



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **176731**

(13) **B**

(51) **Int Cl<sup>6</sup> E 21 B 43/26**

## Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	883427	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	02.08.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	02.08.88	(30) Prioritet	03.08.87, US, 80738
(41) Alm. tilgj.	06.02.89		
(44) Utlegningsdato	06.02.95		

(71) Patentsøker	Pumpteck NV, Bus 5C, B-2030 Antwerpen, BE
(72) Oppfinner	Richard Myers Hodge, Broken Arrow, OK, US Kevin Wayne England, Highlands Ranch, CO, US Harold Dean Brannon, Glenpool, OK, US
(74) Fullmektig	Dag Dawes, Bryn & Aarflot AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse**      **Vandig fraktureringsfluidum og fremgangsmåte for hydraulisk frakturering**

(56) **Anførte publikasjoner**      Ingen

(57) **Sammendrag**

Fraktureringsfluid basert på guargummi som oppviser god viskositet og stabilitet ved temperaturer på fra ca. 80 til minst ca. 120°C. Fraktureringsfluidet innbefatter en guargummi, et zirkonium- eller hafnium-tverrbindingmiddel og et bikarbonatsalt i en vandig oppløsning ved en pH på fra ca. 8 til ca. 10.

Fraktureringsfluidet innføres i en underjordisk formasjon fra borehullet ved en strømningshastighet og et trykk som er tilstrekkelig til dannelse av en sprekk i formasjonen.

Oppfinnelsen angår et vandig fraktureringsfluid med en pH fra 8 til 10 og en fremgangsmåte for frakturering av underjordiske formasjoner gjennomtrengt av et borehull.

Behandlingen av underjordiske formasjoner som er gjennomtrengt av et borehull for stimulering av produksjonen av hydrokarboner fra disse eller evnen hos formasjonen til å motta injiserte fluider, har lenge vært kjent på fagområdet. En av de vanligste fremgangsmåter til forøkning av produktiviteten hos en hydrokarbonbærende formasjon er å underkaste formasjonen fraktureringsbehandling. Denne behandling skjer ved at man injiserer et væskeformig, gass- eller tofase-fluid som vanligvis omtales som et fraktureringsfluid, ned i brønnhullet ved tilstrekkelig trykk og strømningshastighet til at den underjordiske formasjon sprekker. Et avstivningsmateriale såsom sand, fint grus, sintret bauxitt, glassperler eller liknende kan innføres i sprekken for å holde dem åpne. Den avstivede sprekke tilveiebringer større strømningskanaler gjennom hvilke en øket mengde av et hydrokarbon kan strømme, hvorved den produktive evne hos en brønn økes.

Visse hydrofile materialer, i det følgende omtalt som "geleringsmidler", er blitt anvendt for å øke viskositeten hos et væskeformig fraktureringsfluid. Vandige fraktureringsfluider med høy viskositet er egnet ved utvikling av videre sprekker for å forbedre produktiviteten videre inn i formasjonene, øke den avstivningsmiddel-bærende evne hos fraktureringsfluidene og tillate bedre fluidtap-kontroll.

Behandlingsfluider med høy viskositet er egnet ved utførelse av underjordiske brønnkompletteringer, for transportering av sand ved sand- og gruspakkingsfremgangsmåter og ved forskjellige andre brønnbehandlingsfremgangsmåter. Høyviskositetsbehandlingsfluider har også anvendelse ved renseanvendelser såsom ved rensing av rørgods, fremstillingsutstyr og industrielt utstyr. Utstyr som typisk renses, innbefatter oljebraunn-rørlednings-rør, beholdere og prosessutstyr, kokere, varmevekslere, konvensjonelle og nukleærkraftverk og ekstrautstyr og liknende.

Hydrofile geleringsmidler såsom delvis hydrolyserte polyakrylamider, naturgummi-typer og modifiserte naturgummi-typer, cellulosearter og xantan-polymerer er blitt anvendt tidligere for å øke viskositeten hos vandige oppløsninger. Imidlertid har de geler som er fremstilt med slike geleringsmidler, vanligvis begrenset stabilitet ved forhøyede temperaturer, d.v.s. at viskositeten hos de gelerte vandige oppløsninger minker vesentlig etter bare et kort tidsrom. Kjemikalier som tverrbinder eller kompleksbinder hydratiserte geleringsmidler, er også blitt anvendt hittil for ytterligere økning av deres viskositet. For eksempel beskriver og patentsøker US-patent nr. 3 888 312, 4 021 355 og 4 033 415 henholdsvis organotitanat, permanganatsalter og antimon-kryssbindingsmidler. US-patent 3 959 003 beskriver anvendelse av en vannløselig cellulose kompleksbundet med et polyvalent metallsalt som et tiksotropisk middel for sementeringsblandinger. US-patent 3 979 303 beskriver et oljebrønnborefluid som inneholder komplekse polysakkarider, og US-patent nr. 4 313 834 og 4 324 668 beskriver og søker patent på sure behandlingsfluider av et hydratiserbart geleringsmiddel og et zirkonium-kryssbindingsmiddel som ytterligere øker viskositeten.

US-patent 4 579 670 beskriver tverrbundne fraktureringsfluider innbefattende et hydratiserbart polysakkarid i vandig oppløsning, en overgangsmetallchelate-kryssbindingsinitiator og et kryssbindingshastighets-reguleringsmiddel som enten er en hastighets-akselerator eller en hastighetsbremse.

Blant hydratiserbare geleringsmidler er naturlig guar gummi forholdsvis rimelig og fordrer liten bearbeidelse. Imidlertid tilveiebringer tverrbundne fraktureringsfluider fremstilt med en naturlig guar gummi lavere viskositeter ved høye temperaturer. Det ville være ønskelig å tverrbinde et naturlig guar gummi-fraktureringsfluid og oppnå høytemperaturytelse som kan sammenliknes med fluider fremstilt ved kryssbinding av de mer kostbare polymerer.

Den foreliggende oppfinnelse er særpreget ved at fraktureringsfluidet hovedsakelig består av guar gummi i en

mengde fra 0,2 til 1,25 vekt% for dannelselse av et fraktureringsfluid, minst ett zirkonium-kryssbindingsmiddel i en mengde fra 5 ppm til 50 ppm for kryssbinding av guargummien, og et bikarbonatsalt i en mengde fra 250 ppm til 3.000 ppm, og tilstrekkelig til å gi en relativt lav viskositet ved omgivelsestemperatur og en relativt høy viskositet ved høye temperaturer, og eventuelt en effektiv mengde av guargummi til dannelselse av et fraktureringsfluid, minst ett organisk hafnium-kryssbindingsmiddel for kryssbinding av guargummien, og et bikarbonatsalt.

Det natur-guargummi-baserte fraktureringsfluid ifølge den foreliggende oppfinnelse oppviser god viskositet og er spesielt stabilt ved moderate og høye temperaturer. Som anvendt i det foreliggende angir moderate temperaturer temperaturer på ca. 80°C og mer, og høye temperaturer angir temperaturer på ca. 120°C og mer. Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer derfor et spesielt rimelig og passende fraktureringsfluid.

Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse omfatter fremstilling av et vandig fraktureringsfluid med en pH fra 8 til 10 bestående i det vesentlige av guargummi i en mengde fra 0,2 til 1,25 vekt% for å danne et fraktureringsfluid, minst ett zirkoniumkryssbindingsmiddel i en mengde fra 5 ppm til 50 ppm for å kryssbinde guargummien, og et bikarbonatsalt i en mengde fra 250 ppm til 3.000 ppm, og tilstrekkelig til å gi en relativt lav viskositet ved omgivelsestemperatur og en relativt høy viskositet ved høye temperaturer, og innføring av nevnte vandige fraktureringsfluid i nevnte formasjon fra nevnte borehull ved en tilstrekkelig strømningshastighet og trykk til å gi en sprekkdannelse i nevnte formasjon.

Ved det riktige valg av kryssbindingsblandingen og stabiliseringsmiddelkonsentrasjonen oppnåes kryssbundne naturguar-gummi-fluider som oppviser forsinket kryssbinding og forbedret høytemperaturytelse.

I Tabell 1 er viskositeten hos kryssbundet hydroksypropyl-guar (HPG) (fluid 1) sammenliknet med viskositeten hos

kryssbundet guar (fluid 2). Ved sammenlikning av den tilsynelatende viskositet etter 4 timer ved 121°C, vil det kunne sees at den tilsynelatende viskositet hos HPG ved høy temperatur er klart overlegen i forhold til hos kryssbundet guar. På grunn av den dårlige høytemperatur-yteevne hos kryssbundet guar, er andre mer kostbare polymerer blitt anvendt ved høye temperaturer.

TABELL 1

Sammenlikning av viskositeten hos kryssbundet HPG og guar  
Fluid-sammensetning:

	<u>Additiv</u>	<u>Konsentrasjon</u>
Fluid 1	Hydroksypropyl-guar	0,42 vekt%
	KCl	2 vekt%
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	0,12 vekt%
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	til pH 8,5
	Zr-trietanolamin	0,0025 vekt% Zr
Fluid 2	Guar	0,42 vekt%
	KCl	2 vekt%
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	0,12 vekt%
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	til pH 8,5
	Zr-trietanolamin	0,0025 vekt% Zr

Fluid-yteevne:

<u>Fluid nr.</u>	Tilsynelatende viskositet (centipoise) ca. 170 sek. <sup>-1</sup> ca. 121°C etter				
	<u>0 timer</u>	<u>1 time</u>	<u>2 timer</u>	<u>3 timer</u>	<u>4 timer</u>
1	92	99	86	76	68
2	23	23	25	28	25

Tabell 2 sammenlikner yteevnen hos to pH-reguleringsmidler, natriumbikarbonat og natriumkarbonat. Prøver utført med kryssbundet guar viser at både natriumbikarbonat og natriumkarbonat opprettholder den ønskede pH etter 4 timer ved 121°C.

TABELL 2

Yteevne hos pH-reguleringsmidler

Fluid-sammensetning:

<u>Additiv</u>	<u>Konsentrasjon</u>
Guar	0,42 vekt%
KCl	2 vekt%
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	0,12 vekt%
Zr-trietanolamin	0,0025 vekt% Zr

Fluid-yteevne:

<u>pH-regule- rings- additiv</u>	<u>Kons. (g/l)</u>	<u>pH før utprøvning</u>	<u>pH etter 4 timer ved 121°C</u>
NaHCO <sub>3</sub>	0,5	9,0	8,83
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	*	9,0	8,75

\*tilstrekkelig til å gi pH = 8,5

Skjønt både natriumbikarbonat og natriumkarbonat var likt egnet til å opprettholde pH-regulering i pH-området 8-10 som illustrert i Tabell 2, oppviste overraskende nok ikke tverrbundne fluider som inneholdt natriumbikarbonat og natriumkarbonat, lik fluid-yteevne. Under anvendelse av den samme fluid-sammensetning som beskrevet i Tabell 2, ble den tilsynelatende viskositet hos en oppløsning som inneholdt natriumbikarbonat, sammenliknet med den tilsynelatende viskositet hos en oppløsning som inneholdt natriumkarbonat ved 24°C og ved 121°C. Som det vil kunne sees av Tabell 3, tilveiebringer den oppløsning som inneholder bikarbonat, lavere viskositet ved omgivelsestemperatur (24°C) og høyere viskositet ved 121°C.

TABELL 3

Virkingen av pH-reguleringsmidler på viskositeten  
hos kryssbundet fluid

Fluid-sammensetning:

Fra Tabell 2

Fluid-yteevne:

Tilsynelatende viskositet (centipoise) ca. 170 sek.<sup>-1</sup>

pH-regu- lerings- additiv	Kons. (g/l)	Ca. 24°C		Ca. 121°C	
		etter 3 minutter	0 timer	1 time	2 timer
NaHCO <sub>3</sub>	0,5	92	117	113	89
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	*	308	23	23	25

\*tilstrekkelig til å gi pH = 8,5

Uten å begrense oppfinnelsen antas det at den lavere viskositet som observeres ved omgivelsestemperatur, skyldes forsinket kryssbinding. Forsinket kryssbinding er en fordelaktig egenskap hos fraktureringsfluider fordi man unngår urimelige friksjonstap under innføringen av fraktureringsfluidet i borehullet. Den oppdagelse at bare det bikarbonat-holdige fluid viser lav viskositet ved omgivelsestemperatur og høyere viskositet ved forhøyet temperatur, er både overraskende og meget ønskelig.

Tabell 4 illustrerer virkingen av bikarbonatkonsentrasjonen på hastigheten av viskositetsutviklingen ved omgivelsestemperatur og fluid-viskositeten ved høy temperatur. Viskositetsutviklingen hos tverrbundne fluider ble målt under anvendelse av Vortex-lukkingsprøven ("Vortex closure test"). Vortex-lukkingsprøven er beskrevet i US-patent 4 657 080 og 4 657 081. Som beskrevet i disse, angir lengre Vortex-lukkingstider mer langsomme kryssbindingshastigheter. Som illustrert i Tabell 4, ga en økning i bikarbonatkonsentrasjonen en økning i vortex-lukkingstiden og en økning i fluidviskositeten ved 121°C, og stabiliserte fluidets pH under prøven. Som illustrert ved dataene i Tabell 4, må imidlertid bikarbonatkonsentrasjonen ligge innenfor et visst område for oppnåelse av den ønskede yteevne med en gitt kryssbindings-

forbindelse. Når det for eksempel gjelder fluid nr. 1 (kryssbindingsmiddel zirkonium-trietanolamin), måtte bikarbonatkonsentrasjonen være større enn eller lik ca. 363 ppm og mindre enn ca. 3000 ppm for oppnåelse av optimal høytemperatur-yteevne. Ved bikarbonatkonsentrasjoner på under ca. 363 ppm, ga fluid nr. 1 ingen forbedring i viskositeten ved forhøyet temperatur. Ved en bikarbonatkonsentrasjon på ca. 2179 ppm ble viskositeten hos fluid nr. 1 ved 121°C minsket. Når det gjaldt fluid nr. 2, var den minimale bikarbonatkonsentrasjon som var nødvendig for optimal yteevne, ca. 1089 ppm.

Skjønt man ikke forstår den mekanisme som er ansvarlig for forbedret yteevne oppnådd med kryssbundet guar og bikarbonat, ser den ikke ut til å være bare pH-regulering og/eller bare forsinket kryssbinding. Hvis den forbedrede yteevne bare skyldtes forsinket kryssbinding, skulle fluidblanding 1 og 2 i Tabell 4, forsinket med andre forbindelser enn bikarbonat, tilveiebringe yteevne ved forhøyet temperatur slik som fluid 1 og 2 som inneholder den optimale konsentrasjon av bikarbonat. I Tabell 5 forsinkes fluidblandingene 1 og 2 med forbindelser som er angitt i litteraturen. Fluid 1 ble forsinket med 2,4-pentadion og pH ble justert med trietanolamin. Fluid 2 ble forsinket med trietanolamin og pH ble opprettholdt med en ikke-forsinkende mengde av  $\text{NaHCO}_3$  (se US-patent 4 579 670). Resultatene som er oppført i Tabell 5, viser to fluider med forsinkelsestider lik fluidene i Tabell 4 som gir forbedret yteevne. Yteevnen hos disse fluider (1C og 2E) ved 121°C er sammenliknet med yteevnen hos fluider 1D og 2A (fluid-blandinger som ikke inneholder noe forsinkelsesadditiv) i Tabell 6. Merk at forsinket-fluidblandingene 1C og 2E bare virket litt bedre enn de ikke-forsinkede blandinger 1D og 2A. Videre var verken 1C eller 2E på høyde med yteevnen hos fluidene oppført i Tabell 4 som bare inneholdt en optimal konsentrasjon av  $\text{NaHCO}_3$ .

TABELL 4

## Vortex-lukkings-resultater

## Fluid-sammensetning:

	<u>Additiv</u>	<u>Konsentrasjon</u>
Fluid 1	Guar	0,42 vekt%
	KCl	2 vekt%
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	0,12 vekt%
	Zr-trietanolamin	0,0022 vekt% Zr
Fluid 2	Guar	0,42 vekt%
	KCl	2 vekt%
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	0,12 vekt%
	Zr-laktat	0,0025 vekt% Zr

## Fluid-yteevne:

Fluid nr.	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -kons. (ppm)	pH før tilsetting av tverrbindingsmiddel	Lukkings-tid (s)	pH etter tilsetting av tverrbindingsmiddel	Viskositet cp ca. 170 sek <sup>-1</sup> ved 121°C etter			pH etter forsøk
					0 timer	2 timer	4 timer	
1	0	6,59	64	9,29	22	23	22	10,1
1	182	7,92	38	9,19	17	11	11	8,93
1	363	8,16	101	9,13	117	89	67	8,83
1	726	8,43	>900	9,03	156	91	62	8,83
1	1089	8,35	>900	8,88	147	101	52	8,85
1	1452	8,47	>900	8,88	149	87	50	8,85
1	2179	8,70	>900	8,91	78	56	--	8,75
2	0	8,49	18	6,56	7	4	5	6,94
2	182	8,05	52	7,80	17	11	15	7,22
2	363	8,17	68	7,73	11	9	19	6,90
2	726	8,40	103	8,16	17	30	29	7,83
2	1089	8,50	>900	8,40	70	95	96	7,40
2	1452	8,53	>900	8,40	143	184	149	8,26
2	2179	8,71	>900	8,68	139	107	81	8,10

TABELL 5

## Vortex-lukkings-resultater

## Fluid-sammensetning:

	<u>Additiv</u>	<u>Konsentrasjon</u>
Fluid 1	Guar	0,42 vekt%
	KCl	2 vekt%
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	0,12 vekt%
	Zr-trietanolamin	0,0022 vekt% Zr
Fluid 2	Guar	0,42 vekt%
	KCl	2 vekt%
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	0,12 vekt%
	Zr-laktat	0,0025 vekt% Zr

## Fluid-yteevne:

<u>Fluid nr.</u>	<u>pH-regulerings- additiv</u>	<u>kons.</u>	<u>pH</u>	<u>Forsin- kelses- additiv*</u>	<u>Kons. (g/l)</u>	<u>Vortex- tid (min:sek)</u>	<u>pH etter tverr bin- ding</u>
1A	TEA	0,48 g/l	8,5	2,4-Pdion	0,24	00:22	8,97
1B	TEA	0,86 g/l	8,5	" "	0,48	3:16	--
1C	TEA	1,39 g/l	8,5	" "	0,96	>20 minut.	8,70
1D	NaCO <sub>3</sub>	til pH	8,5	----	--	00:44	9,05
2A	NaHCO <sub>3</sub>	0,1 g/l	8,4	Intet	0,00	00:22	--
2B	NaHCO <sub>3</sub>	0,1 g/l	8,5	TEA	0,29	2:27	8,51
2C	NaHCO <sub>3</sub>	0,1 g/l	8,5	TEA	0,43	4:37	--
2D	NaHCO <sub>3</sub>	0,1 g/l	8,5	TEA	0,72	>10 minut.	--
2E	NaHCO <sub>3</sub>	0,1 g/l	8,5	TEA	0,86	>10 minut.	8,90

\* 2,4-Pdion er 2,4-pentandion

TABELL 6

Virkning av forsinkelses-additiver på kryssbundet viskositet

Fluid-sammensetning:

Fra Tabell 5

Fluid-yteevne:

Fluid nr.	Tilsynelatende viskositet (centipoise) ca. 170 sek <sup>-1</sup>					
	24°C etter 3 minutter	0 timer	1 time	2 timer	3 timer	4 timer
1C	68	108	45	33	30	--
1D	308	23	23	25	28	25
2E	55	32	27	23	29	36
2A	171	16	14*			

\*Viskositet etter 0,5 time ved 121°C

For at fagfolk på området bedre skal kunne forstå hvordan den foreliggende oppfinnelse kan utføres, er de følgende Eksempler gitt som illustrasjon og ikke som begrensning. Alle deler og prosentandeler er på vektbasis dersom ikke annet er angitt.

Blandingene ifølge den foreliggende oppfinnelse kan fremstilles ved at man blander ionefritt vann, 2% kaliumklorid og 0,025 volum% propylenglykol (et skumhindrende middel) under dannelse av et blandevann. Blandevannet anbringes i en blandeapparat og blandes ved ca. 2000 rpm (omdreininger pr. minutt), mens den fordrede mengde guar gummi tilsettes. Guargummien blandes i ca. 30 minutter for fullstendig hydratisering av guar'en. Deretter tilsettes den ønskede mengde natriumbikarbonat sammen med 0,12% natriumtiosulfat (et høytemperatur-gelstabiliseringsmiddel). Oppløsningen blandes i ca. 30 minutter for bevirking av solubilisering. Den resulterende gel eldes i minst ca. 1 time.

Zirkonium-kryssbindingsmidlet kan hvis nødvendig fortynnes med ionefritt vann før anvendelse. Den fortynte oppløsning får eldes i minst ca. 30 minutter før anvendelse.

Guar-gelen blandes ved ca. 2000 rpm, og zirkonium-oppløsningen tilsettes til vortex-blandingen. Viskositeten hos den

således fremstilte oppløsning måles i et viskosimeter av typen Fann modell 50C med en R1/B5-rotor/lodd-utformning. Det settes trykk på prøven til 28 kg/cm<sup>2</sup> og den behandles med skjærkraft ved 100 opm (85 sek.<sup>-1</sup>) i 3 minutter. For måling av omgivelses-viskositeten anvendes det en skjærhastighets-rampe i 50 opm inkremerter fra 250 opm til 50 opm. Ved fullførelse av omgivelsestemperatur-målingen returneres skjærhastigheten til 100 opm. Badtemperaturen økes deretter med ca. 5,5°C pr. minutt til forsøkestemperaturen. Når prøvetemperaturen er innenfor 3°C fra stivningspunktet, anvendes en annen skjærhastighets-rampe, som er forsøket "T=0".

#### Eksempel 1

Forsøkestemperatur: 121°C  
 Guargummi-konsentrasjon: 0,42%  
 Bikarbonat-konsentrasjon: 1453 ppm  
 Kryssbindingsmiddel: zirkonium-natrium-trilaktat  
 Zirkonium-konsentrasjon: 29 ppm  
 Kryssbindings-pH: 8,5

Tid (timer)	RT	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Visk. (cp)	62	143	156	157	191	184	178	167	158	149

#### Eksempel 2

Forsøkestemperatur: 121°C  
 Guargummi-konsentrasjon: 0,42%  
 Bikarbonat-konsentrasjon: 1453 ppm  
 Kryssbindingsmiddel: zirkonium-diisopropylamin-laktat  
 Zirkonium-konsentrasjon: 29 ppm  
 Kryssbindings-pH: 8,5

Tid (timer)	RT	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Visk. (cp)	68	149	95	76	64	54	---	---	---	--

Eksempel 3

Forsøkstemperatur: 121°C  
 Guargummi-konsentrasjon: 0,42%  
 Bikarbonat-konsentrasjon: 1453 ppm  
 Kryssbindingsmiddel: zirkonium-trietanolamin-laktat  
 Zirkonium-konsentrasjon: 29 ppm  
 Kryssbindings-pH: 8,5

Tid (timer)	RT	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Visk. (cp)	63	107	119	111	107	99	90	88	85	--

Eksempel 4

Forsøkstemperatur: 121°C  
 Guargummi-konsentrasjon: 0,42%  
 Bikarbonat-konsentrasjon: 756 ppm  
 Kryssbindingsmiddel: zirkonium-trietanolamin  
 Zirkonium-konsentrasjon: 22 ppm  
 Kryssbindings-pH: 9,0

Tid (timer)	RT	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Visk. (cp)	55	94	108	120	111	103	96	87	-	-

Eksempel 5

Forsøkstemperatur: 135°C  
 Guargummi-konsentrasjon: 0,60%  
 Bikarbonat-konsentrasjon: 1453 ppm  
 Kryssbindingsmiddel: zirkonium-trietanolamin  
 Zirkonium-konsentrasjon: 26 ppm  
 Kryssbindings-pH: 9,0

Tid (timer)	RT	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Visk. (cp)	115	247	274	235	199	180	155	137	133	109

Eksempel 6

Forsøkstemperatur: 149°C  
 Guargummi-konsentrasjon: 0,72%  
 Bikarbonat-konsentrasjon: 1453 ppm  
 Kryssbindingsmiddel: zirkonium-trietanolamin  
 Zirkonium-konsentrasjon: 26 ppm  
 Kryssbindings-pH: 9,0

Tid (timer)	RT	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Visk. (cp)	167	394	307	269	226	196	157	138	115	100

Eksempel 7

Forsøkstemperatur: 163°C  
 Guargummi-konsentrasjon: 0,72%  
 Bikarbonat-konsentrasjon: 1453 ppm  
 Kryssbindingsmiddel: zirkonium-trietanolamin  
 Zirkonium-konsentrasjon: 26 ppm  
 Kryssbindings-pH: 9,0

Tid (timer)	RT	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Visk. (cp)	154	236	140	58	27	---	---	---	---	--

Kryssbindingsmidlet er fortrinnsvis en organisk zirkonium- eller en organisk hafniumforbindelse. Egnede organiske zirkoniumforbindelser innbefatter enten zirkoniumlaktat eller et zirkoniumkompleks av melkesyre, også kjent som 2-hydroksypropansyre. Egnede zirkoniumkomplekslaktater innbefatter zirkonium-ammoniumlaktat, zirkonium-trietanolaminlaktat, zirkonium-diisopropylaminlaktat og zirkonium-natriumtrilaktat-salter. Tilsvarende hafniumlaktat og hafniumkomplekser av melkesyre kan anvendes som kryssbindingsmidler. Titanholdige forbindelser såsom titan-ammoniumlaktat og titan-trietanolamin kan også anvendes som kryssbindingsmidler ved utførelsen av den foreliggende oppfinnelse.

Andre organiske zirkonium- eller organiske hafniumforbindelser som er egnet som kryssbindingsmidler, innbefatter monoalkylammonium-, dialkylammonium- og trialkylammoniumzirkonium- eller hafniumforbindelser oppnådd ved omsetting av et organozirkonat eller et organohafnat med monometylamin,

dimetylamin og trimetylamin, monoetylamin, dietylamin og trietylamin, monoetanolamin, dietanolamin og trietanolamin, metyldietanolamin, etyldietanolamin, dimetyletanolamin, dietyletanolamin, monoisopropanolamin, diisopropanolamin og triisopropanolamin, metyldiisopropanolamin, etyldiisopropanolamin, dimetylisopropanolamin, dietylisopropanolamin, n-butylamin, sek.-butylamin, dibutylamin og diisobutylamin. For eksempel kan et zirkonium-trietanolamin-kompleks (Zr-TEA) anvendes som kryssbindingsmidlet ved utførelsen av den foreliggende oppfinnelse. Zr-TEA-komplekser er beskrevet i US-patent 4 534 870 og britisk patentsøknad 2 108 122.

Andre organozirkonium-forbindelser som er egnet som kryssbindingsmidler, innbefatter citrater og tartrater såsom zirkonium-natrium-citrat og zirkonium-natrium-tartrat.

Blandingene ifølge den foreliggende oppfinnelse innbefatter et kryssbindingsmiddel som beskrevet ovenfor, et guargummi-geleringsmiddel og et bikarbonatsalt. Geleringsmidlet er tilstede i den vandige blanding i en konsentrasjon i området fra ca. 0,2 til 1,25 vekt%, fortrinnsvis fra ca. 0,2 til ca. 1,0 vekt% og mest foretrukket fra ca. 0,3 til ca. 0,8 vekt%, basert på det vandige fluid. En konsentrasjon av guargummi på mindre enn 0,2 vekt%, basert på det vandige fluid, er ikke tilstrekkelig til at effektiv kryssbinding gjøres mulig.

Kryssbindingsmidlet er tilstede i en mengde på fra ca. 5 ppm (deler pr. million) til minst ca. 50 ppm, basert på det vandige fluid, og fortrinnsvis i en mengde på fra ca. 10 til ca. 35 ppm.

pH i det vandige fraktureringsfluid er fortrinnsvis i området fra ca. 8 til ca. 10 avhengig av kryssbindingsmidlet. Vanligvis vil bikarbonatsalt-stabiliseringsmidlet være tilstede i en mengde på fra ca. 250 til ca. 3000 ppm, og fortrinnsvis i en mengde på fra ca. 350 til ca. 2250 ppm.

Forskjellige andre modifikasjoner vil være åpenbare for og lett kan utføres av fagfolk på området uten at man avviker fra denne oppfinnelses ramme og prinsipp.

Oppfinnelsestanken er definert i de følgende krav.

P a t e n t k r a v

1. Vandig fraktureringsfluid med en pH fra 8 til 10,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det hovedsakelig består  
av:

guargummi i en mengde fra 0,2 til 1,25 vekt% for dannelsen  
av et fraktureringsfluid,

minst ett zirkonium-kryssbindingsmiddel i en mengde fra 5  
ppm til 50 ppm for kryssbinding av guargummien, og

et bikarbonatsalt i en mengde fra 250 ppm til 3.000 ppm,  
og tilstrekkelig til å gi en relativt lav viskositet ved  
omgivelsestemperatur og en relativt høy viskositet ved høye  
temperaturer, og eventuelt en effektiv mengde av guargummi til  
dannelsen av et fraktureringsfluid,

minst ett organisk hafnium-kryssbindingsmiddel for kryss-  
binding av guargummien og  
et bikarbonatsalt.

2. Vandig fraktureringsfluid ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkonium-kryssbindings-  
midlet er zirkoniumlaktat, zirkonium-ammonium-laktat, zirkon-  
ium-trietanolamin-laktat, zirkonium-diisopropylamin-laktat,  
zirkonium-natrium-trilaktat, et zirkonium-trietanolamin-kom-  
pleks, zirkonium-natrium-citrat, zirkonium-natrium-tartrat, et  
zirkonium-monoalkylammonium-kompleks, et zirkonium-dialkyl-  
ammonium-kompleks eller et zirkonium-tralkylammonium-kompleks.

3. Fremgangsmåte for hydraulisk frakturering av en under-  
jordisk formasjon gjennomtrengt av et borehull,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter

fremstilling av et vandig fraktureringsfluid med en pH  
fra 8 til 10 bestående i det vesentlige av guargummi i en  
mengde fra 0,2 til 1,25 vekt% for å danne et frakturerings-  
fluid,

minst ett zirkoniumkryssbindingsmiddel i en mengde fra 5  
ppm til 50 ppm for å kryssbinde guargummien, og

et bikarbonatsalt i en mengde fra 250 ppm til 3.000 ppm,  
og tilstrekkelig til å gi en relativt lav viskositet ved

omgivelsestemperatur og en relativt høy viskositet ved høye temperaturer, og

innføring av nevnte vandige fraktureringsfluid i nevnte formasjon fra nevnte borehull ved en tilstrekkelig strømnings-hastighet og trykk til å gi en sprekkdannelse i nevnte forma-sjon.

4. Fremgangsmåte for hydraulisk frakturering av en underjor-disk formasjon ifølge krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkonium-kryssbindings-midlet er zirkoniumlaktat.

5. Fremgangsmåte for hydraulisk frakturering av en underjor-disk formasjon ifølge krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkonium-kryssbindings-midlet er zirkonium-ammonium-laktat.

6. Fremgangsmåte for hydraulisk frakturering av en underjor-disk formasjon ifølge krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkonium-kryssbindings-midlet er zirkonium-trietanolamin-laktat.

7. Fremgangsmåte for hydraulisk frakturering av en underjor-disk formasjon ifølge krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkonium-kryssbindings-midlet er zirkonium-diisopropylamin-laktat.

8. Fremgangsmåte for hydraulisk frakturering av en underjor-disk formasjon ifølge krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkonium-kryssbindings-midlet er zirkonium-natrium-trilaktat.

9. Fremgangsmåte for hydraulisk frakturering av en underjor-disk formasjon ifølge krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkonium-kryssbindings-midlet er zirkonium-trietanolamin-kompleks.