



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **175644**

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> C 09 K 7/02

## Styret for det industrielle rettsvern

---

|                     |          |                                      |                        |
|---------------------|----------|--------------------------------------|------------------------|
| (21) Søknadsnr      | 872322   | (86) Int. inng. dag og søknadsnummer |                        |
| (22) Inng. dag      | 03.06.87 | (85) Videreføringssdag               |                        |
| (24) Løpedag        | 03.06.87 | (30) Prioritet                       | 05.06.86, IT, 20682/86 |
| (41) Alm. tilgj.    | 07.12.87 |                                      |                        |
| (44) Utlegningsdato | 01.08.94 |                                      |                        |

|                  |  |
|------------------|--|
| (71) Patentsøker | AGIP SpA, Corso Venezia, 16, I-20121 Milano, IT  |
| (72) Oppfinner   | Giuseppe Radenti, San Donato Milanese, Milano, IT<br>Sergio Palumbo, Milano, IT<br>Giovanni Zucca, San Donato Milanese, Milano, IT |
| (74) Fullmektig  | J.K. Thorsens Patentbureau AS, Oslo  |

---

(54) Benevnelse **Vandig boreslam, og anvendelse av dette**

(56) Anførte publikasjoner **US 2425768**

(57) Sammendrag

Boreslam omfatter som sin kaliumkilde kaliumsaltet av en cellulosekarboksymetyleter oppnådd ved å underkaste en cellulose for karboksymetylering ved innvirkning av en monoklor-eddiksyre, etter en foregående aktivering med KOH.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et vandig boreslam som reduserer leirehydratisering og som eventuelt inkluderer et kaliumsalt av karboksymetylcellulose (K-CMC) med en minste karboksymetylsubstitusjonsgrad på 0,8, kjennetegnet ved at det i vandig medium omfatter:

- a) fra 0,1 - 5 vekt% i forhold til den totale vekt av boreslammet, av et kaliumsalt av en polyanionisk cellulose (K-PAC) med en motstand overfor elektrolytter, uttrykt som forholdet mellom viskositeten av en 0,6% oppløsning av det rene polyanioniske cellulosekaliumsalt (K-PAC) i en 4,0% vandig oppløsning av NaCl og viskositeten av den nevnte 0,6% oppløsning av det rene polyanioniske cellulosekaliumsalt (K-PAC) i destillert vann, på mer enn 0,9, og fremdeles fremviser filtratreduserende evne opp til 150°C,
- b) fra 2 - 8 vekt% leire,
- c) fra 0,05 - 2 vekt% av et fluidiserende middel valgt fra tanniner, alkalimetallpolyfosfater, behandlede ligninger og lignosulfonater,
- d) fra 5 - 30 vekt% av et pluggende middel valgt fra cellofan, mica, vermikulitt, kalksten, gilsonitt, mandelskall, asbest, halm og vegetabiliske fibre, og eventuelt,
- e) vektøkende materialer, smøremidler og fra 0,5 - 2 vekt% av overflateaktivt middel.

Det nevnte vandige boreslammet kan eventuelt inneholde ytterligere og andre kaliumsalter enn kaliumsaltene av polyanionisk cellulose (K-PAC), som f.eks. kaliumklorid og kaliumglykolat, og disse kan eventuelt være inneholdt i det urensede kaliumsalt av en polyanionisk cellulose (K-PAC).

Det er foretrukket at det i det nevnte vandige boreslam eventuelt inkluderte kaliumsalt av karboksymetylcellulose (K-CMC) har en motstand overfor elektrolytter, uttrykt som

forholdet mellom viskositeten av en 0,6% oppløsning av det rene karboksymetylcellulosekaliumsalt (K-CMC) i en 4,0% vandig oppløsning av NaCl og viskositeten av den nevnte 0,6% oppløsning av det rene karboksymetylcellulosekaliumsalt (K-CMC) i destillert vann under 0,9.

Foreliggende oppfinnelse vedrører også en anvendelse av det nevnte vandige boreslam, for boring gjennom leirelag, hvor hydratisering av leirene som omgir et borehull inhiberes.

Det er kjent at under boreoperasjoner så er stabiliteten av borehullet en av de viktigste faktorer som kan være bestemmende for resultatet av boreoperasjonen. Ustabilitet av borehullet kan faktisk medføre erosjon og dispersjon av de leirer som utgjør undergrunnsformasjonen og som kan bevirke forekomst av hulrom, fastlåste rør og at borehullet forlates. Videre kan leirene dispergert i slamm nedsette borehastigheten.

Et av de mulige tiltak for å unngå de nevnte ulemper består i å redusere hydratiseringen av leirene ved hjelp av tilsetning av kaliumsalter til boreslammet. Kaliumionene kan faktisk utbyttes med natriumionene i leirene og pga. sin spesielle struktur kan de redusere tendensen til at de samme leirer blir hydratisert, og derved økes deres stabilitet.

Det er kjent at boreslam inneholdende kalium kan oppnås ved å tilsette et kaliumsalt, vanligvis KCl eller  $K_2CO_3$ , til en vandig basis inneholdende leire, viskositetsøkende midler og filtratreduserende midler, eventuelle fluidiserende midler, mulige vektøkende midler, mulige pluggingsmidler og mulige overflateaktive midler.

Det mest vanlig anvendte viskositetsøkende og/eller filtratreduserende middel er natriumkarboksymetylcellulose, og mer generelt natriumsaltet av en cellulosekarboksymetyleter med en polymerisasjonsgrad i området fra 500 - 1500 når den

anvendes som et viskositetsøkende middel, og en polymerisasjonsgrad i området 150 - 500 når den anvendes som et filtratreduserende middel.

Bruken av cellulosekarboksymetyleter i boreslammet medfører selvfølgelig en kontinuerlig etterfylling av polymeren pga. den mekaniske, termiske og oksyderende nedbrytning av denne, og dette forårsaker, når natriumsalter anvendes, en kontinuerlig økning i natriumionkonsentrasjonen som kan bli lik eller endog høyere enn konsentrasjonen av kaliumioner, med den følge at stabiliseringen av borehullet ikke lenger er mulig, med mindre også kaliumsalter tilsettes kontinuerlig for å gjenopprette den optimale konsentrasjon av disse.

Når natriumkarboksymetylcellulose anvendes, må derfor både karboksymetylcellulose og kaliumsalter kontinuerlig etterfylles.

Denne prosedyre medfører imidlertid kontinuerlig kontroll av boreslammet, ikke bare med hensyn til viskositeten og filtratet, men også med hensyn til kaliumkonsentrasjonen.

Disse problemer er tidligere forsøkt løst i US 2425768 og US 2776259, der anvendelse av alkalimetallkarboksyalkylcelluloser og mer spesielt kaliumkarboksyalkylcelluloser er undersøkt.

Det er således kjent at ulempene ved den tidligere kjente teknikk overvinnes ved at man i stedet for natriumsaltet av cellulosekarboksymetyleter og kaliumsalter, anvender kaliumkarboksymetylcellulose og mer generelt kaliumsalter av cellulosekarboksymetyleter.

Bruken av kaliumsaltet av cellulosekarboksymetyleter i bore-slam gjør det mulig å forhindre en ukontrollert tilførsel av natriumioner som nevnt i det foregående, og fremviser den

betraktelige fordel at bare ett tilsetningsmiddel behøver å tilsettes, både med hensyn til styringen av de reologiske og filtrerende egenskaper til slammet og med hensyn til inhibering av leirene, i stedet for separat tilførsel av cellulosepolymer og kaliumsalt.

Den velkjente inhiberende virkning av kaliumioner på svellingen som skyldes hydratisering av leirene begunstiges når kaliumion tilføres som et salt av en cellulosekarboksymetyleter i stedet for som kaliumklorid eller -karbonat. Det kan herav utledes at den samme mengde kaliumion i et boreslam utøver en betraktelig høyere inhiberende virkning, i det minste overfor noen leiretyper, når den innføres i det samme slam som kaliumsaltet av en cellulosekarboksymetyleter, snarere enn som en kombinasjon av KCl og natriumsaltet av en cellulosekarboksymetyleter.

Med "cellulosekarboksymetyleterene" menes alle komponenter i den klasse av produkter som kan oppnås ved hjelp av substituering av en del eller samtlige hydroksygrupper på anhydro-glukoseenhetene til cellulose med karboksymetylrester.

Den typiske polydisperse karakter av kjedelengden av en slik polymer som cellulose, og muligheten for å variere denne polydisperse karakter, sammen med muligheten av å endre og styre fordelingen av karboksymetylsubstituentene på anhydro-glukoseringen (når der er avgjort mindre enn tre substituentgrupper pr. anhydro-glukoseenhet) og langs polymerkjeden, så vel som muligheten for å modifisere den kjemiske struktur til karboksymetyleteren ved hjelp av innføring langs kjeden av små mengder av andre substituent, gjør det mulig med en diversifisering av cellulosekarboksymetyleterene innenfor et stort produktområde karakterisert ved yteevner ved anvendelsen som varierer sterkt innbyrdes.

Blant cellulosekarboksymetyletere er således karboksymetylcelluloser (CMC) vanlig kjent, og har en høy eller lav polymerisasjonsgrad, eller en lav eller høy substitusjonsgrad, så vel som de såkalte polyanioniske celluloser (PAC) som i oppløsning viser en mer gunstig reologisk opptreden, en høyere retensjonsevne, en større toleranse for elektrolyttene, og en inhiberende evne overfor leirer som er høyere enn dem som kan oppnås med de såkalte CMC-produkter, og som de fagkyndige på området kjenner meget godt til. En distinksjon mellom karboksymetylcellulose og polyanioniske celluloser er ikke særlig tydelig på en kjemisk basis, men på basis av forskjellen i yteevner er forskjellen klar, noe som er meget godt kjent av fagkyndige på området, og som også er vist i de etterfølgende eksempler.

Saltdannelsen med kalium, i stedet for med natrium, innbefatter fordeler for alle cellulosekarboksymetyletere.

Det vandige boreslam i samsvar med oppfinnelsen inneholder som sagt kaliumsalter av cellulosekarboksymetyletere, og de nevnte kaliumsalter av karboksymetylcelluloseeter er valgt fra kaliumsalter av polyanionisk cellulose og kaliumsalter av karboksymetylcellulose.

Med "kaliumsalt av polyanionisk cellulose" menes her et salt av en cellulosekarboksymetyleter som har:

- a) en motstand mot elektrolytter (ved måling med rensset produkt) som kan uttrykkes som en verdi høyere enn 0,9 for forholdet mellom viskositetene ved 0,6 vekt%, målt i en oppløsning av NaCl 4% henholdsvis i destillert vann,
- b) en filtratreduserende evne opp til en temperatur så høy som 150°C i de fleste anvendte boreslam, mens det med "kaliumsalt av karboksymetylcellulose for bruk i boreslam" menes et kaliumsalt av cellulosekarboksy-

metyleter som viser en minimum karboksymetylsubstitusjonsgrad på 0,8, en motstand overfor elektrolytter, som definert i det foregående, under 0,9 og en konvensjonell filtratreduserende evne.

Kaliumsaltformen av cellulosekarboksymetyleterne er tidligere kjent, og når slike forbindelser anvendes i samsvar med oppfinnelsen oppnås de ved hjelp av prosesser hvori cellulose aktiveres i et første trinn med kaliumhydroksyd (i et vektforhold mellom KOH og cellulose i området fra 0,1 - 1,6) i eventuelt nærvær av et fortynningsmiddel, og i et etterfølgende trinn foretres cellulosen med monokloreddiksyre eller et salt derav (vektforholdet mellom monokloreddiksyre eller dens salt, uttrykt som cellulose, i forhold til cellulose er i området fra 0,2 - 1,4).

Fra det således oppnådde produkt fjernes det eventuelt anvendte fortynningsmiddel, det fortynningsmiddelfrie produkt tørkes og males til den ønskede kornstørrelse.

Det oppnådde produkt inneholder, ved siden av kaliumsaltet av cellulosekarboksymetyleter, biprodukter (kaliumklorid og kaliumglykolat) og disse kan fjernes om nødvendig ved hjelp av et ekstraksjonstrinn med et løsningsmiddel, foretrukket det samme fortynningsmiddel som ble anvendt i reaksjonen, dvs. en vandig alkoholisk blanding.

Den analytiske karakterisering av produktet gjennomføres ved hjelp av vanlige metoder, hvor substitusjonsgraden, innholdet, polymerisasjonsgraden, viskositeten av produktet i vandig oppløsning i eventuelt nærvær av elektrolytter bestemmes.

Bedømmelsen av yteevnen til de oppnådde produkter gjennomføres i henhold til standardene til OCMA (Oil Company Material Association) og API (American Petroleum Institute),

og ved anvendelse av Fann-viskosimeter.

Spesielt fremstilles kaliumkarboksymetylcellulosen som anvendes i de vandige kaliumholdige boreslam i samsvar med oppfinnelsen ved å gå ut fra cellulose: Fremstillingen omfatter trinnene med mekanisk maling av cellulosen, dispergering av den malte cellulose i et vandig-alkoholisk medium, foretrukket en vann-isopropanoloppløsning, cellulosen i det vandig-alkoholiske medium underkastes et kjemisk angrep først med KOH i vandig oppløsning i en periode på 0,5 - 2 timer, og deretter med en oppløsning av kloreddiksyre, foretrukket en oppløsning av monokloreddiksyre i samme fortynningsmiddel for reaksjonen, ved en temperatur i området fra 30 - 70°, foretrukket fra 40 - 50°C, i en periode på 2 - 6 timer, den oppnådde kaliumkarboksymetylcellulose frafiltreres og tørkes ved en temperatur opp til 120°C.

Kaliumkarboksymetylcellulose har de samme polymerisasjonsgrader som angitt i det foregående for natriumkarboksymetylcellulose.

Med hensyn til leirekomponentene velges disse fra bentonitt, attapulgitt og sepiolitt, enten hver for seg eller som en blanding.

Med hensyn til de fluidiserende midler, velges disse fra tanniner, alkalimetallpolyfosfater, behandlede ligniner og lignosulfonater, særlig jern-lignosulfonater og krom-lignosulfonater.

Med hensyn til de vektøkende midler velges disse fra barytt, kalksten, hematitt, magnetitt, sideritt.

Med hensyn til smøremidler velges disse fra mineral- og plante-oljer, emulsjoner, overflateaktive midler.

Pluggingsmidlene kan ha lamellær karakter, og i dette tilfellet velges de foretrukket fra cellofan (transparent, fleksibelt cellulose-arkmateriale fremstilt fra viskose), mica og vermiculitt, eller kan ha kornform og i dette tilfellet velges de foretrukket fra kalksten, gilsonitt, mandelskall, eller også fibrøs karakter, og i dette tilfellet velges de foretrukket fra asbest, halm og vegetabiliske fibre.

I det følgende anføres eksempler som illustrerer oppfinnelsen.

Karboksymetylcellulose (K-CMC) ifølge eksemplene 1 og 2 kan eventuelt anvendes i kombinasjon med de polyanioniske cellulose (K-PAC) ifølge foreliggende oppfinnelsen.

#### **EKSEMPEL 1**

100 g cellulose med størrelse 5x5 mm og 1 mm tykkelse ble innført i en roterende bladeltmaskin, sammen med 500 ml vannfri metanol.

Når massen var jevnt knadd ble den filtrert på et Gooch G3 filter under vannpumpevakuum, og cellulosen ble presset på filteret for å fjerne metanol så fullstendig som mulig.

Cellulosen ble fjernet fra filteret og tørket i en ovn under vakuum ved 80°C.

Den tørkede cellulose ble under en nitrogenatmosfære innført i en kolbe inneholdende dispergeringsmidler, som besto av en blanding av 819 g isopropanol og 145 g vann, og deretter ble en vandig oppløsning av 50 vekt% KOH (48,2 g KOH i 48,2 g H<sub>2</sub>O) tilsatt under kontinuerlig omrøring. Reaksjonen fikk foregå i omtrent 1 time ved romtemperatur slik at det ble oppnådd en homogen masse.

Deretter ble en alkoholholdig oppløsning av 38,8 g monokloreddiksyre i 62,4 g isopropanol innført i løpet av en periode på 30 minutter. Ved avslutningen av tilsetningen av monokloreddiksyren, som startet ved romtemperatur, var temperaturen steget til 40°C.

Reaksjonen fikk foregå i 1 time ved 40°C og reaksjonsblandingen ble deretter oppvarmet til 65°C.

Denne temperatur ble opprettholdt i 2 timer og ble så redusert til omtrent 50°C i løpet av en periode på omtrent 2 timer.

Omrøringen ble så stanset og reaksjonsblandingen fikk stå over natten.

Dagen etter ble reaksjonsblandingen filtrert på Gooch-filter, og kaliumkarboksymetylcellulose ble tørket i en ovn under vakuum ved 110°C.

Karboksymetylcellulosen fremstilt på ovennevnte måte ble sammenlignet med natriumkarboksymetylcellulose som kan fås i handelen, og den ble i tillegg til egenskapen med å tilføre Kioner uten noen kaliumsalt-tilsetning, også funnet å ha en høyere tilsynelatende viskositet, og viste således en lavere depolymeriseringsgrad av cellulosen anvendt som utgangsmaterial.

#### **EKSEMPEL 2**

Dette eksempel viser ytterligere fremstillinger av kaliumsaltet av en cellulosekarboksymetyleter.

Til 10 kg trecellulose i findelt form, innført i en reaktor som kan sikre en homogen dispersjon av cellulose i den flytende fase, tilsettes 50 l av en azeotrop blanding av isopropylalkohol og vann og 8,6 kg KOH 90%.

Etter 1 1/2 times omrøring ved 20°C, tilsettes 7,3 kg monokloreddiksyre oppløst i 8 l isopropylalkohol. Tilsetningen må gjennomføres på en slik måte at temperaturen ikke overstiger 45°C. Temperaturen økes så til 70°C i løpet av 1 time, og holdes i 1 time ved denne verdi under omrøring.

Reaksjonsblandingen avkjøles og den faste fase isoleres ved filtrering og tørkes så til å gi 20,5 kg kaliumsalt av karboksymetylcellulose med lav molekylvekt (K-CMC/LV).

Den analytiske karakterisering av produktet er vist i det følgende.

Den ovennevnte fremstilling gjentas ved å gå ut fra cellulose fra bomullslintere, med en høyere molekylvekt enn trecellulose.

Det oppnådde produkt ble gitt betegnelsen K-CMC/HV.

Fremstillingsbetingelsene var de samme.

K-CMC/HV ble rensert som følger: 1 kg K-CMC/HV dispergeres i 7 l av en azeotrop isopropanol-vann-blanding, og dispersjonen omrøres i en halv time for ekstraksjon av innholdet av salter som reaksjons-biprodukter.

Massen filtreres og den fuktige faste fase underkastes de samme operasjoner et tilstrekkelig antall ganger slik at det etter tørking oppnås et produkt med et innhold på 98,0% i forhold til den tørre substans.

Produktet gis betegnelsen K-CMC/HV/P.

De analytiske egenskaper til de således oppnådde produkter er:

175644

|  | 11              |                 |                   |
|--|-----------------|-----------------|-------------------|
|  | <u>K-CMC/LV</u> | <u>K-CMC/HV</u> | <u>K-CMC/HV/P</u> |
| Karboksymetyl-substitusjonsgrad            | 0,85            | 0,9             | 0,9               |
| Brookfield viskositet, LTV<br>20°C, 60 opm |                 |                 |                   |
| Konsentrasjon = 2%; cP                     | 23              | 2500            |                   |
| Konsentrasjon = 1%; cP                     |                 |                 | 2000              |
| Innhold, %                                 | 61,0            | 60,4            | 98,0              |

### EKSEMPEL 3

Til 10 kg bomullslintere i findelt form, innført i en reaktor som kan sikre en homogen dispergering av cellulose i den flytende fase, tilsettes 60 l azeotrop isopropylalkohol/vannblanding og 11,5 kg KOH 90%.

Etter 1 1/2 times omrøring ved 20°C, tilsettes 4,9 kg monokloreddiksyre oppløst i 5 l azeotrop isopropylalkohol. Tilsetningen må gjennomføres slik at temperaturen ikke overstiger 40°C. Temperaturen heves så til 50°C og opprettholdes i en time ved denne verdi.

Etter avkjøling av reaksjonsblandingen tilsettes ytterligere 4,8 kg monokloreddiksyre oppløst i 5 l azeotrop isopropylalkohol, og temperaturen økes til 70 - 75°C i løpet av en times tid. Temperaturen opprettholdes så ved denne verdi i ytterligere en time, hele tiden under omrøring. Reaksjonsblandingen avkjøles og den faste fase isoleres ved filtrering, og filterresten tørkes til å gi 23 kg kaliumsalt av cellulosekarboksymetyler.

Den reologiske karakterisering av produktet tillater at det klassifiseres som en polyanionisk cellulose (K-PAC/1) (se eks. 5).

Den analytiske karakterisering av produktet er angitt i det følgende.

En annen fremgangsmåte for å oppnå en cellulosekarboksymetyler med høy yteevne er som følger:

Fremgangsmåten gjennomføres, som i det foregående, inne i en tett reaktor, som kan motstå et trykk på 10 abs.atm., under anvendelse av bomullslintere og under anvendelse av 4, 5 kg monokloreddiksyre ved den andre tilsetning. Ved slutten av reaksjonen med monokloreddiksyre tilsettes reaktoren 0,3 kg etylenoksyd og massen holdes omrørt inntil overtrykket forsvinner. Reaksjonsblandingen nøytraliseres med 0,2 kg eddiksyre og prosessen fortsetter som i det foregående, idet det oppnås et produkt som gis betegnelsen K-PAC/2.

De oppnådde produkter har følgende egenskaper:

|  | <u>K-PAC/1</u> | <u>K-PAC/2</u> |
|--|----------------|----------------|
| Karboksymetyl-substitusjonsgrad                          | 1,1            | 1,05           |
| Molar etylenoksyd-substitusjon                           | -              | 0,06           |
| Fann tilsynelatende viskositet, 1% ved 20°C, 600 opm, cP | 60             | 55             |
| Innhold, %   | 59,0           | 57,5           |

#### **EKSEMPEL 4**

Det foreliggende eksempel viser de reologiske egenskaper til et slam oppnådd ved å anvende K-CMC/LV, i sammenligning med et slam oppnådd ved å anvende natriumsaltet av en CMC med et tilsvarende innhold.

En bentonittsuspensjon fremstilles ved å tilsette 40 g bentonitt (Magcogel) til 1000 ml av deionisert vann.

Suspensjonen settes bort over natten.

Til 416 g av utgangssuspensjonen tilsettes 8 g KCl under omrøring, og etter fullstendig oppløsning av KCl tilsettes 0,4 g KOH. Til det nevnte fluid tilsettes så den nødvendige mengde cellulosekarboksymetyleter. De reologiske egenskaper av filtratet kontrolleres etter 16 timers aldring ved romtemperatur og 5 minutters omrøring på et Hamilton Beach apparat.

Slammet blir så oppsamlet og direkte innført i aldringscellen hvor nitrogen gjennombobles i 15 minutter, og underkastes så en ytterligere 16 timers aldring ved 121°C inne i en roterende ovn inneholdende stålceller.

Bedømmelsen ble gjennomført ved romtemperatur i henhold til vanlig prosedyre, ved å anvende et FANN mod. 35 SA/SR 12 viskosimeter.

Resultater etter aldring i 16 timer ved romtemperatur

| <u>Cellulose-eter</u><br>Konsentrasjon<br>(g/100 ml) | <u>Na-CMC</u> |           |           |           | <u>K-CMC/LV</u> |           |           |           |
|--|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
|  | <u>AV</u>     | <u>PV</u> | <u>YP</u> | <u>FL</u> | <u>AV</u>       | <u>PV</u> | <u>YP</u> | <u>FL</u> |
| -  | 26            | 5         | 42        | 59        | 26              | 5         | 42        | 59        |
| 0,2  | 8             | 5         | 6         | 18,2      | 10              | 5         | 10        | 15,5      |
| 0,4  | 6             | 5         | 2         | 11,7      | 9               | 7         | 4         | 10,8      |
| 0,6  | 8             | 8         | 0         | 9,5       | 12              | 10        | 4         | 7,6       |
| 0,8  | 10            | 9         | 2         | 7,8       | 15              | 12        | 6         | 6,8       |
| 1,0  | 12            | 10        | 4         | 6,6       | 18              | 14        | 8         | 6,1       |
| 1,2  | 14            | 12        | 4         | 6,5       | 22              | 16        | 12        | 5,7       |

Resultater etter aldring i 16 timer ved 121°C

| <u>Cellulose-eter</u><br>Konsentrasjon<br>(g/100 ml) | <u>Na-CMC</u> |           |           |           | <u>K-CMC/LV</u> |           |           |           |
|--|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
|  | <u>AV</u>     | <u>PV</u> | <u>YP</u> | <u>FL</u> | <u>AV</u>       | <u>PV</u> | <u>YP</u> | <u>FL</u> |
| 0,6  | 13            | 8         | 10        | 11,3      | 19              | 8         | 22        | 10,0      |

14

|     |    |    |   |      |    |    |    |     |
|-----|----|----|---|------|----|----|----|-----|
| 0,8 | 12 | 8  | 8 | 12,4 | 17 | 11 | 12 | 8,1 |
| 1,0 | 11 | 8  | 6 | 8,8  |    | -  | -  | -   |
| 1,2 | 12 | 10 | 4 | 7,2  | 20 | 14 | 12 | 6,0 |

Forklaring av forkortelsene:

- AV Tilsynelatende viskositet (cP)
- PV Plastisk viskositet (cP)
- YP Faktor for flyteevne (pund/100ft<sup>2</sup> = 47,07.10<sup>-6</sup>bar)
- FL API fluidtap (ml)

#### EKSEMPEL 5

En bentonittsuspensjon fremstilles ved å tilsette 40 g Cinicol-bentonitt til 1000 ml deionisert vann. Suspensjonen settes bort over natten.

Til 416 g av denne utgangssuspensjon tilsettes 16 g KCl under omrøring, og etter fullstendig oppløsning av KCl tilsettes 0,6 g KOH. Til den nevnte suspensjon tilsettes 2,8 g (0,7%) K-CMC/LV pluss variable mengder K-PAC/1. Suspensjonen omrøres i 20 minutter på Hamilton Beach apparatet og de reologiske- og kontrollegenskaper av filtratet måles. En parallell test gjennomføres under anvendelse av variable mengder K-CMC/HV sammen med 2,8 g K-CMC/LV.

Resultatene viser den bedre reologiske opptreden av K-PAC i forhold til den høyviskøse K-CMC/HV:

| <u>Konsentrasjon</u><br>(g/100 ml) | <u>K-PAC/1</u> |           |           |           | <u>K-CMC/HV</u> |           |           |           |
|------------------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
|                                    | <u>AV</u>      | <u>PV</u> | <u>YP</u> | <u>FL</u> | <u>AV</u>       | <u>PV</u> | <u>YP</u> | <u>FL</u> |
| 0,3                                | 20             | 13        | 14        | 7,1       | -               | -         | -         | -         |
| 0,5                                | 29             | 19        | 20        | 5,8       | 26              | 18        | 16        | 6,4       |
| 0,7                                | 42             | 27        | 30        | 5,0       | 37              | 27        | 21        | 6,1       |
| 0,9                                | -              | -         | -         | -         | 49              | 33        | 32        | 6,5       |

Med hensyn til betydningen av AV, PV, YP og FL, se foregående eksempel 5.

**EKSEMPEL 6 (Sammenligning)**

Fremgangsmåten gjennomføres som følger:

a) Slamfremstilling:

Til 100 ml drikkevann settes 8 g natriumbentonitt under omrøring ved anvendelse av et Hamilton Beach apparat ved 9000 opm. Suspensjonen holdes omrørt i 20 minutter. Deretter tilsettes 3,2 g CMC/LV og 1,6 g CMC/HV. Blandingen omrøres i ytterligere 5 minutter, og 0,2 g KOH tilsettes. Blandingen omrøres i ytterligere 20 minutter. Slammet innføres så i stålceller og aldres i 16 timer ved 66°C mens cellene holdes på roterende sylindere.

b) fremstilling av leiregrus:

Leireprøven som skal undersøkes knuses og siktes. Fraksjonen mellom 10 og 20 mesh ASTM isoleres og leiren kondisjoneres under atmosfærisk trykk over natten.

c) inhiberingstest:

350 ml aldret slam i henhold til a) ovenfor og 20 g leire fremstilt i henhold til b) ovenfor, innføres i en stålcelle. Stålcellen holdes i 3 timer ved 104°C på roterende sylindere. Etter avkjøling av cellen helles dens innhold ut over en 177 $\mu$  (80 mesh ASTM) sikt. Resten vaskes med isopropanol og kondisjoneres så i en ovn ved 70°C i 3 timer. Den således oppnådde grus siktes på nytt på en 177 $\mu$  (80 mesh ASTM) sikt og kondisjoneres ved romtemperatur over natten. Mengden gjenvunnet leire a) veies, og til slutt beregnes gjenvinningsprosenten i forhold til den initiale mengde b).

$$\text{Gjenvinning\%} = 100 \text{ a/b}$$

Ved å arbeide som anført i det foregående, ble to slam

sammenlignet som inneholdt henholdsvis kalium- og natrium-CMC (LV + HV). Den anvendte leire var av kvarts-illittnatur med små mengder kaolinitt og montmorillonitt.

Gjenvinningen på 177 $\mu$  (80 mesh ASTM) sikten var 70% i tilfellet av kaliumsalt, i forhold til 10% i tilfellet av natriumsalt.

#### EKSEMPEL 7 (Sammenligning)

Ved å arbeide som omtalt i eks. 6 ble det sammenlignet to slam, som henholdsvis inneholdt K-CMC (LV + HV) og Na-CMC (LV + HV), med varierende mengder KCl (2,0; 2,5; 3,0 g/400 ml) tilsatt til den sistnevnte. Ved å gå frem på denne måte er det ved interpolering mulig å slutte seg til oppførselen ved en konsentrasjon av KCl ekvivalent med oppførselen der hvor total mengde K-ioner er inneholdt i K-CMC slammet (2,3 g/400 ml).

Den anvendte leire (A type) viste seg ved røntgen-diffraktometrisk analyse å bestå av kvarts og kaolinitt, med små mengder illitt, kloritt, kalsitt.

De oppnådde resultater er:

#### % gjenvinning

|                   |                                   |
|-------------------|-----------------------------------|
| K-CMC slam        | 90% (gjennomsnitt av tre verdier) |
| Na-CMC + KCl slam | 85,7                              |

Det foregående viser, ved siden av fordelene med å anvende bare ett tilsetningsmiddel for å styre de reologiske egenskaper av slammet og for styring av leirene, også det overraskende forhold at systemet viser seg å være mere aktivt ved inhibering av leirer når kaliumionet anvendes som et CMC-salt enn når det ble anvendt som KCl, som det vanlig gjør.

**EKSEMPEL 8 (Sammenligning)**

Denne test ble gjennomført ved å arbeide som i eks. 6, under anvendelse av en leire (B-type) som utgjøres av illitt og kvarts, med små mengder kaolinitt og montmorillonitt. Den eneste endring var at aldringen av slammet inneholdende leiren ble gjennomført ved 66°C i stedet for 104°C.

Resultatene, som er en ytterligere bekreftelse av konklusjonen i eks. 7, er:

|                   | <u>% gjenvinning</u> |
|-------------------|----------------------|
| K-CMC slam        | 76,7                 |
| Na-CMC + KCl slam | 70,0                 |

**EKSEMPEL 9 (Sammenligning)**

Denne test ble gjennomført som i eks. 6, under anvendelse av en leire (D-type) basert på montmorillonitt.

Resultatene er som følger:

|              | <u>% gjenvinning</u> |
|--------------|----------------------|
| K-CMC        | 90,0                 |
| Na-CMC + KCl | 83,0                 |

Resultatene viser på nytt det uventede forhold at den samme mengde kaliumioner i liknende slam viser en annen oppførsel som en følge av om kaliumionene tilsettes med et CMC kaliumsalt, eller i form av kaliumklorid, som er klart fordelaktig i favør av det første tilfellet.

**EKSEMPEL 10 (Sammenligning)**

Denne test ble gjennomført som i eks. 6, under anvendelse av en leire (C-type) som utgjøres av montmorillonitt, kvarts, kaolinitt og illitt, med overveiende montmorillonitt-karakter.

Resultatene er følgende:

|              | <u>% gjenvinning</u> |
|--------------|----------------------|
| K-CMC        | 60,0                 |
| Na-CMC + KCl | 58,0                 |

**EKSEMPEL 11 (Sammenligning)**

1,4 g K-CMC/HV, renses til et innhold på 98,0% regnet på tørrstoffet, oppløses i 400 ml deionisert vann, ved omrøring med et Hamilton Beach apparat i 20 minutter. Fann tilsynelatende viskositet ved 25°C er 28 cP. Parallelt ble det fremstilt tre oppløsninger av 1,24 g høyviskositet Na-CMC, renses til innhold 98,2%, i 400 ml avionisert vann. Til de tre Na-CMC oppløsninger ble det tilsatt 0, 0,3, og 0,4 g KCl/400 ml.

Fann tilsynelatende viskositeter ved 25°C er henholdsvis 29,5 cP, 20,0 cP, 19,0 cP. Ved å arbeide i henhold til punktene (b) og (c) i det ovenstående eksempel 6, men ved å erstatte slammet i eks. 6 med de ovenfor fremstilte oppløsninger, ble tester med leireinhibering gjennomført. En leire av D-typen, basert på montmorillonitt, ble anvendt.

| Resultatene er som følger:          | <u>% gjenvinning</u> |
|-------------------------------------|----------------------|
| Renset K-CMC/HV                     | 79,0                 |
| Renset Na-CMC/HV                    | 3,0                  |
| Renset Na-CMC/HV + 0,3 g KCl/400 ml | 7,5                  |
| Renset Na-CMC/HV + 0,4 g KCl/400 ml | 11,0                 |

I og med at total mengde kalium inneholdt i oppløsningen av K-CMC/HV tilsvarer 0,35 KCl/400 ml, vises klart fordelene som oppnås ved bruk av kaliumsaltet av cellulosekarboksymetyleter.

#### **EKSEMPEL 12 (Sammenligning)**

Et boreslam som bestod av vann, bentonitt (3 vekt%), K-CMC/LV (1 vekt%), K-CMC/HV, (0,5 vekt%) og KOH (0,2 vekt%) ble anvendt for boring av en brønn i Foggiaprovinsen (Italia), lokalitet Candela, til maksimal dybde 1672 m.

I en dybde på fra 214 - 940 m ble brønnen boret gjennom et lag av lysegrå leire med nærvær av opp til maksimalt 20% sand.

Fra 940 - 1485 m ble hullet boret gjennom grå sandholdige leirer med lag av sand og sandsten.

Fra 1485 - 1672 m ble hullet boret gjennom mergel-silt-leirer med spor av sand.

Volumet av brønnen med diameter 21,6 cm (8,5") avvek bare med 4,11% fra det teoretiske volum.

I en sammenlikningsbrønn boret i det samme området, med et boreslam inneholdende bentonitt (3 vekt%), lav-viskositets Na-CMC (1 vekt%), høyviskositets Na-CMC (0,5 vekt%), NaOH (0,2 vekt%) og lignosulfonater (1 vekt%) til en bunndybde på 1615 m, var volumet av boringen med diameter 21,33 cm (8.5") 46,64% større enn den teoretiske verdi.

Med referanse til utmerkede egenskaper av kaliumsaltene av dataene ifølge eksemplene 1 til 12 er de polyanionisk cellulose (K-PAC) i samsvar med oppfinnelsen således påvist.

**PATENTKRAV**

1. Vandig boreslam som reduserer leirehydratisering og som eventuelt inkluderer et kaliumsalt av karboksymetylcellulose (K-CMC) med en minste karboksymetylsubstitusjonsgrad på 0,8, karakterisert ved at det i vandig medium omfatter:

- a) fra 0,1 - 5 vekt% i forhold til den totale vekt av boreslammet, av et kaliumsalt av en polyanionisk cellulose (K-PAC) med en motstand overfor elektrolytter, uttrykt som forholdet mellom viskositeten av en 0,6 % oppløsning av det rene polyanioniske cellulosekaliumsalt (K-PAC) i en 4,0 % vandig oppløsning av NaCl og viskositeten av den nevnte 0,6 % oppløsning av det rene polyanioniske cellulosekaliumsalt (K-PAC) i destillert vann, på mer enn 0,9, og fremdeles fremviser filtratreduserende evne opp til 150°C,
- b) fra 2 - 8 vekt% leire,
- c) fra 0,05 - 2 vekt% av et fluidiserende middel valgt fra tanniner, alkalimetallpolyfosfater, behandlede ligniner og lignosulfonater,
- d) fra 5 - 30 vekt% av et pluggende middel valgt fra cellofan, mica, vermiculitt, kalksten, gilsonitt, mandelskall, asbest, halm og vegetabiliske fibre, og eventuelt
- e) vektøkende materialer, smøremidler og fra 0,5 - 2 vekt% av overflateaktivt middel.

2. Boreslam som angitt i krav 1, karakterisert ved at det inneholder ytterligere og andre kaliumsalter enn kaliumsaltene av polyanionisk cellulose (K-PAC).

3. Boreslam som angitt i krav 2, karakterisert ved at de ytterligere kaliumsalter er valgt fra kaliumklorid og kaliumglykolat.

4. Boreslam som angitt i krav 3, karakterisert ved at kaliumkloridet og kaliumglykolatet inneholdes i det urensede kaliumsalt av en polyanionisk cellulose (K-PAC).
5. Boreslam som angitt i krav 1, karakterisert ved at det eventuelt inkluderte kaliumsalt av karboksymetylcellulose (K-CMC) har en motstand overfor elektrolytter, uttrykt som forholdet mellom viskositeten av en 0,6 % oppløsning av det rene karboksymetylcellulosekaliumsalt (K-CMC) i en 4,0 % vandig oppløsning av NaCl og viskositeten av den nevnte 0,6 % oppløsning av det rene karboksymetylcellulosekaliumsalt (K-CMC) i destillert vann under 0,9.
6. Anvendelse av boreslammet som angitt i et eller flere av kravene 1 - 5 for boring gjennom leirelag, hvor hydratisering av leirene som omgir et borehull inhiberes.