

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162236 B

(21) Patentansøgning nr.: 3747/83

(51) Int.Cl.⁵

C 09 K 7/04

(22) Indleveringsdag: 16 aug 1983

(24) Løbedag: 05 sep 1979

(41) Alm. tilgængelig: 16 aug 1983

(44) Fremlagt: 30 sep 1991

(86) International ansøgning nr.: PCT/US79/00678

(86) International indleveringsdag: 05 sep 1979

(85) Videreførelsesdag: 16 aug 1983

(62) Stamansøgning nr.: 1655/80

(30) Prioritet: 05 sep 1978 US 939509

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: Randall Craig *Stauffer; US, Andrew John *Pasztor; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Stofblanding til betjening af borehuller og fremgangsmåde til fremstilling af denne stofblanding

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3747-83

Betjeningen af borehuller med en tung væske for at opretholde et forhøjet tryk på en del af formationen, der er gennemtrængt af boret, forbedres. Forbedringen omfatter indsprøjtning som tung væske af en i hovedsagen faststoffri vandig opløsning af calciumbromid og zinkbromid, som har en vægtfylde på mindst ca. 1,8 g pr. cm³. Den vandige opløsning fremstilles ved at bringe hydrogenbromid til at reagere med zink eller forbindelser af zink i nærværelse af en vandig calciumbromidopløsning.

UK 162236 B

Den foreliggende opfindelse angår en stofblanding til betjening af borehuller for at opretholde et højt tryk i en formation, bestående af en i hovedsagen faststoffri vandig opløsning indeholdende CaBr_2 og ZnBr_2 .

5

I mange borehuller, f.eks. efter olie, gas osv. kan det være ønskeligt at holde formationstrykket ved at anvende et hydrostatisk tryk. Dette kan være nødvendigt under presning af sandkonsolideringer, under gennemboringer, under borehulsaftspærringer, under gruspakninger og lignende. Mange væsker, der anvendes til betjening af borehuller, og som somme tider omtales som kompletteringsvæsker eller støttevæsker har været anvendt. Disse indbefatter f.eks. boreslam, saltvand, saltopløsninger, vand, olie, ZnCl_2 - CaCl_2 opløsning, CaCl_2 - CaBr_2 opløsninger og lignende.

15

Boreslam er imidlertid ikke helt tilfredsstillende som væske til betjening af borehuller, fordi faste stoffer indeholdt i slammet ofte er tilbøjelige til at tilstoppe formationen. Selvom opløsninger af visse uorganiske salte er tilbøjelige til at være partikelfri, er der andre vanskeligheder ved deres anvendelse som væsker til betjening af borehuller. De fleste uorganiske saltopløsninger, der almindeligt anvendes i borehuller i kystområdet ved den Mexikanske bugt i De forenede Stater er f.eks. lette væsker, der har høje krystallisations-

20
25
30

temperaturer (temperaturen ved hvilken faste stoffer først fremkommer i opløsningen ved opvarmning eller afkøling). Væsker på basis af natriumchlorid har f.eks. en vægtfylde fra 0,99 til ca. 1,17 g pr. cm^3 , opløsninger af calciumchlorid har en vægtfylde fra ca. 0,99 til ca. 1,38 g pr. cm^3 , opløsninger af calciumchlorid og zinkchlorid har en vægtfylde fra ca. 1,38 til 1,68 g pr. cm^3 og opløsninger af CaCl_2 og CaBr_2 har vægtfylder fra ca. 1,39 til ca. 1,81 g pr. cm^3 .

35

I de senere år har dybere højtryksboringer resulteret i et behov for borehulsbetjeningsvæsker, der er fri for faste stoffer, og som har højere vægtfylder end de, der i øjeblikket

står til rådighed. Dette gælder især for boringer i den Mexi-
kanske Bugt (ud for kysten af Louisiana). Hydrostatiske tryk
højere end normalt kræver her ofte borehulsbetjeningsvæsker,
der har vægtfylde over $1,8 \text{ g pr. cm}^3$ og krystallisations-
5 punkter under ca. 10°C .

Det ville derfor være ønskeligt at udvikle borehulsbetjenings-
væsker, som havde regulerbare vægtfylde over ca. $1,8 \text{ g pr. cm}^3$. Udfældning eller bundfældning af faste stoffer under lag-
10 ring af væsken eller betjening af borehullet med væsken skal
undgås.

En væske til betjening af borehuller, der har den ovenfor be-
skrevne ønskelige egenskaber er nu blevet udviklet til brug
15 til betjening af borehuller.

Stofblandingen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den
er fremstillet ved reaktion af tilstrækkelige mængder hydro-
genbromid og zink eller en zinkforbindelse i nærværelse af
20 vand og calciumbromid til dannelse af en i hovedsagen fast-
stoffri vandig opløsning af calciumbromid og zinkbromid med et
krystallisationspunkt mindre end ca. 10°C og en vægtfylde på
mindst ca. $1,8 \text{ g pr. cm}^3$ samt et forhold mellem calciumbromid
og zinkbromid fra 0,5:1 til 0,2:1.

25 Ifølge opfindelsen er stofblandings vægtfylde fortrinsvis
større end 2,16 og op til $2,4 \text{ g pr. cm}^3$.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling
30 af stofblandingen som beskrevet i det foregående, som er ejen-
dommelig ved reaktion ved en temperatur fra 50 til 150°C af
tilstrækkelige mængder hydrogenbromid og zink eller en zink-
forbindelse i nærværelse af vand og calciumbromid til dannelse
af den vandige opløsning af calciumbromid og zinkbromid, evt.
35 med en tilsætning af en uorganisk saltopløsning valgt af
gruppen bestående af natriumchlorid, calciumchlorid, calcium-
bromid og blandinger deraf, samt eventuelt tilsætning af andre

vandopløselige materialer valgt blandt korrosionsinhibitorer, viskositetsregulerende midler, pH-regulerende baser eller blandinger deraf, hvilke andre materialer findes i mængder mindre end ca. 1 vægt% af opløsningen.

5

Den tunge borehulsbetjeningsvæske, som stofblandingen ifølge opfindelsen udgør, består i det væsentlige af en i hovedsagen faststoffri vandig opløsning af calciumbromid og zinkbromid. Mængderne af calciumbromid og zinkbromid opløst i den vandige opløsning kan variere afhængende af den endeligt ønskede vægtfylde. Calciumbromid og zinkbromid skal imidlertid være til stede i tilstrækkelige mængder til at give en borehulsbetjeningsvæske med en vægtfylde på mindst ca. 1,8 g pr. cm³.

10

15 Vægtfylden af den vandige borehulsbetjeningsvæske reguleres ved at anvende varierende mængder af calciumbromid og zinkbromid. Ved en vægtfylde på ca. 2,29 g pr. cm³ indeholder borehulsbetjeningsvæsken, f.eks. ca. 57 vægt% zinkbromid og ca. 20 vægt% calciumbromid, idet resten udgøres af vand. De mængder calciumbromid og zinkbromid, som kræves for at opnå enhver anden ønsket vægtfylde kan bestemmes ved simple laboratoriemetoder.

20

Foruden calciumbromid og zinkbromid kan mindre mængder (mindre end ca. 1 vægt%) af andre vandopløselige materialer eventuelt anvendes i den vandige opløsning til borehulsbetjeningen. Disse materialer indbefatter f.eks. korrosionsinhibitorer, såsom triethanolamin, propargylalkohol, pyridin og dets derivater og lignende, midler til indstilling af viskositeten, som f.eks. hydroxymethylcellulose, pH-regulerende baser, såsom zinkoxid, calciumhydroxid og lignende. Til nogle formål kan det være ønskeligt at blande calciumbromid-zinkbromidopløsningen med andre uorganiske saltopløsninger for at indstille den endelige vægtfylde af borehulsbetjeningsvæsken. Uorganiske salte, der er egnede til sådan anvendelse indbefatter f.eks. natriumchlorid, calciumbromid, blandinger deraf og lignende. I en udførelsesform foretrækkes det at blande en calciumbromid-

30

35

zinkbromidopløsning, som har en vægtfylde på ca. 2,30 g pr. cm^3 , med en vandig calciumchlorid-calciumbromidopløsning, som har en vægtfylde på ca. 1,80 g pr. cm^3 .

- 5 Ved den praktiske udførelse af opfindelsen vil vægtfylden af calciumbromid-zinkbromidopløsningen, der skal anvendes til betjening af et givet borehul afhænge af sådanne overvejelser som dybden af borehullet, trykket i borehullet, hvor betjeningsvæsken anvendes og lignende. I almindelighed foretrækkes
- 10 det at anvende en vandig calciumbromid-zinkbromidopløsning, som har en vægtfylde fra ca. 1,8 til ca. 2,0 pr. cm^3 . En borehulsbetjeningsvæske, som har en vægtfylde fra ca. 2,16 til 2,40 g pr. cm^3 kan dog anvendes, hvis det ønskes og foretrakkes, når calciumbromid-zinkbromidopløsningen blandes med van-
- 15 dige opløsninger af andre uorganiske salte.

- Fremgangsmåder til betjening af borehuller, der kan forbedres ved at anvende stofblandingen ifølge den foreliggende opfindelse indbefatter f.eks. gennemboringsbehandlinger, konsolideringsbehandlinger, midlertidig indstilling (afspærring af borehullet) og lignende. Velkendt teknik og udstyr kan anvendes til at indsprøjte, fastholde, returnere og på anden måde regulere den vandige opløsning ifølge opfindelsen. Eksempler på betjeningsteknik, hvor den vandige opløsning ifølge den fore-
- 20 liggende opfindelse kan anvendes beskrives f.eks. i de amerikanske patenter nr. 2.894.584, 2.898.294 og 3.126.950.

- Den vandige calciumbromid-zinkbromidopløsning kan sammensættes på forskellige måder for at opnå den ønskede vægtfylde. F.eks.
- 30 kan vandige opløsninger af calciumbromid og zinkbromid sammenblandes. Alternativt kan fast calciumbromid eller zinkbromid sættes til en vandig opløsning af calciumbromid eller en vandig opløsning af zinkbromid for at indstille opløsningen til den ønskede vægtfylde. Ved en tredje fremgangsmåde kan en
- 35 vandig opløsning indeholdende både calciumbromid og zinkbromid fortyndes ved tilsætning af en vandig opløsning af calciumbromid. Ifølge opfindelsen er opdaget en hidtil ukendt teknik til

fremstilling af den vandige opløsning, som uventet formindsker de vægt% af zinkbromid, som kræves til at opnå en given vægtfylde.

5 Denne hidtil ukendte teknik omfatter reaktion af hydrogenbromid med zink eller en zinkforbindelse til dannelse af zinkbromid i nærværelse af vand og calciumbromid. Ethvert zinkmateriale, som kan reagere med hydrogenbromid til dannelse af zinkbromid kan anvendes. Egnede materialer indbefatter metal-

10 lisk zink, zinkcarbonat, zinkhydroxid og zinkoxid. Det foretrukne zinkmateriale er zinkoxid. En vandig opløsning af hydrogenbromid kan anvendes, men det foretrækkes at anvende i hovedsagen vandfri hydrogenbromid for at formindske mængden af vand i systemet.

15 Reaktionen udføres i almindelighed ved en temperatur, der er tilstrækkelig til at forhindre for stort tab af vand fra reaktionsblandingen. En temperatur fra ca. 50 til ca. 150°C har vist sig tilfredsstillende. Det har også vist sig fordelagtigt at filtrere opløsningen efter reaktionen for at fjerne uønskede faste stoffer, dvs. ureagerede zinkforbindelser eller urenheder i calciumbromidopløsningen.

pH-værdien af den færdige, vandige borehulsbetjeningsvæske

25 skal fortrinsvis være tilstrækkelig til at forhindre udfældning af zinkholdige forbindelser og også tilstrækkelig til at forhindre for voldsom korrosion af borehullet. En pH-værdi fra ca. 5 til ca. 6 har vist sig tilfredsstillende og foretrækkes. Det kan således i nogle tilfælde være ønskeligt, hvor der har været anvendt overskud af hydrogenbromid til dannelse af væ-

30 sken at tilsætte tilstrækkelige mængder af en egnet vandopløselig base for at holde det rigtige pH-niveau. Egnede baser indeholder zink og/eller calciumkationer og kan inkludere sådanne forbindelser som zinkoxid, calciumhydroxid, calciumcarbonat og lignende.

35

I almindelighed vil vægtforholdet mellem calciumbromid og zinkbromid være fra ca. 1,61:1 til ca. 0,2:1, fortrinsvis fra

0,5:1 til ca. 0,2:1.

Opfindelsen illustreres nærmere af følgende eksempler.

5 Eksempel 1

En reaktionsbeholder på 190 l blev fyldt med 122 kg af en 53,5 vægt% calciumbromidopløsning og 35 kg zinkoxid. Luftformig hydrogenbromid blev indført i reaktoren med en strømningshastighed på ca. 0,67 kg pr. minut indtil ca. 67 kg hydrogenbromid var tilsat. Yderligere 35 kg zinkoxid blev derefter sat til reaktoren. Yderligere hydrogenbromid blev indført i reaktoren indtil pH-værdien af en 1 til 10 fortynding af opløsningen ændredes fra ca. 5,5 til ca. 2. (På grund af den hydroskope karakter af opløsningen kan pH-værdien bedst bestemmes ved at fortynde i forholdet 1 til 10 med vand og derpå måle pH-værdien af den fortyndede prøve med en standardiseret pH-sonde). Derefter blev 11,4 liter vand og ca. 1,2 kg calciumhydroxid sat til reaktoren. Opløsningen blev filtreret og analyseret. Vægtfylden af opløsningen var 2,30 g pr. cm³. Krystallisationspunktet (den temperatur, hvor faste stoffer først fremkommer ved opvarmning eller afkøling af opløsningen) var -9°C og pH-værdien af en 1 til 10 fortynding var 5,6. Opløsningen indeholdt ca. 56,7 vægt% zinkbromid, ca. 19,7 vægt% calciumbromid og ca. 23,6 vægt% vand.

Eksempel 2

En 1,5 liter harpikskedel blev udstyret med mekanisk omrører, termometer, afløbsskrubber og gastilførselsåbninger. Reaktoren blev fyldt med 715 ml 53,5% calciumbromidopløsning, der har en vægtfylde på 1,705 g pr. cm³, og 153,3 g zinkoxid. I løbet af en periode på 5 timer blev 310 g HBr sat til opløsningen. Den endelige pH-værdi af opløsningen var 2,5. Efter at yderligere 2 g zinkoxid var sat til reaktoren blev opløsningen filtreret. Den endelige pH-værdi af opløsningen viste sig at være 5,5. Vægtfylden var 1,94 g pr. cm³. Krystallisationspunktet var

4°C. Opløsningen indeholdt ca. 26,7 vægt% zinkbromid, ca. 38,5 vægt% calciumbromid og ca. 34,8 vægt% vand.

Eksempel 3

5

En reaktor svarende til den i eksempel 2 blev fyldt med 500 ml af en 53,5% calciumbromidopløsning. Hertil blev sat 235,9 g ZnO. Vandfri HBr blev langsomt sat til reaktoren. Efter at 400 g HBr var sat til reaktoren, blev yderligere 235,9 g ZnO sat
10 til reaktoren. HBr blev igen tilsat, således at den samlede mængde tilsat HBr var 990 g. Opløsningens pH-værdi på dette punkt var 2,0. Derefter blev 8,5 g ZnO tilsat for at indstille pH-værdien og opløsningen blev filtreret. Den endelige pH-værdi af opløsningen var 5,5. Vægtfylde var 2,41 g pr. cm³.
15 Krystallisationspunktet var mindre end 10°C. Opløsningen indeholdt ca. 59,6 vægt% zinkbromid, 19,9 vægt% calciumbromid og ca. 20,5 vægt% vand.

Der fremstilles en række opløsninger ved fremgangsmåden beskrevet i eksempel 1 til 3. Mængden af calciumbromid og zinkbromid varieres for at opnå en vægtfylde mellem 1,8 og 2,28 g
20 pr. cm³.

En anden række opløsninger blev fremstillet ved at blande en
25 80 vægt% zinkbromidopløsning med en vægtfylde på 2,58 g pr. cm³ med en calciumbromidopløsning med en vægtfylde på 1,70 g pr. cm³. Mængden af hver anvendt opløsning blev varieret for at opnå en vægtfylde mellem 1,8 og 2,28 g pr. cm³.

30 P a t e n t k r a v .

1. Stofblanding til betjening af borehuller for at opretholde et højt tryk i en formation, bestående af en i hovedsagen
35 faststoffri vandig opløsning indeholdende CaBr₂ og ZnBr₂, kendet ved, at den er fremstillet ved reaktion af tilstrækkelige mængder hydrogenbromid og zink eller en

zinkforbindelse i nærværelse af vand og calciumbromid til dannelsen af en i hovedsagen faststoffri vandig opløsning af calciumbromid og zinkbromid med et krystallisationspunkt mindre end ca. 10°C og en vægtfylde på mindst ca. $1,8 \text{ g pr. cm}^3$, samt et forhold mellem calciumbromid og zinkbromid fra 0,5:1 til 0,2:1.

2. Stofblanding ifølge krav 1, kendet ved, at den er fremstillet ved tilsætning af et overskud af hydrogenbromid og tilsætning af tilstrækkelige mængder af en base indeholdende zink- eller calciumkationer til at holde en pH-værdi fra 5 til 6 til dannelsen af den vandige opløsning af calciumbromid og zinkbromid.

3. Stofblanding ifølge krav 1, kendet ved, at vægtfylden er større end 2,16 og op til $2,4 \text{ g pr. cm}^3$.

4. Stofblanding ifølge et af de foregående krav, kendet ved, at den omfatter fra 13 til 26 vægt% calciumbromid, fra 46 til 65 vægt% zinkbromid og resten vand.

5. Stofblanding ifølge krav 4, kendet ved, at calciumbromidet findes i en mængde fra 19,9 til 26 vægt%, og zinkbromidet findes i en mængde fra 46 til 59,6 vægt%.

6. Fremgangsmåde til fremstilling af en stofblanding ifølge krav 1, kendet ved, reaktion ved en temperatur fra 50 til 150°C af tilstrækkelige mængder hydrogenbromid og zink eller en zinkforbindelse i nærværelse af vand og calciumbromid til dannelsen af den vandige opløsning af calciumbromid og zinkbromid, evt. med en tilsætning af en uorganisk saltopløsning valgt af gruppen bestående af natriumchlorid, calciumchlorid, calciumbromid og blandinger deraf, samt eventuel tilsætning af andre vandopløselige materialer valgt blandt korrosionsinhibitorer, viskositetsregulerende midler, pH-regulerende baser eller blandinger deraf, hvilke andre materialer findes i mængder mindre end ca. 1 vægt% af opløsningen.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at zinkforbindelsen er valgt af gruppen bestående af zinkcarbonat, zinkhydroxid og zinkoxid.

5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at hydrogenbromidet er i hovedsagen vandfrit.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at de andre materialer er valgt blandt triethanolamin, propargyl-
10 alkohol, pyridin og derivater deraf, hydroxymethylcellulose, zinkoxid, calciumhydroxid eller calciumcarbonat.

15

20

25

30

35