



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 136113

(51) Int. Cl.² E 21 B 43/26

(21) Patensøknad nr. 589/71

(22) Inngitt 18.02.71

(23) Løpedag 18.02.71

(61) Tillegg til patent nr. 134961

(41) Alment tilgjengelig fra 15.06.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 12.04.77

(30) Prioritet begjært 14.12.70, USA, nr. 98157

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved oppbrytning av underjordiske formasjoner.

(71)(73) Søker/Patenthaver HALLIBURTON COMPANY,
1015 Bois D'Arc Street,
Duncan, OK,
USA.

(72) Oppfinner MARLIN DEAN HOLTMYER, Duncan, OK,
CHARLES JACKSON GITHENS, Duncan, OK,
JOHN MANSUR TINSLEY, Duncan, OK,
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3378070, 3301723, 3251781,
3163219, 3146200

Foreliggende oppfinnelse angår fremgangsmåter ved oppbrytning av underjordiske formasjoner som gjennomtrenges av et brønnborehull, idet et væskeformig oppbrytningsmiddel, med eller uten proppemateriale suspendert deri, injiseres i forekomsten gjennom et rør eller borehylsen med en hastighet som er tilstrekkelig til å åpne en sprekk i forekomsten.

Hydraulisk oppbrytning er vidt anvendt for å stimulere produksjonen fra olje- og gassbrønner som er avsluttet i lav-permeable forekomster, og mange fremgangsmåter og midler for hydraulisk oppbrytning av underjordiske brønnforekomster som gjennomtrenges av et borehull, har vært utviklet.

En oppbrytningsvæske, vanligvis gjennom røret eller borehylsen i borehullet, pumpes inn i den formasjon som skal oppbrytes. Oppbrytningsvæsken pumpes med en tilstrekkelig hastighet til å åpne en sprekk i den frilagte formasjon og forlenge sprekker fra borehullet inn i formasjonen. Kontinuerlig pumping av væske inneholdende proppemateriale inn i sprekker fører til anbringelse av proppemateriale i den sprukne sone. Etter behandlingen tilbakevinnes proppevæsken fra brønnen idet proppe-materialet blir tilbake i sprekken og forhindrer derved full-

136113

2

stendig lukking av disse, og der dannes gjennomtrengelige kanaler som strekker seg fra borehullet inn i formasjonen.

Ledningsevnen av den proppede sprekk avhenger blant annet av størrelsen av partiklene av proppematerialet som er anbrakt i sprekken. Dette avhenger igjen av den bredde hvortil en spesiell sprekk kan åpnes under injeksjon av oppbrytningsvæsken, og dette krever vanligvis at slike væsker har meget høye viskositeter. Anvendelsen av oppbrytningsvæsker med relativt høye viskositeter er fordelaktig da slike væsker kan bære proppematerialpartikler suspendert i seg, uten for stor felning. Dessuten kan proppematerialpartikler av relativt stor størrelse anbringes i formasjonen under anvendelse av høyviskøse oppbrytningsvæsker da bredere sprekker i alminnelighet oppstår, og nedsetter muligheten for at proppematerialet skal danne bro over innløpet til sprekken og samle seg i borehullet, en tilstand som vanligvis betegnes som "screening out".

Anvendelsen av slike høyviskøse oppbrytningsvæsker hindres imidlertid på grunn av for store friksjonstap som vanligvis opptrer under injeksjon av slike væsker i en forekomst gjennom rør eller borehylse anbrakt i borehullet. Da pumpe- og rørustyret som er tilgjengelig ved brønnhodet, ofte er begrenset, er brønnhodetrykket og den hydrauliske hestekraft som kreves for å overvinne slike friksjonstap, ofte prohibitive. Det vil si at en høyviskøs oppbrytningsvæske ofte ikke kan injiseres i en forekomst med en tilstrekkelig høy hastighet til effektivt å åpne en sprekk og anbringe proppematerialer deri på grunn av for store friksjonstap i brønnens rørmateriale. Slike friksjonstap ville kreve større pumpekapasitet og sterkere rørmaterialer enn det som vanligvis er tilgjengelig på et borested.

Forsök har vært gjort for å overvinne det høye friksjonstap under pumping, som hittil har vært iboende i anvendelsen av høyvisköse oppbrytningsvæsker, med slike midler som smöring av oppbrytningsvæsken ned gjennom borehullet på et lag av mindre viskösa væske som injiseres i brönnröret sammen med oppbrytningsvæsken. Den smörande væske må injiseres mellom oppbrytningsvæsken og de indre vegger av brönnröret, hvilket krever meget innviklet injeksjonsutstyr og som regel krever et smörmiddel på oljebasis, hvilket begrenser anvendbarheten av slik oppbrytningsmetode bare til oljeproduiserende brönnar, og gör prosessen ubrukbar for vann, gass og mineralbrönnar.

Foreliggende oppfinnelse overvinner disse og andre vanskeligheter ved å fremskaffe en tverrbundet oppbrytende gel, som innbefatter vann, et geleringsmiddel og en tverrbindende forbindelse, idet den tverrbundne oppbrytende gel har en viskositet i underjordiske forekomster på over 20.000 cp, og som mens den er i turbulent strömning, har en strömningssmottand som er mindre enn den for vann. Denne gel kan före store mengder proppemateriale inn i en formasjon som sökes oppbrutt, og kan pumpes inn i formasjonen med pumpeutstyr og rörmateriale som vanligvis er tilgjengelig ved et brönnhode. Behovet for et smörande skikt mellom oppbrytningsvæsken og brönnröret er eliminert.

Vann anvendes for å hydratisere geleringsmidlet för tverrbinding. Vannet må ha en pH som er forenlig med den tverrbindende forbindelse som anvendes for tverrbinding av det hydratiserte geleringsmiddel, og bör være relativt fritt for forurensninger av en størrelse som er tilstrekkelig til å tilstoppe enten oljebrönnröret eller -ledningen eller pumpeutstyret som anvendes til å presse den kompleksdannede oppbrytningsgel inn i forekomsten.

Geleringsmidlene som er nyttige ved foreliggende oppfinnelse kan være hydratiserbare polysaccharider med en molekylvekt på fra 100.000 til 3.000.000. Passende hydratiserbare polysaccharider er galactomannangummiene, glucomannangummiene og cellulosederivater. Hydratiserbare polysaccharider med en molekylvekt under 100.000 danner ikke tverrbundne oppbrytende geler med de nødvendige konsistens- og viskositetsegenskaper som beskrevet ovenfor, og hydratiserbare polysaccharider med molekylvekter over 3.000.000 har vist seg å utvikle en viskositet over den maksimalt anvendbare viskositet på ca. 280 cp når de hydratiseres för tverrbinding. Den

136113

4

mest foretrukne molekylvekt for det hydratiserbare polysaccharid-geleringsmiddel er fra 200.000 til 300.000. Eksempelvis er guar gummi, johannesbrödgummi, karayagummi, carboxymethylcellulose, carboxymethylhydroxyethylcellulose, og hydroxyethylcellulose nyttige gelingsmidler. Cellulosederivater som anvendes som gelingsmidler, bør være de som har mellom 0,5 og 10 mol ethylenoxyd pr. anhydro-glucoseenhet.

Det foretrukne gelingsmiddel for anvendelse ved foreliggende oppfinnelse er guar gummi.

Gelingsmidlet ved foreliggende oppfinnelse bør være tilstede i vannet i en konsentrasjon på fra 0,3% til 3,0 vekt% av vannet. Gelingsmiddelkonsentrasjoner under 0,3 vekt% av vannet gir utilstrekkelige mengder gelingsmiddel til å skaffe den tverrbundne oppbrytende gel med de ovenfor beskrevne nødvendige egenskaper. Gelingsmiddelkonsentrasjoner over 3,0 vekt% av vannet fører til et vann-gelingsmiddelforhold som er utilstrekkelig til fullstendig å hydratisere gelingsmidlet for tverrbinding.

Tverrbindingsforbindelsene ved foreliggende oppfinnelse kan være en hvilken som helst forbindelse som vil skaffe de følgende metallioner i det angitte oxydasjonstrinn: Bly(II), arsen(III), tinn(II), antimon(III), antimon(V), titan(IV), mangan(VII), eller krom(VI). Tverrbindingsforbindelsen består derfor av et av de ovenfor angitte metaller og et annet element eller forbindelse. Det annet element eller forbindelse kan være et hvilket som helst som vil frigjøre metallionene i oppløsning.

Eksempelvis er forbindelser som kan anvendes for å skaffe blyioner for tverrbinding $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 , PbSO_4 og PbCrO_4 .

Arsen(III)-ioner kan avledes av As_2O_3 , AsCl_3 og AsOCl .

Forbindelser som gir antimon(III)-ioner er Sb_2O_3 , kaliumantimontartrat, smeltet kaliumantimontartrat, antimonoxalat, antimon-tartrat og antimonammoniumfluorid.

Antimon(V)-ioner kan avledes av SbCl_5 og kaliumpyroantimonat.

Tinn(II)-forbindelser fåes av SnCl_2 og SnSO_4 .

Titan(IV)-ioner finnes i TiCl_4 .

Mangan(VII)-ioner kan fåes fra NaMnO_4 og KMnO_4 .

Krom(VI)-ioner skaffes av $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 og K_2CrO_4 .

Forskjellige hydratiserbare polysaccharider har vist seg å tverrbindnes av metallioner ved en rekke hydrogenionkonsentrasjoner. Eksempelvis har hydratiserbare naturlige gummier vist seg å bli kompleksdannet av bly(II)-ioner skaffet av blykromat eller blydikromat ved en pH over ca. pH 8. Antimon(III)-ioner fra antimonoxyd krevet en pH over ca. pH 7 for å kompleksdanne hydratiserbare naturlige gummier, mens antimon(III)-ioner fra smeltet kaliumantimon-tartrat har vist seg å innstille pH av en hvilken som helst hydratisert naturlig gummi til over ca. pH 7 under tverrbindingsreaksjonen.

Kaliumantimon-tartrat anvendt med kaliumdikromat for å få antimon(III)-ioner viste seg å tverrbinde hydratiserte naturlige gummier ved en pH mellom ca. pH 2,5 og pH 7. Det har vist seg at en lignende pH kreves når hydratiserbare naturlige gummier tverrbindnes med forbindelser som skaffer tinn(II)-ioner som tinnklorid og tinnsulfat anvendt med kaliumkromat eller -dikromat.

Forbindelser som gir antimon(V)-ioner viste seg å tverrbinde hydratiserbare naturlige gummier vellykket ved en pH på ca. 5 eller lavere. Mangan(VII)-ioner fra kaliumpermanganat eller natriumpermanganat viste seg imidlertid å kreve en pH høyere enn ca. pH 5 for de ville tverrbinde hydratiserbar naturlig gummi.

Titan(IV)-ioner fra titantetraklorid viste seg å kompleksdanne hydratiserbare naturlige gummier ved en pH på under ca. pH 2.

Bly(II)-ioner har vist seg å gi nyttige tverrbundne oppbrytende geler når de anvendes til tverrbinding av hydroxyethylcellulose ved en pH på over ca. pH 10. Hydroxyethylcellulose har også vært tverrbundet vellykket under dannelsen av en oppbrytende gel som er nyttig ved foreliggende oppfinnelse.

Titantetraklorid vil ikke bevirke tverrbinding av et geleringsmiddel ved en pH på mere enn 2, men når det tilsettes til et medium inneholdende vann og et geleringsmiddel, reagerer titantetrakloridet under dannelse av hydroxyd-mellomproduktet og saltsyre i tilstrekkelig mengde til å innstille mediets pH på under 2, hvor tverrbinding vil inntre.

Skjønt geler fremstilt i et hvilket som helst pH-område med en hvilken som helst av de ovenfor oppregnede tverrbindere kan anvendes til å oppbryte underjordiske forekomster, foretrekkes i oljeindustrien å anvende enten nøytral eller sur oppbrytningsvæske av frykt for at en basisk oppbrytningsvæske kan bevirke svelning og migrering av leirer i forekomsten, et uønsket fenomen. De nyttigste tverrbindere for dannelse av oppbrytende geler ifølge oppfinnelsen er derfor de som virker i et pH-område på 7 eller derunder.

Mengden av tverrbindingsmiddel som er nødvendig for å danne en tverrbundet oppbrytende gel som er nyttig ved foreliggende oppfinnelse, varierer fra 0,001% til 0,5 vekt% av vannet. Den foretrukne konsentrasjon av tverrbindingsmiddel varierer fra 0,01% til 0,25 vekt% av vannet. Det har vist seg at konsentrasjoner av tverrbindingsmiddel på under 0,001% ikke gir tilstrekkelig ioner til fullstendig å tverrbinde det hydratiserte polysaccharid. Tverrbindingsmiddelkonsentrasjoner over 0,5 vekt% av vannet har vist seg å danne tverrbindinger som gir en sammenheng og viskositet i oppbrytningsgelen som ikke er nyttig. For store mengder av tverrbindingsmiddel har vist seg å bevirke så tette tverrbindinger at synereise ofte inntre.

En hvilken som helst av en rekke konvensjonelle proppematerialer kan anvendes med de oppbrytende væskepreparater ifølge foreliggende oppfinnelse som kvartssandkorn, herdede glassperler, avrundede valnøttskallbiter, aluminiumpellets, nylonpellets og lignende materialer. Slike midler anvendes i alminnelighet i konsentrasjoner mellom 120 og 960 g pr. liter oppbrytningsvæskepreparat, men høyere eller lavere konsentrasjoner kan anvendes efter behov. Størrelsen på det anvendte proppemateriale avhenger av den spesielle type av formasjon som skal oppbrytes, trykk og pumpehastigheter som er tilgjengelige og andre faktorer. Partikler opp til ca. 2 mesh (US Sieve Series) kan imidlertid i alminnelighet

anvendes ved oppbrytning av brønnformasjoner med foreliggende midler uten at utsiling forekommer.

Den tverrbundne oppbrytende gel ifølge oppfinnelsen anvendes ved å pumpe den inn i et borehull som strekker seg gjennom den underjordiske formasjon som skal oppbrytes. Denne gel pumpes med en hastighet tilstrekkelig til å oppbryte formasjonen og anbringe proppe-materialer i sprekken.

Midlet kan gjøres ferdig for anvendelse ved å blande en forutbestemt mengde av det hydratiserbare polysaccharid-geleringsmiddel med en mengde vann for å danne en hydratisert gel. Et hvilket som helst passende konvensjonelt satsblandingsapparat kan anvendes til dette formål. Etter at geleringsmidlet og vannet er blandet i tilstrekkelig tid til å danne en hydratisert gel, blandes en mengde tverrbindingsmiddel med den hydratiserte gel, og blandingen pumpes inn i borehullet etter som tverrbindingsreaksjonen finner sted. Et oppstøttningsmiddel kan tilsettes til den tverrbundne oppbrytende gel etter som den pumpes inn i borehullet.

Hastigheten med hvilken tverrbindingsreaksjonen finner sted ved normale temperaturer (ca. 15 til 50°C) er avhengig av den hydratiserte oppbrytningsgels pH. Ved f.eks. en pH under ca. 1,5 vil kaliumpyroantimonatet ikke tverrbinde hydratisert guar gummi, og ved en pH på over ca. 5,5 er tverrbindingsreaksjonen langsam (over 2 timer ved værelsetemperatur). Den maksimale tverrbindingsreaksjonshastighet av dette spesielle tverrbindingssystem finner sted ved ca. pH 3. For derfor å sikre at tverrbindingsreaksjonen finner sted i det ønskede tidsrom kan pH-verdien av vannet eller vann-gummiblandingen innstilles på en ønsket verdi innen pH-området fra 1,5 til 5,5 ved tilsetning av et pH-innstillende kjemikalium. Da vann fra de fleste kilder er i det vesentlige nøytralt, kan kjemikaliet eller kjemikaliene som anvendes til dette formål, være passende syrer, syre-puffere, blandinger derav, eller blandinger av syrer og baser. Eksempler på egnede syrer er saltsyre, fumarsyre og fthalsyre. Eksempler på passende puffere er kaliumbifthalat, natriumhydrogenfumarat og natriumdihydrogencitrat. Eksempler på blandinger av syrer og baser er fumarsyre og natriumfumarat, adipinsyre og dinatriumfosfat og fumarsyre og natriumcarbonat.

Klumpning inntreffer av og til når geleringsmidlet er hydratisert. Dette antas å skyldes for hurtig hydratisering av geleringsmidlet.

Det har vist seg at klumpning av geleringsmidlet under hydratisering kan reduseres eller elimineres ved å heve pH-verdien av det gelerende vann under hydratiseringen. Når eksempelvis guargummi hydratiseres, kan hydratiseringen sinkes ved tilsetning av en base som natriumsilikat, til vannet som anvendes for å hydratisere geleringsmidlet i en mengde som er tilstrekkelig til å heve den hydratiserte gels pH til ca. 10. Hydratiseringen sinkes således slik at klumpning av geleringsmidlet unngås.

Når den tverrbundne oppbrytningsgel er blitt pumpet inn i en underjordisk forekomst og en sprekk er blitt dannet, er det ønskelig å "nedbryte" gelen til en væske med lav viskositet slik at den kan enten pumpes eller drives ut av formasjonen gjennom borehullet. Der er forskjellige midler tilgjengelig for å nedbryte den oppbrytende gel ifølge oppfinnelsen. De fleste av de oppbrytende geler ifølge oppfinnelsen vil nedbrytes til en lavviskøs væske med tid og temperatur. Det er imidlertid i alminnelighet mere ønskelig å ha en forutsibar nedbrytningstid innenfor relativt snevre grenser. Nedbrytere kan derfor være inkludert i den oppbrytende gel ifølge oppfinnelsen som en eventuell bestanddel. Milde oxydasjonsmidler er nyttige som nedbrytere når en tverrbundet oppbrytende gel anvendes i en forekomst med relativt høy temperatur, skjönt forekomsttemperaturer på 70°C eller høyere i alminnelighet vil nedbryte den oppbrytende gel relativt hurtig uten hjelp av et oxydasjonsmiddel. Egnede oxydasjonsmidler er ammoniumpersulfat, kaliumdikromat og kaliumpermanganat. For oppbrytende geler anvendt ved temperaturer under ca. 60°C anvendes i alminnelighet enzymer som nedbrytere. Egnede enzymer for slik anvendelse er α - og β -amylaser, amyloglucosidase, oligoglucosidase, invertase, maltase, cellulase og hemicellulase.

En oppbrytende gel dannet med kaliumpermanganat vil ikke kreve noen nedbryter, skjönt en nedbryter kan anvendes med den kaliumpermanganatholdige oppbrytende gel som et eventuelt trekk. Det har vist seg at kaliumpermanganat vil tverrbinde et geleringsmiddel under dannelse av en oppbrytende gel og derpå oxydere den oppbrytende gel til en lavviskøs væske i løpet av en forutsibar tid.

Når en tverrbundet oppbrytende gel anvendes for å oppbryte en underjordisk forekomst, er det viktig at tverrbindingen skjer mens gelen føres ned gjennom borehullet mot forekomsten. Hvis tverrbindingen skjer enten i pumpene eller før innføringen i pumpene, kan

der oppstå pumpevanskeligheter. Hvis tverrbindingen ikke skjer før gelen når forekomsten, vil gelen ikke ha den viskositet som kreves for å anbringe store mengder sand i forekomsten, og således bevirke en mulig tilsanding av brønnen.

Det er viktig at den tverrbundne oppbrytende gel ifølge oppfinnelsen har en sammenhengskraft som vil tillate den å bibeholde egenskapene av et halvfast materiale i lange tider. Dette sikrer at den vil forbli på plass i forekomsten og at den vil understøtte store proppematerialer i lengre tid.

Gelen ifølge oppfinnelsen har en sammenhengskraft som vil muliggjøre at en masse av den står på en hønsetetting ved værelsetemperatur i ca. 5 minutter uten å vise tilbøyelighet til å passere gjennom nettet. Det anvendte hønsetett består av regulære hexagoner, hvor hver hexagon har en lengde på ca. 36 mm og en bredde på ca. 25 mm. En masse av gelen ifølge oppfinnelsen anbragt på et slikt hønsetett vil ikke vise noen tilbøyelighet til å passere gjennom nettet i minst ca. 5 minutter.

Sammenhengskraften av den tverrbundne oppbrytende gel fremgår videre av at en masse av gelen ifølge oppfinnelsen anbragt på et bord har vist seg å bære vekten av en 450 g stålkule med en diameter på ca. 46 mm slik at kulen ikke berører bordet. En slik kule anbragt på en masse av gelen ifølge oppfinnelsen vil forbli fullstendig båret på toppen av massen i minst ca. 15 minutter. Det har også vist seg at gelen ifølge oppfinnelsen når den fremstilles i en 500 ml målesylinder, vil danne en taulignende masse som hvis den fjernes fra sylindren og holdes i en ende, vil forbli opphengt uten å brytes i ca. 5 minutter.

En videre egenskap hos gelen ifølge oppfinnelsen vil sees når den dannes i et metallrør anbragt i vertikal stilling med den nedre ende lukket med en gummipropp. Gelen får bli i røret i ca. 5 minutter før gummiproppen fjernes hvorpå gelen lett strømmes fra røret, smurt av en film eller ring av mindre viskøs væske dannet mellom røret og gelen. Det har vist seg at gelen ifølge oppfinnelsen danner en smørende film av væske med en viskositet lavere enn den for gelen når den anbringes i kontakt med en metallflate i ca. 5 minutter. Filmen dannes ved kontaktpunktene mellom gelen og metallflaten.

Den tverrbundne oppbrytende gel ifølge oppfinnelsen har vist seg å ha en viskositet på ca. 20.000 cp i en jordformasjon, skjönt

den kan pumpes gjennom borerørsledninger med en trykkmotstand som tilnærmer seg den for vann. Det har vist seg at under dens strømming gjennom oljehullrøret underkastes gelen ifølge oppfinnelsen turbulente skjærkrefter og dens viskositet nedsettes. Når imidlertid strømningshastigheten reduseres etter som den tverrbundne oppbrytende gel går inn i forekomsten, får gelen igjen den høye viskositet som gjør det mulig for den å bryte opp forekomsten og bære et proppemateriale inn i forekomsten. Skjønt ikke alle utførelsesformer av gelen ifølge oppfinnelsen oppviser evnen til å gjenvinne sin viskositet etter at viskositeten har vært nedsatt ved turbulente skjærkrefter, oppviser imidlertid de mest foretrukne utførelsesformer av gelen denne egenskap.

De følgende eksempler på den tverrbundne oppbrytende gel ifølge oppfinnelsen er bare beregnet på ytterligere å illustrere visse trekk ved gelen.

Eksempel 1

Forsøksmetode

Hver av prøvene A-L angitt i tabell I fremstilles ved først å hydratisere ca. 4,8 g guar gummi i ca. 500 ml springvann. Etter at hver prøve har fått hydratisere ved værelsetemperatur i ca. 1/2 time innstilles dens pH avpasset etter tverrbindingsmidlet som skal anvendes for prøven. Hver prøve tverrbindes så med et av tverrbindingsmidlene som undersøkes, og egenskapene av de tverrbundne oppbrytende geler som således dannes, undersøkes.

Tabell I viser at ved forskjellige pH-verdier danner metallion-tverrbinderne tilfredsstillende oppbrytende geler unnatt boraks anvendt med natriumhydroxyd, som ikke vil virke tilfredsstillende når de underkastes kuleprøven, og tantalpenta-klorid ved en pH på ca. 2 som ikke vil bestå hverken hõnsenettprøven eller kuleprøven. Det bør også merkes at gelen dannet med boraks-natriumhydroxyd-tverrbindingsforbindelsen ikke gjenoppnår tilstrekkelig viskositet efter å ha vært utsatt for skjærkrefter til å gi en tilfredsstillende viskositetsavlesning. Tabell I viser at alle de andre tverrbundne oppbrytende geler gir en viskositet som er større enn ca. 20.000 cp efter å ha vært utsatt for skjærkrefter.

T a b e l l I

<u>Metallionkilde</u>	<u>Viskosimeteravlesning</u>					<u>pH</u> ⁷
	<u>Hönse-1 netting</u>	<u>Kule-2 prøve</u>	<u>För utsettelse for skjær-3 krefter</u>	<u>Efter utsettelse for skjær-4 krefter</u>	<u>Henge-5 prøve</u>	
Kaliumpyroantimonat og syre	ja	ja	plugget	170+	ja	5 min 3,0
Stannoklorid + kaliumdikromat	ja	ja	220+	200+	ja	5 min 6,6
Kaliumantimonatrat + kaliumdikromat	ja	ja	270+	40+	ja	5 min 6,9
Antimonoxalat + kaliumdikromat	ja	ja	plugget	210+	ja	6 min 4,0
Arsentrioxyd + kaliumdikromat	ja	ja	230+	300+	ja	7 min 10 sek 6,5
Antimon-ammonium- fluorid + kaliumdikromat	ja	ja	220+	35+	ja	5 min 4,5
Tantalpentaklorid	nei	nei	200+	37+	ja	5 min 2,0
Kaliumpermanganat	ja	ja	plugget	32+	ja	6 min 50 sek 7,6
Titantetraklorid	ja	ja	plugget	200+	ja	5 min 1,3
Smeltet kalium- antimonatrat (8)	ja	ja	220+	plugget	ja	25 min 8,4
Blyulfat + kalium- dikromat + natrium- hydroxyd	ja	ja	230+	40+	ja	5 min 10,1
Borax + natriumhydroxyd	ja	nei	plugget	(9)	ja	intet 11,5

- Anmerkning: 1. De tverrbundne geler får lov til å stå på hönse-netting i 5 minutter. Hvis de ikke viser noen tilbøyelighet til å passere gjennom nettet, ansees gelene for å være nyttige som tverrbundne oppbrytende geler.
2. Dette forsök viser suspenderingsegenskapene av tverrbundne oppbrytende geler. En 450 g stålkule anbringes på en prøve av gelen. Hvis gelen bærer kulen, passerer den prøven.
 3. Viskositeten av de tverrbundne oppbrytende geler måles med en modell 35 "Fann" viskosimeter (nr. 4 fjær, nr. 2 hylse) ved 100 omdreininger pr. minutt. Viskosimeteravlesningene er vist. Avlesninger over ca. 30 angir viskositet høyere enn ca. 20.000 cp.
 4. Viskositeter av gelene er målt med en modell 35 "Fann" viskosimeter (nr. 4 fjær, nr. 2 hylse) ved 100 omdreininger pr. minutt efter at gelene ble utsatt for skjærkrefter ved å føres 10 ganger gjennom en tannhjulspumpe. Viskosimeteravlesningene er vist. Avlesninger over ca. 30 angir viskositeter høyere enn ca. 20.000 cp. Hver gel oppviste en motstand mot strömning som var mindre enn den for vann under utsettelsen for skjærkrefter.
 5. Det kreves at de tverrbundne oppbrytende geler dannet i en 500 ml målesylinder skal henge fritt i 5 minutter uten å brette av.
 6. Metallröret törres fullstendig för tilsetning av tverrbundet gel og det tverrbundne gel holdes fullstendig rolig i 5 minutter. Tiden som kreves for at gelen skal gli fra röret på grenseskiktet som er dannet mellom röret og gelen noteres.
 7. Gelenes pH.
 8. Kommersielt tilgjengelig kalium-antimon-tartrat smeltes ved 200°C i 1 time.
 9. Gelen utsatt for skjærkrefter nedbrytes til små klumper og gjenvinner ikke sin viskositet.

Eksempel IIForsøksmetode

Prøver av A - G av oppbrytende geler fremstilles ved fremgangsmåten angitt i eksempel I unntatt at der anvendes hydroxyethylcellulose som geleringsmiddel. Prøven underkastes de samme prøver som beskrevet i eksempel I med de i tabell II angitte resultater. Disse forsøk viser at hydroxyethylcellulose kan være et nyttig geleringsmiddel ifølge foreliggende oppfinnelse.

T a b e l l II

Tverrbinder	Höns- netting ¹	Kule- pröve ²	Viskosimeteravlesning			Henge- pröve ⁵	Grense- skikt ⁶	pH ⁷
			Höns- netting ¹	Kule- pröve ²	viskosimeteravlesning			
Blykromat	ja	ja	ja	ja	40+	ja	ja	basisk
Blyklorid	ja	ja	ja	ja	40+	ja	ja	basisk
Blyklorid + natriumdikromat	ja	ja	ja	ja	40+	ja	ja	basisk
Tantalpentaklorid	ja	ja	ja	ja	35+	ja	ja	sur
Zirconylklorid	ja	ja	ja	ja	50+	ja	ja	basisk
Kromklorid	ja	ja	ja	ja	40+	ja	ja	basisk
Niobpenta- klorid	ja	ja	ja	ja	35+	ja	ja	sur
Kromsulfat	ja	ja	ja	ja	50+	ja	ja	basisk

- Anmerkning:
1. De tverrbundne geler får stå på hönsenetting i 5 minutter. Hvis de ikke viser noen tilbøyelighet til å passere gjennom nettingen, ansees gelene for nyttige som tverrbundne oppbrytende geler.
 2. Dette forsøk viser suspenderingsegenskapene av tverrbundne oppbrytende geler. En 450 g stålkule anbringes på en prøve av gelen. Hvis gelen bærer kulen, passerer den prøven.
 3. Viskositeten av de tverrbundne oppbrytende geler måles med et modell 35 "Fann" viskosimeter (nr. 4 fjær, nr. 2 hylse) ved 100 omdreininger pr. minutt. Viskosimeteravlesningene er angitt. En avlesning over ca. 30 angir viskositet større enn ca. 20.000 cp.
 4. Viskositeter av gelene er målt med et modell 35 "Fann" viskosimeter (nr. 4 fjær, nr. 2 hylse) ved 100 omdreininger pr. minutt efter at gelene ble underkastet skjærkrefter ved å føres 10 ganger gjennom en tannhjulspumpe. Viskosimeteravlesningene er angitt. En avlesning over ca. 30 angir en viskositet over ca. 20.000 cp. Hver gel oppviste en motstand mot strömning som var mindre enn den for vann under utsettelsen for skjærkrefter.
 5. Det kreves at de tverrbundne oppbrytende geler dannet i en 500 ml målesylinder kan henge fritt i 5 minutter uten å brette av.
 6. Metallröret törras fullstendig för tilsetning av tverrbundet gel og den tverrbundne gel holdes i fullstendig ro i 5 minutter. Tiden som kreves for at gelen skal gli fra röret på grenseskiktet dannet mellom röret og gelen noteres.
 7. Gelenes pH.
 8. Kommersiellt tilgjengelig kalium-antimon-tartrat er smeltet ved 200°C i 1 time.
 9. Gelen underkastet skjærkrefter nedbrytes til små klumper og gjenvinner ikke sin viskositet.

Eksempel IIIForsøksmetode

Ti tverrbundne oppbrytende geler ble fremstilt under anvendelse av tverrbindingsforbindelsene angitt i tabell III, med guargummi. Geleringsmidlet ble hydratisert og sirkulert med en strömningshastighet på ca. 5,8 m/sek gjennom en rörkrets ved en konstant temperatur (27°C) konstruert for å ha samme skjærvirkning som den som frembringes ved pumpning av gelen gjennom oljebrønnslange. Tverrbindingsmidlet ble tilsatt, og strömningshastigheten ble redusert til ca. 4,3 m/sek og holdt ved dette i ca. 3,5 minutter for å skjære gelen. Strömningshastigheten ble så senket til ca. 1,4 m/sek og gelens motstand mot skjærkrefter iakttas for å bestemme om dens motstand öker efter å ha vært underkastet skjær. Strömningshastigheten bringes igjen til 5,8 m/sek og holdes ved dette i ca. 4,5 minutter hvorefter den igjen senkes til ca. 1,4 m/sek. Gelen iakttas igjen for å bestemme om den to ganger skjærkraftbehandlede gel vil gjenvinne sin motstand mot strömning.

Forsøksresultatene i tabell III viser at noen av de kompleksdannede oppbrytende geler er i stand til å gjenvinne sin strömningssmotstand efter å være skjærkraftbehandlet og derpå tillatt å "hvile". Geler som vil gjenvinne sin strömningssmotstand efter skjærkraftbehandling, er foretrukne tverrbundne oppbrytende geler fordi de sikrer at den oppbrytende gel vil ha en høy viskositet i forekomsten efter at den har vært utsatt for skjærkrefter under pumpning gjennom borehullsledningen.

T a b e l l I I I

Temperatur: 27°C

Geleringsmiddel: guar gummi

Δ strömningsmotstand efter utsettelse
for skjærkrefter
(målt ved 1,4 m/sek strömningshastighet)

<u>Tverrbinder</u>	<u>Efter 1. skjær- kraftbehandling</u>		<u>Efter 2. skjær- kraftbehandling</u>	
	<u>Tid notert</u>	<u>Δ kg/cm²</u>	<u>Tid notert</u>	<u>Δ kg/cm²</u>
Tinnklorid + kaliumdikromat	2,5 min	+0,18	10,0 min	+0,09
As ₂ O ₃ + kaliumdikromat + Na ₄ CO ₃	3,0 min	+0,07	10,0 min	+0,21
Antimonoxalat + K ₂ Cr ₂ O ₇	3,0 min	+0,04	4,0 min	+0,04
Kaliumpermanganat	3,0 min	+0,14	8,0 min	+0,07
Pb(NO ₃) ₂ + kalium- dikromat ^a	3,0 min	0,0	1,5 min	0,0
Smeltet kaliumantimon- tartrat	3,0 min	-0,53	8,5 min	-0,18
Antimon-ammonium- fluorid + kaliumdikromat	3,5 min	-1,41	8,5 min	+0,07
Natriumsulfit + kaliumdikromat	3,0 min	+0,18	8,5 min	+0,09
Borat + kalk ^a	4,5 min	-0,14	---	---
Kaliumpyroantimonat	3,0 min	+0,18	8,5 min	+0,21

Anmerkning:

- a. Strömningsmotstand efter skjærkraftbehandling er lavere enn strömningsmotstand av ikke-tverrbundet hydratisert guar-gummi ved samme pumpehastighet.

Eksempel IVForsøksmetode

Fire prøver, A - D, av den tverrbundne oppbrytningsgel ble fremstilt som følger:

- Prøve A: Hydratisert guar gummi tilstede i en konsentrasjon på ca. $9,6 \text{ kg/m}^3$ vann ble tverrbundet med kaliumpyroantimonat som var tilstede i en konsentrasjon på ca. $0,6 \text{ kg/m}^3$ vann.
- Prøve B: Hydratisert guar gummi som var tilstede i en konsentrasjon på ca. $9,6 \text{ kg/m}^3$ ble tverrbundet med natriumdikromat som var tilstede i en konsentrasjon på ca. $0,8 \text{ kg/m}^3$, og natriumsulfit som var tilstede i en konsentrasjon på ca. $1,8 \text{ kg/m}^3$ vann.
- Prøve C: Hydratisert guar gummi som var tilstede i en konsentrasjon på ca. $9,6 \text{ kg/m}^3$ ble tverrbundet med kalium-antimon-tartrat som var tilstede i en konsentrasjon på ca. $1,0 \text{ kg/m}^3$ vann, og natriumdikromat som var tilstede i en konsentrasjon på ca. $0,8 \text{ kg/m}^3$ vann.
- Prøve D: Hydratisert guar gummi som var tilstede i en konsentrasjon på ca. $9,6 \text{ kg/m}^3$ vann ble tverrbundet med kaliumpermanganat som var tilstede i en konsentrasjon på ca. $0,2 \text{ kg/m}^3$ vann.

Hver prøve ble blandet i tanker av den type som vanligvis anvendes på oljefelter og ble pumpet gjennom oljefeltpumper inn i en 76 mm diameter ledning av en lengde på ca. 1520 m hvorved man simulerte betingelsene som er tilstede under oppbrytningen av en oljebrønn. Strømningsmotstanden for hver prøve gjennom ledningen ble notert og ble sammenlignet med strømningsmotstanden for vann gjennom samme ledning. Strømningsmotstanden ble målt i kg/cm^2 .

Efter at hver prøve har passert gjennom ledningen anbringes en prøve av den i et Brookfield viskosimeter (nr. 3 spindel, 6 omdreininger pr. minutt) for å bestemme dens viskositet efter ca. 1520 m turbulent strømming.

Tabell IV viser at hver av prøvene, A - D, oppviste en motstand mot turbulent strømming som var mindre enn for vann. Videre viser tabell IV at hver av de tverrbundne oppbrytende geler plagget Brookfield viskosimeteret efter 1520 m turbulent strømming, hvilket indikerer en viskositet i en underjordisk forekomst på ca. 20.000 cp.

T a b e l l IV

<u>Pröve</u>	<u>Strömningshastig-</u> <u>het (l/min)</u>		<u>Strömningsmot-</u> <u>stand (kg/cm²)</u>		<u>Viskositet</u> <u>etter 1520 m</u>
	<u>Vann</u>	<u>Gel</u>	<u>Vann</u>	<u>Gel</u>	
A	1270	1270	253	105	> 20,000 cp
B	1270	1270	253	88	> 20,000 cp
C	1270	1270	253	105	> 20,000 cp
D	840	840	135	70	> 20,000 cp

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved oppbrytning av underjordiske formasjoner som gjennomtrenges av et brønnborehull, ved hvilken et oppbrytningsvæskemiddel, eventuelt inneholdende et proppemateriale, injiseres i formasjonen gjennom borehullet med en hastighet som er tilstrekkelig til å bryte opp formasjonen, med unntagelse av fremgangsmåten beskyttet i **patent nr.134 961**,

k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes en oppbrytende gel som innbefatter

- a. vann,
- b. et geleringsmiddel som er et hydratiserbart polysaccharid med en molekylvekt på fra 100.000 til 3.000.000, og det hydratiserbare polysaccharid er tilstede i en konsentrasjon fra 0,3% til 3,0 vekt% av vannet, og
- c. en tverrbindende forbindelse som er en forbindelse som vil gi ioner av bly(II), arsen(III), tinn(II), antimon(III), antimon(V), titan(IV), mangan(VII) og/eller krom(VI), og den tverrbindende forbindelse er tilstede i en konsentrasjon fra 0,001% til 0,5 vekt% av vannet,

136113

20

idet gelen har en motstand mot turbulent strömning som er lavere enn den for vann, og en viskositet efter turbulent strömning som er større enn 20.000 cp.

2. Fremgangsmåte ifölge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at der som hydratiserbart polysaccharid anvendes en galactomannangummi, en glucomannan-gummi og/eller et cellulosederivat.

3. Fremgangsmåte ifölge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det oppbrytende væskemiddel innbefatter et pH-regulerende kjemikalium som er tilstede i en mengde tilstrekkelig til å innstille midlets pH på fra 1,5 til 5,5.