



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8502323**

Nederland

⑰ NL

- ⑤4 **Middelen om bij boorspoelingen, die tweewaardige kationen bevatten, verlies aan vloeistof te beheersen.**
- ⑤1 Int.Cl⁴.: C09K 7/02.
- ⑦1 Aanvrager: National Starch and Chemical Corporation te Bridgewater, New Jersey, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8502323.
- ②2 Ingediend 23 augustus 1985.
- ③2 Voorrang vanaf 12 september 1984.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 650316 .
- ⑥2 - -

- ④3 Ter inzage gelegd 1 april 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Titel: Middelen om bij boorspoelingen, die tweewaardige kationen bevatten, verlies aan vloeistof te beheersen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de toepassing van emulsie-copolymeren als middelen ter beheersing van verlies aan vloeistof in boorspoelingen met laag gehalte aan vaste stof en in zware boorsuspensies. De copolymeren verschaffen aan boorspoelingen op basis van water en aan suspensies, die grote hoeveelheden tweewaardige kationen, zoals van calcium en magnesium, bevatten, een uitstekende beheersing van verlies aan vloeistof.

Bij het boren van ondergrondse putten en in het bijzonder wanneer daarbij rotatie-methoden worden gebruikt, vervullen boorspoelingen of -suspensies een verscheidenheid van functies, die factoren als daar zijn de boorsnelheid, de kosten, het rendement en de veiligheid van de operatie beïnvloeden. Boorspoelingen worden rondgevoerd, omlaag door de boorschacht, vanuit de onderzijde van de boorkop en omhoog door de ringvormige ruimte tussen de boorpijp en de formatiewand naar het oppervlak, waar zij mechanisch of chemisch kunnen worden behandeld en in kringloop kunnen worden teruggevoerd. De spoelingen verschaffen smering op het punt, waar de boorkop in een geologische formatie snijdt, alsmede langs de lengte van de roterende boorpijp. Terwijl zij het systeem smeert, verwijdert de spoeling warmte, die geproduceerd wordt door de snijwerking van de boorkop, terwijl zij bovendien de belangrijke taak van het transporteren van door het systeem geproduceerd boorafval naar het oppervlak uitvoert, waar dit afval wordt verwijderd. Een aanvaardbare boorspoeling moet substantie hebben en toch vrij vloeiend zijn met een meetbare, betrekkelijk lage viscositeit, teneinde gemakkelijk verpompbaar te zijn. Bovendien moet de spoeling een aanvaardbare gel-sterkte bezitten, teneinde het vaste materiaal te suspenderen, indien circulatie wordt onderbroken, en opeenhoping van vaste stoffen bij de boorkop te verhinderen, waarbij aldus mechanische opstopping wordt voorkómen.

Boorspoelingen moeten ook voldoende vereffeningsdruk verschaffen om van nature voorkomende vloeibare of gasvormige componenten, die in de met de boor doorboorde formaties worden aangetroffen, te kunnen bevatten. Door geschikte suspensie-formuleringen toe te passen, kunnen eventuele instortingen of erupties, die het gevolg zijn van onbeheerste

toevloeden van formatie-vloeistoffen worden verhinderd.

Overmatig verlies van vloeistof naar de formatie resulteert in verhoogde spoelings-viscositeiten, hetgeen behalve een slechtere verwijdering van boorafval en een slechtere smering beperkingen van boortijden veroorzaakt. Behalve dat zij het vloeien van formatie-vloeistoffen in het boorgat verhinderen, dienen boorspoelingen daarom ook het uitvloeien van vloeistof in de formatie tot een minimum te beperken. Beide functies worden vervuld door het vermogen van de spoeling een comprimeerbare, dunne (doch in hoofdzaak ondoorlatende) filterkoek te vormen tegen blootgestelde, doorlatende formaties, die samengesteld zijn uit natuurlijke vaste stoffen, die in de boorput worden aangetroffen en de vaste stoffen, die in de boorspoeling aanwezig zijn. Behalve dat een filterkoek dun moet zijn, verdient het ook de voorkeur, dat zij glad en stevig, doch flexibel is. Omgekeerd zijn slechte filterkoeken dik, klonterig en/of bros. Indien dergelijke gebrekkige filterkoeken worden gevormd, zullen deze extra problemen opleveren, zoals abnormale pijp-dregging ("pipe drag"), vastklemming door drukverschil ("differential pressure sticking"), drukschommelingen en zwabberen ("swabbing").

De meest gebruikelijke middelen om verlies aan vloeistof te beheersen zijn uit klei bestaande vaste stoffen, die in de waterhoudende boorsuspensies aanwezig zijn. Door een brede deeltjesgrootte-verdeling van colloïdale vaste stoffen te verschaffen, wordt een compacte filterkoek verkregen met zowel geringe porositeit als geringe doorlatendheid, daar deeltjes met een geringere grootte de openingen, die tussen de deeltjes met grotere afmetingen bestaan, dicht stoppen. Bentoniet-klei, dat, vergeleken met andere kleisoorten, een groter percentage aan kleine deeltjes bevat, wordt vaak als het belangrijkste middel voor het beheersen van de filtratie toegepast.

Wanneer de toepassing van kleisoorten alleen het verlies aan vloeistof van een boorspoeling niet tot een niveau verlaagt dat voldoende is om schade aan de formatie alsmede aan de booruitrusting te elimineren, worden veelal organische colloïden gebruikt. De colloïden brengen in de waterhoudende spoeling hydratatie teweeg en beginnen de hiaten en poriën tussen de kleideeltjes te overbruggen, hetgeen resulteert in een filterkoek, die meer ondoorlatend is. Typische organische colloïden zijn

onder meer, bijvoorbeeld, voorgegelatineerd zetmeel, carboxymethylcellulose en polyanionactieve cellulose. Deze stoffen zijn niet zonder nadelen. Zo is bijvoorbeeld van zetmeelsoorten bekend, dat zij, ofschoon zij enige zout-tolerantie bezitten, onderhevig zijn aan bacteriële aantasting en thermische achteruitgang bij een temperatuur boven 121°C (250°F). Carboxymethylcellulose is ook onderhevig aan thermische achteruitgang en ofschoon bekend is, dat zij in calcium- en natrium-systemen effectief is, wordt zij minder effectief wanneer de zoutconcentraties hoger zijn dan ongeveer 50.000 ppm. Polyanionactieve cellulose wordt als gevolg van haar betrekkelijk hoog niveau van zout-tolerantie in zout-systemen toegepast; dit colloïde produceert echter vaak een ongewenste indikking of gclering van de boorspoelingen, hetgeen zijn zout-tolerantie overschaduwt.

Veel in water oplosbare homo- en copolymeren op basis van vinylmonomeren zijn ook bruikbaar gebleken als toevoegsels om verlies aan vloeistof te beheersen.

In het U.S. octrooischrift No. 2.650.905 (gepubliceerd op 1 september 1953 op naam van R. Fordyce et al.), werd aangetoond, dat de toepassing van gesulfoneerde polystyreen-polymeren de vorming van in hoofdzaak ondoorlatende films rond de wanden van de boorgaten bevordert, terwijl daarbij tegelijkertijd de viscositeit van de boorsuspensies niet ongunstig wordt beïnvloed.

Volgens U.S. octrooischrift No. 4.455.240 (gepubliceerd op 19 juni, 1984 op naam van C.A. Costello) vertoonden boorspoelingen, die behandeld waren met carbonzure, functionele polyamfolytische co- of terpolymeren, die anionactieve, kationactieve en eventueel niet-ionogene meer-eenheden bevatten, hadden verlaagde verliezen aan vloeistoffen.

In het U.S. octrooischrift 2.718.497 (gepubliceerd op 20 september, 1955 ten name van W. Oldham et al.) wordt beschreven, dat droge of oplosings-copolymeren die carbonzuurzout-groepen bevatten, in een verhouding van een carbonzuurzout-groep per twee tot zes koolstofatomen van een lineaire keten, aan waterhoudende voorsuspensies beheersing van vloeistofverlies verschaffen. Polymeren, die toegepast kunnen worden, zijn onder meer dié, welke verkregen zijn door polymerisatie van onverzadigde alifatische monocarbonzuren, zoals acryl- of methacrylzuur. Gehydrolyseerde en verzeepde polymeren en copolymeren van acrylamide, acrylonitril en de

8502523

alkylesters van acrylzuur, werden ook als bruikbaar beschreven. Van de toevoegsels wordt gezegd, dat zij slechts een beperkte hoeveelheid calcium- en andere aardalkalimetaal-ionen sequesteren.

In U.S. octrooischrift No. 2.775.557 (gepubliceerd op 25 december, 1956 ten name van R. Morgan) wordt de toepassing beschreven van in water oplosbare zouten van acrylamide-acrylzuur-copolymeren in een boorsuspensie als wand-afdichtingsmiddelen met verbeterde eigenschappen wat betreft het vasthouden van water, zonder de viscositeit van de suspensie te vergroten. Van copolymeren met molaire verhoudingen van acrylamide:acrylaat = 60:40 tot 75:25 werd aangetoond, dat zij in met zout verontreinigde boorsuspensies, die bijvoorbeeld verzadigd natriumchloride of in geringe mate oplosbaar calciumsulfaat of calciumhydroxyde bevatten, zorgen voor beheersing van verlies aan vloeistof.

Ofschoon het U.S. octrooischrift No. 3.323.603 (gepubliceerd op 6 juni 1967 ten name van J. Lummus et al.) niet gericht is op beheersing van vloeistofverlies, is daarin de toepassing beschreven van acrylaat-acrylamide-copolymeren in boorspoelingen met een laag gehalte aan vaste stoffen. Kleine hoeveelheden, dat wil zeggen 0,000026-0,00036 kg/liter (0,005-0,15 pounds per barrel van 42 gallon (ppb)) van de sterk gehydrolyseerde polymeren, toegevoegd aan systemen, die geringe concentraties aan bentoniet en minder dan 500 ppm Ca^{++} -ionen bevatten, bleken op het bentoniet een gunstige invloed te hebben, terwijl zij andere kleisoorten, die in het systeem aanwezig waren, uitvlokten.

In het U.S. octrooischrift No. 3.072.569 (gepubliceerd op 8 januari, 1963 op naam van F. Siegele) worden middelen ter beheersing van vloeistofverlies beschreven, die bij verhoogde temperaturen bruikbaar zijn in boorsuspensies op basis van klei, welke suspensies gehalten aan calcium-ionen bezitten van ten minste 500 ppm. De middelen zijn opgebouwd uit een in hoofdzaak homogene lineaire koolwaterstofketen, die zowel hydroxyl- als carbonzuur-groepen bevat, zoals bijvoorbeeld copolymeren van vinylacetaat en hetzij een carbonzuur-monomeer of derivaat daarvan, dat bij hydrolyse hydroxyl-, respectievelijk carbonzuurzout-groepen levert.

Ook zijn als middelen ter beheersing van vloeistofverlies vinyl-sulfonaat-vinylamide-polymeren toegepast. Van deze polymeren, die anion-

8502323

actieve sulfo-groepen bevatten, is beschreven, dat zij voor calcium-ionen ongevoelig zijn en als zodanig bruikbaar zijn bevonden bij het boren door formaties, die electrolyt vrijmaken.

Verontreiniging door tweewaardige kationen, zoals van calcium en magnesium, vindt plaats bij het boren door formaties, die electrolyt vrijmaken en die gips, kalk en andere zoutafzettingen bevatten. Indien slechts kleine hoeveelheden calcium-ionen worden aangetroffen, worden de boorsuspensies veelal behandeld met een carbonaat, zoals watervrij natriumcarbonaat, om de ionen te precipiteren teneinde het rendement van de toegepaste middelen ter beheersing van vloeistofverlies te verhogen. Dit is een kostbare, tijdrovende stap, die niet effectief is wanneer grotere hoeveelheden van calcium- en magnesiumzouten, die meer in water oplosbaar zijn (d.w.z. CaCl_2 en MgCl_2), worden aangetroffen, in het bijzonder in het formatie-pekelnat van belangrijke bekkens, zoals het Williston-bekken, North Dakota en het Anadarko-bekken, Oklahoma. Veelal worden boorsuspensies uit vers water of zeewater feitelijk aan een calciumbehandeling onderworpen met hoeveelheden gips of kalk, teneinde problemen, die verbonden zijn met het boren in watergevoelige schalie of kleidragende formaties, te verminderen.

Er bestaat derhalve behoefte aan middelen ter beheersing van vloeistofverlies, die verenigbaar zijn in door zout verontreinigde boerspelingen, zoals die welke grote hoeveelheden calciumionen, alsmede andere tweewaardige ionen bevatten. Indien een toevoegsel in een verontreinigd systeem niet verenigbaar is, kunnen opvallende verhogingen van de boorvloeistofviscositeit optreden of kan uitvloeking van klei het gevolg zijn. Indien gel-vorming het gevolg is, kan de formatie-wand gemakkelijk verstopt raken, waarbij verhinderd wordt, dat later tevoorschijnkomende olie vrij in de produktiezone vloeit.

De onderhavige uitvinding verschaft middelen ter beheersing van vloeistofverlies voor toepassing bij het boren van ondergrondse putten, welke middelen een verbeterde tolerantie ten opzichte van tweewaardige kationen hebben, welke middelen omvatten: water-in-olie-emulsi copolymeren van acrylamide en een in water oplosbaar zout van acrylzuur. Door de middelen toe te passen in hoeveelheden van 0,0012-0,0190 kg/liter (0,5 tot 8,0 ppb), berekend op droge vaste stof, worden boerspelingen

8502323

welke tweewaardige kationen zoals van calcium en magnesium, in hoeveelheden van tenminste 10.000 ppm verschaft met een verbeterde beheersing van vloeistofverlies. De hierbij toegepaste water-in-olie-emulsiecopolymeren, die een molecuulgewicht hebben van tenminste 1 miljoen worden
5 bereid door acrylamide en acrylzuur of een in water oplosbare zout daarvan te copolymeriseren in molverhoudingen van 70:30 tot 95:5, bij voorkeur 80:20 tot 90:10.

De copolymeren kunnen bereid worden door de copolymerisatie van acrylamide en acrylzuur, gevolgd door neutralisatie, of bij voorkeur
10 verkeert het acrylzuur vóór de polymerisatie in de vorm van een in water oplosbaar zout. De hierbij bruikbare acrylamide-acrylaat-copolymeren bezitten een molverhouding acrylamide:acrylaat van 70:30 tot 95:5, bij voorkeur 80:20 tot 90:10.

Om het acrylzuur tot de in water oplosbare zout-vorm te neutraliseren, kunnen alkalimetaal- (d.w.z. natrium- en kalium-) of ammoniumhydroxyden worden gebruikt. De alkalimetaal-hydroxyden worden als gevolg van de ongewenste ontwikkeling van ammoniak uit ammoniumacrylaat-copolymeren, veroorzaakt door de condities bij de meeste boor-operaties, bij voorkeur gebruikt.

20 De copolymerisatie van de monomeren kan tot stand worden gebracht volgens elke aan vaklieden bekende gebruikelijke water-in-olie-emulsiepolymerisatie-techniek hetgeen copolymeren met een hoog molecuulgewicht verschaft. Geschikte werkwijzen zijn onder meer die, welke beschreven zijn in de U.S. octrooischriften Nrs. 3.284.393 (gepubliceerd op
25 8 november 1966 ten name van J. Vanderhoff et al.); Re. 28.474 (heruitgegeven op 8 juli, 1974 ten name van D. Anderson et al.); 3.826.771 (gepubliceerd op 30 juli, 1974 ten name van D. Anderson et al.); 4.070.321 (gepubliceerd op 24 januari, 1978 ten name van L. Goretta et al.); en 4.077.930 (gepubliceerd op 7 maart, 1978 ten name van S. Lim
30 et al.). Deze octrooischriften betreffen de vorming van water-in-olie-emulsies van in water oplosbare alkenisch onverzadigde monomeren. De emulsies worden gevormd door toepassing van een water-in-olie-emulgeermiddel. Een polymerisatiekatalysator van het vrije-radicaal-type wordt aan de emulsie toegevoegd en vervolgens wordt warmte toegevoerd teneinde
35 onder radicaalvormingscondities latices van in water oplosbaar polymeer

8502323

te vormen. De polymeren zijn in het algemeen in de emulsie aanwezig in hoeveelheden van 20-50 gew.% vaste stof.

Ofschoon zij geen bijdrage leveren aan het gedrag van beheersing van vloeistofverlies, worden ná de polymerisatie aan de emulsie bij voor-
5 keur in verterende oppervlakactieve verbindingen met een grote hydrofiel/
lipofiel-balanswaarde (zoals in de literatuur is beschreven, bijvoorbeeld
door de HLB Surfactant System of ICI Americas Inc.) toegevoegd teneinde
het gemak, waarmee de emulsies in water zullen inverteren en derhalve
in een waterhoudende boorspoeling zullen dispergeren, te vergroten.
10 Door deze oppervlakactieve verbindingen te gebruiken is de vereiste tijds-
duur en mate van afschuiving om de copolymeren te dispergeren, aanzienlijk
geringer dan die, welke vereist is voor andere toevoegsels, die kenmerkend
zijn voor het beheersen van vloeistofverlies. Ook is gebleken, dat de
oppervlakactieve verbindingen een verhoogde polymeerstabiliteit verschaft
15 met betrekking tot de tijd door de latexdeeltjes te dispergeren.

De acrylamide-acrylaat-emulsi copolymeren met molecuulgewichten van groter dan een miljoen, zijn verrassenderwijze bruikbaar gebleken in waterhoudende boorspoelingen met lage en hoge gehalten aan vaste stof welke spoelingen belangrijk hoger concentraties aan tweewaardige kationen
20 bevatten, vergeleken met de lage concentraties, die beschreven zijn in de bovenvermelde referenties met betrekking tot acrylzuur-polymeren en -copolymeren. Spoelingen, die hoger gehalten aan calcium-ionen bevatten en bereid zijn uit 4%'s tot 49,4 %'s (verzadigde) oplossingen van calciumchloride in water (ongeveer 10.900-134.800 ppm Ca^{++} -ionen) zijn
25 getoetst, waarbij belangrijke resultaten met betrekking tot vloeistofverlies zijn verkregen. Boorspoelingen, die verzadigde magnesiumchloride (ongeveer 74.800 ppm Mg^{++} -ionen) bevatten, alsmede zoutoplossingen, die grote hoeveelheden van zowel calcium- als magnesium-ionen bevatten, zijn ook geëvalueerd met hetzelfde gunstige gevolg.

Opdat de hieringenoemde copolymeren met het oog op een effectieve beheersing van vloeistofverlies filterkoeken met een aanzienlijke ondoorlatendheid verschaffen, moet de boorspoeling tenminste een kleine hoeveelheid van een vaste overbruggingsstof bevatten. Ofschoon bentoniet of calciumcarbonaat in concentraties van slechts 0,0006 kg/liter
35 (0,25 ppb) een adequate overbrugging hebben verschaft, kunnen andere

3502323

kenmerkende deeltjes, zoals natriumchloridedeeltjes van bepaalde grootte, worden toegepast, waarbij dezelfde resultaten worden verwacht.

De hoeveelheid acrylamide-acrylaat-emulsiecopolymeer, die nodig is om een effectieve beheersing van het vloeistofverlies te verschaffen, varieert met de omstandigheden, die behalve van de kationen-concentratie van de spoeling afhankelijk zijn van factoren, zoals het gewicht en de aard, van de behandelde boorspoeling en het aangetroffen type formatielagen. Gewoonlijk wordt een goede beheersing van vloeistofverlies verwezenlijkt wanneer het copolymeer wordt toegevoegd in hoeveelheden van ongeveer 0,0012-0,0190 kg/liter (0,5 tot ongeveer 8 ppb), bij voorkeur 0,0024-0,0095 kg/liter (1-4 ppb). Het bleek, dat wanneer het behandelingsniveau van het copolymeer wordt verhoogd, de dikte van de geproduceerde filterkoek in het algemeen geringer wordt evenals de hoeveelheid vloeistofverlies.

De molverhouding van het toegepaste copolymeer kan ook het vereiste behandelingsniveau bepalen. In het algemeen zijn hogere behandelingsniveaus van 70:30 acrylamide-acrylaat-copolymeer noodzakelijk in vergelijking tot copolymeren, die grotere molverhoudingen acrylamide tot acrylaat bevatten teneinde gelijke resultaten wat betreft vloeistofverlies te verkrijgen. Bij aanwezigheid van de hoogste niveaus van verontreiniging met tweewaardige ionen (d.w.z. verzadigde calciumchloride), worden bij voorkeur copolymeren toegepast, die minder dan ongeveer 25 mol.% van het acrylaat-bestanddeel bevatten.

Als gevolg van moeilijkheden, die ondervonden worden wanneer gepoogd wordt molecuulgewichten groter dan 1 miljoen, zoals gewoonlijk bij emulsiepolymerisatie-technieken verwacht wordt, nauwkeurig te meten, werden relatieve viscositeiten van de emulsie-copolymeren bepaald. De relatieve viscositeiten van de polymeren werden gemeten met behulp van de volgende procedure, waarbij een Dudley-viscositeitspipet werd gebruikt, die gecalibreerd is voor het bij 38°C (100°F) in 34 seconden afgeven van 100 ml gedeïoniseerd water. Een 0,1 %'s polymeeroplossing werd bereid door toevoeging van 0,2 g (berekend op droge vaste stof) van de acrylamide-acrylaat-emulsie aan een glazen fles van een halve "pint" (= 1/2 x 0,568 liter), die 200 g gedestilleerd water bevatte en uitgerust was met een Bodine-motor, die roerde met 400 omwentelingen per

minuut. De oplossing werd 15 minuten gemengd, waarna men haar nog 30 minuten liet staan. De relatieve viscositeit van een monster was de tijd die nodig was voor een portie van 100 ml van de 0,1% 's oplossing om bij omgevingstemperatuur door de pipet te stromen.

5 De relatieve viscositeit van een emulsie-copolymeer, dat hierin kan worden toegepast, bedraagt tenminste ongeveer 37 seconden. Ofschoon van emulsiocopolymeren, die hogere viscositeiten bezitten, verwacht wordt, dat zij ook een aanvaardbare beheersing van vloeistofverlies in spoelingen, die tweewaardige kationen bevatten, verschaffen, worden die, welke
10 relatieve viscositeiten van 40-60 seconden bezitten, bij voorkeur toegepast.

Tenzij anders is aangegeven, bestond de in de voorbeelden gebruikte standaard-boorspoeling uit 350 ml water en 22,5 g bentoniet. De zout-bevattende spoelingen werden bereid door eerst de aangegeven hoeveelheid
15 zout in het water op te lossen en het te toetsen middel ter beheersing van het verlies aan vloeistof te dispergeren alvorens het bentoniet toe te voegen. De behandelde spoelingen werden 20 minuten geroerd onder toepassing van een Hamilton Beach Multimixer en vervolgens in glazen flessen opgesloten alvorens bij omgevingstemperatuur of 82°C (180°F)
20 statisch te worden verouderd. Na veroudering werden de monsters geëvalueerd op beheersing van verlies aan vloeistof door middel van een standaard-werkwijze, die beschreven is in API Recommended Practice, 13B, mei 1982, Sectie III. Behalve dat van een monster het verlies aan vloeistof werd geregistreerd, werden de dikte alsmede de fysische kenmerken
25 van de filterkoek alleen voor vergelijkende doeleinden genoteerd. In het algemeen werd een filterkoek, die na API-filtratie een dikte bezat van ten hoogste ongeveer 0,397 cm (5/32 inch) beschouwd als aanvaardbaar, waarbij dunnere filterkoeken de voorkeur verdienen. In 350 ml spoeling kwam 1 g middel ter beheersing van verlies aan vloeistof overeen met een
30 behandelingsniveau van 1 ppb (1 pound per barrel = 0,454 kg per 191 liter).

In de nu volgende voorbeelden zijn alle delen gewichtsdelen en alle graden uitgedrukt in graden Celcius, tenzij anders is vermeld. De hoeveelheden van de toegepaste toevoegsels werden berekend op droge basis. Het woord emulsie verwijst hierin naar een water-in-olie emulsie,
35 terwijl het woord calciumchloride betrekking heeft op de dihydraatvorm (d.w.z. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

8502323

VOORBEELD I

Dit voorbeeld geeft een nadere toelichting op het vermogen van een acrylamide-kaliumacrylaat-emulsiecopolymeer in vergelijking tot een natrium-polyacrylaat-emulsiepolymeer om aan calciumbevattende boorspoelingen op effectieve wijze beheersing van verlies aan vloeistof te verschaffen.

Boorspoelingen, die bereid zijn met 4%'s en verzadigde oplossingen van CaCl_2 en 4%'s NaCl in water, werden behandeld met 0,0024 tot 0,0071 kg/liter (1 tot 3 ppb) van de polymeren en 16 uur verouderd bij 82°C (180°F). Resultaten met betrekking tot het verlies aan vloeistof worden aangetroffen in tabel A.

TABEL A

Polymeer ^{*-}	Behandelings-niveau		Verlies aan vloeistof volgens API (ml. in 30 minuten)		
	kg/liter ppb		4%'s NaCl	4%'s CaCl_2	verzadigde CaCl_2
15					
Blanco-controle	-	-	74	115	112
80:20 acrylamide:	0,0024	1	16	146	7
kaliumacrylaat	0,0048	2	8	28	3
	0,0071	3	7	8	2
20					
natrium-poly-	0,0024	1	51	136	190
acrylaat	0,0048	2	29	138	192
	0,0071	3	9	132	176

* Beide polymeren bezaten relatieve viscositeiten van 50 seconden.

De resultaten tonen aan, dat de polymeren in een natrium-systeem beide effectief waren, doch dat alleen het acrylamide-acrylaat-emulsiecopolymeer effectief was in zowel 4%'s als in verzadigde calciumchloride-bevattende spoelingen.

VOORBEELD II

In dit voorbeeld wordt nader toegelicht het vermogen van acrylamide-acrylaat-emulsiecopolymeren in vergelijking tot polyanionactieve cellulose om op effectieve wijze aan boorspoelingen, die hetzij 4%'s

8502323

NaCl of CaCl_2 bevatten, beheersing van verlies aan vloeistof te verschaffen. De spoelingen werden behandeld met 0,0024 tot 0,0071 kg/liter (1 tot 3 ppb) van de polymeren en vervolgens 16 uur bij omgevingstemperatuur verouderd. Zie voor de resultaten tabel B.

5

TABEL B

	Polymeer	Zoutcon- centratie	Polymeerbe- handelings- niveau		Resultatenverlies aan vloeistof volgens API na veroudering bij om- gevingstemperatuur		
			kg/liter	ppb	ml na 30 min	koekdikte 0,079 cm (1/32 inch)	
10							
	70:30 acrylamide: natriumacrylaat ^{a)}	4%'s NaCl	0,0024	1	10	0,079	1
			0,0071	3	9	0,079	1
		4%'s CaCl_2	0,0024	1	64	0,318	4
			0,0071	3	10	<0,079	<1
15							
	70:30 acrylamide: kaliumacrylaat ^{a)}	4%'s NaCl	0,0024	1	< 5	<0,079	<1
			0,0071	3	37	0,159	2
		4%'s CaCl_2	0,0024	1	210	0,476	6
			0,0071	3	10	0,159	2
20							
	polyanionactieve cellulose	4%'s NaCl	0,0024	1	8	0,079	1
			0,0071	3	7	0,079	1
		4%'s CaCl_2	0,0024	1	162	0,794	10
			0,0071	3	45	0,714	9

a) De copolymeren werden op dezelfde wijze bereid als het copolymeer volgens voorbeeld I, waarbij aangenomen is, dat de relatieve viscositeiten ongeveer 50 seconden bedragen.

De resultaten tonen aan, dat ofschoon alle polymeren in het natrium-systeem een goede beheersing van verlies aan vloeistof verschaffen, de emulsie-copolymeren in een systeem, dat een hoog niveau van calcium-ionen bevatte, beter waren dan de polyanionactieve cellulose.

VOORBEELD III

Dit voorbeeld geeft een nadere toelichting op de molaire verhoudingen van acrylamide tot acrylaat, die in het emulsie-copolymeer nodig zijn om een efficiënte beheersing van verlies vloeistof in calciumbevat-

6502323

tende systemen te verschaffen.

Het acrylamide werd aan een emulsie-copolymerisatie met kalium-acrylaat onderworpen in molaire concentraties van 90:10 tot 50:50, waarbij aangenomen is, dat dezelfde relatieve viscositeiten van ongeveer
5 49 seconden werden verkregen. Ook werd een emulsie-polyacrylamide-homopolymeer met een relatieve viscositeit van 40 seconden bereid. Het homopolymeer en de copolymeren werden toegevoegd aan boorspoelingen, die bereid waren uit 4%'s en verzadigde oplossingen van CaCl_2 in water bij behandelingsniveaus van 0,0024-0,0071 kg/liter (1-3 ppb). De spoelingen werden na veroudering gedurende 16 uur bij omgevingstemperatuur
10 en bij 82°C (180°F) geëvalueerd. De resultaten kunnen worden aangetroffen in de tabellen C en D.

De resultaten laten zien dat het copolymeer dat equimolaire hoeveelheden acrylamide en acrylaat bevat in beide calciumsystemen onwerkzaam was. De copolymeren, die tenminste 70 mol% acrylamide omvatten,
15 konden gemakkelijk in de boorfluida worden gedispergeerd, zonder vorming van klonters of significante viscositeitsveranderingen en toch een goede beheersing van fluïdumverlies. Opgemerkt werd dat voor elk bruikbaar copolymeer, hogere behandelingsniveaus nodig waren in de 4% CaCl_2 systemen dan in de verzadigde systemen om een zelfde beheersing van fluïdumverlies te realiseren. Het 100% acrylamide emulsiepolymeer gaf beheersing van het fluïdumverlies in het verzadigde systeem; het boorfluidum werd echter ongewenst dik en uitzettend, hetgeen verstopping van het
20 filtreerpapier tijdens de evaluatie kan veroorzaken.

TABEL C

		Resultaten betr. vloeistofverlies volgens A.P.I. na veroudering bij 82°C (180°F)			
		(ml na 30 minuten)			
5	Mol-verhouding acrylamide:kalium- acrylaat	Behandelings- niveau		4%'s CaCl ₂	Verzadigd CaCl ₂
		kg/liter	ppb		
10	Blanco	-	-	115	112
	50:50	0,0024	1	111	316
		0,0048	2	125	312
		0,0017	3	144	310
	70:30	0,0024	1	206	319
15		0,0048	2	63	59
		0,0071	3	11	19
	80:20 ^{a)}	0,0024	1	295	4
		0,0048	2	56	3
		0,0071	3	25	2
20	85:15	0,0024	1	294	5
		0,0048	2	120	2
		0,0071	3	20	2
	90:10	0,0024	1	293	5
		0,0048	2	60	3
25		0,0071	3	16	2

a) Het copolymeer bezat een relatieve viscositeit van 49 seconden.

TABEL D

		Behandelings- niveau		Vloeistofverlies volgens A.P.I. bij met CaCl ₂ verzadigde spoeling na veroudering bij omgevingstemperatuur
		kg/liter ppb		(ml na 30 minuten)
30	Mol-verhouding acrylamide:kalium- acrylaat			
	Blanco	-	-	104
	50:50	0,0024	1	246
		0,0048	2	204
35		0,0071	3	160
	70:30	0,0024	1	296
		0,0048	2	33
		0,0071	3	4
	80:20	0,0024	1	8
40		0,0048	2	3
		0,0071	3	2

8502523

TABEL D (vervolg)

	90:10	0,0024	1	5
		0,0048	2	3
		0,0071	3	3
5	100:0	0,0024	1	278 ^{a)}
		0,0048	2	26 ^{a)}
		0,0071	3	2 ^{a)}

a) De spoelingen waren zeer dik en gezwollen.

VOORBEELD IV

10 Dit voorbeeld geeft een nadere toelichting op het vermogen van twee acrylamide-kaliumacrylaat-emulsi copolymeren om in boorspoelingen, die verhoogde hoeveelheden calciumchloride bevatten, het verlies aan vloeistof op effectieve wijze te beheersen.

15 Toegepast werd een behandelingsniveau van 0,0048 kg/liter (2 ppb) van een acrylamide-kaliumacrylaat-emulsi copolymeer met een molverhouding 80:20 (met een relatieve viscositeit van 50 seconden) en van een op dezelfde wijze bereid copolymeer met een molverhouding 70:30 (waarvan aangenomen is, dat het dezelfde relatieve viscositeit bezit), waarbij de polymeren werden toegevoegd aan een reeks boorspoelingen, die bereid 20 waren uit 6%'s tot verzadigde oplossingen van calciumchloride in water. De monsters werden 24 uur verouderd bij 82°C (180°F). De resultaten kunnen worden aangetroffen in tabel E.

TABEL E

	Molverhouding acrylamide:kalium- acrylaat	CaCl ₂ - concentratie	Ca++ ppm	Resultaten betr. verlies aan vloeistof volgens A.P.I. na veroudering bij 82°C (180°F) (ml na 30 minuten)
5	70:30	6%	16.362	26
	80:20			18
	70:30	10%	27.270	15
	80:20			21
10	70:30	20%	54.540	14
	80:20			14
	70:30	30%	81.810	10
	80:20			10
15	70:30	40%	109.080	11
	80:20			10
	70:30	45%	122.715	5
	80:20			6
	70:30	49,4%	134.714	168
	80:20	(verzadigd)		3,6

- * Alle filterkoeken bezaten een dikte van minder dan 0,079 cm (1/32 inch)
- 20 behalve voor wat betreft de verzadigde spoeling, die behandeld was met het 70:30 copolymeer, waarbij een koek met een dikte van 1,111 cm (14/32 inch) werd verkregen.

VOORBEELD V

- 25 Een 80:20-acrylamide-kaliumacrylaat-emulsiecopolymeer met een relatieve viscositeit van 50 seconden werd met een toevoegingsniveau van 0,0071 kg/liter (3 ppb) toegevoegd aan een boorspoeling, die bereid was met een verzadigde oplossing van magnesiumchloride in water. De behandelde boorspoeling liet men 16 uur bij 82°C (180°F) verouderen, waarna zij op verlies aan vloeistof werd getoetst. Een onbehandeld
- 30 monster werd als controle ook geëvalueerd. Het controlemonster had na 30 minuten een verlies aan vloeistof van 76 ml met een filterkoekdikte van 0,318 cm (4/32 inch). Het monster, dat het acrylamide-kaliumacrylaat copolymeer bevatte, had een verlies aan vloeistof van slechts 7,8 ml met een koekdikte van minder dan 0,079 cm (1/32 inch).

VOORBEELD VI

Bij dit voorbeeld wordt het gedrag van een 80:20 acrylamide-kaliumacrylaat-emulsiecopolymeer vergeleken met andere gewoonlijk voor het beheersen van vloeistofverlies toegepaste toevoegsels.

- 5 Boorspoelingen werden bereid uit een verzadigde oplossing van calciumchloride in water en behandeld met 0,0024-0,0071 kg/liter (1-3 ppb) van de verscheidene te toetsen polymeren. De behandelde monsters liet men 16 uur bij 82°C (180°F) verouderen, waarna zij op verlies aan vloeistof werden getoetst. De resultaten kunnen worden aan-
10 getroffen in tabel F.

TABEL F

	Polymeer ^{a)}	Rel. Visc. (sec.)	Polymeerbe- handelings- niveau		Resultaten betr. verlies aan vloeistof volgens A.P.I. na veroudering bij 82°C (180°F)	
			kg/l	ppb	ml na 30 min.	koekdikte
					0,079 cm	1/32 inch
15	Controle (blanco)	-	-	-	114	0,318 4
	80:20-Acrylamide-	49	0,0024	1	4	<0,079 <1
	kaliumacrylaat		0,0048	2	3	<0,079 <1
20	copolymeer		0,0071	3	2	<0,079 <1
	Gesulfoneerd	50	0,0024	1	138	0,476 6
	polystyreen		0,0048	2	124	0,476 6
			0,0071	3	120	0,476 6
	Natrium-polyacry-	37	0,0024	1	118	0,318 4
25	laat		0,0048	2	116	0,318 4
			0,0071	3	120	0,318 4
	Polyanionactief	-	0,0024	1	300	1,032 13 _{b)}
	cellulose		0,0048	2	88	_{b)}
			0,0071	3	24	_{b)}

- 30 a) Alle polymeren behalve het acrylamide-acrylaat-copolymeer werden in de vorm van een droge poeder toegepast.

- b) De koekdikte was niet meetbaar als gevolg van gelvorming.

De resultaten tonen aan, dat het acrylamide-acrylaat-emulsiecopolymeer aan de spoeling met een hoog gehalte aan calcium een goede be-
35 heersing van het verlies aan vloeistof verschafte. In vergelijking tot de blanco bleek, dat gesulfoneerd polystyreen en natriumpolyacrylaat geen beheersing van verlies aan vloeistof verschaften. De polyanion-

actieve cellulose verschaftte enige vermindering van verlies aan vloeistof, die kan worden toegeschreven aan de waargenomen ongewenste gelvorming, die het filtreerpapier tijdens de evaluatie kan doen verstopen.

5 VOORBEELD VII

In dit voorbeeld wordt de beheersing van het verlies aan vloeistof, die verschaft wordt door een 80:20-acrylamide-acrylaat-emulsiecopolymeer vergeleken met die van twee droge 80:20-acrylamide-acrylaatoplossingscopolymeren en die van een gehydrolyseerd polyacrylonitrile-emulsiepolymeer.

Boorspoelingen, die bereid waren met hetzij 4%'s of verzadigde oplossingen van calciumchloride, werden behandeld met een equivalent van 0,0048 tot 0,0071 kg/liter (2 tot 3 ppb) van de polymeren, vervolgens 16 uur verouderd bij 82°C (180°F) en daarna geëvalueerd voor wat betreft beheersing van vloeistofverlies. De resultaten kunnen worden aangetroffen in tabel G.

TABEL G

Polymeer	Behandelings-niveau		CaCl ₂ -concentratie	Verlies aan vloeistof volgens A.P.I. na veroudering bij 82°C (180°F)		
	kg/l	ppb		ml na 30 min.	Koekdikte 0,079 cm 1/32 inch.	Uiterlijk van de koek
Controle (blanco)	0	0	4%	115	0,397	-
80:20-acrylamide-kalium-acrylaat	0,0048	2	4%	42	0,159	glad, slibachtig
	0,0071	3	4%	14	0,079	" "
80:20-acrylamide-natrium-acrylaat	0,0048	2	4%	38	0,476	zacht, onregelmatig
	0,0071	3	4%	27	0,318	" "
80:20-acrylamide-natrium-acrylaat	0,0048	2	4%	48	0,476	" "
	0,0071	3	4%	28	0,318	" "
Gehydrolyseerd polyacrylonitrile c)	0,0048	2	4%	142	0,476	zacht, flexibel
	0,0071	3	4%	140	0,476	" "
Controle (blanco)	0	0	Verzadigd	112	0,238	-
80:20-acrylamide-kalium-acrylaat	0,0048	2	"	2	<0,079	film
	0,0071	3	"	1	<0,079	film
80:20-acrylamide-natrium-acrylaat	0,0048	2	"	25	-	flarden gel
	0,0071	3	"	7,6	-	flarden gel
80:20-acrylamide-natrium-acrylaat	0,0048	2	"	3,8	-	flarden gel
	0,0071	3	"	3,0	-	flarden gel
Gehydrolyseerd polyacrylonitrile c)	0,0048	2	"	312	0,635	hard, met scheuren
	0,0071	3	"	310	0,635	hard, met scheuren

a) emulsie-copolymeer met een relatieve viscositeit van 48 seconden

b) droge oplossings-copolymeren met relatieve viscositeiten van ongeveer 122 seconden

c) Alcomer 508L verkregen van Allied Colloids, Inc. (emulsie-polymeer met een relatieve viscositeit van 115 seconden.

De resultaten tonen aan, dat het gehydrolyseerde polyacrylonitrile-emulsiepolymeer bij aanwezigheid van hoge concentraties aan calcium-ionen geen beheersing van verlies aan vloeistof verschaftte. De spoelingen, die het acrylamide-acrylaat-emulsiecopolymeer bevatten, bezaten
5 een betere beheersing van verlies aan vloeistof, vergeleken met die, welke de droge oplossingscopolymeren bevatten. Ofschoon de resultaten wat betreft het verlies aan vloeistof bij de vershadigde CaCl_2 -systemen, waarbij de oplossingscopolymeren werden gebruikt, goed bleken te zijn, kunnen de resultaten het gevolg zijn van verstopping van het filtreer-
10 papier door de waargenomen ongewenste flarden gel.

VOORBEELD VIII

In dit voorbeeld wordt een vergelijking getroffen van de beheersing van verlies aan vloeistof, die verschaft wordt door een 70:30-acrylamide-acrylaat-emulsiecopolymeer in een systeem, dat 24.000 ppm
15 Ca^{++} -ionen bevatte, met die van een vast vinylsulfonaat-vinylamide copolymeer, waarvan bekend is, dat het tolerant is ten opzichte van calcium-contaminatie.

Monsters van boorspoelingen, die 14 g bentoniet, 35 g natriumchloride en 35 g calciumchloride in 350 ml water bevatten, werden be-
20 handeld met 7 g (equivalent aan 7 ppb) van de copolymeren. De monsters liet men gedurende 16 uur bij omgevingstemperatuur verouderen, waarna zij op verlies aan vloeistof werden geëvalueerd. Beide copolymeren verschaften gladde, uniforme filterkoeken met een dikte van 0,079 cm (1/32 inch) en een uitstekende beheersing van het verlies aan vloeistof
25 (slechts 4,8-5,0 ml na 30 minuten).

VOORBEELD IX

In dit voorbeeld wordt de noodzaak toegelicht van het in de boorspoeling aanwezig zijn van tenminste een kleine hoeveelheid vaste overbrug-
30 gingsstoffen teneinde te zorgen, dat het hierin aanwezige acrylamide-acrylaatemulsiecopolymeer in calciumbevattende systemen een beheersing van het verlies aan vloeistof verschaft.

Boorspoelingen met lage gehalten aan vaste stoffen werden bereid door aan vervaardigde oplossingen van calciumchloride in water 0-0,0048 kg/liter (0-2,00 ppb) van vaste overbruggingsstoffen in de vorm

van hetzij bentoniet, hetzij calciumcarbonaat toe te voegen. De spoelingen werden verder behandeld met 0,0071 kg/liter (3 ppb) van een 80:20-acrylamide-kaliumacrylaat-emulsiecopolymeer met een relatieve viscositeit van 48 seconden. Behandelde en onbehandelde monsters liet
 5 men 16 uur bij omgevingstemperatuur verouderen, waarna het verlies aan vloeistof werd bepaald. De resultaten kunnen worden aangetroffen in tabel H.

TABEL H

					Verlies aan vloeistof volgens A.P.I. van een spoeling van verzadigd CaCl_2 na veroudering bij omgevingstemperatuur
10	<u>Vaste overbruggingsstof</u>	<u>kg/liter</u>	<u>ppb</u>	<u>alleen vaste stoffen</u>	<u>vaste stoffen + 0,0071 kg/liter (3 ppb) copolymeer</u>
15	Bentoniet	0	0	340	250
		0,0006	0,25	334	30
		0,0024	1,00	328	24
		0,0048	2,00	336	8
20	Calcium-carbonaat	0	0	324	248
		0,0006	0,25	344	6
		0,0024	1,00	170	3
		0,0048	2,00	326	7

Zoals uit de gegevens blijkt is het noodzakelijk, dat in een boorspoeling ten minste ongeveer 0,0006 kg/liter (0,25 ppb) aan vaste
 25 overbruggingsstoffen aanwezig is teneinde te zorgen, dat het emulsiecopolymeer een beheersing van verlies aan vloeistof verschaft.

VOORBEELD X

In dit voorbeeld wordt het vermogen nader toegelicht van 80:20-acrylamide-kaliumacrylaat-emulsiecopolymeren om op effectieve wijze aan
 30 boorspoelingen, die bereid zijn uit een zoutoplossing, welke hoge concentraties aan tweewaardige kationen bevat, een beheersing van verlies aan vloeistof te verschaffen.

Hierbij werd een van het Williston-bekken afkomstige zoutoplossing, die in het algemeen tussen 20.000 en 90.000 ppm tweewaardige
 35 kationen en bovendien 50.000-90.000 ppm eenwaardige kationen bevat,

8502323

gebruikt. De divalente kationen bestaan in de eerste plaats uit Ca^{++} en Mg^{++} en voorts kleine hoeveelheden Zn^{++} en Fe^{++} . De eenwaardige kationen bestaan in de eerste plaats uit Na^+ en voorts kleine hoeveelheden K^+ -ionen.

5 Uit een van het Williston-bekken afkomstige zoutoplossing, die gemengd werd met 0-0,0006 kg/liter (0-25 ppb) attapulgiëtklei, 0-0,2756 kg/liter (0-116 ppb) bariet, 0-0,0535 kg/liter (0-22,5 ppb) bentoniet en 0-0,01434 kg/liter (0-6 ppb) calciumcarbonaat, werden boor-
10 spoelingen bereid. De spoelingen werden behandeld met 0-0,0095 kg/liter (0-4 ppb) emulsiecopolymeren met relatieve viscositeiten van ongeveer 48 seconden, vervolgens 16 uur bij omgevingstemperatuur of 82°C (180°F) verouderd en daarna geëvalueerd op verlies aan vloeistof. De resultaten kunnen worden aangetroffen in tabel I.

 Zoals uit de gegevens blijkt was het emulsiecopolymeer effectief
15 voor wat betreft het aan spoelingen, die een zoutoplossing bevatten, verschaffen van beheersing van verlies aan vloeistof.

 Samenvattend kan gezegd worden, dat toevoegsels worden verschaft voor het beheersen van verlies aan vloeistof, welke toevoegsels bruikbaar zijn in boorspoelingen, die verontreinigd zijn met tweewaardige
20 kationen. Boorspoelings-formuleringen met verbeterde beheersing van verlies aan vloeistof worden verkregen wanneer water-in-olie-emulsiecopolymeren met een hoog molecuulgewicht van acrylamide en een in water oplosbaar zout van acrylzuur worden toegepast als middelen ter beheersing van verlies aan vloeistof.

TABEL I

Monster	Hoeveelheid vaste stoffen in zoutopl. volgens Williston in kg/liter (ppb)				Behande- lingsniveau		Veroude- ringstem- peratuur	Resultaten betr. verlies aan vloeistof volgens API ml na 30 minuten
	Attapulgi- et klei	Bariet	Bentoniet	CaCO ₃	van het co- polymeer	kg/liter ppb		
A	-	-	-	2	0	0	Omgevingstemp.	340
B	-	-	-	2	0,0095	4	"	31
C	-	-	-	4	0,0095	4	"	21
D	-	-	-	6	0,0095	4	"	8
E	-	-	0,0535 (22,5)	-	0	0	82°C (180°F)	205
F	-	-	0,0535 (22,5)	-	0,0048	2	82°C (180°F)	9
G	-	-	0,0535 (22,5)	-	0,0071	3	82°C (180°F)	4
H	0,0594 (25)	0,2756 (116)	-	2	0	0	82°C (180°F)	100
I	0,0594 (25)	0,2756 (116)	-	2	0,0048	2	82°C (180°F)	13
J	0,0475 (20)	0,2756 (116)	0,0119 (5)	-	0	0	82°C (180°F)	115
K	0,0475 (20)	0,2756 (116)	0,0119 (5)	-	0,0048	2	82°C (180°F)	24
L	0,0475 (20)	0,2756 (116)	0,0119 (5)	-	0,0071	3	82°C (180°F)	14

C O N C L U S I E S
=====

1. Een boorspoeling, bevattend:
 - a) een waterhoudende oplossing, die ten minste 10.000 delen per miljoen van een tweewaardig kation bevat;
 - b) een water-in-olie-emulsiecopolymeer van acrylamide en een in
5 water oplosbaar zout van acrylzuur, waarin het acrylamide en het acryl-
zuur aanwezig zijn in een molverhouding van ongeveer 70:30 tot 95:5,
waarbij het copolymeer een molecuulgewicht heeft van ten minste een mil-
joen; en
 - c) een vaste overbruggingsstof;
- 10 waarin het copolymeer en de vaste overbruggingsstof aanwezig zijn in
hoeveelheden, die voldoende zijn om tijdens het boren het verlies aan
vloeistof te verminderen.
2. Boorspoeling volgens conclusie 1, waarin ten minste 0,23 kg
(0,5 lbs) van het emulsiecopolymeer per 190,9 liter (42 gal.) van een
15 waterhoudende oplossing wordt toegepast en de vaste overbruggingsstof
aanwezig is in een hoeveelheid van ten minste 0,11 kg (0,25 lb) per
190,9 liter (42 gal.).
3. Boorspoeling volgens conclusie 2, waarin de vaste overbruggings-
stof gekozen wordt uit de groep, welke bestaat uit bentoniet en calcium-
20 carbonaat.
4. Boorspoeling volgens conclusie 2, waarin het tweewaardige kation
aanwezig is in hoeveelheden van ongeveer 10.900 tot 134.800 delen per
miljoen en gekozen wordt uit de groep, bestaande uit calcium, magnesium
en mengsels daarvan.
- 25 5. Boorspoeling volgens conclusie 4, waarin het emulsiecopolymeer
aanwezig is in een hoeveelheid van ten hoogste 3,6 kg (8,0 lb) per
190,9 liter (42 gal.).
6. Boorspoeling volgens conclusie 4, waarin het acrylzuurzout
het natrium- of kaliumzout is en waarin het emulsiecopolymeer een
30 relatieve viscositeit op basis van een 0,1%'-s oplossing van vaste stof
in water heeft van ten minste 37 seconden.
7. Boorspoeling volgens conclusie 6, waarin het copolymeer een
molaire verhouding acrylamide tot acrylzuur heeft van 70:30 tot 90:10.

8892323

8. Boorspoeling volgens conclusie 7, waarin het emulsiecopolymeer een viscositeit heeft van ongeveer 40 tot 60 seconden.
9. Boorspoeling volgens conclusie 7, waarin het emulsiecopolymeer een molverhouding heeft van ongeveer 80:20 en aanwezig is in een hoeveelheid van 1,0 tot 4,0 pounds per barrel (0,0024 - 0,0095 kg/liter).
- 5 10. Werkwijze voor het boren van een put in een ondergrondse formatie waarbij men in de put tijdens het boren de boorspoeling volgens conclusie 1 laat circuleren.

8502323