

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 144310 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 1221/73

(51) Int.Cl.³ C 09 K 7/02

(22) Indleveringsdag 6. mar. 1973

(24) Løbedag 6. mar. 1973

(41) Alm. tilgængelig 7. dec. 1973

(44) Fremlagt 15. feb. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 6. jun. 1972, 260219, US 5. sep. 1972, 286288, US

(71) Ansøger MILCHEM INCORPORATED, Houston, US.

(72) Opfinder Alphonse Charles Perricone, US: Homer Frederick Young,
US: George Wayne Bettge, US: Dorothy Pate Enright, US: m. fl.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til hindring af sam-
menklumpning og inhibering af op-
svulmning af formationsspåner el-
ler skiferler.

UK 144310 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til hindring af sammenklumpning og inhibering af opsvulmning af formationsspåner eller skiferler i et vandigt alkalisk medium ved, at dette behandles med polyvalente metalioner, der er kompleksbundet med organiske syrer. Inhibering af opsvulmning eller inhibering af kvældning (i det følgende blot benævnt som "inhibering") af hydratiserbare lerskifre har længe været et problem, som kolloidkemikere og fagfolk har stået over for ved industriel anvendelse af disse materialer. F.eks. har fremstillingen og anvendelsen af keramiske varer, pigmenter, borevæsker, jordbundsstabiliseringsmaterialer og konstruktionsmaterialer ofte indebåret problemer med lerskiferopsvulmning eller lerskiferkvældning. Udtrykket "lerskifer" skal betegne materialer, såsom bentonit og lignende lerarter og kolloidale lersubstanser af "gumbo"-typen og beslægtede stoffer, som udviser hydrodynamisk volumenforøgelse, når de udsættes for vandige omgivelser. Af særlig vigtighed er den geologiske dannelse af højplastisk sejt ler ("gumbo") som man støder på ved boring af underjordiske borehuller. Disse lerskifre optager vand temmelig let og kan kvælde til mange gange deres oprindelige volumen. Ved "kvældning" eller "opsvulmning" skal forstås den hydrodynamiske volumenforøgelse af lerskiferen. Med udtrykkene "inhibering" og "inhibering af kvældning" eller "inhibering af opsvulmning" mener man processens evne til at nedsætte hydratiseringen af lerskifre, hvorved disse forbliver sammenhængende og i hovedsagen i deres oprindelige størrelse, form og volumen, og processen består enten af en forbehandling af lerskiferen, hvor der til et vandigt system sættes det kompleks, der anvendes her, og derefter lerskiferen, eller den består af en efterbehandling, hvorved komplekset sættes til lerskiferen, som foreligger enten delvis eller helt i hydratiseret tilstand, eller komplekset tilsættes f.eks. under boring, ved retablering eller færdiggørelse af underjordiske borearbejder, hvor nogle af disse materialer, der henvises til som formationsspåner, kan have evnen, der betegnes som hydrodynamisk volumenforøgelse ved hydratisering. Det vandige alkaliske medium kan være ferskvand, havvand, en saltopløsning eller lignende.

Lerskifrene er dannet ved geologisk sammenpresning og komprimering af meget små partikler og sedimenter i løbet af århundreder. Væsken i partiklerne og sedimenterne er fjernet under sammenpresning af sedimentlagene. Når trykket på formationen vokser, vil væsken undslippe til mere gennemtrængelige formationer.

Lerskifre har varierende dispergerbarhed i vand. De blødere lerskifre vil dispergere hurtigere, medens de hårdere lerskifre vil være mere modstandsdygtige over for dispergeringsfænomenet. Det antages, at ioniske kræfter spiller en vigtig rolle ved lerskiferens evne til dispergering. F.eks. vil en lerskifer, der har en stor mængde montmorillonit, der indeholder kationer i ombyttelige stillinger, være lettere dispergerbar. Følgelig kan disse lerskifre udøve et kraftigt kvældningstryk, når de udsættes for påvirkning af alkaliske medier.

Kvældning af lerskifre antages at bero på mindst tre fænomener: Overfladehydratisering, grænselagskvældning og osmotisk kvældning. Overfladehydratisering er navnlig aktiv i lerskifre på grund af det store overfladeareal. Lerskifre kan have en gittertypestruktur, som muliggør, at væsken kan absorberes mellem lagene såvel som på partiklens overflade. På den anden side indtræder osmotisk kvældning på grund af, at der er en større koncentration af ioner på lerets overflade end i selve væsken. Denne kraft trækker væsken ind i lerpartiklerne. Naturligvis afhænger graden af den osmotiske virkning af talkoncentrationer både i skiferlerpartiklerne og i væsken.

Man har tidligere reduceret lerskiferkvældningen noget ved at erstatte monovalente ombyttelige kationer med divalente kationer, såsom calcium. Der er anvendt mange sammensætninger af amintypen, men resultaterne har ikke været helt tilfredsstillende. Ikke blot er disse sammensætninger dyre, men de kan oliebefugte overfladerne.

Når lerskiferen i suspensionerne er anionisk ladet, så bliver ladingen neutraliseret ved adsorption af kationer på lerskiferoverfladerne. Da dette vil danne et elektrolytisk dobbeltlag, vil partiklerne frastøde hinanden og således dispergere. På grund af at de adsorberede kationer synes at være den hovedsageligt bidragende kraft, når det gælder dette fænomen, så antages det, at kvældning i høj grad kan reduceres ved anvendelse af polyvalente metalioner. Polyvalente metalioner, såsom aluminium og lignende, adsorberes fastere end monovalente ioner, såsom natrium.

En faktor, der spiller en rolle ved anvendelsen af polyvalente metalioner, er deres udfældning i alkalisk miljø. I virkeligheden kan nogle ioniske stoffer endda fælde ud af en opløsning, der reagerer surt. Dette kendes fra anvendelsen af en base og aluminiumoxid, som vil frembringe en multidimensional polymer, som vil have en oktaeder-struktur mellem skiferlagene. Ved fremstillingen af en sådan opløselig polymer bør der imidlertid ikke tilsættes mere end ca. 2,4 OH-grupper pr. metalion. Denne polymer er desuden kun stabil i surt miljø. Udsat for alkaliske pH-værdier vil aluminiumionen udskilles af opløsningen. Derfor må ionen indføres på en sådan måde, at dens normale tilbøjelighed til at udfælde er enten fuldstændig fjernet eller i høj grad reduceret. Et sådant resultat kan opnås ved, at man lader ionen reagere, så der dannes et kompleks. Under visse omstændigheder kan kompleksdannelse af ionen frembringe en chelat-struktur.

Aluminiumlignosulfonat-komplekser, som er fremstillet ved behandling af alkalisk calciumlignosulfonat med aluminiumsulfat og derefter med en opløsning af en organisk syre valgt blandt eddike-, myre-, mælke- oxal- og vinsyre har den egenskab, at de delvis kan erstatte lignosulfonatet i aluminiumkomplekset, som primært er blevet anvendt som viskositetsmodificerende midler i vandige boringsvæsker. I US patentskrift nr. 2.252.815 beskrives f.eks., at calciumlignosulfonat kan behandles med aluminiumsulfat i en mængde

således, at sulfatet er ækvivalent med indholdet af calcium i det organiske præcipitat fra det rensede calciumlignosulfonat. Oxalsyre eller en anden organisk syre tilsættes senere i en foretrukket mængde på 11 vægt% beregnet på det tilstedeværende lignin. Man mener, at materialet i det mindste delvis forhindrer den kvældning og vandrette forskydning ved forkastning af lerskiferlag, der er fundet i gennemborede formationer. Imidlertid er det muligt, at tilstedeværelsen af lignosulfonatmaterialet kan reducere aluminiummets evne til i en kompleks tilstand at fungere udelukkende som en inhibitor for lerskiferkvældning. I virkeligheden kan tilstedeværelsen af lignosulfonat, i afhængighed af dets koncentration, medvirke ved dispersionen af lerskiferen. Med andre ord tjener aluminiummet og lignosulfonatet til at opnå helt forskellige resultater. Den kendte lignosulfonatblandings manglende evne til at være fuldstændig effektiv skyldes antagelig en eventuel kompleks konkurrence mellem lignosulfonat og den organiske syre, når det gælder den tilgængelige aluminiumion.

Når man borer, arbejder med eller fuldender underjordiske borehuller for at tappe forekomsten af f.eks. olie eller gas, og navnlig når man anvender et roterende bor med en borekrone, der er fastgjort til en borestang, så vil borekronen yderligere gennemtrænge formationen. Formationen er sammensat af både organiske og uorganiske stoffer, såsom mineraler og lerarter. De fleste af disse materialer vil hydratisere, når de udsættes for vandige omgivelser. Desuden har nogle af disse materialer den egenskab, at det hydrodynamiske volumen øges under hydratiseringen, hvilket undertiden betegnes som kvældning. Disse materialer betegnes her som formationsspåner.

Når borekronens tænder trænger gennem formationen, dannes der spåner på grund af borekronens indvirkning. Disse bore-spåner fugtes af borevæsken og giver klæbrige og plastiske

partikler. Formationsspånerne vil blive æltet yderligere, indtil borevæskens væskeindhold får dem til at blive en masse, der varierer fra et stift kitlignende materiale til en klæbrig pasta. En fortsat agglomerering af disse borespåner på overfladen af borekronens skær resulterer i "klumpdannelse", dvs. at man får en masse af sejt og klæbrigt materiale, som indvirker uheldigt på den skærende virkning af borekronens tænder, og som sammen med andre vanskeligheder og uheldige virkninger i høj grad reducerer gennemtrængningshastigheden. Klumpdannelse optræder også på borekraver og -stabilisatorer med heraf følgende uheldig påvirkning af boreoperationerne. Klumpdannelse vil også resultere i tilstopning af overfladestrømmen, forstyrrelse af driften af strømningsmålere og lignende (alt herefter for nemheds skyld betegnet som "boreudstyr").

Selvom rensning ved dysevirkning af borekronen og renseprocesser til overfladeboreudstyr betyder en lettelse, ville det være ønskeligt at fjerne årsagen til sammenklumpning frem for at behandle resultatet af sammenklumpningen.

Det har nu overraskende vist sig, at kvældning af lerskifer i vandigt alkalisk medium på afgørende måde kan inhiberes ved anvendelse af specielle polyvalente metalionkomplekser, som formentlig hæfter til de indre og/eller ydre overflader af lerskiferpartiklen, og som ikke er lette at fjerne ved elektrolytiske kræfter, og at tilstedeværelsen af sådanne polyvalente metalionkomplekser på overfladen af boreudstyret under boreoperationerne vil tilvejebringe et middel til fjernelse af sammenklumpningstendensen både hos formationsborespåner og hos additiver, der anvendes i borevæsken. Resultatet bliver, at disse faste stoffer ikke vil samles på udstyrets overflade.

Selvom om man ikke helt har forstået det, så antages det, at de polyvalente metalionkomplekser nedsætter eller inhi-

berer hydratiseringen af størstedelen af formationsborespånene, hvorved de fleste af partiklerne forbliver sammenhængende eller "cementeret" og i det væsentlige i deres oprindelige størrelse og form. Metalionkomplekserne forhindrer en æltning af både hydratiserbare og ikke-hydratiserbare formationsborespånene, hvorved man undgår dannelsen af seje og klæbrige kitlignende stoffer.

En faktor af betydning ved anvendelse af polyvalente metalioner er deres udfældning i alkalisk miljø. Derfor må ionen reagere på en sådan måde, at dens normale tilbøjelighed til at fælde ud af opløsningen enten fuldstændigt fjernes eller for en stor del reduceres. Et sådant resultat kan opnås ved, at man lader ionen reagere under dannelse af et kompleks, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Komplekset kan fremstilles i en vandig opløsning ved at gøre den valgte polyvalente metalion til genstand for påvirkning af en tilstrækkelig mængde af den kompleksdannende komponent for derved at forhindre udfældning af metalionen i alkalisk medium. Metalionen anvendes fortrinsvis i form af et vandopløseligt salt, såsom chromsulfat, aluminiumsulfat og aluminiumchlorid. Metalionen kan anvendes i form af en vandfri forbindelse eller i hydratiseret form. Når man anvender en vandfri metalforbindelse, kan reaktionen fortrinsvis gennemføres i et vandigt system. Det kan undertiden være nødvendigt at foretage reaktionen ved forhøjet temperatur. Imidlertid vil reaktionen almindeligvis løbe til ende ved stuetemperatur. Efter opløsning af metalionen, og hvis man gør brug af det efter tilførsel af varme, til sættes den kompleksdannende komponent, og der opvarmes, eller det hele får lov til at stabiliseres i kort tid (i almindelighed 15-45 min.) til dannelse af komplekset. Opløsningsmidlet fjernes så på i og for sig kendt måde, såsom ved vakuuminddampning. Det fremkomne materiale kan så formales til opnåelse af et produkt med et stort overfladeareal.

Ved fremstillingen af det kompleks, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er det ikke nødvendigt, at det fremstilles i en opløsning. Når man anvender en fremgangsmåde uden opløsning, kan metalionmaterialet på simpel måde blandes med den kompleksdannende komponent. Denne fremstilling vil normalt ikke kræve opvarmning.

Som angivet ovenfor er virkningen af den kompleksdannende komponent, at den gør metalionen kompleksbundet, således at den ikke vil fælde ud af opløsningen i alkalisk medium. I almindelighed foretrækkes et 1:1 ækvivalent-vægtforhold af metalion til den kompleksdannende komponent. Man har ikke fundet, at det er kritisk med et overskud af den kompleksdannende komponent i forhold til metalionen, og mængdeforhold ud over 1:1-forholdet kan anvendes med udmærket resultat. Reaktantforhold under 1:1 på vægtækvivalentbasis kan også anvendes. Når f.eks. aluminiumsulfat anvendes til at tilføre metalionen, har det vist sig, at metalionen kan gøres kompleks med f.eks. citronsyre, oxalsyre og vinsyre, idet der anvendes et ækvivalent-vægtforhold mellem polyvalent metal og den kompleksdannende syre på mindst 1:0,2-1,0, idet komplekset anvendes i en koncentration på mindst 2,85 kg/m³ af det alkaliske medium. Valget af den særlige metalion og dens form vil i høj grad ændre den nødvendige mængde af den kompleksdannende komponent, der kræves til at danne det resulterende kompleks. Også den valgte kompleksdannende komponent vil være en faktor af betydning. Desuden må man tage hensyn til det specielle alkaliske miljø, hvori komplekset anvendes. Da imidlertid hensigten med at anvende en kompleks struktur er at sikre en tilstrækkelig mængde metalioner for at forhindre sammenklumpning og/eller inhibere kvældning, så kan titrering og beslægtede prøvemethoder anvendes til at bestemme mængden af metalioner, som adsorberes af formationspartiklerne, borevæskeadditiver eller en valgt lerskifer. Til den valgte anvendelse kan prøver af faste stoffer, såsom formationsborespåner og lerskifer,

i de valgte omgivelser adskilles således, at man får mindst to prøver. Den første prøve skal ikke udsættes for en kompleksforbindelse og skal tjene som en blindprøve eller sammenligningsprøve. Den anden prøve skal udsættes for påvirkning af flere koncentrationer af fremstillede kompleksforbindelser ved forskellige ækvivalent-vægtforhold med hensyn til udvalgt metalion til kompleksdannende komponent. Ved visuel iagttagelse af sammenklumpningsprøver og lerskifer-inhiberingsprøver, som f.eks. anvendt i nedenstående eksempler, kan man foretage en bestemmelse af det specielle kompleks og inhiberingskoncentrationen af dette, som må anvendes til et bestemt tilfælde.

Ved praktiske boringer har man fundet, at udgangskoncentrationer af komplekset i området fra mellem $2,85 \text{ kg/m}^3$ og ca. 28 kg/m^3 vil være tilstrækkeligt til at forhindre sammenklumpning i de fleste tilfælde. Derefter kan en titreringsprøve udføres for at bestemme mængden af metalionmateriale, som er nødvendig for at supplere den adsorberede ionmængde i den vandige alkaliske opløsning. Se f.eks. Furman, Scott's Standard Method of Chemical Analyses, vol. 1, 6. udgave, p. 50 (Van Nostrand Company, Inc., marts 1962).

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen udnyttes komplekset, der er dannet som ovenfor angivet, enten til en forbehandling, dvs. før lerskiferen har været væsentligt udsat for et vandigt medium til inhibering af kvældning, eller som en efterbehandling, dvs. til inhibering af kvældning af lerskiferen, efter at den har været udsat for det vandige medium eller under boringen af underjordiske borehuller, hvor overfladerne på boreudstyret er udsat for et vandigt cirkulationssystem enten inden for eller uden for borehullet.

Inhibering af kvældning af lerskiferpartikler kan bestemmes ved hjælp af forskellige prøver. Der er specielt blevet anvendt prøvemethoder, hvorved man bestemmer suspensionssystemers reologiske egenskaber. I de nedenfor beskrevne prøver har man bestemt reologien ved stuetemperatur ved at anven-

de "model 35 Fann viskometer", et almindeligt instrument til måling af suspensioners reologiske egenskaber, og hvilket instrument er accepteret i vide kredse og mange industriforetagender, hvor reologiske data har betydning. "Fannviskosimetre" er af den koncentriske cylindertype, hvor prøvevæsken er indeholdt i et ringformet rum mellem cylindrene. Rotationen af den ydre cylinder ved kendte hastigheder gennemføres ved hjælp af præcisionsdrivværk, som bevirker et vridningsmoment, som overføres til den indre cylinder ved hjælp af væsken, og overføringen påvirkes af væskens viskositet. Dette vridningsmoment afbalanceres af en spiral-fjeder, og man aflæser vinkeludslaget på en skive eller ved hjælp af passende følere på et måleapparat eller en registrator. Størrelsen af vridningsmomentet eller forskydnings-spændingen ved et givet omdrejningstal er angivet i arbitrære grader Fann, som kan omregnes til viskositet eller tilsyneladende viskositet ved hjælp af passende beregninger.

Når lerskifer optager vand, vil partiklerne kvælde og udfylde et større hydrodynamisk volumen end det, som udfyldes af den samme lerskifer, som ikke er blevet hydratiseret, eller alternativt er blevet hydratiseret, men kvældet mindre. Således vil for en given forskydningsgrad en hydratiseret, opkvældet partikel have en højere forskydningsspænding end en hydratiseret, men ikke opkvældet partikel. Partikelkvældning må ikke forveksles med partikeldispergering. Et dispergeret system kan enten indeholde opkvældede lerskiferpartikler og/eller ikke- eller delvis kvældede lerskiferpartikler. Et deflokkuleringsmiddel kan frembringe et ikke-koaguleret system, men kan ikke nødvendigvis inhibere en kvældning af partiklerne. Derfor er fremkomsten af et relativt lavt Fann-tal ved store forskydningsgrader for en given koncentration af faste stoffer et tegn på kvældningsinhibering.

Ved behandling af lerskiferoverfladen for at inhibere kvældning bør man anvende en fremgangsmåde, som omfatter følgende trin:

- 1) fremstilling af et vandigt system,
- 2) tilsætning til dette system af en polyvalent metalion, som angivet i krav 1, hvor denne ion er gjort kompleks ved hjælp af en komponent valgt blandt eddikesyre, citronsyre, myresyre, mælkesyre, oxalsyre og vinsyre samt alkalimetall- og ammoniumsaltene og blandinger af disse,
- 3) justering af systemets pH-værdi til mindst 7,0, og
- 4) tilsætning til dette system af en forudbestemt mængde lerskifer for derved at fremstille en suspension.

pH-værdien kan også indstilles til den alkaliske side i trin 1) før tilsætningen af komplekset.

Til at inhibere en fuldstændig eller delvis hydratiseret lerskifer må man benytte en proces, som består af følgende trin:

- 1) udsættelse af lerskiferen for påvirkning af et vandigt medium, som indeholder en polyvalent metalion, hvorved nævnte ion bliver kompleksbundet med en komponent valgt blandt eddikesyre, citronsyre, myresyre, mælkesyre, oxalsyre og vinsyre, alkalimetall- og ammoniumsaltene og blandinger af disse, og
- 2) justering af suspensionens pH-værdi til mindst 7,0.

Mediets pH-værdi kan igen indstilles til den alkaliske side før tilsætningen af komplekset.

Ved borearbejder og til at inhibere kvældning og undgå sammenklumpning kan man benytte en proces, som består af følgende trin:

- A) fremstilling af et vandigt system,
- B) tilsætning til dette system af en polyvalent metalion som angivet i krav 1,
- C) kompleksbinding af den polyvalente metalion i det vandige system med en kompleksdannende komponent, som er eddikesyre, citronsyre, myresyre, mælkesyre, oxalsyre og vinsyre,

- syre, alkalimetall- eller ammoniumsaltene eller blandinger af disse,
- D) justering af systemets pH-værdi til mindst 7,0,
 - E) cirkulering af systemet igennem og ud af et underjordisk borehul,
 - F) sammenbringning af formationsborespårer med den kompleksbundne metalion i cirkulationssystemet.

Trin "D" kan også udføres i sammenhæng med trin "A".

Det vandige system kan enten være ferskvand, en saltopløsning, havvand eller eventuelt kombinationer af disse. Det vandige system kan også indeholde andre kendte borevæskeadditiver, såsom bentonit, baryth, ethoxylerede organiske polymere, asbest, gummistoffer, polymere og lignende viskositetsmodificerende midler og kemiske fortyndere.

Den polyvalente metalion kan sættes til det vandige system på den her beskrevne måde eller tilsættes i kombination med andre borematerialer. Materialet tilsættes fortrinsvis enten alene eller i kombination under normale blandingsoperationer i slamhullerne. Kompleksdannelse af metalionen vil normalt indtræde umiddelbart efter tilsætningen af den kompleksdannende komponent.

Følgende eksempler skal yderligere belyse den foreliggende opfindelse.

Eksempel I

Dette eksempel viser en fremstilling af det polyvalente metalion-kompleks. Aluminiumsulfat blandedes med varierende ækvivalentvægtmængder af vinsyre, citronsyre og kaliumbitartrat uden anvendelse af opløsningsmiddel eller opvarmning. Man fremstillede følgende komplekser.

Tabel 1

Kom- pleks	Alumi- nium- sulfat vægt g	Vin- syre vægt g	Ci- tron- syre vægt g	Kali- umbitar- trat vægt g	Ækvivalent- vægtfor- holdet $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ / kompleks- dannende komponent	Al-ind- hold vægt%	% Al i kompleks- form
A	39,98	10,81			1,0/0,4	6,38	40,0
B	39,98	13,51			1,0/0,5	6,05	50,0
C	39,98	16,21			1,0/0,6	5,76	60,0
D	39,98		9,22		1,0/0,4	6,58	40,0
E	39,98		11,53		1,0/0,5	6,29	50,0
F	39,98		13,83		1,0/0,6	6,02	60,0
G	39,98			13,55	1,0/0,4	6,05	40,0
H	39,98			16,94	1,0/0,5	5,69	50,0
I	39,98			20,33	1,0/0,6	5,37	60,0

Eksempel II

Dette eksempel viser effektiviteten af et polyvalent metalionkompleks til at kunne inhibere kvældningen af lerskifer i sammenligning med et aluminiumlignosulfonat, som er et materiale, der tjener som et dispergeringsmiddel, og som kan forstyrre metalionens inhiberingsegenskaber.

Man fremstillede et aluminiumlignosulfonat ved opløsning af 300 g calciumlignosulfonat, der indeholdt 5,0 vægt% calcium i 658 cm^3 vand, så man fik et indhold af faste stoffer på ca. 40 vægt% ved en pH-værdi på 4,6. Dette materiale opvarmedes til 80°C og omrørtes i 30 minutter. Man udfældede calciumsulfat af reaktionsmediet ved tilsætning af 85,24 g aluminiumsulfat. Calciumsulfatet fjernedes ved filtrering. Aluminiumlignosulfonatfiltratet varmedes igen til 80°C , og der tilsattes 50,17 g vinsyre. Efter opvarmning og omrøring i 30 minutter fandtes pH-værdien at være 1,6. Man tilsatte 38,7 g 50 vægt%'ig natriumhydroxid for at hæve pH til 2,6. Reaktionsproduktet sprøjtetørredes.

Til sammenligningsformål fremstilledes også et aluminiumtartratkompleks, som ikke indeholdt lignosulfonat. Komplekset indeholdt 1 mol aluminium til 1 mol syre. Man opløste 53,31 g alumi-

niumsulfat i 100 cm^3 vand og opvarmede til 80°C . Man tilsatte 12,01 g vinsyre, og opløsningen omrørtes ved 80°C i 30 minutter. Reaktionsproduktet tørredes ved 80°C under et vakuum på 584 mm Hg og formales.

Reaktionsproduktet undersøgtes for inhibering af lerskiferkvældning under anvendelse af en 9% vandig suspension af natriumbentonit. Til 350 ml deioniseret vand satte man den valgte prøve. Derpå satte man 35 g natriumbentonit til hver prøve, der indeholdt henholdsvis 5 g chromlignosulfonat, 3 vægt% kaliumchlorid og 5 g af det ovenfor fremstillede aluminiumlignosulfonatvinsyremateriale. Prøverne blandedes med den oprindelige lerskifer ved hjælp af en elektrisk blander, og pH-værdien indstilledes med natriumhydroxid. Prøverne opvarmedes i glasskåle i en roterovn ved 66°C i 16 timer (herefter jævnlige betegnet som "varm rulning"), afkøledes til stuetemperatur og genblandedes på en elektrisk blandingsmaskine. Man bestemte de rheologiske egenskaber både før og efter varmrulningen. Resultaterne af dette forsøg var følgende:

Tabel 2

	Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min (ydre cylinder)						
	600	300	200	100	6	3	pH
Basis, initialt	221	156	128	89	20	14	10,0
Basis, varmrullet >300	243	206	154	48	36		9,3
Kompleks, initialt 6,5	3	2	1	0	0		9,6
Kompleks, varmrullet 9	5	3	2	0	0		8,7
Al- LSO_3 , initialt 21	11	7,5	3,5	0	0		9,4
Al- LSO_3 , varmrullet 26,5	14	10	5	0,5	0,5		8,0
Cr- LSO_3 , initialt 20	10,5	7	3,5	0	0		9,4
Cr- LSO_3 , varmrullet 29,5	15	10	5,5	0,5	0,5		8,3
KCl, initialt 22	18	16	14	12	13		9,4
KCl, varmrullet 45	37	33	30	25	26		7,9

Eksempel III

Følgende eksempel viser anvendeligheden af et aluminiumsulfat-vinsyrekompleks til inhibering af kvældning af natriumbentonit. Vari-

erende mængder af komplekserne opløstes i 350 ml deioniseret vand, hvorefter pH-værdien indstilledes til 9,5 med natriumhydroxid. Man tilsatte derpå 35 g natriumbentonit til prøven. De rheologiske forhold bestemtes som i de tidligere eksempler, både før og efter varmrulningen. Resultaterne af dette forsøg viste, at komplekset var effektivt i varierende mængder til at inhibere natriumbentonitens kvældning. Alle aflæsninger lå yderst lavt og angav en lav forskydnings-spænding ved alle forskydningsforholdene. Resultaterne af dette forsøg var følgende:

Tabel 3AUbehandlet natriumbentonit

Grader Fann ved følgende omdrej. pr. min. (ydre cylinder)

	600	300	200	100	6	3	pH
Initialt	184	128	103	71	15	11	9,4
Initialt	195	137	111	77	17	12	9,5
Varmrullet	296	225	190	142	44	33	8,8
Varmrullet	300	234	198	148	47	35	9,3

Tabel 3BAluminiumsulfat/vinsyre

(1/0,4 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrej. pr. min. (ydre cylinder)

	600	300	200	100	6	3	pH
5 g, initialt	8	4	3	1	0	0	9,6
5 g, varmrullet	12	6	4	2	0	0	9,1
2,5 g, initialt	12	6	4	2	0	0	9,6
2,5 g, varmrullet	18	10	7	4	0,5	0,5	10,0
1,75 g, initialt	17	9	7	4	0,5	0,5	9,9
1,75 g, varmrullet	25	14	10	6	0	0	10,2
0,88 g, initialt	40	27,5	22,5	16,5	6	5	10,0
0,88 g, varmrullet	62	36	26	15	1	1	9,8

Tabel 3CAluminiumsulfat/vinsyre

(1/0,6 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	8	4	2,5	1	0	0	9,7
5 g, varmrullet	14	7	5	3	0	0	9,5
2,5 g, initialt	11,5	6	4	2	0	0	9,7
2,5 g, varmrullet	19	11	8	5	1	1	10,0
1,75 g, initialt	16	8	6	3	0,5	0,5	9,7
1,75 g, varmrullet	25	13	9	5	0,5	0,5	9,8
0,88 g, initialt	40	27	22	16	5	4	9,9
0,88 g, varmrullet	42	39	28,5	16,5	2	1,5	9,6

Tabel 3DAluminiumsulfat/kaliumbitartrat

(1/0,4 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	8,5	4,5	3	2	0,5	-	8,8
5 g, varmrullet	9,5	4,5	3,5	2	0	-	7,9

Eksempel IV

Dette eksempel viser anvendeligheden af komplekset til at inhibere kvældningen af en hydratiseret lerskifter. Man tilsatte forskellige mængder af komplekset til en 7% natriumbentonitsuspension. Efter tilsætning af den valgte prøve indstilledes suspensionens pH-værdi til 9,5 med natriumhydroxid. Man bestemte de særlige rheologiske forhold som i ovenstående eksempel. Resultaterne af disse forsøg viste, at komplekserne var lige så effektive ved efterbehandlings-

Inhiberingsprocesser. Resultaterne af dette forsøg var følgende:

Tabel 4A

Intet additiv

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
Blank prøve, initialt	111	71	54	34	6	4,3	10,1
Blank prøve, initialt	109	70	54	34	6	4	9,3
Blank prøve, varmrullet	149	100	79	52	9	6	9,4
Blank prøve, varmrullet	141	96	76	50	9	6	8,9

Tabel 4B

Aluminiumsulfat/vinsyre

(1/0,4 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	47	24,5	17	9	1	1	9,3
5 g, initialt	44	24	16,5	9	1	1	8,8
5 g, varmrullet	41	22	15	8	1	1	8,3
5 g, varmrullet	43	23,5	16	9	1	0,5	8,0

Tabel 4CAluminiumsulfat/vinsyre

(1/0,5 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	45	24	16,5	9	1	1	9,2
5 g, varmrullet	44	23	16	8	0,5	0	8,4
2,5 g, initialt	59	33	23	13	1,5	1	9,1
2,5 g, varmrullet	75	44	32	19	3	3	8,5
1,75 g, initialt	70	40	29	16	1,5	1	9,3
1,75 g, varmrullet	94	56	42	25	4	3	9,0

Tabel 4DVinsyre

(Ikke kompleksdannende)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	63	40	31	22	10	10	8,7
5 g, varmrullet	159	109	88	60	25	25	8,5

Tabel 4EAluminiumsulfat

(ikke kompleksdannende)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	For viskositet til en måling.						
5 g, varmrullet	231	229	218	206	180	159	10,3

Eksempel V

Man udførte forsøg og bedømte resultaterne til bestemmelse af effekten af forskellige koncentrationer af aluminiumsulfat/vinsyre-komplekser til inhibering af kvældning af "Vermilion Parish", Louisiana, "gumbo"-skifer. 5 g med varierende forhold af et aluminiumsulfat/vinsyre-kompleks opløstes i 150 ml deioniseret vand. pH-værdien indstilledes derpå til 9,5 med natriumhydroxid. Man tilsatte så 200 g af "gumbo"-en til hver prøve. Resultaterne viste, at ved alle undersøgte forhold kunne komplekset effektivt inhibere kvældning af lerskiferen. Resultaterne af dette forsøg var følgende:

Tabel 5AIntet additiv

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
Blank prøve, initialt	36	28	15	12	8	8	9,4
Blank prøve, varmrullet	78	68	63	59	52	52	8,3

Tabel 5BAluminiumsulfat/vinsyre

(1/0,4 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	15	8	6	3,5	0	0	9,2
5 g, varmrullet	40	32	28	24	17	16	8,1

Tabel 5C

Aluminiumsulfat/vinsyre
(1/0,5 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	15,5	9	7	5	1	1	9,2
5 g, varmrullet	43	33	29	25	17	16	8,2

Tabel 5D

Aluminiumsulfat/vinsyre
(1/0,6 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	16	9	7	5	1	1	9,2
5 g, varmrullet	41	30	27	23	15	15	8,3

Eksempel VI

Dette eksempel viser effektiviteten af forskellige ækvivalentvægtforhold af et aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks til inhibering af kvældning i vandige, alkaliske omgivelser, der indeholder natriumbentonit. De valgte komplekser opløstes i 350 ml deioniseret vand. pH-værdien indstilledes derpå til 9,5 med natriumhydroxid. Man tilsatte så 35 g natriumbentonit. De rheologiske forhold målttes som i de tidligere eksempler. Resultaterne af forsøget viste, at komplekset var ganske effektivt til inhibering af kvældning af lerskiferprøverne. Resultaterne af disse forsøg var følgende:

Tabel 6AIntet additiv

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
Blank prøve, initialt	199	144	123	89	36	31	9,4
Blank prøve, varmrullet	300	248	213	164	66	56	8,8

Tabel 6BAluminiumsulfat/citronsyre

(1/0,25 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	10	5	3	1,5	0	0	9,1
5 g, varmrullet	11	6	4	2	0	0	8,2

Tabel 6CAluminiumsulfat/citronsyre

(1/0,8 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	9,5	5	3,5	2	0,5	0,5	9,4
5 g, varmrullet	18	10	7	4	0	0	9,0
2,5 g, initialt	15	8	6	3	0,5	0,5	9,5
2,5 g, varmrullet	28	16	12	7	1	0,5	9,2
1,75 g, initialt	19	10	7	4	0,5	0,5	9,6
1,75 g, varmrullet	41	24	18	10	1,5	1	9,3
0,88 g, initialt	35	21	16,5	11	1	1	9,7
0,88 g, varmrullet	75	47	36	22,5	3	3	9,2

Tabel 6DAluminiumsulfat/citronsyre

(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	10	5	3,5	2	0,5	0,5	9,4
5 g, varmrullet	17,5	10	7	4	0	0	9,0
2,5 g, initialt	15	7,5	5	2,5	0	0	9,6
2,5 g, varmrullet	24	13	9	5	0	0	9,4
1,75 g, initialt	19	10,5	7,5	4	0,5	0,5	9,8
1,75 g, varmrullet	38	22	16	9	1	0	9,4
0,88 g, initialt	45	29	22	15	3	3	9,8
0,88 g, varmrullet	78	49	38	24	5	4	9,1

Eksempel VII

Man udførte forsøg og bedømte resultaterne til bestemmelse af effektiviteten af en kompleksforbindelse, fremstillet ved anvendelse af salte af en passende syre som den kompleksdannende komponent. Man udførte lerskiferinhiberingsforsøg som i eksempel VI ovenfor. Resultaterne viste, at man kunne opnå effektive komplekser ved at indføre salte af en passende syre til dannelse af komplekset. Resultaterne af dette forsøg var følgende:

Tabel 7AAluminiumsulfat/natriumcitrat

(1/0,4 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min (yder cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	11,5	6	4	2	0,5	0,5	9,0
5 g, varmrullet	17,5	10	7	4	0,5	0	8,3
2,5 g, initialt	16,5	9	6	3	0,5	0,5	9,1

(tabel 7A fortsat)

	600	300	200	100	6	3	pH
2,5 g, varmrullet	31	18	14	8	1	0,5	8,6
1,75 g, initialt	19,5	10	7	4	0	0	9,4
1,75 g, varmrullet	42,5	25	19	11,5	3	1	9,0
0,88 g, initialt	38	23	18	12	2	1,5	9,6
0,88 g, varmrullet	66	42	32	20	4	3	9,0

Tabel 7B

Aluminiumsulfat/kaliumcitrat
(1/0,4 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende øndrejn. pr. min (yder cylinder)

	600	300	200	100	6	3	pH
5 g, initialt	8	4	3,5	1	0	0	9,2
5 g, varmrullet	19	11	8	4,5	1	1	8,6
2,5 g, initialt	13,5	7	5	3,5	0,5	0,5	8,9
2,5 g, varmrullet	29	17	13	7,5	1,5	1	8,5
1,75 g, initialt	17	9	6,5	3,5	0,5	0,5	9,2
1,75 g, varmrullet	39	23	17	10	1	1	8,8
0,88 g, initialt	29	17	13	8,5	1	1	9,6
0,88 g, varmrullet	66	41	31	20	4	3	9,2

Eksempel VIII

Man udførte forsøg for at bestemme evnen hos forskellige mængder og forskellige ækvivalentvægtforhold af aluminium, som var kompleksbundet til citronsyre til at inhibere kvældningen af hydratiserede 7% suspensioner af natriumbentonit. En passende mængde af kompleksprøven sættes til suspensionerne, og pH-værdierne indstilledes til 9,5 med natriumhydroxid. De rheologiske forhold bestemtes som i de tidligere eksempler. Resultaterne viste, at disse komplekser var effektive til inhibering af kvældningen af natriumbentonitsuspensionerne. Man fik følgende resultater:

Tabel 8AIntet additiv

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
Blank prøve, initialt	95	64	50	35	10	9	8,9
Blank prøve, initialt	103	67	52	34	7	6	9,1
Blank prøve, varmrullet	117	81	65	45	12	10	8,9
Blank prøve, varmrullet	180	127	103	72	15	11	9,0

Tabel 8BAluminiumsulfat/citronsyre

(1/0,4 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
2,5 g, initialt	59	33	23,5	13	1,5	1	9,2
2,5 g, varmrullet	83	50,5	37,5	22,5	4	3	8,8
1,75 g, initialt	66	38	28	16	2	1	9,3
1,75 g, varmrullet	89	53	40	24	3	2	8,9

Tabel 8CAluminiumsulfat/citronsyre
(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
2,5 g, initialt	45	26	19	11	1	1	9,2
2,5 g, varmrullet	61	37	28	17	3	2	8,7
1,75 g, initialt	56	35	27	17	2	2	9,4
1,75 g, varmrullet	74	45	34	21,5	4	4	8,8
0,88 g, initialt	63	41	32	22	5	4	9,1
0,88 g, initialt	61	39	30	21	4	3	9,5
0,88 g, varmrullet	97	66	50	32	5	4	8,8
0,88 g, varmrullet	85	55	42	28	6	5	8,9

Eksempel IX

For at bestemme effektiviteten af komplekserne til at hæmme kvældning af lerskifer i andre omgivelser end deioniseret vand, udførtes der forsøg under anvendelse af 7% hydratiserede suspensioner af natriumbentonit, forurenede med 1350 ppm calciumion og magnesiumion med 1,5% natriumchlorid. Man bestemte de rheologiske forhold som i de tidligere eksempler. Resultaterne af dette forsøg viste, at komplekserne var lige så effektive i andre vandige omgivelser end deioniseret vand. Resultaterne var følgende:

Tabel 9AIntet additiv

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
Blank prøve, initialt	86	73	68	62	46	45	0,1
Blank prøve, initialt	79	67	63	58	45	43	-

(tabel 9A fortsat)

	600	300	200	100	6	3	pH
Blank prøve, varmrullet	61	51	46	40	27	26	7,1
Blank prøve, varmrullet	58	48	43	39	27	26	-

Tabel 9B

Aluminiumsulfat/citronsyre
(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	600	300	200	100	6	3	pH
Grader Fann							
5 g, initialt	20	12	9	5	1	1	9,1
5 g, initialt	20	11	8,5	5	2	2	-
5 g, varmrullet	43	29	23	18	11	10	8,8
5 g, varmrullet	30	19	15	11	7	7	8,6

Eksempel X

Man udførte forsøg og bedømte resultaterne til bestemmelse af effektiviteten af metalkomplekser, der indeholdt andre metalioner end aluminium til inhibering af kvældningen af natriumbentonit. Forsøgene udførtes som i de tidligere eksempler. 5 g af det valgte materiale opløstes i 350 ml deioniseret vand til dannelsen af komplekset, hvorefter pH-værdien indstilledes til 9,5 med natriumhydroxid. 35 g natriumbentonit sættes derpå til, så man fik en suspension. Man bestemte de rheologiske forhold som i de tidligere eksempler. Resultaterne af dette forsøg var følgende:

Tabel 10AFerrichlorid/citronsyre

(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder).

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	27	17,5	14	9	3	3	8,8
5 g, initialt	36,5	25	20	14,5	7	6	8,8
5 g, varmrullet	51	32	25	11	4	3	8,0
5 g, varmrullet	63	41	32	21	6	5	8,1

Tabel 10BFerrisulfat/citronsyre

(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder).

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	25	16	12,5	8	3	2,5	8,7
5 g, varmrullet	46	29	22,5	15	3	3	7,9

Tabel 10CFerrichlorid/vinsyre

(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder).

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	15	8	6	3	0	0	8,3
5 g, varmrullet	30	17,5	13	7,5	2	2	7,4

Tabel 10DChromsulfat/citronsyre

(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrej. pr. min. (ydre cylinder).

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	62	44	36	28	15	14	8,3
5 g, varmrullet	95	64	50	36	13	12	8,5

Tabel 10EZirconylsulfat/citronsyre

(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrej. pr. min. (ydre cylinder).

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	20	11	8	4,5	0,5	0	8,6
5 g, varmrullet	56	35	26	16,5	3	2	8,5

Tabel 10FLanthannitrat/citronsyre

(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrej. pr. min. (ydre cylinder).

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	20	11	8	4,5	0	0	9,0
5 g, varmrullet	30	17	12	6,5	0	0	8,4

Tabel 10GFerrosulfat/citronsyre

(1/1 ækvivalentvægtforhold)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder).

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g, initialt	19	11	8	5	1	0	7,6
5 g, varmrullet	23	12,5	9	5	0,5	0	8,3

Tabel 10HIntet additiv

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder).

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
Blank prøve, initialt	150	112	95	74	41	40	9,3
Blank prøve, varmrullet	238	171	144	110	52	48	8,4

Det må noteres, at de undersøgte komplekser i tabel 10B blev gjort opløselige ved tilsætning af svovlsyre. Desuden viste prøverne, der blev undersøgt i tabel 10A og 10B, at selvom inhibering af kvældning indtraf, var metalionen ikke helt kompleksbundet, da der fremkom en ringe mængde precipitat ved en pH-værdi under 7. Som vist i disse tabeller kan nogle anvendelser og omstændigheder nødvendiggøre forøgede niveauer af en kompleksdannende komponent til helt at binde metalionen komplekst, selvom der vil ske en vis tilfredsstillende kompleksdannelse og inhibering af kvældning ved mindre end de støkiometriske niveauer. Dette er yderligere vist ved komplekserne i tabel 10D, hvor man fandt, at selvom der ikke fremkom en udskillelse ved alkaliske pH-værdier under ca. 9,5, fremkom der en ringe udskillelse, når pH-værdien steg over 9,5. Forsøgene viste, at dette problem kan korrigeres ved anvendelse af forøgede niveauer af den kompleksdannende komponent til dannelse af komplekset.

Eksempel XI

Man udførte forsøg og bedømte resultaterne for at bestemme virkningen af calciumionforureninger i et vandigt, alkalisk system, der indeholdt komplekset, der anvendtes ifølge opfindelsen. Hvis ikke metalionen er fuldstændig kompleksbundet, vil calcium reagere med den kompleksdannende komponent, så metalionen får lov til at udskilles af opløsningen. Selvom enkelte ækvivalentvægtforhold af metalionen til den kompleksdannende komponent, der undersøges, frembragte en opalescens, fandt man, at komplekserne var tydeligt stabile ved koncentrationer af calcium så høje som 3000 mg/liter og en alkalisk pH-værdi så høj som 11,45.

Man fremstillede vandige opløsninger, der indeholdt 2 g af et aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks. Der tilsattes tilstrækkelig natriumchlorid, så man fik en 6% koncentration. Man anvendte calciumchloriddihydrat til fremstilling af opløsninger, der indeholdt 2000, 3000 og 12000 ppm calciumion. Opløsningerne blandedes, så man fik et endeligt volumen på 100 ml, der indeholdt 1 g aluminiumkompleks, 3% natriumchlorid og den valgte koncentration af calciumionen. Der fremstilledes to blandinger, én med et aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks ved et 1/0,6 ækvivalentvægtforhold og én ved et 1/1 ækvivalentvægtforhold. Disse opløsninger titreredes med en natriumhydroxidopløsning, der indeholdt 0,25 g pr. ml. Volumenmålinger fandtes at have en nøjagtighed på 0,001 ml, da der anvendtes en mikroburette. Hver opløsning omrørtes med en magnetisk blandeomrører, medens der tilsattes stigende mængder natriumhydroxidopløsning. Efter hver forøgelse af natriumhydroxidtilsætningen registreredes pH-værdien efter stabilisering, og derefter foretoges opløselighedsobservationer. Man fik alle data ved stuetemperatur. Resultaterne af dette forsøg er vist i følgende tabeller:

Tabel 11A

1/0,6 ækvivalentvægtforhold

Komplekskoncentration: 1 g pr. 100 ml

Calciumkoncentration: 1000 mg/liter

<u>NaOH (0,25 g pr. ml)</u> <u>tilsat, ml</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,15	intet precipitat
0,20	2,75	" "
0,40	5,80	" "
0,50	7,85	" "
0,60	9,40	" "
0,70	10,80	ringe precipitat

Tabel 11B

1/1 ækvivalentvægtforhold

Komplekskoncentration: 1 g pr. 100 ml

Calciumkoncentration: 1000 mg/liter

<u>NaOH (0,25 g pr. ml)</u> <u>tilsat, ml</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,20	intet precipitat
0,20	2,80	" "
0,40	4,05	" "
0,50	7,60	" "
0,60	9,25	" "
0,70	10,60	" "
0,80	11,20	" "
0,90	11,40	" "

Tabel 11C

1/0,6 ækvivalentvægtforhold

Komplekskoncentration: 1 g pr. 100 ml

Calciumkoncentration: 1500 mg/liter

<u>NaOH (0,25 g pr. ml)</u> <u>tilsat, ml</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,20	intet precipitat
0,2	2,85	" "
0,4	5,50	" "
0,5	7,80	" "
0,6	9,40	" "
0,7	10,70	ringe opalescens
0,8	11,20	" "
0,9	11,40	uklarhed
1,0	11,45	dannelse af koagulat.

Tabel 11D

1/1 ækvivalentvægtforhold

Komplekskoncentration: 1 g pr. 100 ml

Calciumkoncentration: 1500 mg/liter

<u>NaOH (0,25 g pr. ml)</u> <u>tilsat, ml</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,20	intet precipitat
0,20	2,60	" "
0,40	4,00	" "
0,50	6,50	" "
0,60	8,80	" "
0,70	10,70	" "
0,80	11,10	" "
0,90	11,35	" "
1,00	11,45	" "

Tabel 11E

1/1 ækvivalentvægtforhold

Komplekskoncentration: 1 g pr. 100 ml

Calciumkoncentration: 2000 mg/liter

<u>NaOH (0,25 g pr. ml)</u> <u>tilsat, ml</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,15	intet precipitat
0,20	2,70	" "
0,40	4,30	" "
0,50	7,40	" "
0,60	9,25	" "
0,70	10,55	" "
0,80	11,10	" "
0,90	11,40	" "
1,00	11,50	uklar

Efter den udviklede uklarhed ved denne prøve tilsattes der yderligere 1 g af komplekset til systemet, hvorefter uklarheden fuldstændig genopløstes. Der anvendtes yderligere 0,70 ml natriumhydroxid til at hæve pH-værdien fra 6,4 tilbage til 11,35, hvorved der iagttoges en ringe opalescens.

Tabel 11F

1/0,6 ækvivalentvægtforhold

Komplekskoncentration: 1 g pr. 100 ml

Calciumkoncentration: 2000 mg/liter

<u>NaOH (0,25 g pr. ml)</u> <u>tilsat, ml</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,30	intet precipitat
0,20	3,10	" "
0,40	5,70	" "
0,50	7,80	" "
0,60	9,50	" "
0,70	10,80	uklarhed
0,80	11,15	"
0,90	11,40	der fremkom precipitat

Tabel 11G

1/1 ækvivalentvægtforhold

Komplekskoncentration: 1 g pr. 100 ml

Calciumkoncentration: 2500 mg/liter

<u>NaOH (0,25 g pr. ml)</u> <u>tilsat, ml</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,20	intet precipitat
0,2	2,80	" "
0,4	4,00	" "
0,5	6,30	" "
0,6	8,85	" "
0,7	10,00	" "
0,8	11,00	" "
0,9	11,30	" "
1,0	11,45	uklarhed

Tabel 11H

1/1 ækvivalentvægtforhold

Komplekskoncentration: 1 g pr. 100 ml

Calciumkoncentration: 3000 mg/liter

<u>NaOH (0,25 g pr. ml)</u> <u>tilsat, ml</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,20	intet precipitat
0,2	2,80	" "
0,4	4,20	" "
0,5	6,90	" "
0,6	9,45	" "
0,7	10,50	" "
0,8	11,10	opalescens
0,9	11,35	precipitat

Eksempel XII

Man udførte forsøg som i eksempel XI til bestemmelse af virkningen af calciumionforurening i et vandigt, alkalisk system, der indeholdt aluminiumlignosulfonatkomplekser fremstillet i overensstemmelse med den i U.S.patent nr. 2.771.421 givne lære. Der fremstilledes et aluminiumlignosulfonat/oxalsyre-materiale ved opvarmning til 80°C under omrøring af 333,33 g af en 32 vægt% calciumlignosulfonatopløsning, der indeholdt 5,6 vægt% calcium og 62,2 vægt% lignin. Der tilsattes 33,23 g aluminiumsulfat, der havde en sulfatmængde, der var ækvivalent til den mængde calcium, der var til stede i lignosulfonattet, i løbet af ca. 2 minutter. Derpå tilsattes 10,22 g oxalsyre, der var ækvivalent til 11% af vægten af det tilstedeværende lignin. Derpå filtreredes prøven gennem "Munktell"'s nr. 006 filterpapir og fandtes at indeholde 26,8 vægt% faste stoffer, og der sprøjtetørredes. Der fremstilledes en anden prøve ved kompleksdannelse af aluminiumsulfat med calciumlignosulfonat som ovenfor angivet og påfølgende tilsætning af 7,30 g citronsyre, ækvivalent med 11 vægt% af det tilstedeværende lignin. Prøven omrørtes ved 80°C i ca. 20 minutter og filtreredes som ovenfor angivet, og der sprøjtetørredes. Prøven indeholdt 25,8% faste stoffer. 2 g af aluminiumlignosulfonat/oxalsyre-komplekset sættes til et 6% natriumchloridholdigt, vandigt system. 50 ml af denne opløsning blandedes med 50 ml af en 2000 ppm calciumionopløsning til fremstilling af en opløsning, der indeholdt 1 g aluminiumlignosulfonat/oxalsyre-kompleks, 3% natriumchlorid og 1000 ppm calciumion. Denne opløsning anbragtes i et magnetisk røreapparat, og der tilsattes stigende mængder af en 1 ml 0,25 g natriumhydroxid indeholdende opløsning ved hjælp af en mikroburette. Resultaterne var følgende:

Tabel 12AAluminiumlignosulfonat/oxalsyre-kompleks1 g, 3% NaCl og 1000 ppm Ca^{++}

<u>NaOH tilsat, ml</u> <u>(1 ml = 0,25 g NaOH)</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,65	klar
0,12	5,50	uklar
0,15	8,60	precipitat
0,20	9,65	kraftigt precipitat
0,30	11,10	" "
0,35	11,20	" "
0,40	11,35	" "
0,50	11,50	" "

Den fremkomne opløsning filtreredes, og filtratet analyseredes for indhold af opløseligt aluminium. Af de 6,94 mg aluminium, der oprindelig var tilsat, fandtes 3,5 mg at være opløseligt. 49,6% af den oprindelig tilsatte aluminiummængde var udskilt af opløsningen.

Dette forsøg gentoges ved et calciumniveau på 2000 ppm. Resultaterne er angivet i tabel 12B.

Tabel 12BAluminiumlignosulfonat/oxalsyre-kompleks1 g 3% NaCl, 2000 ppm Ca^{++}

<u>NaOH tilsat, ml</u> <u>(1 ml = 0,25 g NaOH)</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,70	klar
0,05	4,45	uklar
0,10	5,00	"
0,15	7,75	kraftigt precipitat
0,20	9,10	" "
0,30	10,40	" "
0,40	10,95	" "
0,50	11,20	" "
0,60	11,40	" "

Aluminiummængden, der forblev i opløsning var 3,0 mg. 56,8% af metalionen udfældedes af opløsningen.

Et aluminiumlignosulfonat/citronsyre-kompleks undersøgtes på samme måde. Der udførtes to ens forsøg ved en calciumkoncentration på 2000 mg/liter. Resultaterne af dette forsøg er angivet i tabellerne 12C og 12D.

Tabel 12C

Aluminiumlignosulfonat/citronsyre-kompleks
1 g, 3% NaCl, 2000 mg/liter Ca^{++}

<u>NaOH tilsat, ml</u> <u>(1 ml = 0,25 g NaOH)</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,80	klar
0,10	5,40	"
0,20	9,10	opalescens
0,30	10,90	kraftigt precipitat
0,40	11,20	" "
0,50	11,30	" "
0,60	11,40	" "
0,70	11,50	" "
0,80	11,55	" "

Indholdet af opløst aluminium fandtes at være 1 mg. 85,6% af det tilsatte aluminium var udfældet af den alkaliske opløsning.

Tabel 12DAluminiumlignosulfonat/citronsyre-kompleks1 g, 3% NaCl, 2000 mg/liter Ca^{++}

<u>NaOH tilsat, ml</u> <u>(1 ml = 0,25 g NaOH)</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	3,00	klar
0,10	5,00	"
0,15	8,12	"
0,20	7,50	uklar
0,25	10,50	tydeligt precipitat
0,30	10,90	kraftigt precipitat
0,35	11,10	" "
0,45	11,30	" "
0,50	11,40	" "
0,60	11,45	" "
0,70	11,55	" "

Den opløste aluminiummængde var 1,2 mg. 82,8% af det tilsatte aluminium var udfældet af opløsningen.

Et aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks ved et 1-til-1 ækvivalent-vægtforhold, der ikke indeholdt lignosulfonat, underkastedes det samme forsøg som angivet i tabel 12C og 12D. Resultaterne af dette forsøg viste, at stoffet, der ikke indeholdt lignosulfonat, gav et kompleks, som ikke blev udfældet af opløsningen, hvilket altså viser, at tilstedeværelsen af lignosulfonat giver et mindre effektivt materiale.

Tabel 12EAluminium/citronsyre-kompleks1 g 3% NaCl, 2000 ppm Ca^{++}

<u>NaOH tilsat, ml</u> <u>(1 ml = 0,25 g NaOH)</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0	2,20	klar
0,10	2,38	"
0,20	2,80	"

(tabel 12E fortsat)

<u>NaOH tilsat, ml</u> <u>(1 ml = 0,25 g NaOH)</u>	<u>pH</u>	<u>Iagttagelser</u>
0,30	3,00	klar
0,40	7,10	"
0,50	7,95	"
0,60	11,02	"
0,65	11,45	uklar

Det skal bemærkes, at den uklarhed, der noteredes ved pH-værdien 11,45, forsvandt ved henstand i ca. $\frac{1}{2}$ time, så man fik en klar opløsning. Da der ikke var lignosulfonat til stede i dette tilfælde, var den tilsatte aluminiummængde 15,0 mg. Man filtrerede prøven efter alkalibehandling som angivet i tabel 12E, og filtratet analyseredes for aluminiumindhold. Man fandt, at filtratet indeholdt 15,0 mg Al, hvorefter ses, at komplekset var 100% opløseligt, og at intet af metalionen var udfældet af opløsningen.

Eksempel XIII

Som tidligere anført kender man fra U.S.patent nr. 2.771,421 anvendelsen af aluminiumlignosulfonatkomplekser som borevæskeadditiver. Denne lære omhandler et calciumlignosulfonat, som er behandlet med aluminiumsulfat. Der tilsættes så oxalsyre eller en beslægtet organisk syre. Selvom det kendte materiale til en vis grad indeholder de samme udgangsmaterialer, som anvendes i de omhandlede komplekser, mener man, at det kendte materiale er helt forskellig fra de her omhandlede komplekser. F.eks. virker lignosulfonatet primært som et dispergeringsmiddel, snarere end som en inhibitor for lerskiferkvældning. Desuden, da lignosulfonat kan forhindre en fuldstændig kompleksdannelse af metalionen, ville denne borevæske sandsynligvis give et aluminiumprecipitat ved pH-værdier over ca. 10,0, specielt i omgivelser med et højt calciumionindhold. Af særlig vigtighed er det faktum, at der i dette kendte materiale delvis opnås kompleksdannelse af aluminium med lignosulfonat og delvis med en syre. Den her omhandlede fremgangsmåde anvender en metalion, der helt har dannet et kompleks med syren eller et salt af denne, snarere end med

et lignosulfonat. Man mener, at denne forskel i kompleksstrukturen gør den her omhandlede fremgangsmåde mere effektiv til hæmning af kvældning af lerskifre, sammenlignet med en fremgangsmåde, der anvendes den i U.S. patentet omhandlede lignosulfonatborevæske.

Man fremstillede til forsøgsformål et aluminiumlignosulfonatkompleks, der indeholdt citronsyre. Det fremstilledes ved kompleksdannelse af 33,23 g aluminiumsulfat med 32% calciumlignosulfonat, med 5,6 vægt% calcium og 62,2 vægt% lignin, og derpå tilsattes 7,30 g citronsyre, svarende til 11 vægt% af det tilstedeværende lignin. Prøven omrørtes ved 80°C i ca. 20 minutter og filtreredes. Denne prøve indeholdt 25,8% fast stof. Precipitatet fjernedes ved filtrering, og filtratet sprøjtetørredes. Man fremstillede også et aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks med et 1-til-1 ækvivalentvægtforhold som beskrevet i eksempel I. Disse prøver undersøgtes over for inhibering af 9% hydratiserede natriumbentonitsuspensioner under anvendelse af en efterbehandlingsproces. Man undersøgte prøver ved et behandlingsniveau på 5 g. Efter tilsætning af den udtagne prøve indstilledes pH-værdien til 9,5. Man målte flydeegenskaberne, dels til at begynde med, dels efter varmrulning ved 67°C i 16 timer, og efter at pH-værdien var indstillet til ca. 9,2. Resultaterne af dette forsøg viste, at aluminiumsulfat/citronsyre-komplekset, der ikke indeholdt lignosulfonat, var mere effektivt som en efterbehandlingsinhibitor til hydratiserede skifre ved et behandlingsniveau på 5 g. Resultaterne af dette forsøg var følgende:

Tabel 13

Grader Fann ved følgende omdrejn.pr.min. (ydre cylinder).

	<u>600</u>	<u>300</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>pH</u>
5 g Aluminiumlignosulfonat + citronsyre, initialt	142	87	64	39	6	4	9,3
5 g Aluminiumlignosulfonat + citronsyre, varmrullet	215	149	120	81	22	18	7,9
5 g Aluminiumlignosulfonat + citronsyre, pH-indstillet	200	137	107	69	12	9	9,2

(tabel 13 fortsat)

Grader Fann ved følgende omdrejn. pr. min. (ydre cylinder)

	600	300	200	100	6	3	pH
5 g aluminiumsulfat/ citronsyre, initialt	78	44	32	18	2	1	9,4
5 g aluminiumsulfat/ citronsyre, varmrullet	150	100	79	53	13	11	8,3
3 g aluminiumsulfat/ citronsyre, pH-ind- stillet	151	97	76	49	9	7	9,2
Blank prøve, initialt	235	176	149	115	54	50	9,2
Blank prøve, varmrullet	>300	286	249	200	102	95	8,8
Blank prøve, pH-indstillet	>300	238	201	155	71	66	9,5

Eksempel XIV

Ved dette eksempel sammenlignede man et aluminiumsulfat/lignosulfat-kompleks, der indeholdt citronsyre og fremstillet som i eksempel XIII, med et 1-til-1 ækvivalentvægtforhold aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks i et forsøg til bestemmelse af erosionsegenskaberne hos væsker, der indeholdt en "gumbo"-lerskifer, og de komplekse forbindelser. Man fremstillede "gumbo"prøveskiver ved presning af 100 g "gumbo" i en 53 mm skivepresse ved et tryk på 430 kg/cm^2 , idet trykket opretholdtes i 2 timer. Prøveskiverne fjernedes og udsattes for en relativ fugtighed på 98% i 72 timer. Man anvendte et recirkulerende system til cirkulering af prøvevæsken, der indeholdt det valgte kompleks, over for skivens overflade ved en hastighed på 145 ml/sek. gennem en 1 cm stor åbning, som var anbragt 13 mm oven over prøven. Den cirkulerende væskes temperatur var 42°C . Man prøvede på denne måde 4 særlige væsker over for 4 skiver. Den første væske (væske 1) indeholdt kun ledningsvand med en pH-værdi på 9,3. Den anden væske (væske 2) indeholdt ledningsvand og 5 g af aluminiumlignosulfonatkompleset ved pH-værdien 9,3. Den tredje prøve (væske 3) indeholdt ledningsvand og 5 g aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks indstillet til pH-værdien 9,3. Dette forsøg viste,

at den aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks-behandlede skive nedbrødes væsentligt mindre end den skive, der indeholdt aluminiumlignosulfonatadditiv. Resultaterne er angivet i den følgende tabel:

Tabel 14

<u>Væske</u>	<u>Virkning på skiven</u>
1	Væsken skærer et hul gennem prøven i løbet af 20 minutter. Efter 60 minutter havde hullet en diameter på ca. 40 mm. Kun en kant af den oprindelige skive var tilbage efter endt forsøgsperiode.
2	Overfladen brudt i midten og på kanterne efter 100 minutter.
3	Ring erosion ved skivekanten efter 100 minutter.

Eksempel XV

Man fremstillede et basisslam, der indeholdt 10 kg pr. 400 liter forudhydratiseret natriumbentonit og 0,5 kg pr. 400 liter carb-oxymethylcellulose i ledningsvand. Prøver af dette basisslam behandledes med henholdsvis 5 kg pr. 400 liter gips, 10,5 kg pr. 400 liter kaliumchlorid, 14,0 kg pr. 400 liter "Neptun"-havsalt og 5 kg pr. 400 liter af et aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks i et 1-til-1 ækvivalentvægtforhold. Prøverne lagredes i ca. 16 timer ved 67°C i en roterovn. Koncentrationen af komplekset i filtratet bestemtes til 2,2 kg pr. 400 liter efter varmrulning, og der tilsattes yderligere 2,8 kg pr. 400 liter af det komplekse metalionmateriale til prøven til opretholdelse af 5 kg pr. 400 liter koncentration. Der fremstilledes formationssmåstykker af en kerneprøve, der stammede fra en olieboring nær Eugene Island ved Louisianas kyst, ved at man underkastede lerskiferen et tryk på 430 kg/cm² i en Carver-presse. Småstykkerne blev skåret i stykker, sat til prøverne og varmrulledes i 1 time. Efter varmrulningen fjernedes prøverne, sigtedes gennem en standarddrammesigte og fotograferedes ved forstørrelse til sammenligning. Resultaterne af dette forsøg er angivet på figurerne 1-6.

Kort beskrivelse af figurerne 1-6

Fig. 1 viser formationssmåstykkerne, efter at de har været underkastet et tryk og derefter er blevet ituskåret, så de ligner formationsspåner.

Fig. 2 viser spånerne i basisslammet efter prøven. Man ser tydeligt spånerens opsvulmning.

Fig. 3 viser spånerne, der har været udsat for prøven, behandlet med metalionkomplekset. Den store mængde gummiagtigt materiale, som man så i fig. 2, ser man ikke her.

Fig. 4 viser resultater opnået ved en gipsbehandling. Selvom spånerne her kan være i en noget dispergeret tilstand, er der endnu sammenhæng.

Fig. 5 viser resultaterne opnået med kaliumchlorid. Her ser man mere dispersion end i fig. 4.

Fig. 6 viser behandling med "Neptun"-havsalt. Der er her en tydelig sammenhobning og dispersion.

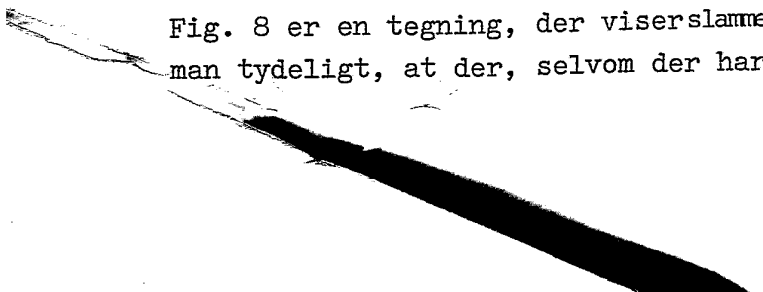
Eksempel XVI

Man fulgte den fremgangsmåde, der er vist i eksempel XV, men sammenpresningstrykket var reduceret til 290 kg/cm^2 til bestemmelse af kompleksets evne til at forhindre sammenklumpning af en blødere formationsspån. Resultaterne viste, at komplekset var effektivt til at forhindre en sammenklumpning af spånerne. Fig. 7-9 viser forsøgresultaterne.

Kort beskrivelse af figurerne 7-9

Fig. 7 er billedet af basisslammet efter prøven. Læg mærke til sammenhobningen af materialet.

Fig. 8 er en tegning, der viserslammet indeholdende gips. Her ser man tydeligt, at der, selvom der har været en vis nedbrydning af



materialet, i det væsentlige kun er en enkelt materialemasse.

Fig. 9 er en tegning af slammet, der indeholder det kompleksbundne stof. Bemærk manglen på spånsammenhobning.

Eksempel XVII

Man anvendte den fremgangsmåde, der benyttedes i eksempel XV, med følgende metalionkomplekser:

- 1) Aluminiumsulfat/vinsyre (1,0/0,5 ækvivalentvægtforhold)
- 2) Aluminiumsulfat/kaliumbitartrat (1,0/0,5 ækvivalentvægtforhold)
- 3) Ferrichlorid/citronsyre (1,0/1,0 ækvivalentvægtforhold)
- 4) Lanthannitrat/citronsyre (1,0/1,0 ækvivalentvægtforhold)
- 5) Aluminiumsulfat/natriumcitrat (1,0/1,0 ækvivalentvægtforhold).

Alle prøver viste på tilfredsstillende måde evnen til at forhindre udbulning af de pågældende formationsspåner.

Eksempel XVIII

Man indledte et forsøg under boreoperationer ved en Louisiana-platform ud for kysten. Der fremstilledes følgende vandige borevæskesystemer, idet der anvendtes borevand fra borehullet under boringen af ledningshullet:

1. 20 kg pr. 400 liter natriumbentonit
2. 0,5 kg pr. 400 liter natriumhydroxid
3. 3 kg pr. 400 liter chromlignosulfonat
4. 5 kg pr. 400 liter aluminiumsulfat/citronsyre-kompleks
(1-til-1 ækvivalentvægtforhold)
5. 0,7 kg pr. 400 liter carboxymethylcellulose
6. Baryt tilsat for at sikre 10,5 kg pr. 400 liter-systemet.

Slammets pH-værdi indstilledes fra 6,5 til ca. 8,5. En ferskvands-gel-borevæske blev erstattet i ledningshullet med den ovenfor nævnte vandige væske.

Komplekset forhindrede tilstopning af borekronen, og der fremkom ingen tilstopning af tilførslen under boringsoperationen. Desuden bemærkede man intet påsløb af borestangen eller forsnævrede steder. Efter at overfladehullet var færdigt, blev boreskæret trukket ud af hullets bund uden påsløb. Man bemærkede, at borekraven og -skæret var væsentlig fri for opsvulmede dele. Man bemærkede ingen opsvulmning eller sammenhobning på rystesigterne, når den vandige borevæske cirkuleredes omkring boreudstyret.

Lignende boreoperationer i dette område var bekendt for deres udbulningsproblemer ved alt boreudstyr, når metalionkomplekset ikke anvendtes.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til hindring af sammenklumpning og inhibering af opsvulmning af formationsspåner eller skiferler i et vandigt alkalisk medium ved at dette behandles med polyvalente metalioner, der er kompleksbundet med organiske syrer, k e n d e t e g n e t ved, at mediet behandles med kompleksbundne ioner af metallerne aluminium, jern, krom, barium, vismuth, kobolt, kobber, lanthan, magnesium, mangan, nikkel, tin, titan, zink eller zirkonium, som er kompleksbundet til eddikesyre, citronsyre, myresyre, mælkesyre, oxalsyre eller vinsyre, eller blandinger deraf, idet der anvendes et ækvivalent vægtforhold mellem polyvalent metal og den kompleksdannende syre på mindst 1:0,2 - 1,0, idet komplekset anvendes i en koncentration på mindst $2,85 \text{ kg/m}^3$ af det alkaliske medium.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at komplekset anvendes i en koncentration på 14,3 - 28,5 kg/m^3 af det alkaliske medium.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3382924.

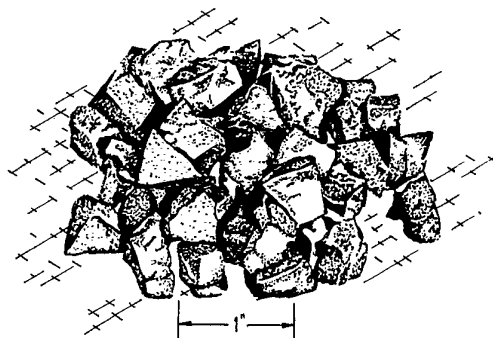


Fig. 1

Fig. 2

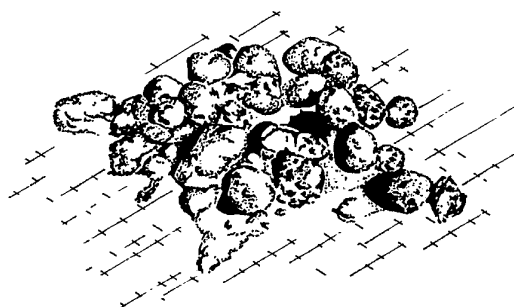
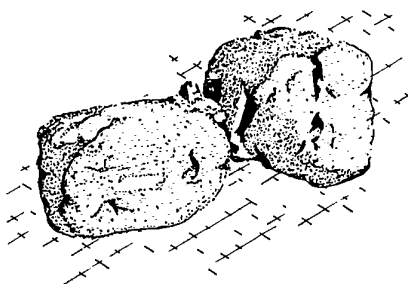


Fig. 3

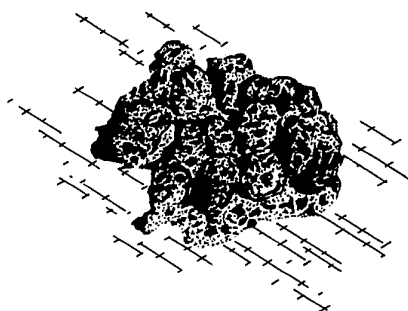


Fig-4

Fig-5

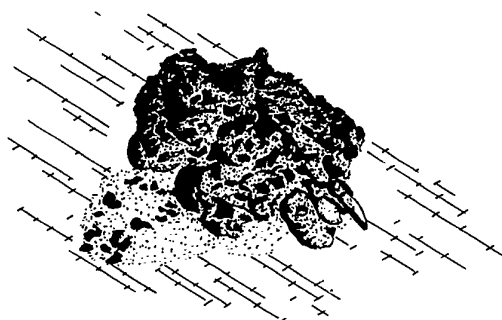
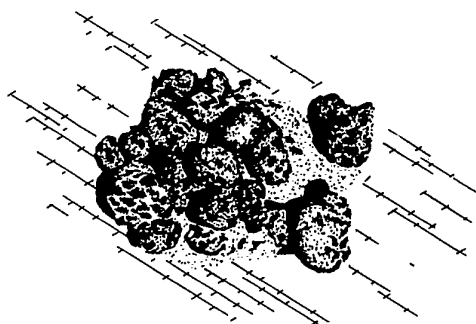


Fig-6

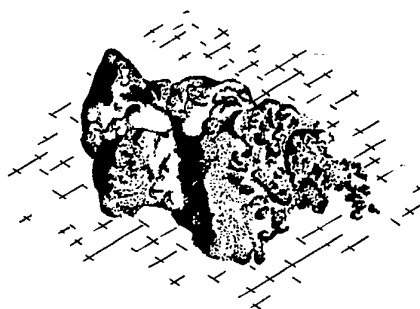


Fig-7

Fig-8

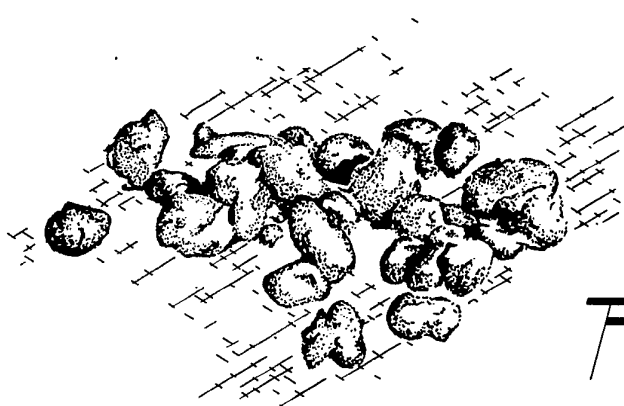


Fig-9