	160	Stabil (>17 dager)	-

¹25 vekt% løsninger av polymer og 33 vekt % løsninger av tverrbindingsmiddel ble fremstilt ved anvendelse av den omgivende vanntypen. Løsningene ble brukt til å danne polymersammensetningene som bemerket nedenfor.

²10 g av 25 % polymerløsning ble blandet med 5 g av 33 % -løsningen av tverrbindingsmiddel og blandingen ble så fortynnet med en lik mengdevolum av deionisert vann.

³25%-løsningen av polymer ble fortynnet til 5 % med deionisert vann og så blandet med 33 %-løsningen av tverrbindingsmiddelet i et vektforhold på 10 g:5 g.

⁴25%-løsningen av polymer ble fortynnet til 10 % med deionisert vann og 2 % KCl som bemerket og ble blandet med 33 % tverrbindingsmiddel i et vektforhold på 10 g : 5 g.

⁵Ikke-fortynnede løsninger av polymer og tverrbindingsmiddel ble blandet i et vektforhold på 10 g: 5 g.

Av tabellene II – VII ovenfor, ser man at pumpetiden til en vandig polymersammensetning ifølge oppfinnelsen så vel som gelstabiliteten og tiden sammensetningen forblir i et forseglet område ved høy temperatur kan styres ved korrekt valg av vannet som anvendes, polymeren eller polymerene som brukes, vektforholdet mellom polymer og tverrbindingsmiddel og bruken eller ikke-bruken av en geldanningsakselerator.

Eksempel 6

- 10 Testporsjoner av høymolekylær vekt akrylamidpolymer med omtrent 10 % hydrolyse ble oppløst i forskjellige typer vann. En kitosantverrbindingsmiddelløsning ble fremstilt ved å løse opp 0,5 gram kitosan i 100 gram 1 vekt % eddiksyreløsning som ble kombinert med hver testporsjon, og testporsjonene ble oppvarmet til temperaturer i området fra 150°F til 190°F. Tiden det tok for testporsjonene å danne gel og typen geler
- 15 som ble dannet ble bestemt. Polymer til tverrbindingsvektforholdet, vannstype, pH og temperaturer for hver testporsjon sammen med testresultatene er gitt i tabell VIII nedenfor.

TABELL VIII

Tverrbindingsreaksjoner ved anvendelse av kitosan

Vektforhold mellom polymer og tverrforbinder	Vanntype brukt	Sammensetn. pH	Temp. °C	Geldannings-tid, timer	Geltype
14:1	Sjøvann	5,6	66	42	Lipping
14:1	Ferskvann	5,9	66	Ingen geldanning	-
14:1	Ferskvann m/2 % KCL	5,6	66	Ingen geldanning	-
14:1	Sjøvann	5,6	77	0,3	Lipping
14:1	Sjøvann	5,6	88	3	Lipping
28	Sjøvann	5,6	88	Ingen geldanning	-
7	Sjøvann	5,6	88	3,3	Lipping

Av tabell VIII kan man se at kitosan virker godt og er nyttig som en tverrforbinder i samsvar med denne oppfinnelsen.

Eksempel 7

Testporsjoner av en t-bulyakrylat/akrylamidkopolymerløsning eller en AMPS®/akrylamidkopolymerløsning i syntetisk sjøvann ble kombinert med kitosantverrbindingsmiddelløsningen beskrevet i eksempel VI ovenfor. Tverrbindingstestporsjonene ble oppvarmet til temperaturer i området på fra 77 °C til 93 °C. Tiden som krevdes for geldannelse og typen gel som ble dannet ble notert. Polymer til tverrbindingsmid-delforhold, vanntype og temperatur for hver testporsjon sammen med testresultatene er gitt i tabell IX nedenfor.

TABELL IX**Tverrbindingsreaksjoner med kitosan**

Basis-polymer	Polymer/tverr-forbindings-vektforhold	Blandings-vann	Temperatur (°C)	Geltid (timer)	Geltype
t-butylakrylat/ akrylamid	14	sjøvann	77	ingen geldanning etter 23 t.	-
t-butylakrylat/ akrylamid	14	sjøvann	88	5,5	ringing
AMPS®/ akrylamid	14	sjøvann	121	48	lipping

Således er den foreliggende oppfinnelsen godt tilpasset til å utføre formålene og oppnå fordelene som er nevnt så vel som de som ligger iboende i disse. Mens utallige endringer kan gjøres av den fagmann på feltet, er slike endringer omfattet innenfor omfanget av oppfinnelsen som definert ved de medfølgende krav.

P a t e n t k r a v

1.

Forbedret fremgangsmåte for forhindring av strømming av vann eller gass eller begge gjennom et undergrunnsområde penetrert av en brønn, innbefattende trinnene

å benytte en polymer tetningssammensetning omfattende vann, et biologisk nedbrytbart og ikke-giftig tverrbindingsmiddel og en utvalgt vannløselig polymer som reagerer med nevnte tverrbindingsmiddel og danner en tetningsgel;

pumpe nevnte tetningssammensetning inn i nevnte område ved hjelp av brønnen; og tillate tetningssammensetningen å danne en tverrbundet gel i nevnte område, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte tverrbindingsmiddel omfatter en kitosan som danner en tetningsgel som er stabil i en ønsket tidsperiode ved temperaturen i området og har en pumpetid før geldannelse under tilstedeværelse av tverrbindingsmiddelet hvorved nevnte sammensetning kan pumpes til dybden av nevnte område.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte tetningssammensetning ytterligere omfatter et geldanningsakselereringsmiddel innbefattende borsyre.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte geldanningsakselereringsmiddel er en pH-kontrollerende forbindelse.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d å innbefatte trinnene å fremstille en polymer tetningssammensetning omfattende av vann, et biologisk nedbrytbart og ikke-giftig tverrbindingsmiddel og en utvalgt vannløselig polymer som reagerer med nevnte tverrbindingsmiddel og danner en tetningsgel, hvilken vannløselige polymer er valgt ut fra gruppen bestående av polyakrylamid, AMPS®/akrylamidkopolymerer, sulfonerte styren/maleinanhydridkopolymerer, vinylpyrrolidon/AMPS®/akrylamid-terpolymerer, AMPS®/N-N-dimetylakrylamid/akrylamid-terpolymerer og blandinger av disse.

5.

Sammensetning for forhindring av strømming av vann eller gass eller begge gjennom et undergrunnsområde penetrert av en brønn omfattende vann, et biologisk nedbrytbart og ikke-giftig tverrbindingsmiddel og en utvalgt vannløselig polymer som reagerer med nevnte tverrbindingsmiddel og danner en tetningsgel, k a r a k t e r i - s e r t v e d bruk av et tverrbindingsmiddel innbefattende kitosan.

6.

Sammensetning ifølge krav 1 eller 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte vannløselige polymer er valgt ut fra gruppen bestående av polyakrylamid, AMPS®/akrylamidkopolymerer, sulfonert styren/maleinsyreanhydrid-kopolymerer, vinylpyrrolidon/AMPS®/akrylamid-terpolymerer, AMPS®/N-N-dimetylakrylamid/akrylamid-terpolymerer og blandinger av disse.

7.

Sammensetning ifølge krav 1, 4 eller 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte vann er valgt ut fra gruppen bestående av naturlig sjøvann, syntetisk sjøvann, saltvann, ikke-mettet saltvann og ferskvann.

8.

Sammensetning ifølge krav 1 eller 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte undergrunnsområde har en temperatur fra 21 °C til 110 °C, og krever en pumpetid fra 2 timer til 96 timer og nevnte vannløselige polymer er polyakrylamid.

9.

Sammensetning ifølge krav 1 eller 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte undergrunnsområde har en temperatur fra 21 °C til 110 °C, krevende en pumpetid fra 2 timer til 96 timer og nevnte vannløselige polymer er en AMPS®/akrylamidkopolymer.

10.

Sammensetning ifølge krav 1 eller 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte undergrunnsområde har en temperatur fra 93 °C til 177 °C, krevende en pumpetid fra 2 timer til 14 dager og nevnte vannløselige polymer er valgt ut fra gruppen bestående av vinylpyrrolidon/AMPS®/akrylamid-terpolymerer, AMPS®/N-N-dimetylakrylamid/akrylamid-terpolymerer, sulfonert styren/maleinsyreanhydrid-terpolymerer og blandinger av disse.

11.

Sammensetning ifølge krav 1, 5 eller 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte vektforhold av nevnte vannløselige polymer i forhold til nevnte tverrbindingsmiddel er fra 50:1 til 1,1:1.

12.

Sammensetning ifølge et hvilket som helst av de forgående krav, k a r a k - t e r i s e r t v e d at nevnte vannløselige polymer er til stede i nevnte tetningssammensetning i en mengde fra 0,5 vekt % til 20 vekt % av nevnte sammensetning.

13.

Sammensetning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k - t e r i s e r t v e d at nevnte tverrbindingsmiddel er tilstede i nevnte sammensetning i en mengde fra 0,05 vekt % til 15 vekt % av den nevnte sammensetning.

14.

Sammensetning ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte polymer er et alginsyrederivat.