

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 476 113

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 03261**

(54) Boues de forage résistant à très haute température.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 09 K 7/02.

(22) Date de dépôt..... 14 février 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 21-8-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAIN.

(72) Invention de : Lino Vio.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

L'invention a pur but de diminuer la viscosité des boues de forage à base d'argile à l'aide d'additifs efficaces, lors de forages ou complétions à très haute température de l'ordre de 90°C à 200°C.

Pour remplir correctement leur rôle, les boues doivent posséder un certain nombre de caractéristiques physiques et chimiques, parfois contradictoires.

Pour arriver à ce but, les boues à l'eau renferment un certain nombre d'éléments constitutifs, comme par exemple:

- l'eau, douce ou contenant des électrolytes (NaCl, KCl,
10 CaCl_2 ...)
- l'argile, que l'on choisit en fonction de la salinité de l'eau utilisée et des caractéristiques recherchées
- un ou plusieurs polymères viscosifiants
- un réducteur de filtrat, polymère ou non
- 15 • un dispersant qui permet d'abaisser la viscosité de la boue en défloculant l'argile
- un ou plusieurs agents alourdissants

La tendance actuelle de forer avec des viscosités faibles chaque fois que le terrain l'autorise, et le problème posé par l'épaisseur de la boue aux grandes profondeurs donnent aux dispersants un rôle important, dans le contrôle des boues à l'eau. Il faut :

- dans le cas des viscosités faibles : maintenir la viscosité à sa valeur minimum tout en conservant un comportement thixotropique convenable et un bon pouvoir suspensioïde.
- 25 • dans le cas des viscosités élevées : éviter ou au moins limiter l'augmentation de viscosité.

Les polyphosphates ont été largement utilisés mais leur faible stabilité thermique les rend peu intéressants.

30 La lignine donne aussi des résultats intéressants, mais la contamination par certains électrolytes (sels de calcium en particulier) conduit à sa précipitation, et donc à sa perte d'efficacité.

Les lignosulfonates de ferro-chrome (comme par exemple le Brixel) sont très efficaces jusqu'à une concentration voisine de 10 g/l, limite pour leur action dispersante. Au delà, ils sont utilisés comme réducteurs de filtrat. Ils

sont efficaces en présence de sels de calcium.

Leur stabilité thermique est moyenne, ce qui est un inconvenient sérieux pour les forages à grandes profondeurs.

De plus, pour des raisons écologiques, le rejet dans la nature des sels de chrome, toxiques, est de plus en plus réglementé, et l'utilisation de ces lignosulfonates complexes sera sans doute interdite dans l'avenir.

Parmi les autres dispersants, on peut citer les sels d'acides acryliques (Brevet américain 3.764.530) peu efficaces en présence d'électrolytes et les copolymères d'anhydride maléique et de styrène sulfonate (Brevet américain 3.730.900).

Il n'est pas certain que tous les dispersants agissent suivant le même mécanisme. Néanmoins il a été prouvé pour certains tel que le lignosulfonate de ferrochrome dans l'article SPE 8225, et, il est probable pour tous, que l'adsorption sur les particules lamellaires, sur les faces ou sur les côtés de ces particules suivant les fonctions "donneurs" ou "accepteurs" d'électrons portées par le dispersant, empêche la flocculation ou la gélification de l'argile en empêchant les liaisons "Edge to Face" (Côté Face) courantes dans les suspensions d'argile, par augmentation des forces de répulsion entre les particules et/ou diminution des forces d'attraction.

La diminution du pouvoir dispersant à haute température peut avoir au moins deux causes autre celles directement liées au forage :

- 25 . la dégradation chimique du dispersant
. la désorption de ce dispersant sous l'effet de la température.

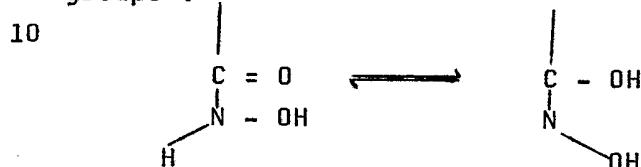
La présente invention a pour objet l'emploi, à titre de dispersants, de polymères ou copolymères de faible masse moléculaire comportant de 2 à 95 % de fonctions hydroxamiques ou thiohydroxamiques, qui donnent des complexes extrêmement stables avec les métaux de transition, et qui s'adsorbent ainsi de façon très solide sur les particules d'argile, par l'intermédiaire des cations aluminium, calcium, magnésium, fer, etc... présents dans les argiles. Ces dispersants utilisés à faible concentration montrent de manière inattendue une excellente efficacité, en présence d'eau douce ou salée, à des températures pouvant atteindre 200°C et ont aussi une

action réductrice de filtrat très appréciable.

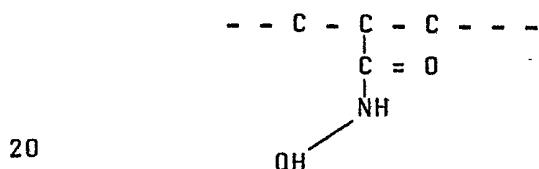
Les additifs dispersants conformes à l'invention sont des polymères ou copolymères, hydrosolubles, de faible masse moléculaire, inférieure à 40.000 et de préférence à 10.000, porteurs de fonctions hydroxamiques ou thiohydroxamiques.

. La fonction thiohydroxamique est celle dans laquelle un oxygène a été remplacé par un soufre .

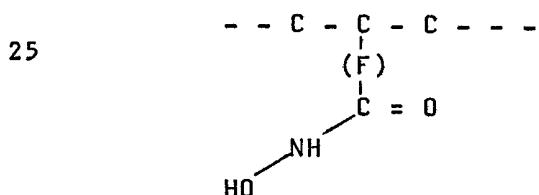
Généralement un acide hydroxamique comporte le groupe :



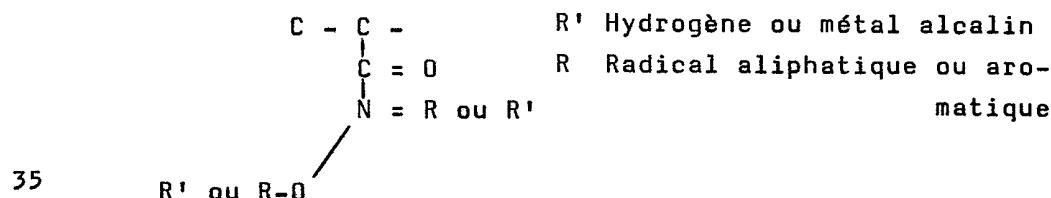
15 . Les fonctions hydroxamiques peuvent être portées directement par la chaîne principale :



ou au contraire par une fonction elle-même fixée sur la chaîne principale



Elles peuvent être substituées ou salifiées



La synthèse des polymères ou copolymères à fonctions hydroxamiques ou thiohydroxamiques est connue, elle peut résulter de :

- la copolymérisation d'un monomère vinylique porteur d'une fonction hydroxamique, avec un autre monomère vinylique hydrosoluble de préférence,
- 5 - la modification chimique d'un polymère hydrosoluble, tel qu'un polyacrylamide partiellement hydrolysé ou non ou un polyacrylate de méthyle par l'hydroxylamine.

Les polymères utilisés conformément à l'invention 10 ont une fonctionnalisation de 2 à 95 % des motifs et de préférence de 5 à 50 %.

Dans les exemples suivants donnés à titre non limitatif on décrit la préparation d'un acide polyhydroxamique, la préparation de boues additionnées de 1 à 5 g/litre de ce dispersant et des essais comparatifs avec des boues contenant 15 des dispersants connus.

EXEMPLE 1 : Préparation d'un acide polyhydroxamique, désigné dans la suite par (. A PH)

20 A un litre de solution aqueuse à 10 % de polyacryamide de masse moléculaire inférieure à 20.000, on ajoute 82 g d'acétate de sodium et 70 g de chlorhydrate d'hydroxylamine.

La solution est agitée et chauffée à 90°C pendant 25 10 heures. Le polymère est ensuite précipité dans l'éthanol. Après séchage il est analysé. Le taux de fonctionnalisation est de 52 % des motifs.

EXEMPLE 2 : Préparation d'une boue

La boue est préparée à l'aide d'un mixeur Hamilton Beach et de son récipient dans lequel à 1/2 litre d'eau ou de saumure, on ajoute sous agitation la quantité choisie du dispersant à tester, puis la ou les argiles et éventuellement 5 les autres additifs (polymère, régulateur de pH, biocide,etc.).)

L'agitation est maintenue pendant 20 minutes.

La boue ainsi préparée est ensuite testée.

. Mesure des viscosités au FANN 35 à 600 t/mn (1020 sec^{-1})

. Mesure du filtrat A.P.I. : quantité d'eau recueillie en

10 30 minutes lors de la filtration, avec un support et un filtre normalisés, de la boue étudiée, sous 100 psi.(6,89 bars)

Le Fann est un viscosimètre à cylindres concentriques préconisé dans les normes.

EXEMPLES 3 à 13 :

15 On prépare une boue selon l'exemple 2 avec de l'eau douce et une dispersion de Bentonite FB2 à 80 g/litre qui constitue le témoin.

On étudie l'influence de la concentration en polymères ajoutés à titre de dispersants sur

20 les mesures de viscosité et de filtrat qui sont données dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Exemples		Viscosité en centipoises (FANN à 600 t/mn)	Filtrat (en cc pour 30 mn sous 100 psi)
25	3 Témoin	9	23
	Acide polyacrylique (APA)		
	4 0,065 g/l	19,5	23,5
	5 0,13 g/l	20,5	23,5
30	6 0,32 g/l	4,5	14,5
	7 0,65 g/l	4	11,5
	8 1,3 g/l	4	9,5
	Acide polyhydroxamique (APH)		
35	9 0,05 g/l	9	22
	10 0,25 g/l	7	24
	11 0,5 g/l	4,5	28

	<u>Bixel</u>		
12	5 g/l	5,5	15,5
13	15 g/l	6	10

5 Bien que la concentration en bentonite soit faible, ces premiers essais montrent l'efficacité dispersante des acides polyacryliques et polyhydroxamiques de faible masse.

Il faut noter qu'à très faible concentration, l'aci-
de polyacrylique a une action inverse et que l'acide polyhy-
droxamique ne paraît pas dans ces conditions avoir des propri-
étés colmatantes (réduction de filtrat).

Le Bixel est un lignosulfonate de ferrochrome
commercialisé par CECA.

EXEMPLES 14 à 17 :

Afin d'augmenter la viscosité de départ et obtenir
15 des résultats plus significatifs, des essais complémentaires
ont été effectués avec une boue contenant :

- Bentonite FB 2 50 g/l (Marque Clarsol de CECA)
- Argile de charge 150 g/l

TABLEAU II

EX.		Viscosité en centipoises (FANN à 600 t/mn)	Filtrat (en cc pour 30 mn sous 100 psi)
14	Témoin	32	19
15	Bixel 15 g/l	15	9
16	APA 1,3 g/l	7,5	9
17	APH 1 g/l	9,5	20

20 Ces essais confirment les précédents et montrent
l'efficacité des deux polymères pour disperser des argiles
25 dans l'eau douce.

EXEMPLES 18 à 23

On teste comparativement les 2 polymères dans une
boue contenant de l'eau de mer, 150 g/litre d'argile de charge
30 et 100 g/litre de Bentonite (CLARSOL FB7 de CECA)

TABLEAU III

EX.		Viscosité en centipoises (FANN à 600 t/mn)	Filtrat (en cc pour 30 mn sous 100 psi)
18	Témoin	43	65
19	Brixel 15 g/l	19,5	40
20	APA 1,3 g/l	22	68
21	2,6 g/l	18,5	65
22	5,2 g/l	12	53
23	7,8 g/l	11,5	45
10	24 APH 1 g/l	18,5	78
	25 2,6 g/l	9,5	80
	26 5,2 g/l	7	96
	27 7,8 g/l	8	90

15 Comme dans l'eau douce, mais à concentration plus élevée les deux polymères permettent une excellente dispersion des argiles.

Il est donc intéressant d'étudier leur efficacité à température élevée, ce que nous avons fait en plusieurs 20 étapes.

EXEMPLES 28 à 31

On teste les dispersants à haute température 90°C avec une boue à l'eau de mer contenant :

- 25 - 100 g/l de bentonite FB 7
 - 150 g/l d'argile de charge

Le temps de vieissement a été de 5, 14 et 28 jours.

TABLEAU IV

EX.		Filtrat en cp. (FANN à 600 t/mn)				Filtrat (en cc pour 30 mn sous 100 psi)			
		T ₀	5j.	14j.	28j.	T ₀	5j.	14 j	28j.
30	28 Témoin	43	49,5	51	45	65	58	58	55
35	29 Brixel 15 g/l	19,5	32	35	35	40	38	37	40
	30 APA 7,8 g/l	11,5	19,5	19,5	20,5	45	40	41	50
	31 APH 7,8 g/l	8	10	13	12,5	90	53,5	45	46

Alors que l'efficacité du Brixel et de l'acide polyacrylique décroît notablement par chauffage prolongé à 90°, l'acide polyhydroxamique a une action dispersante qui reste très bonne, et des propriétés réductrices de filtrat qui s'améliorent avec le temps.

5

EXEMPLES 32 à 35

Les dispersants sont testés à 130°C dans des boues contenant :

10

- de l'eau distillée
- 50 g/litre d'argile FB 2
- 200 g/litre d'argile de charge

TABLEAU V

EX		Viscosité en cp (FANN à 600 t/mn)					Filtrat (en cc pour 30 mn sous 100 psi)				
		T ₀	1j	3j	5j	14j	T ₀	1j	3j	5j	14j
32	Témoin	40	56	55	50	50	21	23	30	31	30
33	Brixel 10 g/l	17,5	26,5	29	31,5	32	13	27	35	39	30
34	APA 5 g/l	15,5	62,5	61	55	60	8	9	9	8	7
34	APH 5 g/l	10,5	10	12	13	18	21	12	13	12	12

Encore plus nettement qu'à 90°, l'efficacité remarquable de l'acide polyhydroxamique apparaît ici. Le chauffage conduit de plus à améliorer les propriétés réductrices de filtrat de l'acide polyhydroxamique.

Par contre, l'acide polyacrylique n'est plus efficace à cette température.

30

EXEMPLES 36 et 37

On teste le Brixel et l'APH à 175°C dans une boue contenant :

- 50 g/litre de Bentonite FB 2
- 200 g/litre d'argile de charge dispersées dans de l'eau douce

L'acide polyacrylique s'étant avéré inefficace à

35

130°C n'est pas testé à température plus élevée.

TABLEAU VI

EX		Viscosité (FANN à 600 t/mn)					Filtrat (en cc pour 30 mn sous 100 psi)				
		T _o	1j	2j	5j	9j	T _o	1j	2j	5j	9j
5	36	Bixel 10 g/l	17	33	33	31	33	13	35	36	35
	37	APH 5 g/l	11,5	11,5	12,5	11	11,5	23	15	13	13
											14

Alors que l'efficacité du Bixel diminue nettement au début du chauffage pour se stabiliser ensuite, la stabilité thermique de l'acide polyhydroxamique est remarquable à 175°C et comme précédemment, son action sur la réduction du filtrat devient bonne lorsque la boue est chauffée.

15 EXEMPLES 38 à 41

On teste le Bixel et l'APH à 200°C en étudiant l'influence de la concentration en APH dans une boue contenant - 50 g/litre de Bentonite FB2 - 200 g/litre d'argile de charge dispersées dans de l'eau douce.

TABLEAU VII

EX		Viscosité en cp (FANN à 600 t/mn)				Filtrat (en cc pour 30 mn sous 100 psi)				
		T _o	1 j	3 j	7 j	T _o	1 j	3 j	7 j	
25	38	Bixel 10 g/l	19,5	37	37	32	15	34	34	40
	39	APH 1 g/l	19		25		21		23	
30	40	3 g/l	12,5		10		21		15	
	41	5 g/l	11	10,5	10	10,5	22	12	13	15

Ces essais montrent que le Bixel perd très vite ses propriétés dispersantes à 200°. Par contre, l'acide polyhydroxamique permet de conserver une viscosité très faible aux dispersions d'argile, pour une concentration qui, dans les conditions des essais est comprise entre 1 et 3 g/litre.

Il faut remarquer que les propriétés réductrices de filtrat restent elles aussi excellentes après 7 jours de chauffage à 200°.

EXEMPLES 42 à 45

5 On teste le Bixel, l'APH et le MILTEMP copolymère de styrène sulfonate et d'anhydryde maleique à 200°C dans une boue contenant 80 g/litre d'atapulgite dispersée dans de l'eau de mer. (MILTEMP - marque déposée par MILCHEM)

10 Avec une dispersion d'atapulgite à 80 g/l dans l'eau de mer, nous avons poursuivi la comparaison du Bixel à 10 g/l et de l'acide polyhydroxamique à 5 g/l.

TABLEAU VIII

EX		Viscosité en cp (FANN à 600 t/mn)				Filtrat (en cc pour 30 mn sous 100 psi)			
		T ₀	1j	3j	7j	T ₀	1j	3j	7j
42	Témoin	46,6	62	95	92	130	tout en 20'	tout en 5'	tout en 10'
43	Bixel 10 g/l	19	70	77,5	78	85	tout en 25'	tout en 10"	tout en 10'
44	APH 5 g/l	10	5	6,5	7	tout en 20'	140	160	160
45	MILTEMP 5 g/l	15	25	42	70	95	tout en 30'	tout en 30'	tout en 10'

15 Les excellentes propriétés dispersantes de l'acide polyhydroxamique apparaissent encore plus nettement dans ces conditions difficiles.

EXEMPLES 46 et 47

20 On teste comparativement à 200°C le Bixel et l'acide polyhydroxamique décrit dans l'exemple 1 sur une boue contenant :

- 80 g/litre d'atapulgite
- dispersée dans une eau contenant 100 g/litre de KCl

TABLEAU IX

EX.		Viscosité en Cp (FANN à 600 t/mn)				Filtrat en cc pour 30 mn sous 100 psi			
		T _o	1j	3j	7j	T _o	1j	3j	7j
46	Brixel 10 g/l	25	80	80	85	125	tout en 5'	tout en 5'	tout en 5'
47	APH 5 g/l	4	5,5	4	4	tout en 5'	tout en 20'	tout en 20'	tout en 20'

10 EXEMPLES 48 et 49

On procède comme dans les exemples 42 à 44 mais avec une boue contenant 80 g/litre d'Attapulgite dispersée dans de l'eau saturée en Na Cl

15

TABLEAU X

EX.		Viscosité en Cp (FANN à 600 t/mn)				Filtrat en cc pour 30 mn sous 100 psi			
		T _o	1j	3j	7j	T _o	1j	3j	7j
48	Brixel 10 g/l	32	80	85	100	130	tout en 20'	tout en 5'	tout en 5'
49	APH 5 g/l	6	5	6,5	6	tout en 10'	tout en 30'	tout en 30'	tout en 30'

25 EXEMPLES 50 et 51

On teste comparativement à 200°C le copolymère acide de styrène sulfonique-anhydride maleique protégé par le brevet américain 3.730.900 et vendu sous la marque déposée de MILTEMP et l'acide polyhydroxamique décrit dans l'exemple 1 sur une boue contenant :

- 28,5 g/litre de Bentonite du Wyoming
- 47 g/litre de sulfate de Baryum comme alourdissement
- 2,15 g/litre de carboxyméthylcellulose dispersés dans de l'eau de ville

TABLEAU XI

EX		Viscosité en Cp (FANN à 600 t/mn)				Filtrat en cc pour 30 mn sous 100 psi			
		T ₀	1j	3j	7j	T ₀	1j	3j	7j
5	50 MIL TEMP 3 g/l	5		12,5		12		30	
	51 APH 3 g/l	6		6		10		17	

On constate d'après tous les exemples précédents
que :

- Les acides polyhydroxamiques sont de bons dispersants des argiles
 - dans l'eau douce
 - dans les eaux salées
- La concentration à utiliser est plus faible qu'avec les autres dispersants.
- Leur efficacité après un chauffage prolongé reste excellente et qu'elle est largement supérieure à celle des produits réputés les plus stables thermiquement.
- En outre ces produits sont d'excellents réducteurs de filtrat après chauffage de la boue.

REVENDICATIONS

- 1 - Boues de forage à l'eau à base d'argile ayant des viscosités aussi faibles que possible et une résistance remarquable à des températures pouvant aller jusqu'à 200°C caractérisées en ce qu'on ajoute aux éléments constitutifs de la boue :
- eau douce ou contenant des électrolytes tels que NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂
 - argile de nature variable en fonction de la salinité de l'eau utilisée, et des caractéristiques recherchées.
 - un ou plusieurs polymères viscosifiants de 1 à 5 g/litre d'un polymère ou copolymère de faible poids moléculaire portant de 2 à 95 % de fonctions hydroxamiques ou thiohydroxamiques.
- 2 - Boues de forage selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'additif dispersant est un acide polyhydroxamique portant de préférence de 5 à 50 % de fonctions hydroxamiques.
- 3 - Boues de forage selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'additif dispersant est obtenu par action sur une solution aqueuse ou une émulsion inverse de polyacrylamide de masse moléculaire inférieure à 20 000, de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'acétate de sodium.