

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901786184A1

Publication Date

20110523

Applicant

BAKER HUGHES INCORPORATED

Title

STABILIZZAZIONE DI ARGILLE CON NANOPARTICELLE.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Stabilizzazione di argille con nanoparticelle",

Di: Baker Hughes Incorporated, nazionalità statunitense, 2929 Allen Parkway, suite 2100, Houston, Texas 77019 (Stati Uniti d'America).

Inventore designato: Tianping, Huang.

Depositata il: 23 Novembre 2009

* * *

DESCRIZIONE

REFERENZE INCROCIATE CON DOMANDE CORRELATE

La presente domanda è una continuazione in parte della domanda della serie U.S. n. 11/931.706 depositata il 31 Ottobre 2007, ed è una continuazione in parte della domanda della serie U.S. n. 11/931.501, pure depositata il 31 Ottobre 2007.

CAMPO TECNICO

La presente invenzione si riferisce a metodi e composizioni per stabilizzare argille durante operazioni di recupero di idrocarburi, e più particolarmente si riferisce, in una realizzazione non limitativa, a metodi e composizioni per stabilizzare argille in formazioni sotterranee inibendone o impedendone il rigonfiamento con l'uso di nanoparticelle.

SFONDO

FC/gt

La produzione di idrocarburi di petrolio è spesso disturbata dalla presenza di argille e altre componenti fini in grado di migrare nella formazione. Normalmente, questi componenti fini, comprese le argille, non creano problemi, non provocano ostruzioni del flusso dalla bocca del pozzo attraverso il sistema capillare della formazione. Tuttavia, quando tali prodotti fini vengono disturbati, essi cominciano a migrare nel flusso di produzione e, molto spesso, incontrano una strozzatura nel capillare in cui formano un ponte diminuendo fortemente la portata.

Un fenomeno che disturba le argille quiescenti ed i prodotti fini è spesso l'introduzione di acqua estranea nella formazione. L'acqua estranea è spesso acqua dolce o relativamente dolce rispetto alla formazione salina naturale. L'acqua viene spesso introdotta intenzionalmente per esempio allo scopo di fratturare idraulicamente la formazione rocciosa per aumentare la velocità di produzione. La frattura idraulica è un procedimento che utilizza la portata e la pressione idraulica delle pompe per rompere una formazione sotterranea, tipicamente con un fluido acquoso. Quando la rottura o le rotture sono state fatte, si pompa nella frattura un supporto ad

alta permeabilità, rispetto alla permeabilità della formazione, per mantenere aperta la frattura. Quando le portate e le pressioni applicate con la pompa vengono ridotte o rimosse dalla formazione, la frattura non si può chiudere completamente per l'elevata permeabilità del supporto che mantiene la frattura aperta. La frattura mantenuta aperta, assicura un percorso ad alta permeabilità che collega un pozzo di produzione ad un'area più grande della formazione per migliorare la produzione di idrocarburi. In ogni caso, il cambiamento nell'acqua può provocare la dispersione delle argille dalla loro posizione originale oppure allentarne l'adesione alle pareti capillari.

Talvolta la perdita di permeabilità è dovuta al rigonfiamento dell'argilla con acqua relativamente dolce senza migrazione di particelle di argilla, sebbene spesso il rigonfiamento dell'argilla sia accompagnato da migrazione di argille e prodotti fini. Talvolta, argille non rigonfiate possono rispondere all'acqua estranea e iniziare a migrare. Si ritiene che le argille rigonfiate siano il meccanismo maggiore di migrazione di prodotti fini e/oppure di rigonfiamento, poiché quando si analizzano i nuclei della formazione, la presenza di ar-

gille rigonfiate è un eccellente indicatore che la formazione sarà sensibile all'intrusione di acqua estranea, mentre la presenza di sole argille non rigonfiate non fornisce alcuna indicazione.

Generalmente, le argille rigonfiate sono nel gruppo smectico comprendente argille minerali come montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite e sauconite. Di queste, la montmorillonite è il minerale argilloso che si trova più comunemente nell'analisi del nucleo della formazione. La montmorillonite è comunemente associata a minerali argillosi noti come argille a strato misto.

La migrazione dei prodotti fini comprende un ospite dell'argilla ed altri minerali in particelle di dimensioni minute, per esempio feldspati, silice fine, caolinite, allofano, biotite, talco, illite, clorite e le stesse argille rigonfianti. Altre informazioni si trovano nel brevetto U.S. n. 5.160.642 incorporato nella sua completezza per riferimento nella presente.

Le argille possono anche creare problemi in aree diverse dalla riduzione della permeabilità. Quando sono un componente in scisti, arenarie o altre formazioni, il contatto con acqua estranea o talvolta con qualsiasi tipo di acqua può provocare

la diminuzione della resistenza o anche la disintegrazione della formazione. Questo è un problema nelle fondazioni di edifici, letti di strade, perforazione di pozzi, recupero migliorato dell'olio e qualsiasi situazione in cui la resistenza della formazione è importante.

Sono stati fatti numerosi tentativi per controllare gli effetti negativi dell'acqua sull'argilla e/oppure altri prodotti fini. Questi sforzi sono stati principalmente orientati sull'esplorazione del petrolio e sull'industria della produzione. Un'idea è quella di convertire l'argilla dalla forma sodica rigonfiante o dalla più rara forma litica rigonfiante ad un'altra forma cationica che non rigonfi altrettanto.

Cationi esemplificativi che formano argille relativamente non rigonfianti sono potassio, calcio, ammonio e idrogeno, come cloruro di potassio, cloruro di ammonio e simili. Questi stabilizzatori convenzionali dell'argilla sono sali inorganici come cloruro di potassio, cloruro di ammonio e polimeri organici cationici. Quando una soluzione di questi cationi, mista o singola, fluisce oltre un minerale argilloso, essa sostituisce rapidamente l'ione sodio e l'argilla viene trasformata in una

forma relativamente non rigonfiante. L'uso di acido, potassio, calcio o ioni ammonio per scambiare lo ione sodio ha avuto successo nell'impedire danneggiamenti a formazioni suscettibili di chiusura o disintegrazione per la presenza di argille nelle loro composizioni. Tuttavia, questi stabilizzatori convenzionali dell'argilla sono efficienti rispetto alle argille caricate negativamente, ma non rispetto alle argille non caricate.

Un altro approccio insegna l'uso di sali quaternari di copolimeri di un acido o anidride insaturi (compresa anidride maleica) ed un altro composto insaturo (idrocarburo, estere o altro) in un rapporto di 1:1 a 1:4. Mentre questi materiali sono utilizzabili, essi non assicurano un alto grado di stabilizzazione come desiderato.

Una tecnica alternativa utilizza additivi polimerici, uno che è un flocculante a basse concentrazioni, in cui l'altro impedisce l'idratazione e disintegrazione delle formazioni ricche di argilla. Composti organosiliconici idrosolubili sono stati pure usati per ridurre la mobilità dell'argilla e altri prodotti fini silicei in formazioni argillifere.

Il brevetto U.S. n. 5.160.642 rilasciato a

Schild, et al., descrive una formazione argillifera, come quella incontrata in rocce che circondano un pozzo petrolifero, che viene stabilizzata con un sale di ammonio quaternario di una imide di anidride polimaleica. Inoltre il brevetto U.S. n. 7.328.745 rilasciato a Poelker, et al., insegna che una formazione sotterranea argillosa può venire stabilizzata con sali poliamminici a peso molecolare relativamente alto di una imide di anidride polimaleica. I sali possono essere non neutralizzati o parzialmente neutralizzati. Questi metodi sono particolarmente importanti per i fluidi destinati alla fratturazione idraulica usati nel migliorare il recupero dell'olio. Le composizioni vengono preparate in presenza di un solvente reattivo, come un glicole polialchilenico, per esempio glicole polietilenico. Questi ultimi sono più accettabili ambientalmente rispetto a qualche soluzione della tecnologia attuale.

Pertanto sarebbe desiderabile provvedere una composizione per la stabilizzazione dell'argilla, particolarmente di argille in formazioni sotterranee.

SOMMARIO

Secondo una forma si provvede un procedimento

per stabilizzare argille che comporta l'introduzione di un fluido di trattamento in una formazione sotterranea contenente argille. Il fluido di trattamento comprende un fluido di base ed una quantità di un additivo particolato efficace per stabilizzare le argille. L'additivo particolato può avere una dimensione media delle particelle di 100 nm o meno, e può comprendere, ma senza necessariamente limitarsi a questi, ossidi di metalli alcalino terrosi, idrossidi di metalli alcalino terrosi, ossidi di metallo alcalino, idrossidi di metallo alcalino, ossidi di metallo di transizione, idrossidi di metallo di transizione, ossidi di metallo post-transizione, idrossidi di metallo post-transizione, cristalli piezoelettrici, e/oppure cristalli piroelettrici. Per conseguenza si impedisce l'espansione delle argille nella formazione rispetto all'introduzione di un fluido identico nella formazione sotterranea in assenza dell'additivo particolato.

Si provvede inoltre, in un'altra realizzazione non limitativa, un procedimento per la stabilizzazione di argille che comporta l'introduzione di un fluido di trattamento in una formazione sotterranea contenente argille. Il fluido di trattamento può

comprendere un fluido a base acquosa, ed una quantità di un additivo particolato utile per stabilizzare le argille. L'additivo particolato può avere una dimensione media delle particelle di 100 nm o meno. Anche in questo caso additivi particolati adatti comprendono, senza essere necessariamente limitati a questi, ossidi di metalli alcalino terrosi, idrossidi di metalli alcalino terrosi, ossidi di metalli alcalini, idrossidi di metalli alcalini, ossidi di metalli di transizione, idrossidi di metalli di transizione, ossidi di metalli post-transizione, idrossidi di metalli post-transizione, cristalli piezoelettrici, e/oppure cristalli piroelettrici. Nell'additivo particolato, un metallo alcalino terroso adatto può essere magnesio, calcio, stronzio e/oppure bario. Un metallo alcalino adatto può essere litio, sodio, e/oppure potassio. Un metallo di transizione adatto può essere titanio e/oppure zinco. Un metallo post-transizione adatto può essere alluminio. Miscele di questi additivi particolati sono pure adatte. Si impedisce così l'espansione delle argille trattate nella formazione rispetto alla introduzione di un fluido identico nella formazione sotterranea, in assenza dell'additivo particolato.

Gli additivi particolati, pure indicati in questa sede come nanoparticelle o particelle di dimensioni nanometriche (per esempio MgO e/oppure Mg(OH)_2 e simili), sembrano legarsi a, associarsi con, o flocculare argille e particelle argillose, comprese particelle caricate e non caricate, sia argille espandenti che argille non espandenti. Almeno in parte per la loro piccola dimensione, le forze superficiali (tipo forze di van der Waals e forze elettrostatiche) delle nanoparticelle contribuiscono all'associazione, raggruppamento o flocculazione delle argille in gruppi, associazioni o agglomerazioni più grandi. Tali raggruppamenti o associazioni contribuiscono a fissare le argille sul posto ed impedirne il rigonfiamento e/oppure il movimento. In molti casi, la capacità di trattare fluidi per stabilizzare le argille può venire migliorata con l'uso di additivi in particelle nanodimensionali che possono essere molto più piccole dei pori e dei passaggi poro-strozzatura entro un serbatoio di idrocarburi, così da essere particelle che non creano chiusure e che sono molto meno dannose per la permeabilità del serbatoio rispetto alle argille stesse. Queste dimensioni più piccole permettono alle nanoparticelle di entrare facilmen-

te nella formazione e quindi stabilizzare le argille sul posto cosicché sia le argille che le nanoparticelle rimangono nella formazione e non si spostano molto, o almeno vengono trattenute nel punto in cui il danneggiamento alla regione prossima al pozzo di trivellazione del serbatoio, viene ridotto al minimo.

L'aggiunta di ossidi di metalli alcalino terrosi come ossido di magnesio; idrossidi di metalli alcalino terrosi, come idrossido di calcio; ossidi di metalli di transizione come ossido di titanio e ossido di zinco; idrossidi di metalli di transizione; ossidi di metalli post-transizione, come ossido di alluminio; idrossidi di metalli post-transizione; cristalli piezoelettrici e/oppure cristalli piroelettrici come ZnO e $AlPO_4$, ad un fluido acquoso o fluido a base di solvente come glicole, un fluido a base oleosa che viene poi introdotto in una formazione sotterranea si prevede possa impedire il rigonfiamento delle argille nella formazione sotterranea stabilizzandole e impedire o minimizzare il danneggiamento che possono provocare alla permeabilità della formazione.

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

La FIGURA 1A è il lato sinistro di una foto-

grafia di un becher di bentonite naturale allo 0,5% in peso in 50 ml di acqua deionizzata (DI) per simulare un'argilla rigonfiante in acqua immediatamente dopo agitazione per due minuti;

La FIGURA 1B è il lato destro di una fotografia di un becher di bentonite naturale allo 0,5% in peso in 50 ml di acqua deionizzata per simulare un'argilla rigonfiante in acqua, come nella FIGURA 1A, ma contenente pure lo 0,5% in peso di particelle di ossido di magnesio (cristalliti con dimensioni ≤ 8 nm, area superficiale specifica ≥ 230 m²/g) immediatamente dopo agitazione per due minuti;

La FIGURA 2A è il lato sinistro di una fotografia che mostra il becher della FIGURA 1A 20 minuti dopo la fine dell'agitazione;

La FIGURA 2B è il lato destro di una fotografia che mostra il becher della FIGURA 1B 20 minuti dopo la fine dell'agitazione;

La FIGURA 3A è il lato sinistro di una fotografia che mostra il becher di FIGURA 1A 60 minuti dopo la fine dell'agitazione;

La FIGURA 3B è il lato destro di una fotografia che mostra il becher della FIGURA 1B 60 minuti dopo la fine dell'agitazione;

La FIGURA 4 è un grafico che presenta un con-

fronto tra la caduta di pressione in funzione del tempo per strati di sabbia da 20/40 mesh (850/425 micron) a 10 ml/minuto di cloruro di potassio al 5% per la sola sabbia (curva con quadratini), sabbia della stessa dimensione con l'1% in peso (di sabbia a 20/40 mesh) di illite e 1% in peso (di sabbia a 20/40 mesh) di argille bentonitiche (curva con i rombi), e quindi sabbia della stessa dimensione con l'1% in peso di illite, 1% in peso di argilla bentonitica e 0,4% in peso (di sabbia a 20/40 mesh) in nanoparticelle (curva con triangoli); e

La FIGURA 5 è un grafico che mostra il confronto tra la caduta di pressione in funzione del tempo per strati di sabbia a 20/40 mesh (850/425 micron) e strati a 10 ml/minuto di cloruro di potassio al 5% per sola sabbia (curva con rombi), sabbia con il 2% in peso (di sabbia a 20/40 mesh) di argille illitiche (curva con quadratini), quindi sabbia della stessa dimensione con il 2% in peso di illite e lo 0,4% in peso di sabbia a 20/40 mesh) in nanoparticelle (curva con asterischi), e 5% di cloruro di potassio con il 2% di additivo di controllo dell'argilla CSM-38 della CESI Chemicals che scorre attraverso la sabbia con il 2% in peso (di sabbia a 20/40 mesh) di argille illitiche (curva con circo-

lini).

DESCRIZIONE DETTAGLIATA

E' stato scoperto che nanoparticelle (particelle di dimensioni nanometriche) sono utili per la stabilizzazione di una formazione sotterranea di argilla. Senza desiderare legarsi ad alcuna particolare spiegazione o meccanismo, si teorizza che le forze superficiali delle nanoparticelle, alla loro scala, come le forze di van der Waals, e le forze elettrostatiche, stabilizzino particelle locali di argilla impedendone l'espansione e lo spostamento.

Il rigonfiamento dell'argilla e/oppure la sua migrazione sono stati problematici durante la trivellazione ed il completamento di pozzi, produzione di petrolio e di gas, nonché durante molte operazioni di recupero di petrolio e di gas comprese, ma senza necessariamente limitarsi a queste, acidificazione, fratturazione, impaccamento in ghiaia, operazioni di recupero secondario e terziario e simili. Le argille più frequentemente trovate nel sottosuolo di formazioni di petrolio e di gas comprendono argille del gruppo bentonite (montmorillonite), del gruppo illite, del gruppo caolinite, del gruppo clorite e loro miscele.

E' stato scoperto che particelle nano-

dimensionate come ossido di magnesio (MgO) possono venire usate per stabilizzare le argille in formazioni idrocarburiche sotterranee per inibire, limitare o impedire il loro rigonfiamento e/oppure la migrazione in regioni prossime al pozzo di trivellazione, con possibilità di interrompere o danneggiare la produzione di idrocarburi. Alcune particelle nano-dimensionate, chiamate pure nanoparticelle nel presente documento, non soltanto hanno elevate aree superficiali rispetto alle loro piccole dimensioni, ma hanno pure cariche superficiali relativamente alte che permettono loro di associarsi con o collegare altre particelle tra di loro, comprese altre particelle caricate, ma anche altre particelle non caricate. In una spiegazione non limitativa, queste associazioni o connessioni tra argille e particelle nano-dimensionali, sono dovute ad attrazioni elettriche e altre forze o effetti intermolecolari.

Come è stato mostrato, i test di laboratorio hanno confermato che quantità relativamente piccole di nanoparticelle di ossido di magnesio possono stabilizzare particelle di argilla disperse. Altre nanoparticelle come ossido di zinco, ossido di alluminio, biossido di zirconio (ZrO_2), TiO_2 , ossido

di cobalto (II) (CoO), ossido di nickel (II) (NiO) e cristalli piroelettrici e piezoelettrici possono anche venire usati nei presenti metodi e composizioni. Le nanoparticelle possono venire pompate con un veicolo fluido in profondità nel pozzo all'interno della formazione per portarle a contatto con l'argilla da trattare.

Più dettagliatamente, particelle nano-dimensionali di ossidi di metallo alcalino terroso, idrossidi di metallo alcalino terroso, ossidi di metalli alcalini, idrossidi di metalli alcalini, ossidi di metalli di transizione, idrossidi di metalli di transizione, ossidi di metalli post-transizione, e idrossidi di metalli post-transizione, cristalli piezoelettrici, cristalli piroelettrici, e loro miscele, hanno mostrato di presentare particolari vantaggi per la stabilizzazione delle argille e inibire o prevenire la loro migrazione indesiderata, invece di permettere loro di danneggiare la produzione della regione prossima al pozzo di trivellazione del serbatoio.

In particolare, particelle di ossido di magnesio e polveri di ossido di magnesio si sono mostrate adatte per stabilizzare le argille in queste condizioni. Tuttavia, si comprenderà che sebbene le

particelle di ossido di magnesio siano indicate nella presente descrizione come un tipo rappresentativo o adatto di particella di ossido di metallo alcalino terroso, altri ossidi di metalli alcalino terrosi e/oppure idrossidi di metalli alcalino terrosi e/oppure ossidi di metalli di transizione, idrossidi di metalli di transizione, ossidi di metalli post-transizione e idrossidi di metalli post-transizione, cristalli piezoelettrici, cristalli piroelettrici, possono venire usati nei presenti procedimenti e composizioni. Inoltre, gli ossidi di metalli alcalini e/oppure idrossidi di metalli alcalini possono venire usati da soli o in combinazione con ossidi e idrossidi di metalli alcalino terrosi e/oppure insieme ad uno o più di ossido di metallo di transizione, idrossido di metallo di transizione, ossido di metallo post-transizione, idrossido di metallo post-transizione, cristalli piezoelettrici, cristalli piroelettrici.

Con "metallo post-transizione" si intende uno o più tra alluminio, gallio, indio, stagno, tallio, piombo e bismuto. In un'altra realizzazione non limitativa della presente, le particelle nanodimensionali sono ossidi e idrossidi di elementi del gruppo IA, IIA, IVA, IIB, e IIIB della prece-

dente specifica del IUPAC American Group. Questi elementi comprendono, senza essere necessariamente limitati a questi, sodio, potassio, magnesio, calcio, titanio, zinco e/oppure alluminio.

Gli additivi in particelle nano-dimensionali possono anche essere particelle di cristalli piezoelettrici (che comprendono particelle di cristalli piroelettrici). I cristalli piroelettrici generano cariche elettriche quando vengono riscaldati ed i cristalli piezoelettrici generano cariche elettriche quando vengono schiacciati, compressi o pressati.

In una realizzazione non limitativa, particelle di cristallo piezoelettrico specifiche adatte possono comprendere, senza essere necessariamente limitate a queste, ZnO, berlinite (AlPO_4), tantalato di litio (LiTaO_3), ortofosfato di gallio (GaPO_4), BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbZrTiO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , BiFeO_3 , tungstato di sodio, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, tartrato di sodio e potassio, tormalina, topazio e loro miscele. Il coefficiente piroelettrico totale di ZnO è di $-9,4 \text{ C/m}^2\text{K}$. ZnO e questi altri cristalli sono generalmente non solubili in acqua.

In una spiegazione non limitativa, quando il veicolo acquoso fluido viene miscelato con cristal-

li piroelettrici molto piccoli, come ossido di zinco nano-dimensionale, e viene pompato nel foro nelle formazioni sotterranee che sono ad alta temperatura e/oppure pressione, i cristalli piroelettrici vengono riscaldati e/oppure pressati e si generano elevate cariche superficiali. Queste cariche superficiali permettono alle particelle cristalline di associare, legare, connettere o altrimenti correlare le argille tra di loro per fissarle insieme e anche legarle o associarle con le superfici della formazione circostante. L'associazione o la relazione delle argille è ritenuta approssimativamente analoga alla reticolazione di molecole polimeriche mediante legami incrociati, secondo una rappresentazione non limitativa. Non si prevede alcun danno alla formazione dovuto all'uso di additivi particolati nano-dimensionali.

In una realizzazione non limitativa, i particolati solidi nano-dimensionati e le polveri utili in questa sede comprendono, senza essere necessariamente limitate a queste, ossidi di metallo alcalino terroso o idrossidi di metallo alcalino terroso o loro miscele. In una realizzazione non limitativa, il metallo alcalino terroso in questi additivi, può comprendere, senza essere necessariamente

limitato a questo, magnesio, calcio, bario, stronzio, loro combinazioni e simili. In una realizzazione non limitativa, MgO può essere ottenuto ad elevata purezza di almeno 95% in peso, in cui la differenza può essere dovuta ad impurezze come Mg(OH)_2 , CaO, Ca(OH)_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , e simili.

In un'altra realizzazione non limitativa, la dimensione delle particelle degli additivi e degli agenti varia tra circa 1 nm indipendentemente fino a circa 500 nm. In un'altra realizzazione non limitativa, la dimensione delle particelle varia tra circa 4 nm indipendentemente fino a circa 100 nm. In un'altra versione non limitativa, le particelle possono avere una dimensione media di circa 100 nm o meno, in alternativa circa 90 nm o meno, e in un'altra possibile versione circa 50 nm o meno, in alternativa 40 nm o meno.

La quantità di particelle nano-dimensionali nel fluido acquoso può variare da circa 2 a circa 300 libbre per 1000 galloni (pptg) (da circa 0,24 a circa 36 kg/1000 litri). In alternativa, la soglia inferiore del campo di proporzione può essere di circa 10 pptg (circa 1,6 kg/1000 litri), mentre la soglia superiore della proporzione delle particelle può essere indipendentemente da circa 50 pptg (cir-

ca 6 kg/1000 litri).

Le particelle nano-dimensionali descritte possono venire aggiunte insieme a fluidi di trattamento acquosi prima del pompaggio nel pozzo o altra applicazione. Il fluido a base acquosa può essere, per esempio, acqua, soluzione salina, schiume a base acquosa o miscele acqua-alcool. Il fluido a base salina può essere qualsiasi soluzione salina, convenzionale o da preparare, che serve come mezzo adatto per i vari componenti concentrati. Per convenienza, in molti casi il fluido salino di base può essere la soluzione salina disponibile sul posto usata nel fluido di completamento (per completare un pozzo) o altro uso, per fare un esempio non limitativo.

Più specificamente, e con realizzazioni non limitative, le soluzioni saline possono venire preparate usando sali che comprendono, senza limitarsi necessariamente a questi, NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl, CaBr₂, NaBr₂, formiato di sodio, formiato di potassio ed altri sali comunemente usati per la stimolazione ed il completamento della soluzione salina. La concentrazione dei sali per preparare le soluzioni saline può essere da circa 0,5% in peso di acqua fino a circa la saturazione per un dato

sale in acqua dolce, come 10%, 20%, 30% e più in peso di acqua. La soluzione salina può essere una combinazione di uno o più dei sali menzionati come una soluzione preparata usando cloruro di sodio e cloruro di calcio, oppure cloruro di sodio, cloruro di calcio e bromuro di calcio, come esempi non limitativi. Nell'uso, gli additivi in particelle nano-dimensionati di MgO (o altro particolato) possono venire miscelati con i fluidi di trasporto alla superficie prima di venire pompati nel foro di trivellazione.

In un'altra realizzazione non limitativa le particelle nano-dimensionate possono venire aggiunte al fluido acquoso durante un trattamento. Per esempio, nanoparticelle di ossido di magnesio possono venire aggiunte ad un olio minerale o altro idrocarburo come fluido di trasporto e quindi pompate nel luogo di trivellazione. Secondo un esempio non limitativo, le nanoparticelle in un fluido non acquoso possono essere uno stadio fluido predisposto prima di una frattura idraulica, per tamponamento della frattura oppure per trattamento di riempimento con ghiaia.

Mentre i fluidi citati sono talvolta descritti tipicamente come utilizzabili in fluidi di frattura-

razione, nel qual caso conterranno tipicamente un supporto convenzionale, si prevede che essi trovino utilità in fluidi di completamento (che possono anche contenere un sale o un solido facilmente rimovibile), fluidi di tamponamento con ghiaia, in crepe con perdita di fluido, in crepe con interruzione di circolazione, in fluidi di diversione, in fluidi schiumati, fluidi acidificanti, acqua e/oppure fluidi di controllo dei gas, fluidi per il recupero migliorato di olio (recupero terziario) e simili. Nel caso in cui il fluido di trasporto sia un fluido acidificante, esso può anche contenere un acido. Altri fluidi di stimolazione possono avere agenti stimolanti noti differenti. Nel caso in cui il fluido di trasporto sia pure un fluido per il tamponamento con ghiaia, il fluido contiene pure ghiaia coerente con la pratica industriale. I materiali per il controllo per la perdita di fluido possono anche contenere un sale o un solido facile da rimuovere.

Il fluido di base può anche contenere altri additivi convenzionali comuni nell'industria dell'estrazione, come tensioattivi umidificanti, non emulsionanti e simili. In altre realizzazioni non limitative, il fluido di trattamento può conte-

nere altri additivi compresi, ma senza necessariamente limitarsi a questi, agenti addensanti, altri tensioattivi differenti, inibitori di incrostazione, solventi delle incrostazioni, additivi per la degradazione di polimeri e biopolimeri, antischiuma, biocidi ed altri componenti comuni e/oppure opzionali.

L'invenzione verrà ulteriormente descritta con riferimento agli Esempi seguenti che non intendono limitare l'invenzione ma piuttosto illustrarne le varie realizzazioni.

ESEMPIO 1

E' stato eseguito un confronto tra due fluidi differenti aventi le seguenti composizioni:

Fluido A: 0,5% in peso di bentonite naturale in acqua deionizzata

Fluido B: 0,5% in peso di bentonite naturale in acqua deionizzata, comprendente lo 0,5% in peso di ossido di nanoparticelle di ossido di magnesio (dimensione dei cristalliti ≤ 8 nm, area superficiale specifica ≥ 230 m²/g).

Il Fluido A simula un fluido acquoso convenzionale in cui le particelle di argilla sono disperse. Il Fluido B è il Fluido A contenente inoltre nanoparticelle secondo i metodi e le composi-

zioni precedentemente definiti.

Come test di espansione dell'argilla, 50 ml di Fluido A e di Fluido B sono stati agitati in becher di vetro per due minuti, e quindi sono stati lasciati depositare senza ulteriore agitazione. Sono state scattate fotografie ad intervalli di tempo. La Figura 1 presenta entrambi i becher immediatamente dopo l'agitazione con il Fluido A (senza nanoparticelle) al lato sinistro (Figura 1A) ed il Fluido B (con nanoparticelle) sul lato destro (Figura 1B). Dalla fotografia si può osservare che tutte le particelle sono ancora disperse sia nel Fluido A che nel Fluido B immediatamente dopo la miscelazione.

La fotografia nella Figura 2 è stata scattata 20 minuti dopo l'interruzione dell'agitazione. Vi è una grande differenza tra i due fluidi. Il Fluido A, a sinistra nella Figura 2A, mostra che le particelle di argilla sospese sono ancora disperse uniformemente attraverso il Fluido A, mentre il Fluido B contenente le nanoparticelle della Figura 2B sulla destra dimostra che tutte le particelle iniziano a depositarsi.

La fotografia nella Figura 3 è stata scattata 60 minuti (1 ora) dopo l'interruzione

dell'agitazione. Si può osservare che le particelle di argilla sospese nel Fluido A alla sinistra della Figura 3A sono ancora disperse uniformemente, mentre tutte le particelle del Fluido B contenente le nanoparticelle, mostrate a destra della Figura 3B, sono completamente depositate. L'Esempio 1 dimostra così che le nanoparticelle del Fluido B inibiscono l'espansione delle particelle di argilla e rimangono disperse nel fluido.

ESEMPIO 2

Sola sabbia da 20/40 mesh (850/425 micron), miscelata con l'1% in peso di bentonite e l'1% in peso di illite, la miscela di sabbia contenente l'1% in peso di bentonite e l'1% in peso di illite avendo lo 0,4% in peso di nanoparticelle, è stata impaccata verticalmente in provette separate da 1 pollice (2,54 cm) di diametro interno, e 12 pollici (30,48 cm) di lunghezza, in materiale acrilico con vagli da 100 mesh ad entrambe le estremità. La provetta acrilica ha un orifizio di scarico di 0,125 pollici (3,2 mm) a ciascuna estremità. Un trasduttore di pressione differenziale separato è stato montato ad entrambe le estremità di ciascuna provetta. E' stata pompata acqua con il 5% in peso di cloruro di potassio a 10 ml/minuto attraverso cia-

scuna provetta ed è stato registrato ciascun differenziale di pressione. La D_{50} della bentonite è di 39 micron e D_{90} di 142 micron. La D_{50} della illite è di 16 micron e D_{90} di 90 micron.

I test di impaccamento della sabbia sono stati eseguiti ed hanno dimostrato che la caduta di pressione dell'acqua con il 5% in peso di cloruro di potassio che passa attraverso lo strato contenente lo 0,4% in peso di nanoparticelle (ossido di magnesio con una dimensione media delle particelle di 35 nm) è molto minore di quella dello stesso strato che non contiene nanoparticelle con la stessa portata, ed è quasi uguale ad uno strato formato soltanto da sabbia. Entrambi gli strati di sabbia contengono la stessa quantità di bentonite naturale ed illite (1% di bentonite ed 1% di illite). Questi risultati sono riportati nella Figura 4.

ESEMPIO 3

Strati di sabbia simili sono stati preparati come nell'Esempio 2. La Figura 5 mostra i risultati simili alla Figura 4 per gli strati di sabbia contenenti il 2% di illite con e senza lo 0,4% in peso di nanoparticelle. La Figura 5 mostra pure che la caduta di pressione di acqua contenente il 5% in peso di cloruro di potassio che fluisce attraverso

lo strato contenente lo 0,4% in peso di nanoparticelle (ossido di magnesio con una dimensione media delle particelle di 35 nm) è inferiore a quella della soluzione con il 5% in peso di cloruro di potassio e il 2% in peso di CSM-38 (un additivo di controllo dell'argilla a base di ammina polyquat prodotta da CESI Chemical) che fluisce attraverso lo stesso strato di sabbia che non contiene nanoparticelle con la stessa portata.

ESEMPIO 4

Rev Dust, una miscela naturale di argilla e prodotti fini, è stata usata per sostituire la bentonite e l'illite nell'Esempio 2 e 3 per i test sullo strato di sabbia. Il D_{50} di Rev Dust è di 18 micron e D_{90} di 60 micron. Esso contiene il 12% di quarzo, il 7% di cristobalite, il 4% di illite, il 29% di strati misti (bentonite), il 26% di caolinite ed il 22% di clorite. Il 2% in peso di Rev Dust è stato miscelato con sabbia a 20/40 mesh (850/425 micron) con e senza lo 0,4% di nanoparticelle per formare uno strato di sabbia della lunghezza di 12 pollici. Acqua con il 5% in peso di cloruro di potassio è stata pompata attraverso gli strati a differenti portate, e le cadute di pressione sono state registrate nella seguente Tabella I, che dimo-

stra come la caduta di pressione dello strato di sabbia con nanoparticelle sia inferiore a quella dello strato di sabbia senza nanoparticelle.

TABELLA I

	Caduta di pressione, psi (KPa)			
	2 ml/minuto	5 ml/minuto	10 ml/minuto	15 ml/minuto
Con nanoparticelle	0.71 (4.9)	0.76 (5.2)	0.84 (5.8)	0.94 (6.5)
Senza nanoparticelle	0.78 (5.4)	0.84 (5.8)	0.95 (6.6)	1.09 (7.5)

Nella descrizione precedente risulta evidente che varie modifiche e cambiamenti possono essere apportati senza allontanarsi dallo spirito o ambito più ampio dell'invenzione come precisato nelle rivendicazioni allegate. Pertanto, la descrizione deve essere considerata come esemplificativa anziché in senso limitativo. Per esempio, combinazioni specifiche di ossidi di metalli alcalino terrosi, idrossidi di metalli alcalino terrosi, ossidi di metallo alcalino, idrossidi di metallo alcalino, ossidi di metalli di transizione, idrossidi di metallo di transizione, ossidi di metallo post-transizione, idrossidi di metallo post-transizione, cristalli piezoelettrici e cristalli piroelettrici di varie dimensioni, soluzioni saline ed altri componenti che rientrano nei parametri rivendicati, ma

non specificamente identificati o provati in un metodo particolare di composizione, sono da considerare rientranti nell'ambito della presente invenzione.

La presente invenzione può opportunamente comprendere, consistere o essere costituita essenzialmente dagli elementi decritti e può essere realizzata in assenza di un elemento non descritto.

I termini "comprendente" e "costituito da", come usati nelle rivendicazioni devono essere interpretati come "comprendente ma senza limitarsi a".

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per stabilizzare argille comprendente l'introduzione in una formazione sotterranea contenente argille di un fluido di trattamento costituito da:

un fluido di base, e

una quantità di un additivo particolato efficace per stabilizzare le argille, l'additivo particolato:

avendo una dimensione media delle particelle di 100 nm o meno, e

essendo scelto dal gruppo costituito da ossidi di metalli alcalino terrosi, idrossidi di metalli alcalino terrosi, ossidi di metalli alcalini, idrossidi di metalli alcalini, ossidi di metalli di transizione, idrossidi di metalli di transizione, ossidi di metalli post-transizione, idrossidi di metalli post-transizione, cristalli piezoelettrici, cristalli piroelettrici e loro miscele,

in cui l'espansione e/oppure la migrazione delle argille nella formazione vengono inibite rispetto all'introduzione di un fluido identico in assenza dell'additivo particolato.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il fluido di base viene scelto dal gruppo co-

stituito da acqua, soluzione salina, petrolio, alcool e loro miscele.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui:

il metallo alcalino terroso viene scelto dal gruppo costituito da magnesio, calcio, stronzio e bario,

il metallo alcalino viene scelto dal gruppo costituito da litio, sodio e potassio,

il metallo di transizione viene scelto dal gruppo costituito da titanio e zinco, e

il metallo post-transizione è alluminio e loro miscele.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la quantità efficace dell'additivo particolato varia da circa 2 a circa 300 pptg (da circa 0,24 a circa 36 kg/1000 litri) rispetto al fluido da trattare.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, comprendente inoltre il trattamento della formazione sotterranea con un procedimento scelto dal gruppo costituito da:

frattura della formazione sotto pressione efficace in cui il fluido di trattamento comprende inoltre un supporto;

acidificazione della formazione in cui il fluido di trattamento comprende inoltre un acido;

impaccamento della formazione con ghiaia, in cui il fluido di trattamento comprende inoltre ghiaia;

completamento di un pozzo; e

controllo della perdita di fluido in cui il fluido di trattamento comprende inoltre un sale o un solido facilmente rimuovibile; e loro miscele.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la dimensione media delle particelle dell'additivo particolato è di 90 nm o meno.

7. Procedimento per stabilizzare argille comprendente l'introduzione in una formazione sotterranea contenente argille di un fluido di trattamento acquoso, comprendente:

un fluido di base acquoso, e

una quantità di un additivo particolato efficace per stabilizzare le argille, l'additivo particolato:

avente una dimensione media delle particelle di 100 nm o meno, e

essendo scelto dal gruppo costituito da ossidi di metallo alcalino terroso, idrossidi di metallo alcalino terroso, ossidi di metalli alcalini, i-

drossidi di metalli alcalini, ossidi di metallo di transizione, idrossidi di metallo di transizione, ossidi di metallo post-transizione, idrossidi di metallo post-transizione,

cristalli piezoelettrici, cristalli piroelettrici e loro miscele, in cui:

il metallo alcalino terroso viene scelto dal gruppo costituito da magnesio, calcio, stronzio e bario,

il metallo alcalino viene scelto dal gruppo costituito da litio, sodio e potassio,

il metallo di transizione viene scelto dal gruppo costituito da titanio e zinco, e

il metallo post-transizione è alluminio e loro miscele;

in cui le argille nella formazione non si possono espandere e/oppure migrare rispetto all'introduzione di un fluido identico in assenza dell'additivo particolato.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui la quantità efficace di additivo particolato varia da circa 2 a circa 300 pptg (da circa 0,24 a circa 36 kg/1000 litri) rispetto al fluido di trattamento.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 7, com-

prendente il trattamento della formazione sotterranea con un procedimento scelto dal gruppo costituito da:

frattura della formazione sotto pressione efficace, in cui il fluido di trattamento acquoso comprende inoltre un supporto;

acidificazione della formazione in cui il fluido di trattamento acquoso comprende inoltre un acido;

impaccamento della formazione con ghiaia in cui il fluido di trattamento acquoso comprende inoltre ghiaia;

completamento di un pozzo; e

controllo della perdita di fluido in cui il fluido di trattamento acquoso comprende inoltre un sale o un solido facilmente rimuovibile; e loro miscele.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la dimensione media delle particelle dell'additivo particolato è di 90 nm o meno.

11. Procedimento per stabilizzare argille comprendente l'introduzione in una formazione sotterranea contenente argille di un fluido di trattamento costituito da:

un fluido di base, e

da circa 2 a circa 300 pptg (da circa 0,24 a circa 36 kg/1000 litri) rispetto al fluido di trattamento di un additivo particolato utile per stabilizzare le argille, l'additivo particolato:

avente una dimensione media delle particelle di 90 nm o meno, e

essendo scelto dal gruppo costituito da ossidi di metallo alcalino terroso, idrossidi di metallo alcalino terroso, ossidi di metallo alcalino, idrossidi di metallo alcalino, ossidi di metallo di transizione, idrossidi di metallo di transizione, ossidi di metallo post-transizione, idrossidi di metallo post-transizione, cristalli piezoelettrici, cristalli piroelettrici e loro miscele,

in cui le argille nella formazione non hanno la possibilità di espandersi e/oppure migrare rispetto all'introduzione di un fluido identico in assenza dell'additivo particolato.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il fluido di base viene scelto dal gruppo costituito da acqua, soluzione salina, olio, alcool e loro miscele.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui:

il metallo alcalino terroso viene scelto dal

gruppo costituito da magnesio, calcio, stronzio e bario,

il metallo alcalino viene scelto dal gruppo costituito da litio, sodio e potassio,

il metallo di transizione viene scelto dal gruppo costituito da titanio e zinco, e

il metallo post-transizione è alluminio, e loro miscele.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 11, comprendente inoltre il trattamento della formazione sotterranea con un procedimento scelto dal gruppo costituito da:

frattura della formazione sotto pressione efficace, in cui il fluido di trattamento comprende inoltre un supporto;

acidificazione della formazione in cui il fluido di trattamento comprende inoltre un acido;

impaccamento della formazione con ghiaia, in cui il fluido di trattamento comprende inoltre ghiaia;

completamento di un pozzo; e

controllo della perdita di fluido in cui il fluido di trattamento comprende inoltre un sale o un solido facilmente rimuovibile, e loro miscele.

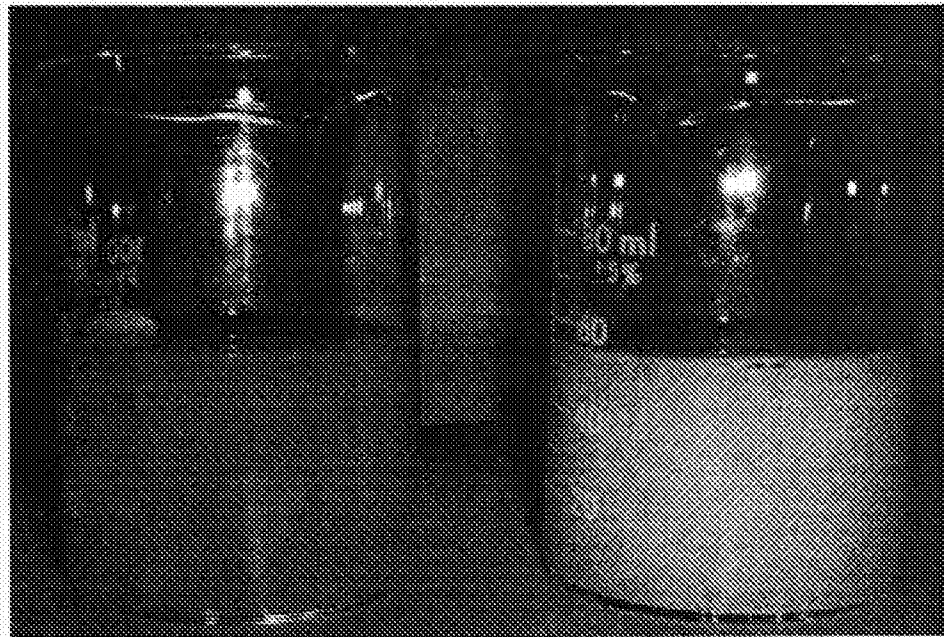


FIG. 1A

FIG. 1B

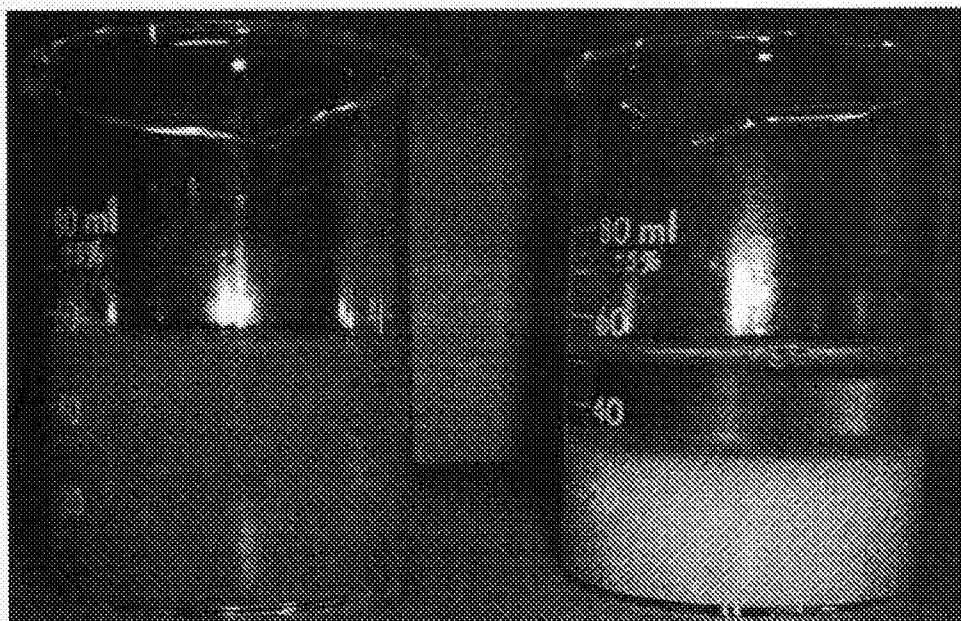


FIG. 2A

FIG. 2B

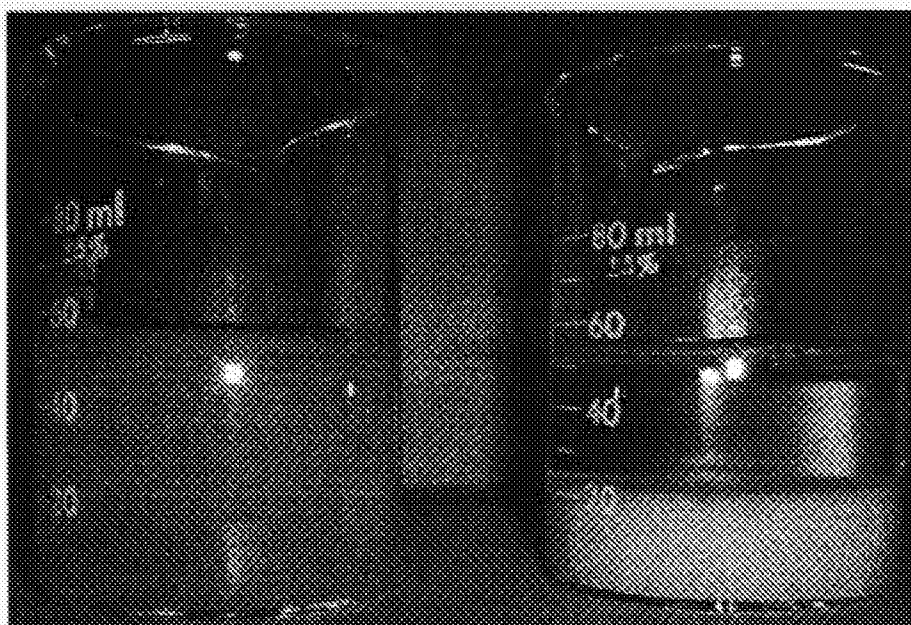


FIG. 3A

FIG. 3B

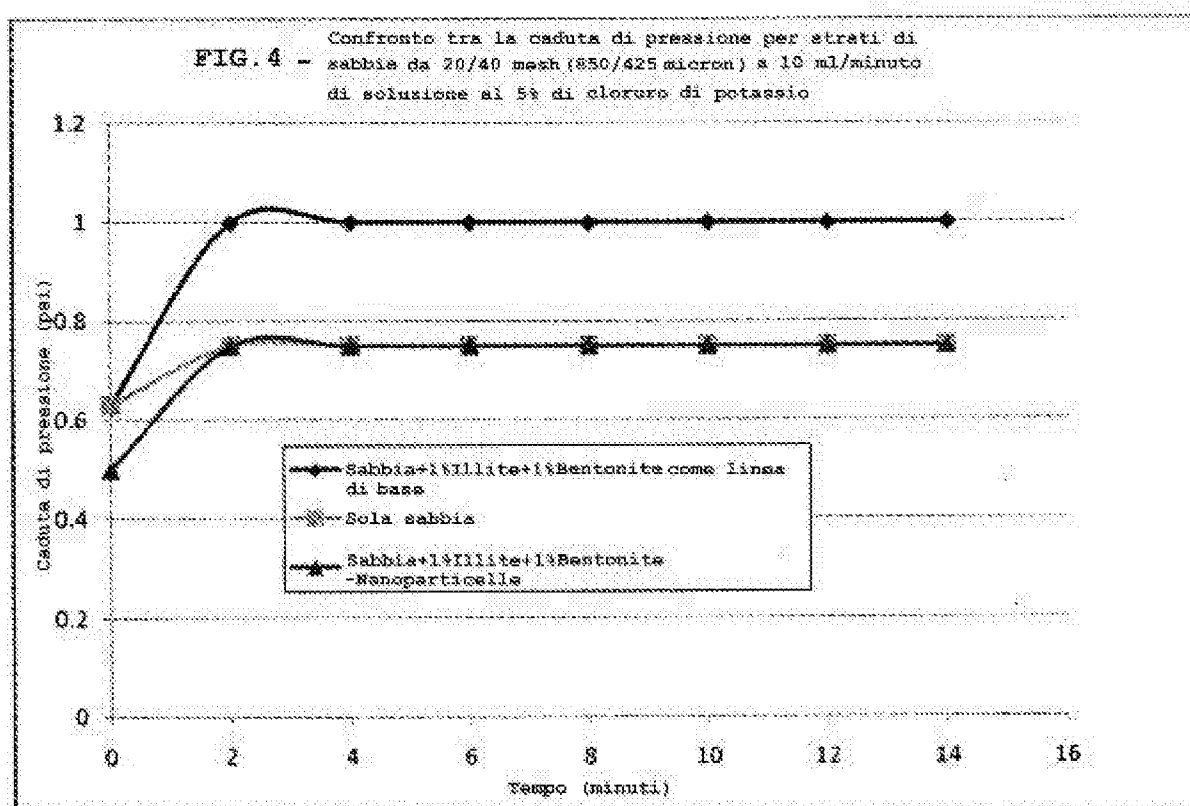


FIG.5 - Confronto della caduta di pressione per uno strato di sabbia
a 20/40 mesh (850/425micron) a 10 ml/minuto di espulsione
al 5% di cloruro di potassio

