



(12) PATENT

(19) NO

(11) 339775

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C09K 8/05 (2006.01)

C09K 8/16 (2006.01)

C09K 8/22 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20031584	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.08.06 PCT/GB2002/03623
(22)	Inng.dag	2003.04.08	(85)	Videreføringsdag	2003.04.08
(24)	Løpedag	2002.08.06	(30)	Prioritet	2001.08.08, GB, 0119375
(41)	Alm.tilgj	2003.06.05			
(45)	Meddelt	2017.01.30			
(73)	Innehaver	M-I LLC, 5950 North Course Drive, US-TX77072 HOUSTON, USA			
(72)	Oppfinner	Felix van der Kooij, Kortlandstraat 5-14, NL-3117 NA Schiedam, NL-, Nederland Henk Lekkerkerker, Maarnse Grindweg 21, NL-3951 LJ Maarn, NL-, Nederland Edo Sicco Boek, 17 Garden Walk, Cambridge, Cambridgeshire CB4 3EW, England, GB-, Storbritannia			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Prosessfluid			
(56)	Anførte publikasjoner	US 4447341 A US 4431550 A GB 2315505 A			
(57)	Sammendrag				

Et vannbasert, skjær-fortynnende prosessfluid omfattende bentonitt, aluminiumhydroksidpartikler; og salt. Median diameteren (på vektbasis) av aluminiumhydroksidpartiklene overstiger ikke 2 µm.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører et vannbasert prosessfluid, som for eksempel et borefluid, og spesielt et prosessfluid som fremviser skjærfortynnende oppførsel.

Bakgrunn for oppfinnelsen

Fortykkende, vannbaserte prosessfluider som fremviser skjærfortynnende oppførsel er nyttige innen en rekke tekniske områder.

Spesielt anvendes for hydrokarbonbrønner slike fluider for eksempel som borefluider, vannkontrollfluider og fraktureringsfluider. Et typisk reologisk krav for fluidene er et reversibelt og kraftig fall i viskositet når skjærhastigheten utøvet på fluidet økes.

Vandige borefluider inneholder vanligvis leirepartikler og fortykningsmidler. For eksempel omhandler US-4990268 et borefluid som inneholder negativt ladede bentonittpartikler og positivt ladede blandede metallhydroksidpartikler og som er fortykket ved hjelp av en heteroflokkuleringsmekanisme som innebærer dannelsen av et gelnettverk basert på Coulomb (elektrostatisk) tiltrekning mellom bentonitten og blandede metallhydroksidpartikler. Et kommersielt tilgjengelig kalsinert blandet metallhydroksid pulverfortykningsmiddel som leveres av M-I L.L.C. selges under betegnelsen "Visplex".

Leirefrie borefluider inneholdende viskositetsøkende aluminiumhydroksidforbindelser er også kjent, som omhandlet for eksempel i US-4240915, US-4389319, US 4349443 og US-4486318.

Stabiliteten av den reologiske oppførsel for disse fluider kan imidlertid trues for eksempel ved nedbrytning ved forhøyede temperaturer, oksidasjon og/eller nærvær av forurensende salter, og et formål for foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe et vannbasert prosessfluid som fremviser aksepterbar reologisk oppførsel over et bredt område av driftsbetingelser.

US 4447341 foreslår kombinasjonen av $AlO(OH)$ og tverrbundet polyvinylalkohol som kan tilsettes vandige borefluider, og spesielt leirebaserte borefluider for å forhindre svelling og dispergering av leire og skifer i formasjonen. Et kaliumsalt kan tilsettes for å forbedre resultatet.

US 4431550 foreslår et vandig aluminiumhydroksid fremstilt ved å reagere en syre og base reaktant, der minst én reaktant har aluminium, i nærvær av en

hydroksysyre eller salt derav. Det resulterende produktet kan anvendes som et viskositetsøkende middel i vandige borefluider.

Oppsummering av oppfinnelsen

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer et skjær-fortynnende vannbasert prosessfluid som angitt i krav 1.

I et slikt fluid ved 20°C (og foretrukket også ved høyere temperaturer) kan primært van der Waals interaksjoner mellom leiren og kolloidale partikler organisere leiren og kolloidale partikler til et gelnettverk som fortykker fluidet. Disse interaksjonene kan brytes opp og reetableres ettersom den skjærhastighet som fluidet utsettes for henholdsvis øker og minsker, og fører til reversibel skjær-fortynnende oppførsel.

Prosessfluidet kan for eksempel være et borefluid, vannkontrollfluid, frakturerende fluid eller annet behandlingsfluid for anvendelse i en hydrokarbon-brønn.

Et primært formål for saltet er å danne ioner i oppløsning som elektrostatiske skjermer leiren og de kolloidale partikler. Dette forhindrer eller reduserer elektrostatiske interaksjoner mellom partiklene slik at van der Waals interaksjoner kan etableres. Med "salt" menes her således en hvilken som helst oppløselig forbindelse eller forbindelser som er i stand til å tilveiebringe slike ioner. Foretrukket omfatter saltet NaCl og/eller KCl. I et prosessfluid som for eksempel et sjøvannsbasert boreslam kan disse salter tilveiebringes av sjøvannet. Hvis imidlertid salter av kationer med høyere valens anvendes vil disse være effektive ved lavere konsentrasjoner enn NaCl eller KCl og følger Schulze-Hardy regelen for skjerming av dobbeltlag tilbakestøtninger.

Således, mens kjente borefluider som primært fortykkes ved hjelp av elektrostatiske tiltrekninger mellom partikler (for eksempel bentonittbaserte slam inneholdende "Visplex") er følsomme overfor saltforurensning (det antas at saltet reduserer effektiviteten av heteroflokkuleringsmekanismen ved å fremme aggregering av lignende partikler, slik at ønskelige elektrostatiske tiltrekninger forstyrres og graden av fortykning reduseres), er prosessfluidet ifølge den foreliggende oppfinnelse generelt ufølsomt overfor eller upåvirket av slik forurensning på grunn av at de fleste salter ikke reduserer van der Waals tiltrekninger mellom partiklene. Prosessfluidet ifølge den foreliggende oppfinnelse inkluderer faktisk salt. Dette kan

være en signifikant fordel for eksempel ved off-shore hydrokarbonbrønnenanvendelser hvor det ofte er fordelaktig å tildanne prosessfluider fra sjøvann.

Fluidet kan ytterligere omfatte et filtreringstap-kontrollmiddel, som for eksempel "Floplex", "IdFlo" (begge leveres av M-I L.L.C.) eller annet modifisert stivelsesbasert middel for å redusere filtreringstap under brønnborings-operasjoner. I likhet med salttilsetninger vil disse typer av middel ha tendens til å minske effektiviteten av prosessfluider hvori fortykning bevirkes av elektrostatiske tiltrekninger mellom partikler. Det er nå imidlertid funnet at de generelt ikke nedsetter ytelsen av fluider ifølge den foreliggende oppfinnelse. Spesielt, på grunn av at fluider ifølge den foreliggende oppfinnelse allerede inneholder salt, er de relativt ufølsomme overfor ytterligere tilsetninger av ladede spesier. Det blir således mulig å anvende filtreringstap kontrollmidler som danner ladede spesier i oppløsning og som derfor ville ha nedgradert den reologisk ytelse av konvensjonelle borefluider.

Leirpartiklene er bentonitt. Foretrukket har leirpartiklene (som generelt har platelignende form) en gjennomsnittlig diameter i området fra 0,1 til 2 μm og/eller en gjennomsnittlig tykkelse i området fra 0,01 til 0,001 μm .

De kolloidale partikler er dannet fra aluminiumhydroksid som fremmer van der Waals interaksjoner mellom leiren og de kolloidale partikler. De kolloidale partikler har generelt forholdsvis store Hamaker-konstanter som karakteriserer interaksjonene mellom makroskopiske partikler i væsker (for eksempel kapittel 11 og tabell 11.2 i J.N. Israelachvili: "Intermolecular and surface forces", 2. Utgave, Academic Press, London, 1992) og derfor fremmer van der Waals tiltrekninger.

Mediandiameteren eller den midlere diameter (på vektbasis) av de kolloidale partikler overstiger ikke 2 μm , og overstiger foretrukket ikke 1 μm . Ved å begrense størrelsen av de kolloidale partikler danner partiklene lettere en kolloidal suspensjon i fluidet. Også deres vekteffektivitet for fortykning av fluidet øker.

Hvor det gjelder kolloidale partikler innebærer anvendelsen heri av uttrykket "diameter" at de kolloidale partikler nødvendigvis må være sfæriske. Betegnelsen skal forstås som å omfatte den sfærisk-ekvivalente diameter av ikke-sfæriske kolloidale partikler såvel som den "sanne" geometriske diameter av sfæriske kolloidale partikler, alt etter det aktuelle tilfellet.

Leire- og kolloidale partikkelstørrelser kan måles ved hjelp av transmisjons-elektronmikroskopi (TEM). Alternativt eller i tillegg kan de måles indirekte fra se-

dimentasjonshastigheter bestemt ved ultrasentrifugeforsøk (se for eksempel J.L. Cole og J.C. Hansen, *Journal of Biomolecular Techniques*, 10, (1999), 163). Denne metode er særlig egnet for å måle den sfærisk-ekvivalente diameter av ikke-sfæriske kolloidale partikler.

For forståelsen av sedimentasjonshastighetene gis sedimentasjons-koeffisienten, s , ved hellingen av $\ln(r(t)-r(t_0))$ versus $\Omega^2 t$; hvor $r(t)$ er graden av sedimentasjon (som målt for eksempel ved absorbens) i en radial avstand r fra rotasjons-senteret ved en tid t , og Ω er vinkelhastigheten av ultrasentrifugen. s er imidlertid også definert i Svedbergs likningen (T. Svedberg og K.O. Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Theodor Steinkopff, Dresden, Tyskland, 1940) ved $s = V\Delta\rho/f$, hvor V (som tilsvarer $4/3 \pi R^3$) er volumet av partikkelen, $\Delta\rho$ er massedensitets-forskjellen mellom partikkelen og løsningsmidlet, og f er Stokes friksjonsfaktor lik $6 \pi \eta R$ (hvor R er radius av partikler i tilfellet av sfæriske partikler eller den sfærisk ekvivalente radius i tilfellet av ikke-sfæriske partikler, og η er løsningsmiddel-viskositeten). Således kan R (og følgelig partikkeldiameteren $2R$) bestemmes fra en målt verdi av s , og kjennskap av $\Delta\rho$ og η . Gjennomsnittlige partikkeldiameterer og partikkeldiameterfordelinger kan bestemmes ved bruk av ultrasentrifuge-metoden.

Fluidet kan ha en pH ved eller over det isoelektriske punkt av de kolloidale partikler. For eksempel kan aluminiumhydroksidpartikler (som eksemplifisert ved gibbsitt eller boehmitt) ha et isoelektrisk punkt på omtrent pH 9,5 (A. Wienenga et al., *Colloids Surfaces A*, Vol. 134, (1998), 359). Hvis således partiklene består av aluminiumhydroksid er pH av fluidet foretrukket i området 9,5-11. Generelt bærer leirepartikler en negativ ladning i vandig suspensjon ved pH 7 og derover og ved å utsette de kolloidale partikler for en pH ved eller over det isoelektriske punkt vil de mangle en motsatt ladning. Dette har den virkning videre å fremme van der Waals krefter i forhold til de elektrostatiske tiltrekninger.

Foretrukket er de kolloidale partikler ikke sfæriske. Mer foretrukket har de en platelignende (for eksempel som i gibbsitt) og/eller stavlignende (som for eksempel i boehmitt) morfologi. I forbindelse med å fremme gelnettverk basert på van der Waals interaksjoner synes disse morfologier å være fornlige med den platelignende form av de fleste leire (og spesielt bentonitt) partikler. Det antas også at det større overflateareal av de ikke-sfæriske partikler fremmer van der Waals interaksjoner.

I en utførelsesform tilveiebringes et overflateaktivt middel på overflatene av de kolloidale partikler. Partikler med overflateaktivt middel synes å bli lettere dispergert når fluidet sammensettes. Det antas at ved å redusere interkolloidal partikkelaggregering og fremme leire-kolloid heteroflokkulering øker de også graden av fortykning av spesielt bentonittholdige prosessfluider.

Foretrukket er konsentrasjonen av de kolloidale partikler i fluidet i området 0,5 til 6/l, og mer foretrukket i området 1 til 4 g/l. Foretrukket er konsentrasjonen av leirepartiklene i fluidet i området 5 til 60 g/l, og mer foretrukket i området 15 til 40 g/l. Foretrukket er konsentrasjonen av saltet i fluidet i området 5 til 150 g/l og mer foretrukket i området 10 til 80 g/l.

Prosessfluidet kan ha en 10'' gelstyrke ved 20°C i området 15 til 70 Pa. Med '10'' gelstyrke' menes her den spenning som måles ved en skjærhastighet på 5 s⁻¹ etter en 10 sekunders skjærfri periode.

Foretrukket opprettholder prosessfluidet en 10'' gelstyrke ved 20°C i området 15 til 70 Pa etter aldring ved et trykk på 1,7 MPa for påfølgende perioder med 16 timer ved 115,6°C og 16 timer ved 148,9°C.

Prosessfluidet kan fremvise reversibel skjær-fortynnende oppførsel ved 20°C for alle skjærhastigheter i skjærhastighetsområdet 5 til 1.000 s⁻¹.

Prosessfluidet kan ha en takt på endringen av viskositet med skjærhastigheten ved 20°C på mellom -10 og -0,01 Pa.s for alle skjærhastigheter i skjærhastighetsområdet 5 til 1.000 s⁻¹.

Slike ytelseskaraktistikker antyder at fluidet har reologiske egenskaper egnet for hydrokarbonbrønnenanvendelser.

I et ytterligere aspekt tilveiebringer den foreliggende oppfinnelse anvendelse av et vannbasert prosessfluid ifølge det foregående aspekt for boring eller behandling av en hydrokarbonbrønn.

Kort beskrivelse av tegningene

Spesifikke utførelsesformer av den foreliggende oppfinnelse skal nå beskrives med henvisning til de følgende tegninger hvori:

Figur 1 viser et TEM mikrogramfi av typiske gibbsitt partikler.

Figur 2 viser typiske strømningskurver av eksempelvis og sammenlignings-eksempelsystemer.

Figur 3 viser innvirkningen av NaCl-konsentrasjonen på 10" gelstyrken av et vandig fluid inneholdende 33 g/l bentonitt og 3.3 g/l kolloidal gibbsitt.

Figur 4 viser 10" gelstyrker ved 20°C for fluider før og etter tilsetning av en 0,02 M PO_4^{2-} konsentrasjon i hvert fluid.

Figur 5 viser effekten på den 10" gelstyrke ved 20°C for eksempelsystemer og sammenligningseksempelsystemer.

Figur 6 viser API filtreringstap og 10" gelstyrke ved 20°C for fluider før og etter tilsetning av en mengde av filtreringstapkontrollmiddel.

Figurene 7a-c viser respektive elektron mikrografier av M111, M107 og BN-2 pulvere.

Figurene 8a-c viser respektive elektronmikrografier av AS 100, AS 200 og AS 520 pulvere.

Figur 9 viser et elektron mikrografi av MH-1 pulver.

Figurene 10a-c viser verdier av flytepunkter, 10" gelstyrker ved 20°C og plastiske viskositeter av forskjellige slam. Figur 10a viser disse verdier for slam inneholdende 28 g/l bentonitt og forskjellige mengder av M111; Figur 10b viser disse verdier for slam inneholdende 33 g/l bentonitt og forskjellige mengder av M107; og figur 10c viser disse verdier for slam inneholdende 33 g/l bentonitt og forskjellige mengder av BN-2.

Figurene 11a-d viser strømningskurver for fire blandinger henholdsvis før varmrulling (BHR) og etter varmrulling (AHR) ved aldringstemperaturer 121,1°C, 148,9°C og 176,7°C, idet blandingene inneholder (a) 28 g/l bentonitt og 1,2 g/l M111, (b) 33 g/l bentonitt og 3,4 g/l M107, (c) 33 g/l bentonitt og 5,6 g/l BN-2, og (d) 33 g/l bentonitt og 3,3 g/l GW3A.

Figur 12 viser 10" gelstyrker ved 20°C av blandningene ifølge figurene 11a-d som en funksjon av de påfølgende aldringstemperaturer.

Figur 13 viser resultatene av API filtreringstaptester utført på slammene i figurene 11a-c, og resultatene av ytterligere tester etter tilsetning av 11 g/l "Floplex" til hvert slam. Figuren viser også resultatet av en API filtreringstaptest utført på slammet i figur 11d etter en tilsetning av 11 g/l "Floplex".

Figur 14 viser strømningskurver før statisk aldring (BSA) for tre "Alumina-sol"-holdige slam, og M111 og GW3A slam i figurene 11a og d.

Figur 15 viser strømningskurvene for AS 520 slammet i figur 14 før statisk aldring (BSA) og etter statisk aldring (ASA) ved påfølgende temperaturer på 121,1°C, 148,9°C og 176,7°C.

Figur 16 viser en strømningskurve for et slam inneholdende 33 g/l bentonitt og 10 g/l MH-1.

Figur 17 viser et elektronmikrografi av stavlignende kolloidale partikler til-dannet som et resultat av hydrotermisk behandling av ACH.

Figur 18 viser strømningskurvene for et 33 g/l bentonitt slam med og uten in situ utfelt $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Detaljert beskrivelse

Eksempelsystemer på bentonittholdige vandige fluider ifølge den foreliggende oppfinnelse ble fremstilt. Disse ble sammenlignet i reologiske og filtreringstaptester med sammenligningseksempelsystemer. Deretter ble et antall gibbsitt- og boehmittprøver innhentet fra kommersielle leverandører og deres egnethet for anvendelse i den foreliggende oppfinnelse ble testet.

Eksempelsystemer

Eksempelsystemer ble fremstilt inneholdende bentonitt, NaCl og enten gibbsitt eller boehmitt kolloidale partikler. Gibbsitt- og boehmittpartiklene ble til-dannet i vandig suspensjon fra rene kjemikalier som beskrevet for eksempel av A. Wierenga et al., *Colloids Surfaces A*, Vol. 134, (1998), 359, A.P. Philipse et al. *Langmuir*, Vol. 10, (1994), 4451, og F.M. van der Kooij et al., *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, (1998), 7829. Den gjennomsnittlige største dimensjon av de (platelignende) gibbsitt partikler var omtrent 200 nm (figur 1 viser et TEM mikrografi av typiske gibbsitt partikler). Den gjennomsnittlige største dimensjon av de (stavlignende) boehmitt partikler var også omtrent 200 nm. Median-diameteren av de kolloidale partikler oversteg således ikke 1 μm .

Eksempelsystem 1 inneholdt 33 g/l bentonitt, 3,3 g/l platelignende gibbsitt og 15 g/l NaCl.

Eksempelsystem 2 inneholdt 33 g/l bentonitt, 5,4 g/l stavlignende boehmitt og 15 g/l NaCl.

Eksempelsystem 3 inneholdt 33 g/l bentonitt, 3,9 g/l platelignende gibbsitt og 15 g/l NaCl.

Sammenligningseksempelsystemer

Sammenligningssystem 1 var en enkel referanse slurry inneholdende 38 g/l bentonitt.

Sammenligningssystem 2 inneholdt 28 g/l bentonitt og 3,3 g/l varemerkeprodukt ("Visplex") kalsinert blandet metallhydroksidpulver.

Sammenligningssystem 3 inneholdt 33 g/l bentonitt og 4,2 g/l av en tidligere form "Visplex" som var fremstilt ved hjelp av en kjemisk syntesemetode og inneholdt en mengde glyserol.

Sammenligningssystem 4 inneholdt 33 g/l bentonitt og 3,3 g/l kalsinert "Visplex".

Sammenligningssystem 5 inneholdt 33 g/l bentonitt og 3,6 g/l kalsinert "Visplex".

Kalsinert "Visplex" består overveiende av blandet metallhydroksid (se for eksempel US-49990268) og har en midlere partikkelstørrelse på minst 4 μm som er forventet å være for stor for dannelsen av en kolloidal suspensjon. Den overveiende interaksjon mellom bentonitten og "Visplex" partiklene antas å være elektrostatisk. Vandige fluider inneholdende bentonitt og "Visplex" har vært anvendt kommersielt som borefluider.

Reologiske tester

Disse ble utført på et "Chan" 35 reometer. pH i eksemplene og sammenligningssystemene ble innstilt til 10,5 før det ble foretatt reologiske målinger. pH ble valgt for å begunstige van der Waals interaksjoner mellom bentonitten og de kolloidale aluminiumhydroksidpartikler i eksemplene.

Figur 2 viser typiske strømningskurver målt i et skjærveip ved 20°C for eksemplene 1 og 2 og sammenligningssystemer 1 og 2. Skjærfortynnende oppførsel viste av alle fluidene, men som forventet var fluidene inneholdende gibbsitt, boehmitt og "Visplex" tilsetninger signifikant tykkere enn referansefluidet inneholdende bare bentonitt. Eksemplene 1 og 2 og sammenligningssystem 2 hadde viskositeter av størrelsesorden som trengs for borefluidanvendelser.

Det ble bemerket at 10'' gelstyrken ved 20°C for eksempelsystemer 1 og 2 alltid var nær 5 s⁻¹ spenningen målt i skjærveipet i figur 2. Dette indikerer at gelnettverket i disse fluider dannes nesten øyeblikkelig. Hvis anvendt som borefluider bør således disse fluider tilpasse seg hurtig til de lokale skjærhastighetsbetingelser.

Figur 3 viser innvirkningen av NaCl-konsentrasjon på 10'' gelstyrken ved 20°C av et vandig fluid inneholdende 33 g/l bentonitt og 3,3 g/l kolloidal gibbsitt. Den maksimale gelstyrke nås ved omtrent 18 g/l NaCl (i en lignende test ved bruk av kolloidal boehmitt i stedet for gibbsitt var maksimum ved omtrent 15 g/l NaCl). Disse fluider oppnår således sine maksimale gelstyrker ved saltkonsentrasjoner lignende dem som finnes i sjøvann (sjøvann inneholder hovedsakelig 0,5 M NaCl = 14 g/l), og kunne fordelaktig tildannes fra sjøvann i offshore boreanvendelser.

Tegn på forskjellen i mekanismer som ligger til grunn for gelnettverksdannelsen i tilfellet av eksempelsystemene og sammenlignings-systemene tilveiebringes ved virkningen av tilsetninger av lave konsentrasjoner av fosfatanioner. Figur 4 viser de 10'' gelstyrker ved 20°C for eksempelsystem 3 og sammenligningssystemer 3 og 4 før og etter tilsetning av en 0,02 M PO₄³⁻ konsentrasjon i hvert fluid. Skjermingen av den positive ladning på "Visplex" partiklene ved de trivalente anioner førte til et dramatisk tap i gelstyrke av sammenligningssystemene, mens styrken av gelnettverket i eksempel 3 var praktisk ikke nedsatt. Denne ufølsomhet av gelnettverket frembragt av van der Waals interaksjoner overfor anionisk forurensning skulle fremby vesentlig fordeler ved hydrokarbon brønnavendelser.

Derneft ble de termiske stabiliteter av forskjellige fluider undersøkt. Eksempelsystemer 1 og 2 og sammenligningssystemer 1 og 2 ble hver underkastet 16 timers perioder ved temperaturer på 115,6, 148,9, 176,7 og 190,6°C i rullede autoklav bomber fortrykksatt til 1,7 MPa. Mellom hver aldringsperiode ble hvert fluid homogenisert og fikk sin pH reinnstilt til 10,5 før dens 10'' gelstyrke ved 20°C ble målt.

Figur 5 viser resultatene av aldringstestene. Evnen av sammenligningssystem 2 til å danne et gelnettverk ble klart nedsatt ved aldring over 115,6°C. I motsetning til dette var eksempelsystemer 1 og 2 termisk stabile ved temperaturer opp til i det minste 190,6°C.

Denne termiske stabilitet kan forklares ved det faktum at gelnettverket generert av van der Waals interaksjoner bare krever nærvær av små partikler (dvs. gibbsitt og boehmitt) for å brodanne bentonitten – en tilstand som mindre sannsynlig vil bli truet ved temperaturindusert omdannelse enn den partikkel-overflate-ladning som kreves for å danne gelnettverket i de "Visplex"-baserte fluider.

Filtreringstaptester

API RP 13B filtreringstaptester (se API Recommended Practice Standard Procedure for Testing Drilling Fluids, 8. Utg., 1980, American Petroleum Institute, Washington D.C.) ble utført på eksempelsystemer 1 og 2 og sammenligningssystem 5. Resultatene av testene er vist i figur 6. Filtreringstapene ved eksempel-systemene var sammenlignbare med de tilsvarende for sammenligningssystemet.

Testene ble så gjentatt etter at 11 g/l "Floplex" filtreringstap kontrollmiddel var blitt tilsatt til hvert system. Også her var filtreringstapene i eksempel-systemene sammenlignbare med de tilsvarende for sammenligningssystemet. 10" gelstyrkene ved 20°C av eksempelsystemene var imidlertid økt ved hjelp av "Floplex" tilsetningene, mens 10" gelstyrken ved 20°C av sammenligningssystemet var nedsatt. Dette viser ytterligere evnen av prosessfluidene ifølge den foreliggende oppfinnelse til å opprettholde ønskelige reologiske karakteristikker under et område av betingelser.

Kommersielle gibbsitt- og boehmitt prøver

Deretter ble gibbsitt- og boehmittprøver oppnådd fra flere kommersielle leverandører undersøkt.

Martinswerk GmbH (Postfach 12 09, D-50102 Bergheim, Tyskland).

Tre pulverprøver ble mottatt fra denne leverandør: "Martinal" OL 107 (M107), "Martinal" OL 111/LE (M111), begge spesifisert av leverandøren som rene utfelte aluminiumtrihydrater ($\text{Al}(\text{OH})_3$) med platelignende krystallmorfologier, med median partikkelstørrelser på omtrent 0,7 μm (111) og 1,5 μm (M107) (som bestemt av leverandøren ved bruk av lysspredning); og "Martoxal" BN-2 (M BN-2), en boehmitt (AlOOH) med en median partikkelstørrelse på omtrent 1 μm . De spesifikke overflatearealer av de tre prøvene er i området 3 til 20 m^2/g . Ved en kombinasjon av TEM og ultrasentrifugemålinger ble det bekreftet nærvær av partikler

med diametere noe under 1 μm i M111 og litt over 1 μm i M107 og BN-2. Partiklene av M111 materialet inneholder en liten mengde polyakrylat overflateaktivt middel for å lette redispersjon, noe som gjør overflaten anionisk ved nøytral pH. Ved pH 10,5 tilpasset i hele denne undersøkelsen er disse partikler anioniske i likhet med gibbsitt og boehmitt partikler av prøver ved denne pH som ikke inneholder overflateaktivt middel. Figurene 7-c viser respektive elektronmikrografier av M111, M107 og BN-2 pulvere.

Nissan Chemical Industries, Ltd. (7-1, 3-chome, Kanda-Nishili-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan 10).

Tre prøver ble mottatt fra denne leverandør: "Aluminasol" (AS) 100, 200 og 520, idet alle tre var i form av kolloidale suspensjoner. TEM og ultrasentrifugemålinger viste at AS 200 og AS 520 partikler hadde omtrent 50 nm diameter, mens AS 100 partiklene hadde omtrent 150 nm diameter. Figurene 8a-c viser respektive elektronmikrografier av AS 100, AS 200 og AS 520 pulvere.

Malakoff Industries Inc. (PO Box 457, Malakoff, Texas 75148-0487, USA).

En prøve av pulverisert gibbsitt ble mottatt fra denne leverandør: "MH-1". Median partikkelstørrelse var spesifisert som 3 μm . Dette ble bekreftet ved TEM-iakttagelser. Figur 9 viser et elektronmikrografi av "MH-1"-pulveret.

For sammenligning med disse kommersielle prøver ble en gibbsitt suspensjon (betegnet GW3A) fremstilt på lignende måte som gibbsitten anvendt i eksempel-systemene drøftet i det foregående.

Reologi, termisk stabilitet og filtreringstap av slam inneholdende M111, M107 og BN-2

Hver av M111, M107 og BN-2 ble blandet som et tørt pulver til en bentonittbasis og deretter dispergert i vann for å danne et slam. Ytterligere slam ble dannet ved å variere mengden av M111, M107 og BN-2 pulverne i blandingene. Hvert slam ble så reologisk og termisk testet på en lignende måte som eksempel-systemene og sammenligningssystemene beskrevet i det foregående (dvs. underkastet til påfølgende 16 timers perioder med varmrulling ved temperaturer på 115,6°C, 148,9°C og 176,7°C idet reologisk testing ble utført før termisk aldring og mellom hver periode).

Figurene 10a-c viser verdier av flytepunktene (skjærspenning ved 0 skjærhastighet, beregnet ved ekstrapolering av den målte skjærspenning vs. skjærhastighets strømningskurver til null skjærhastighet), 10'' gelstyrker og plastiske viskositeter (hellingen av den målte skjærspenning vs. skjærhastighetskurven ved de høyeste målte skjærhastigheter) ved 20°C av forskjellige ikke-aldrede slam. Figur 10a viser disse verdier for slam inneholdende 28 g/l bentonitt og forskjellige mengder av M111; figur 10b viser disse verdier for slam inneholdende 33 g/l bentonitt og forskjellige mengder av M107; og figur 10c viser disse verdier for slam inneholdende 33 g/l bentonitt og forskjellige mengder av BN-2.

Selv om alle tre produkter fra Martinswerk øker gel- og skjærfortynningsegenskapene av bentonittslammet er M111 midlet det mest reproduerbare og effektive blant dem. Det antas at denne reproduserbarhet skyldes det overflateaktive middel som er til stede bare på M111 partiklene, og som letter dispersjon av det pulveriserte materialet inn i et oppslemmet kolloid. Den mindre sterke korrelasjon mellom fortykningsmiddelkonsentrasjon og gelstyrke i tilfellet av M107 og BN-2 kan bevirkes av den dårlige dispergerbarhet av disse overflateaktive middel-fri pulvere.

En overraskende lav konsentrasjon av M111 materialet er nødvendig for å frembringe en fortykningseffekt i bentonittslammet. Det antas at dette også er forbundet med det overflateaktive middel som er til stede på M111 partiklene; det overflateaktive middel tillater heteroflokkulering mellom M111 og bentonittpartikler mens gjensidig aggregering mellom M111 partikler motvirkes. Det vil si at det overflateaktive middel øyensynlig fremmer selektiv inter-partikkel brodannelse.

Strømningskurver, målt i skjærveip ved 20°C for fire blandinger før varmrulling (BHR) og etter varmrulling (AHR) ved aldringstemperaturer på 121,1°C, 148,9°C og 176,7°C er vist henholdsvis i figurene 11a-d, idet blandingene inneholder (a) 28 g/l bentonitt og 1,2 g/l M111, (b) 33 g/l bentonitt og 3,4 g/l M107, og (c) 33 g/l bentonitt og 5,6 g/l BN-2, og (d) 33 g/l bentonitt og 3,3 g/l GW3A. Blanding (d) er lignende eksempelsystem 1 drøftet i det foregående.

For alle slammene førte aldring opp til 148,9°C til en minskning i spenning med midlere og høyere skjærhastigheter sammenlignet med stress BHR, mens de lave skjærhastighets-gelkarakteristikker ble etterlatt hovedsakelig uendret. De mål-

te stressprofiler blir således flatere enn før aldring, som antyder at vegg-parallellstrømning kunne påvirke disse målinger.

De lave skjærhastighetsspenninger er flere ganger høyere enn de skjærspenninger som måles for det ikke-aldrede bentonittbasisslam uten fortykningsmidler (se figur 2). Kombinert med de meget lave plastiske viskositeter iaktatt for de aldrede slam indikerer dette at slammene ville danne brukbare boreslam (dvs. at den skjærfortynnende oppførsel bibeholdes etter aldring ved temperaturer opp til 148,9°C).

En generell egenskap ved oppførselen for alle slammene, bortsett fra BN-2 boehmitt-slammet, er en økning i spenning ved alle skjærhastigheter etter det endelige aldringstrinn ved 176,7°C. Fra figur 5 forventes det imidlertid at denne trend på nytt skal bli omsnudd ved ennå høyere temperaturer/aldringstider, og derfor anses ikke dette som en trussel for praktisk bruk.

10" gelstyrkene ved 20°C av disse slam er vist i figur 12 som en funksjon av de påfølgende aldringstemperaturer.

API filtreringstaptester ble utført på M111, M107 og BN-2-slammene og deretter gjennomført på nytt etter tilsetning av 11 g/l "Floplex" til hvert slam. En API filtreringstaptest ble også gjennomført på GW3A slammet etter en tilsetning av 11 g/l "Floplex". Resultatene av testene er vist i figur 13. Med "Floplex" tilsatt var filtreringstapet av M111-slammet noe høyere enn tilsvarende for GW3A-slammet, men filtreringstapene for alle slammene med "Floplex" tilsatt var sammenlignbare med dem som er vist i figur 6. Det ble bemerket at tilsetningen av "Floplex" også ga anledning til en moderat økning i gelstyrkene av slammene.

Reologi og termisk stabilitet av slammene inneholdende AS 100, AS 200 og AS 520

Tre slam inneholdende 33 g/l bentonitt og 5,4 g/l av henholdsvis AS 100, AS 200 og AS 520 ble fremstilt. På grunn av at pH av "Aluminasol" suspensjonene var lave (pH omtrent 4) for å sikre stabiliteten av de positive ladede partikler i suspensjonene, var det utvist forsiktighet for å forhindre at bentonittslammet falt sammen ved lave pH-verdier når "Aluminasol" suspensjonene ble tilsatt til slammet. Hver suspensjon ble derfor tilsatt i en sekvens av små tilsetningsoperasjoner, med justering av pH av slammet mellom hver tilsetning. Hvert slam ble så

reologisk og termisk testet på en lignende måte som prøvene fra Martinswerk, bortsett fra at (i) et "Bohlin" reometer med en Couette geometri ble anvendt i stedet for "Chan" reometeret, og (ii) den termiske aldring ble utført uten rulling av autoklavbombene.

Figur 14 viser strømningskurvene, målt i skjærsveip ved 20°C for de tre "Aluminasol"-holdige slam og for sammenligning M111 og GW3A-slammene beskrevet tidligere. Av "Aluminasol"-slammene hadde bare det som inneholdt AS 520 reologiske egenskaper som var sammenlignbare til modell gibbsitt GW3A og M111-slammene. Den dårligere yteevne av AS 100 og AS 200 synes ikke å være forbundet med deres partikkelstørrelser, som praktisk er tilsvarende partikkelstørrelsen av AS 520. Det synes mer sannsynlig at forskjellen i ytelse stammer fra uidentifiserte kjemiske tilsetningsstoffer hvis nærvær ble indikert ved ultra-sentrifugemålinger på "Aluminasol"-suspensjonene.

Stabiliteten av den reologiske oppførsel av AS 520-slammet ble testet som en funksjon av aldringshistorien. Figur 15 viser strømningskurver, målt i skjærsveip ved 20°C, for AS 520-slammet før statisk aldring (BSA) og etter statisk aldring (ASA) ved påfølgende temperaturer på 121,1°C, 148,9°C og 176,7°C. Strømningskurvene var mer eller mindre stabile med aldring opp til 148,9°C, men skjærspenningen ble dramatisk redusert etter det siste aldringstrinn ved 176,7°C. Dette kan skyldes de uidentifiserte kjemiske tilsetningsstoffer i AS 520-suspensjonen.

Reologi av et slam inneholdende "MH-1"

"MH-1" ble blandet som et tørt pulver til en bentonittbasis og deretter dispergert i vann for å danne slam inneholdende opp til 10 g/l "MH-1" og 33 g/l bentonitt. Slammene ble så reologisk testet på en lignende måte som prøvene fra Martinswerk. Termisk aldring ble ikke gjennomført.

Figur 16 viser strømningskurven, målt i et skjærsveip ved 20°C, for slammet med 10 g/l "MH-1". Selv om "MH-1" konsentrasjonen ble variert opp til 10 g/l fortykket ikke Malakoff gibbsitt det 33 g/l bentonitt-slam. Det antas at grunnen til dette var størrelsen av "MH-1" partiklene, som var for stor til at gibbsitt kunne danne en kolloidal suspensjon i slammet. Dette forhindret at et gelnettverk kunne dannes mediert ved van der Waals interaksjoner mellom bentonitte og "MH-1" partiklene.

Syntese av Gibbsitt

Syntesemetoder for fremstilling av gibbsitt ble undersøkt for å tilveiebringe alternativer til de kommersielt tilgjengelige gibbsitter og boehmitter drøftet i det foregående.

En mengde av $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ACH) ble mottatt fra Hoechst under betegnelsen "Locron P". ACH-oppløsninger ble behandlet hydrotermisk i 24-96 timer ved 85°C . Figur 17 viser et elektronmikrografi av de stavlignende (som er karakteristisk for boehmitt) kolloidalt oppslemmede partikler som ble dannet som et resultat av den hydrotermiske behandling. Laserstrålespredning indikerte at lengre behandlingsperioder førte til høyere konsentrasjoner av partiklene.

Etter den hydrotermiske behandling var imidlertid konsentrasjonen av Al^{3+} i oppløsning fremdeles meget høy og $\text{Al}(\text{OH})_3$ ble felt ut når oppløsningen ble brakt til pH 10,5.

To forskjellige metoder ble således undersøkt for sammensetningen av bentonittbasisslam. I den første metode ble pH av en ACH-oppløsning innstilt til pH 10,5 før dens tilsetning til et bentonittbasisslam. Dette førte til $\text{Al}(\text{OH})_3$ utfelling før kontakt med slammet. I den andre metode ble ACH-pulver tilsatt direkte til det alkaliske bentonittslam og førte til en *in situ* $\text{Al}(\text{OH})_3$ utfelling.

Den første metode ga partikler som hadde kolloidal størrelse (omtrent 150 nm ifølge ultrasentrifugemålinger) og kunne forventes å være heller dårlig definert med hensyn til formen. Visuell undersøkelse av et slam inneholdende 35 g/l bentonitt og 5 g/l ACH kolloidblanding indikerte at utmerkede reologiske egenskaper ble oppnådd.

I den andre metode førte tilsetning av ACH-pulveret til øyeblikkelig geldannelse av bentonittslammet. Det antas at Al^{3+} med en gang utfelte partikler av ikke-definert form, sannsynligvis som amorft $\text{Al}(\text{OH})_3$. *In situ* fremstilling av $\text{Al}(\text{OH})_3$ partikler kan ha praktiske fordeler som en metode for fortykning av borefluider.

Figur 18 viser strømningskurver, målt i skjærveip ved 20°C for et 33 g/l bentonitt slam med og uten *in situ* utfelt $\text{Al}(\text{OH})_3$, dannet ved tilsetningen (til slammet med pH 10,5) av 5 g/l ACH.

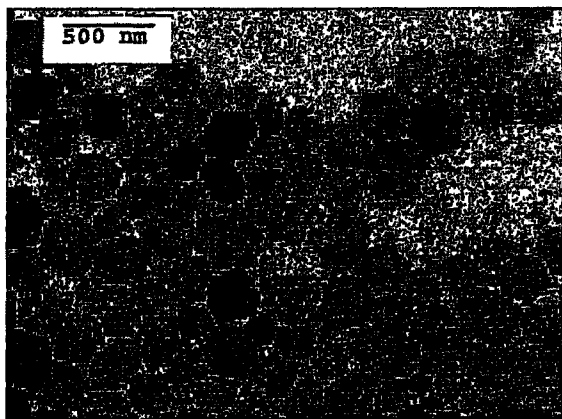
PATENTKRAV

1. Vannbasert, skjærfortynnende prosessfluid, som omfatter:
bentonitt,
aluminiumhydroksidpartikler, og
salt,
karakterisert ved at mediandiameter på vektbasis av aluminiumhydroksidpartiklene ikke overstiger 2 μm .
2. Prosessfluid ifølge krav 1,
hvori mediandiameteren av aluminiumhydroksidpartiklene ikke overstiger 1 μm .
3. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 2,
hvori saltet omfatter NaCl og/eller KCl.
4. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3,
som har en pH ved eller over det isoelektriske punkt til aluminiumhydroksidpartiklene.
5. Prosessfluid ifølge krav 4, som har en pH i området 9,5 til 11.
6. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 5,
hvori aluminiumhydroksidpartiklene er ikke-sfæriske.
7. Prosessfluid ifølge krav 6,
hvori aluminiumhydroksidpartiklene har platelignende og/eller stavlignende former.
8. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 7,
hvori et overflateaktivt middel er anordnet på overflatene av aluminiumhydroksidpartiklene.
9. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 6,
hvori konsentrasjonen av aluminiumhydroksidpartiklene i fluidet er i området 0,5 til 6 g/l.

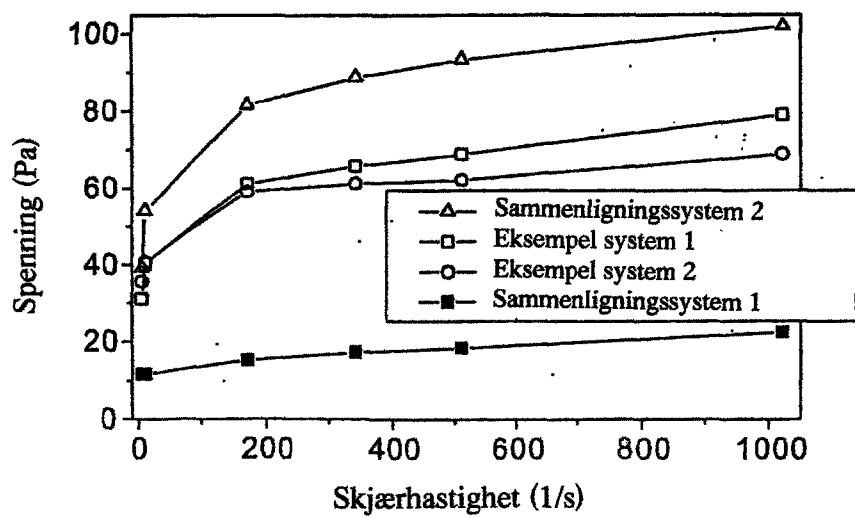
10. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 9, hvori konsentrasjonen av bentonitt i fluidet er i området 5 til 60 g/l.
11. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 10, hvori konsentrasjonen av saltet i fluidet er i området 5 til 150 g/l.
12. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 11, som ytterligere omfatter et filtreringstap-kontrollmiddel.
13. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 12, hvori spenning som måles i fluidet ved en skjærhastighet på 5 s^{-1} etter en 10 sekunders skjærfri periode ved 20°C er i området 15 til 70 Pa.
14. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av krav 13, som opprettholder spenningen som måles i fluidet ved en skjærhastighet på 5 s^{-1} etter en 10 sekunders skjærfri periode ved 20°C i området 15 til 70 Pa etter aldri ved et trykk på 1,7 MPa i påfølgende perioder på 16 timer ved $115,6^\circ\text{C}$ og 16 timer ved $148,9^\circ\text{C}$.
15. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at det fremviser reversibel skjærfortynnende oppførsel ved 20°C for alle skjærhastigheter i skjærhastighetsområdet 5 til 1000 s^{-1} .
16. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 15, som har en takt for endring av viskositet med skjærhastighet ved 20°C på mellom -10 og $-0,01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ for alle skjærhastigheter i skjærhastighetsområdet 5 til 1000 s^{-1} .
17. Prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 16, som er et borefluid.
18. Anvendelse av et vannbasert prosessfluid ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 17 for boring av en hydrokarbonbrønn.

1/13

FIGUR 1

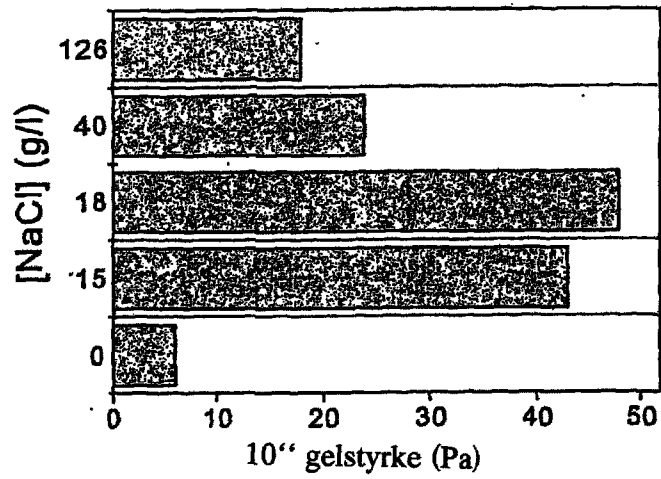


FIGUR 2

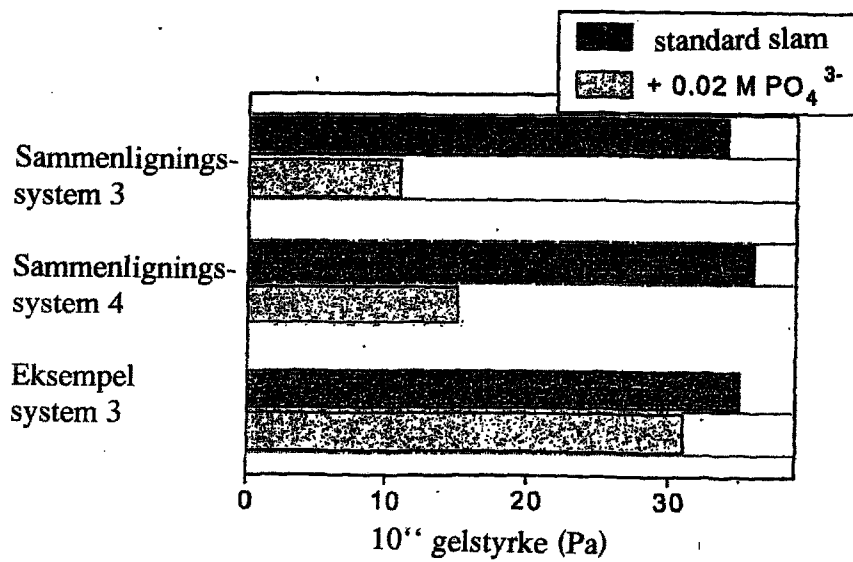


2/13

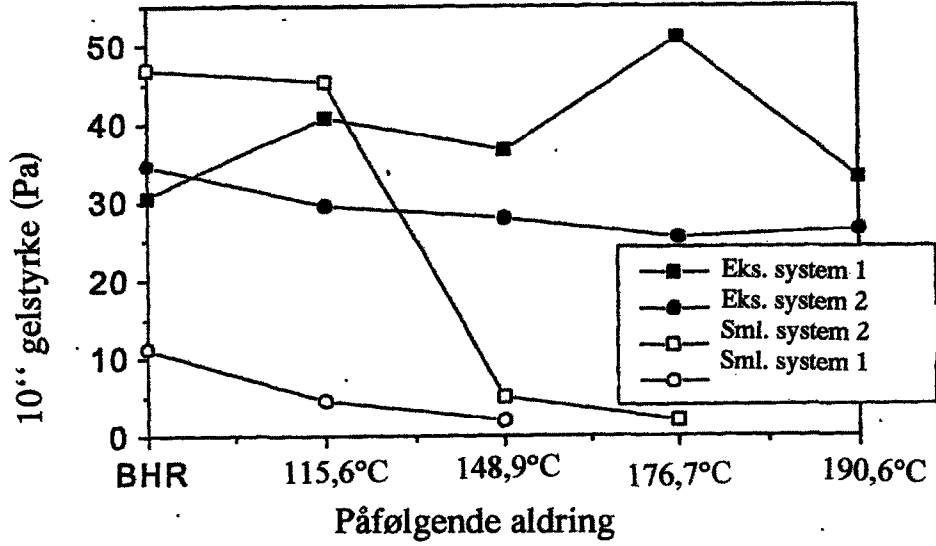
FIGUR 3



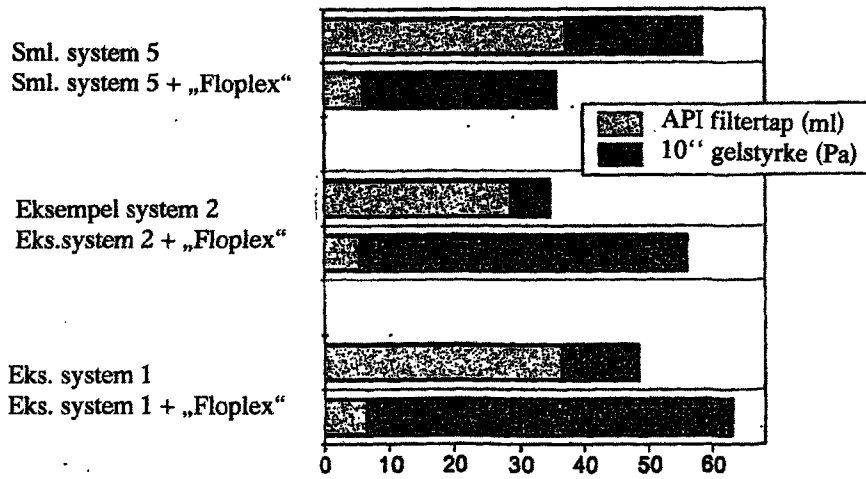
FIGUR 4



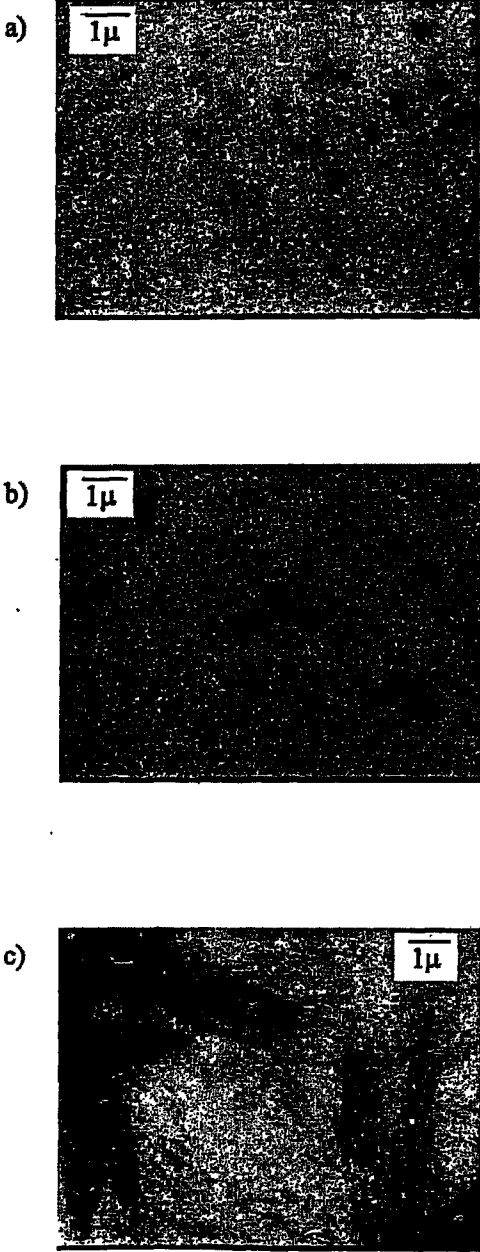
FIGUR 5



FIGUR 6

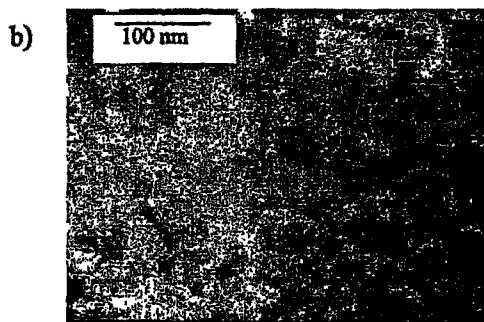
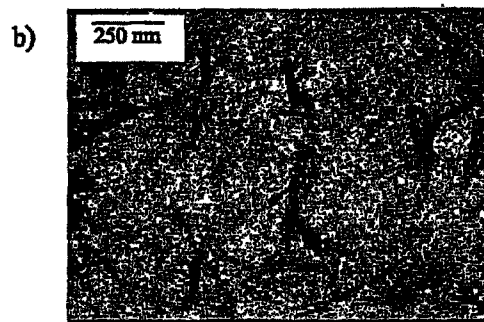
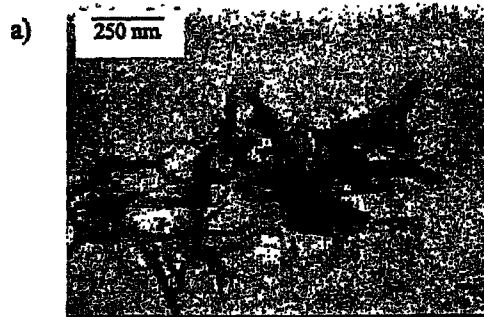


FIGUR 7



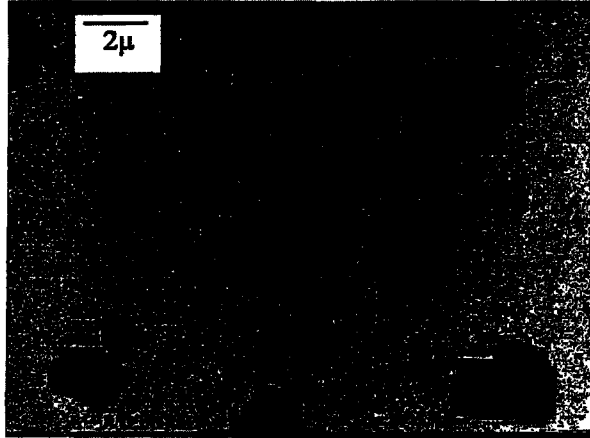
5/13

FIGUR 8



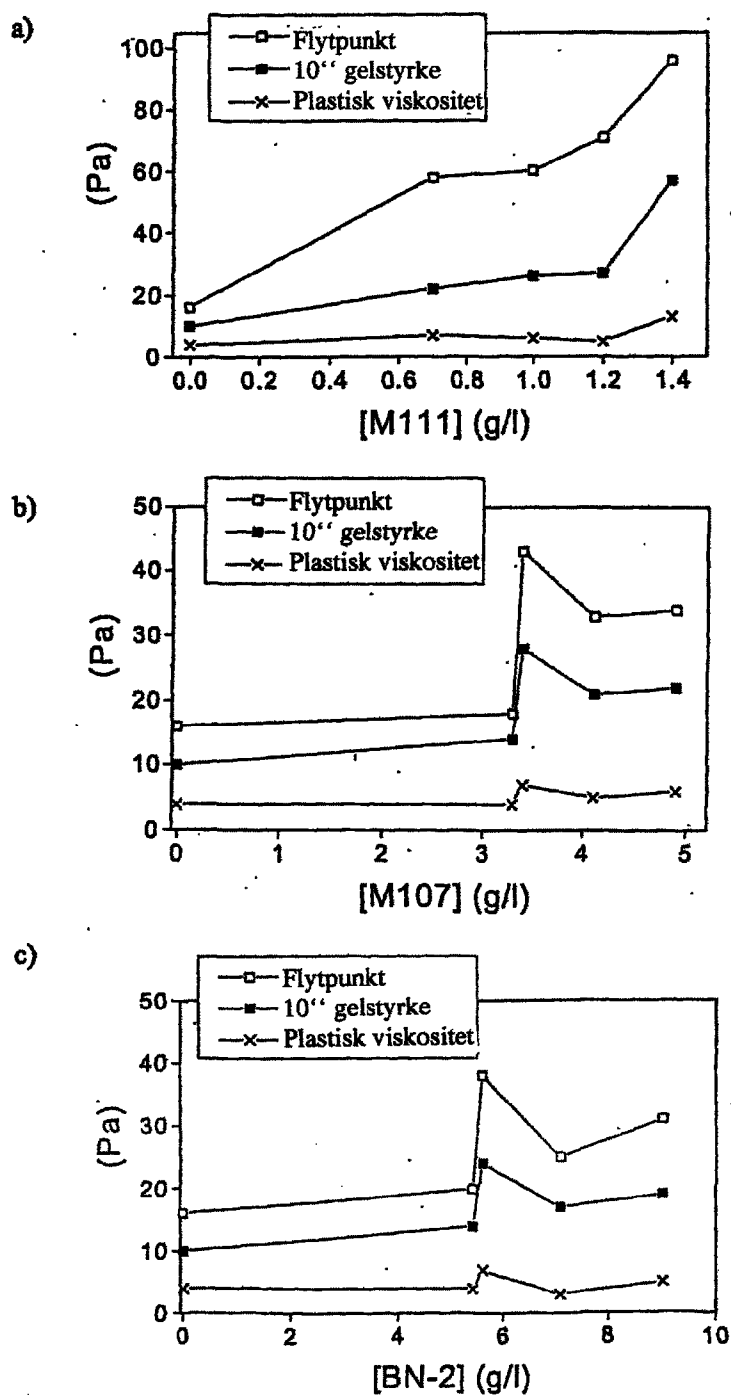
6/13

FIGUR 9



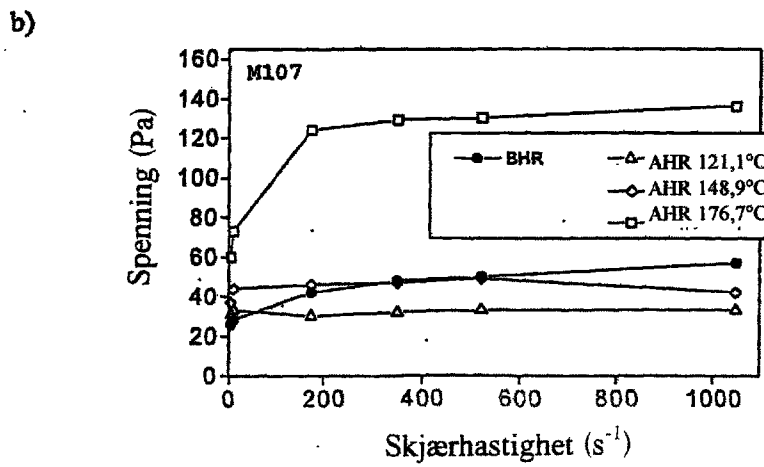
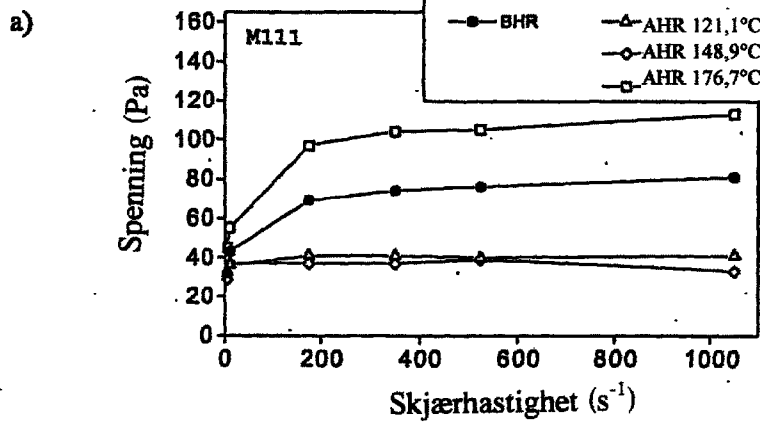
7/13

FIGUR 10



8/13

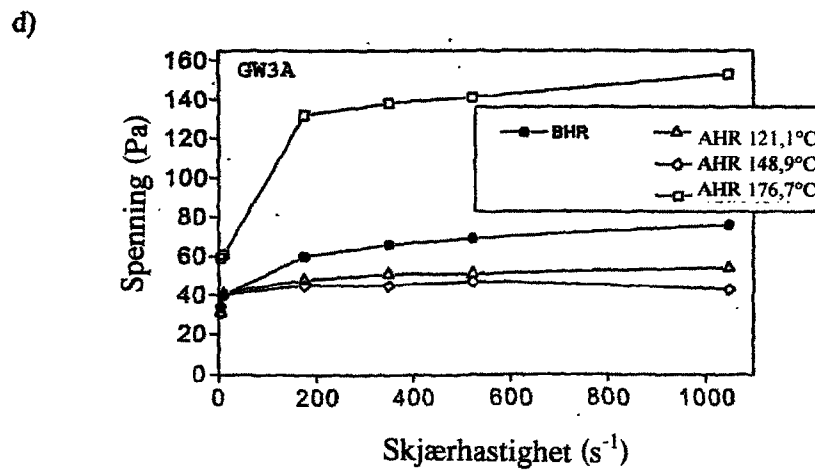
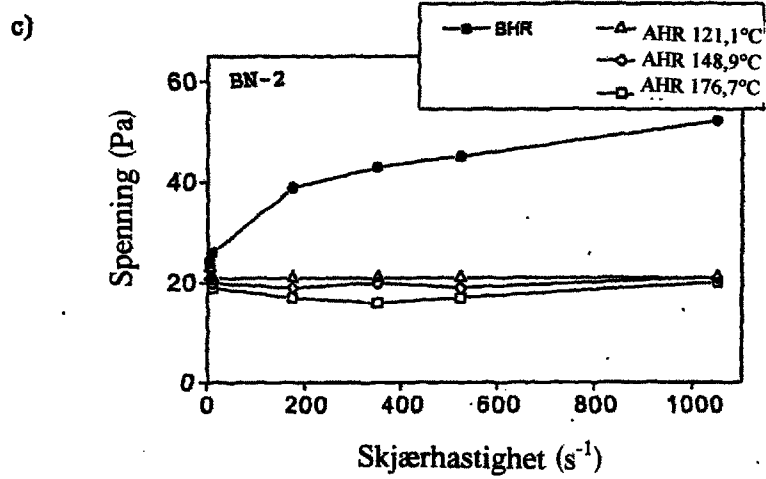
FIGUR 11



AHR = etter varmrulling
 BHR = før varmrulling

9/13

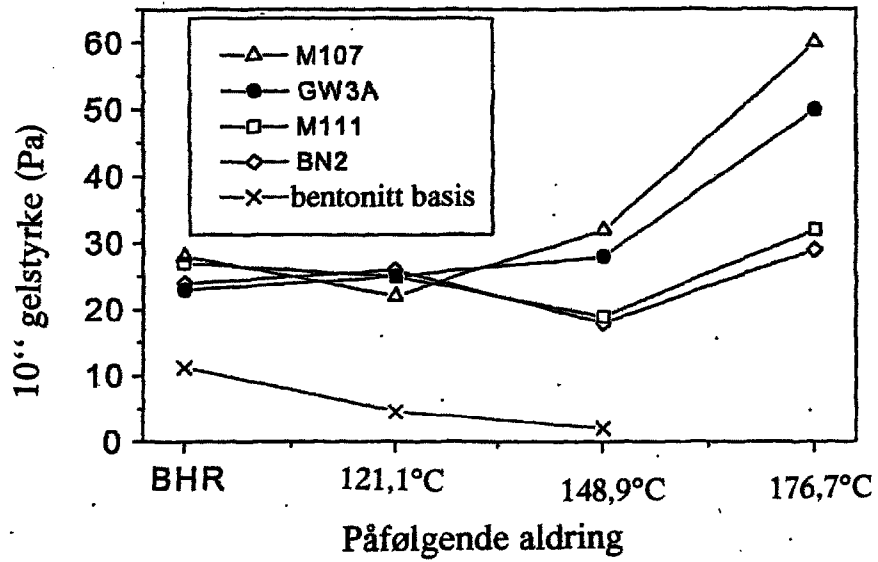
FIGURE 11



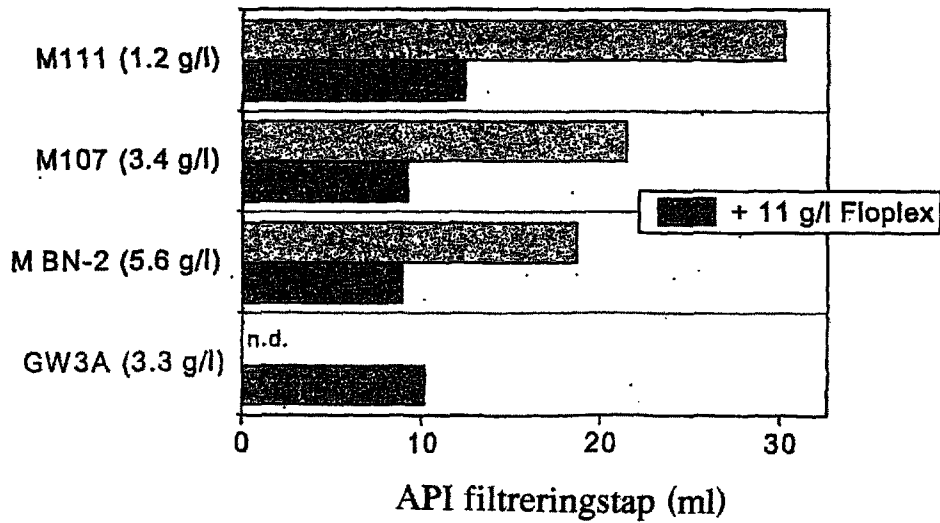
AHR = etter varmrulling
 BHR = før varmrulling

10/13

FIGUR 12



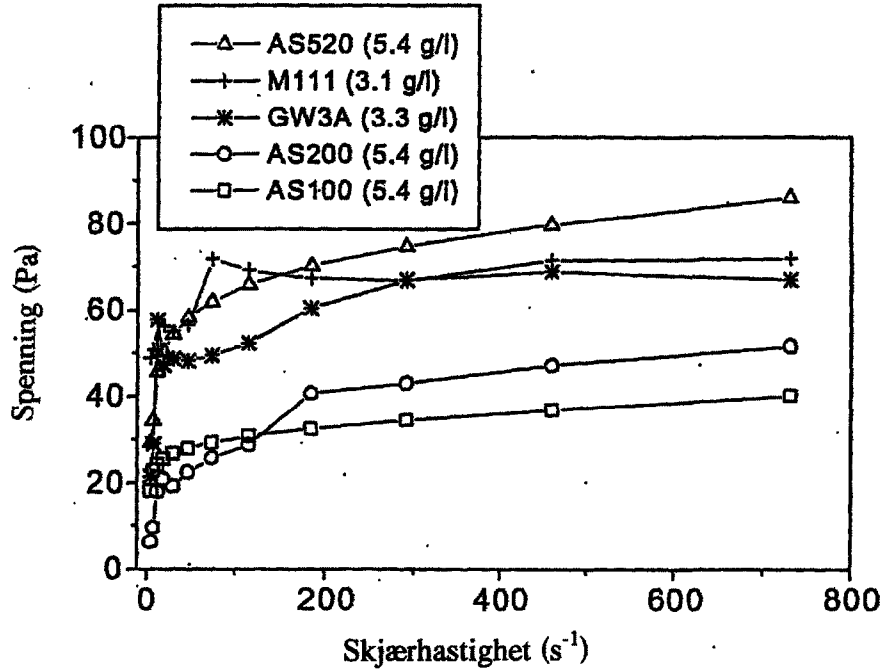
FIGUR 13



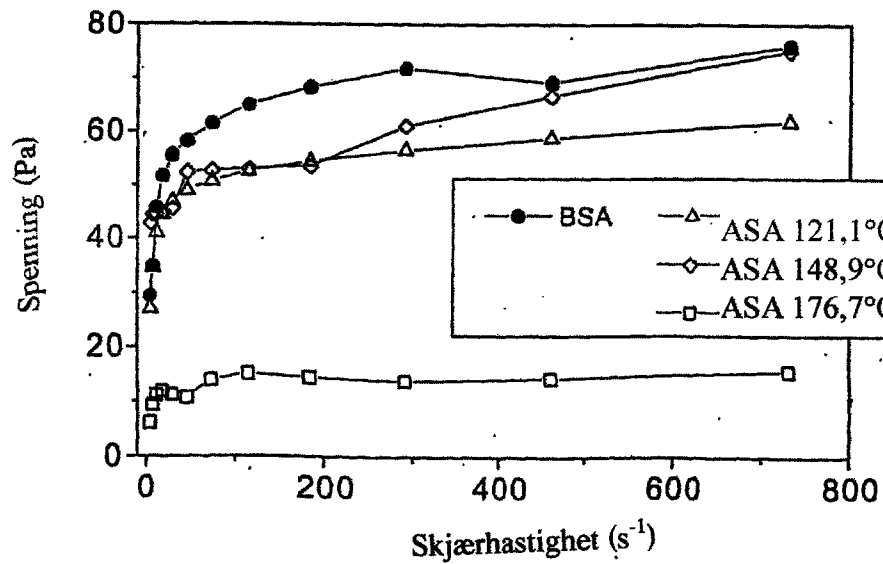
n.d. = ikke bestemt

11/13

FIGUR 14



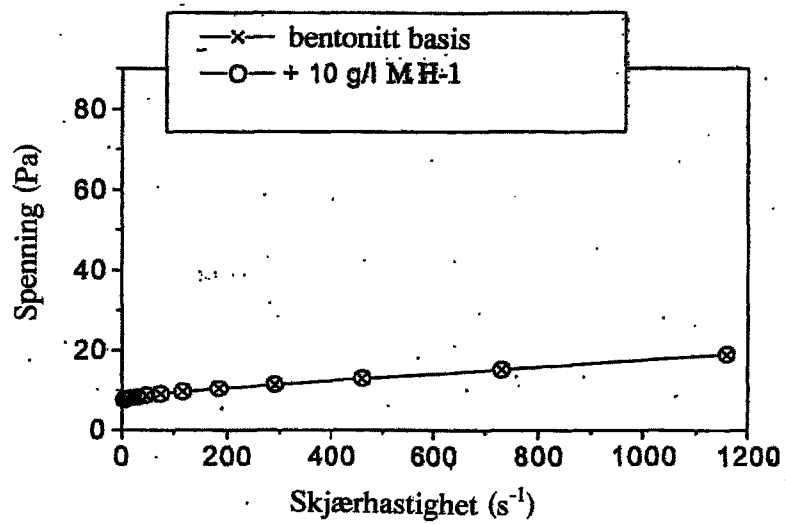
FIGUR 15



ASA = etter statisk aldring
BSA = før statisk aldring

12/13

FIGUR 16



FIGUR 17



13/13

FIGURE 18

