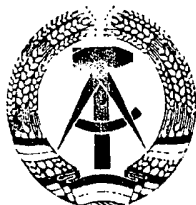




(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT



**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

## 201 478

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) E 21 B 21/14

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) WP E 21 B/ 2327 111 (22) 21.08.81 (44) 20.07.83

---

- (71) siehe (72)  
(72) HEYNE, BRUNO, DR. DIPL.-PHYS.; KLIPP, WILLI, DIPL.-CHEM.; METZE, JUERGEN, DIPL.-CHEM.; SCHEIBE, PETER; DD;  
ARNOLD, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.; SCHICHT, GEORG, DR. DIPL.-CHEM.;  
HAUBOLD, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.; FRIEDRICH, HARALD, DR. DIPL.-CHEM.; DD;  
STEINERT, VOLKER, DR. DIPL.-CHEM.; DD;  
(73) siehe (72)  
(74) BLANK, IRMHILD F. F. ERKUNDUNG/FOERDERG VON ERDOEL UND ERDGAS 3304 GOMMERN  
MAGDEBURGER CHAUSSEE
- 

(54) **BOHRSPUELUNG FUER TIEFBOHRUNGEN**

---

(57) Die Erfindung betrifft eine Bohrspülung für Tiefbohrungen mit Zusätzen an Bitumenemulsionen. Das Ziel der Erfindung ist die Stabilisierung der Bohrlochwand in tonigen, sandigen, mergelhaltigen und plastischen geologischen Ablagerungen durch eine Bitumenemulsion. Die Bitumenemulsion wird durch einen Tonemulgator, nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe und durch Kunststoffdispersionen stabilisiert. Der Zusatz führt zu einer flexiblen, elastisch-verfestigten Spülungskruste, die zu einer Sicherung der Bohrlochwand führt.

Zur PS Nr. 201.478

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

232711 1

### **Titel der Erfindung**

**Bohrspülung für Tiefbohrungen**

### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft eine Bohrspülung für Tiefbohrungen aus wässrigen Tonsuspensionen und Zusätzen, die einen stabilisierenden Effekt auf die Bohrlochwandungen in tonigen, sandigen, mergelhaltigen und plastischen Ablagerungen ausübt.

### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Bei der Erkundung des tiefen Untergrundes haben während des Bohrvorganges der Bohrspülungen die Aufgabe, das Bohrklein zu transportieren und die Stabilität des Bohrloches und insbesondere der Bohrlochwand zu gewährleisten.

Als Bohrspülungen sind vorwiegend wässrige Tonsuspensionen oder Salzlösungen oder Mischungen dieser Stoffe im Einsatz, die zusätzliche Stabilisatoren, Belastungsmaterialien, hydrophobe Stoffe und andere Materialien gemäß den spezifischen und technologischen Aufgabenstellungen enthalten können.

In den Erdschichten, durch die das Bohrloch getrieben wird, führen besonders die tonhaltigen Materialien zu Quellungen, Kavernenbildung und damit zur Zerstörung der Bohrlöcher.

Zur Stabilisierung der Bohrlochwandungen werden daher in diesen Schichten zu der wässrigen Bohrspülung Stabilisierungsmittel hinzugefügt. Das sind vor allem Kalium- und Natrium-

salze zur Tonverfestigung. Zugaben von Filtratsenkern reduzieren die Wasserabgabe ins Gebirge und senken die Wasseraufnahme und Quellung der gefährdeten Ablagerungen. Zur Bohrlochwandfestigung werden beschrieben hydrophobe Stoffe, wie Paraffine und Wachse, Holzextrakte, Teere, Pech oder Bitumen allein, oder in Gemischen untereinander. Auch Zugaben von Fluxmitteln, wie Öle oder Lösungsmittel sind bekannt. Die Zusätze führen während des Bohrvorganges zu einer Stabilisierung der an der Bohrlochwand sich aufbauenden Spülungskruste und somit zu einer Verfestigung der Bohrlochwandung.

Die vorgeschlagenen Lösungen sind nur in speziellen Anwendungsbereichen einsetzbar. Zum Beispiel erhöhen die Zugaben von Kalium- und Natriumsalzen die Filtratabgabe und verschlechtern damit die Wasseraufnahme der geologischen Ablagerungen; eine Erhöhung des Materialeinsatzes an Filtratsenkern ist dadurch erforderlich. Beim Vermischen der hydrophoben Stoffe wie beispielsweise von feingemahlten harten Bitumentypen kommt es zu Entmischungen; eine intensive und kontinuierliche Vermischung ist notwendig. Auch durch Dispergiermittel hydrophilierte Bitumen oder Asphalte in gemahlener Form führen nicht zu homogenen Bohrspülungen, da diese Stoffe grobkörnig sind, stark sedimentieren und zu Agglomeratbildung neigen.

Weiterhin sind qualitative Nachteile durch zu langsame Krustenbildung und ungenügende Stabilisierung der Bohrlochwand zu verzeichnen.

Durch Fluxen der Bitumen mit Ölen oder Lösungsmitteln ist zwar die Entmischung geringer, jedoch treten Verschmutzungen oder Verklebungen der Ausrüstungen wie Schüttelsiebe und an den Kolben der Spülpumpen auf. Mehrfache Reinigungsoperationen sind notwendig und führen zur Verzögerung im Bohrvorgang.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine Bohrspülung, die eine umfassende Stabilisierung der instabilen Bohrlochwand ermöglicht, ohne daß weitreichende chemische Veränderungen durch Ionenumlagerungen im plastischen Ton erforderlich sind. Durch Zusatz eines hydrophoben Mittels, das sich gut mit der Bohrspülung vermischen läßt, sind weiterhin die technologischen Nachteile, wie Entmischungen, Verschmutzungen und Verzögerungen im Bohrvorgang zu vermeiden.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Bohrspülung auf Basis einer Tonsuspension zu entwickeln, die durch Zusatz eines hydrophoben Stabilisierungsmittels auf der Basis einer wäßrigen Emulsion im Bohrloch einen wirksamen Schutz der Bohrlochwandungen durch Einlagerung in den Krusten ermöglicht. Das Stabilisierungsmittel soll dabei sich möglichst völlig mit der Bohrflüssigkeit vermischen lassen und ein Verarbeiten ohne technologische Schwierigkeiten gewährleisten.

Es wurde gefunden, daß die Aufgabe durch eine Bohrspülung aus wäßrigen Tonsuspensionen mit Zusätzen an Stabilisatoren und Salzen gelöst wird, wenn 0,1 bis 5 Ma-Teile einer stabilen Bitumenemulsion mit einem Tonemulgator, der 10 bis 100 mVal mehrwertiger Metallionen, vorzugsweise Zink-, Eisen-, Kalzium- oder Magnesiumionen pro 100 g Ton und 3 bis 30 Ma-Teile eines nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffes, vorzugsweise eines Alkylphenolpolyglykoläthers mit Ocäthylierungszahlen von 3 bis 10, pro 100 g Ton erhält, hinzugefügt werden. Weiterhin können der Bitumenemulsion Kunststoffdispersionen zugemischt werden.

Überraschenderweise wurden die geforderten Eigenschaften der Bohrspülung durch Zugabe einer stabilen Bitumenemulsion erzielt, obwohl bekannt ist, daß ein derartiges Produkt nur

durch Wasserentzug hydrophobierend wirken kann. Diese Eigenschaft konnte sogar mit einer Emulsion mit einem Tonemulgator erzielt werden. Im allgemeinen werden Bitumenemulsionen mit Ton- oder Bentonitemulgatoren vorrangig im Bautenschutz angewendet und dort nur bei solchen Bauweisen, wo eine Wasserverdunstung ungehindert ermöglicht werden kann, also bei möglichst hohen Außentemperaturen, geringer Luftfeuchtigkeit und hoher Luftbewegung. Zugaben von hydraulischen Bindemitteln zu derartigen Emulsionen werden in vielen Fällen zusätzlich empfohlen oder sogar gefordert.

Mischungen dieser hochstabilen Emulsionen mit den verschiedensten wäßrigen Medien sind dagegen ohne Schwierigkeiten möglich, also auch in Bohrspülungen aus Tonsuspensionen.

Es wurde gefunden, daß durch spezielle Zusätze zu solchen Bitumenemulsionen auch hydrophobe Eigenschaften in Bohrspülungen ermöglicht werden können. Besonders positiv wirken sich Zusätze von zweiwertigen Kationen des Zinks, Eisens, Kalziums oder Magnesiums aus. Diese Töne werden von der Emulgierung des Bitumens in Mengen von 10 bis 100 mVal pro 100 g Ton einer wäßrigen Tonaufschlammung beigelegt.

Nach Emulgierung des Bitumens in dieser Tonsuspension, wobei sich vor allem mittelharte bis harte Bitumentypen gut eignen, wird mittels Kalilauge ein pH-Wert von 8 bis 10 eingestellt. Ein Teil der zugefügten Ionen wirkt als Brückenglied zwischen dem emulgierten, kugelförmigen Bitumenteilchen und dem Tonemulgator. Die dem wäßrigen Dispersionsmedium zugewandte Seite des Tonemulgators ist ebenso mit freien Ionen gefüllt, die zum großen Teil mit der Laugenzugabe abgesättigt werden. Werden nun solche Emulsionen mit Tonsuspension einer Bohrspülung gemischt, kann es zu weiteren Ionenaustauschreaktionen zwischen dem suspendierten Ton und dem Tonemulgator der Bitumenemulsion kommen. Zusätzlich ist noch eine weitere Vernetzung mit den Tonbestandteilen der Bohrlochwandungen möglich. Die mit Ton umgebenen Bitumenteilchen werden damit

in die Tonschichten eingebaut. Die zweiwertigen Ionen des Zinks, Eisens, Kalziums oder Magnesiums hydrophobieren dabei die angrenzenden Tonteilchen und führen zur Ausbildung einer vernetzten Ton-Bitumenkruste, die durch Gebirgswasser oder neue Bohrflüssigkeit nicht mehr oder nur zu einem geringen Teil durch Suspensieren zerstört werden kann.

Die weiterhin erfindungsgemäß hinzugefügten nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffe, vor allem Alkylphenolpolyglykoläther während der Emulgierung eingebaut. Sie wirken dabei grenzflächenaktiv und fördern somit die Emulgierung und Spreitfähigkeit des Bitumens. Weiterhin werden sie auch durch den Tonemulgator so stark gebunden, daß ein quantitativer Nachweis durch Wasserauslaugung nicht mehr möglich ist. Es ist anzunehmen, daß diese Stoffe ebenso wie die Ionen zwischen Bitumen und Tonemulgator, als auch zwischen Tonemulgator und dispergierten Ton der Bohrflüssigkeit vermittelnd und vernetzend einwirken.

Es wurde gefunden, daß Zugaben von Alkylphenolpolyglykoläther mit Oxäthylisierungszahlen von 3 bis 10, je nach der angewendeten Emulgatorartensorte, vorzugsweise aber zwischen 5 und 8 besonders wirksam sind. Als günstigste Menge haben sich 3 bis 30 Ma-Teile bezogen auf 100 g Emulgatorartensorte erwiesen. Bei den Versuchen hat sich gezeigt, daß derartig bestückte Bitumenemulsionen besonders gut in Tonsuspensionen mischbar sind und die Bohrlochwandverfestigung somit hervorragend fördern.

Den Bitumenemulsionen mit Tonemulgator können erfindungsgemäß auch 1 bis 30 Ma-% Kunststoffdispersionen, wie Butadien-Styrol-Lstices, Polyvinylacetatdispersionen. Dispersionen von Polyvinylchlorid, oder Polyvinylidenchlorid, Polyacrylat oder anderer Hochpolymeren hinzugefügt werden. Die Zugaben können die Eigenschaften der ausgebildeten Krusten je nach Beschaffenheit des Gebirges arteigen variieren. Die Elastizität kann beispielsweise durch Kautschukpolymere, die Festigkeit durch Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetat erhöht werden.

Durch die Erfindung ist es gelungen, hochstabile Bitumenemulsionen zur Bohrlochwandverfestigung in Bohrspülungen einzusetzen. Gegenüber den sonst verwendeten hydrophoben Stoffen besonders aber gegenüber Bitumen selbst, Bitumenlösungen oder Bitumenverschnitten, die sich in Tonaufschlämmungen nur mit viel technischem Aufwand suspendieren lassen und die zu erheblichen technologischen Verarbeitungsschwierigkeiten führen, können durch Anwendung der erfindungsgemäßen Lösung einfach zu handhabende Bohrspülungen mit einem hohen Stabilisierungseffekt der Bohrwandungen durch Erhöhung der Krustenstärke und erhöhter Wasserdichtheit der Kruste hergestellt werden.

#### Ausführungsbeispiele

1. Die Herstellung einer als Zusatzmittel zur Bohrspülung wirkenden Bitumenemulsion erfolgt in üblicher Weise in diskontinuierlichen Mischern oder in kontinuierlich arbeitenden Kolloidmühlen.

Zunächst werden 3 Ma-Teile Ton mit einer Kationenaustauschfähigkeit von mindestens 8 mVal/100 g Ton in 44,3 Ma-Teilen Wasser aufgeschlämmt. Danach werden 0,2 Ma-Teile Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) und 0,5 Ma-Teile Nonylphenolpolyglykoläther mit der Oxäthylierungsanzahl von 6 bis 7 hinzugefügt und innig bei 50 bis 60 °C vermischt. Die so vorbereitete Schlämme und 52 Ma-Teile auf 110 bis 130 °C erhitztes Bitumen mit einem Erweichungspunkt von 55 °C werden zu einer Emulsion verarbeitet. Anschließend wird mit Kalilauge ein pH-Wert von 9 eingestellt.

2. Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 4 Ma-Teile Ton mit einem Kationenaustauschvermögen von mindestens 8 mVal/100 g Ton in 45,2 Ma-Teilen Wasser aufgeschlämmt und mit 0,5 Ma-Teilen Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) oder Kalziumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) oder Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und 0,3 Ma-Teilen Dodecylphenolpolyglykoläther mit einer Oxäthylierungsanzahl von 7 bis 8

vermischt und mit 50 Ma-Teilen Bitumen mit einem Erweichungspunkt von  $65^{\circ}\text{C}$  zu einer Emulsion verarbeitet. Nachträglich wird mit Kali- oder Natronlauge ein pH-Wert von 10 eingestellt. Die abgekühlte Emulsion wird mit Butadien-Styrol-Latex im Mengenverhältnis 90 : 10 gemischt.

3. Eine Bitumenemulsion, wie im Beispiel 1 oder 2 beschrieben, wird im Mengenverhältnis 94 : 6 mit einer Polyvinylacetat- oder Polyacrylatdispersion gemischt.
4. Eine Bitumenemulsion, wie im Beispiel 1 oder 2 beschrieben, wird im Mengenverhältnis 85 : 15 mit einer Polyvinylchlorid- oder Polyvinylidenchlorid-Dispersion vermischt.
5. 1-Ma-Teil der nach Beispiel 1 hergestellten Bitumenemulsion wird einer wasserbasischen Bohrspülung, bestehend aus 4 % Bentonit und 1 % Filtratsenker zugesetzt und durch Umrühren vermischt. Die im Wasserabgabegerät ermittelte Kruste weist einen Wasserdurchlässigkeitswert von  $6,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$  gegenüber einer unbehandelten Spülung mit  $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm s}^{-1}$  auf.
6. Eine Verflüssigerspülung mit 6 % Bentonit, 1 % Gröligan und 0,5 % Serogel sowie einen Zusatz von 1,5 % Bitumenemulsion gemäß Beispiel 1 bis 4 ermöglicht das Bohren in plastischen Keuperhorizonten während 32 Tagen bei geringen Nachbohrarbeiten und ohne sichtbare Kavernenbildung. Ohne Zusatz treten nach 12 Tagen typische Komplikationen, wie Nachfall und Zusammengehen des Bohrloches verbunden mit erheblichen Nachbohrarbeiten auf.

7. Einer feststoffarmen vernetzten GMC-Spülung mit 1 % Bentonit, 2 % Serogel, 1 % Gröliganvernetzer, 5 % KCL werden 0,5 % der nach Beispiel 1 bis 4 hergestellten Bitumenemulsion zugesetzt. Die Bitumenemulsion wird intensiv mit der Bohrspülung vermischt und bildet während des Filtrationsvorganges eine flexible, elastische Kruste.
- Der Wasserdurchlässigkeitswert ohne Bitumenemulsion beträgt  $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm s}^{-1}$  und mit dem Bitumenemulsionszusatz  $6,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$ .

## Patentansprüche

1. Bohrspülung für Tiefbohrungen aus wäßrigen Tonsuspensionen mit Zusätzen an Stabilisatoren und Salzen gekennzeichnet durch 0,1 bis 5 Ma-Teile einer stabilen Bitumenemulsion mit einem Tonemulgator, der 10 bis 100 mVal mehrwertiger Metallionen, vorzugsweise Zink-, Eisen-, Kalzium- oder Magnesiumionen pro 100 g Ton und 3 bis 30 Ma-Teile eines nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffes vorzugsweise eines Alkylphenolpolyglykoläthers mit Oxäthylisierungszahlen von 3 bis 10 pro 100 g Ton, enthält.
2. Bohrspülung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bitumenemulsion 1 bis 30 Ma-Teile, vorzugsweise 5 bis 15 Ma-Teile Kunststoffdispersionen enthält.