



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 13 854 T2** 2005.09.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 204 616 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 13 854.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/06459**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 949 286.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/009056**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **08.02.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **15.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.09.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C04B 28/02**  
**E21B 33/13, C04B 28/08**

(30) Unionspriorität:  
**9909847 29.07.1999 FR**

(73) Patentinhaber:  
**Sofitech N.V., Brüssel/Bruxelles, BE**

(74) Vertreter:  
**Sparing · Röhl · Henseler, 40237 Düsseldorf**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**DROCHON, Bruno, F-93160 Noisy Le Grand, FR;  
GARNIER, Andre, F-78210 Saint Cyr l'Ecole, FR**

(54) Bezeichnung: **ZEMENTSCHLAMM MIT NIEDRIGER DICHT UND NIEDRIGER POROSITÄT FÜR ÖLBOHRUN-  
GEN ODER DERGLEICHEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Bohrverfahren für Erölbohrungen, Erdgasbohrungen, Wasserbohrungen, geothermische Bohrungen usw. Genauer betrifft die Erfindung zementierende Schlämme niedriger Dichte und geringer Porosität.

**[0002]** Nachdem ein Erdölbohrloch oder dergleichen gebohrt worden ist, wird ein Futterrohr oder eine gewendelte Verrohrung von oben in das Bohrloch hinabgelassen und über seine gesamte Höhe oder einen Teil davon zementiert. Das Zementieren dient insbesondere der Ausschaltung jedes Fluidaustausches zwischen den verschiedenen Schichten der Formation, die das Bohrloch durchquert, um zu verhindern, dass Gas durch den das Futterrohr umgebenden Ringraum aufsteigt, oder aber es dient in der Tat dazu, das Eindringen von Wasser in ein in der Herstellung befindliches Bohrloch zu beschränken. Selbstverständlich ist ein weiteres Ziel des Zementierens das Verfestigen des Bohrlochs und der Schutz des Futterrohrs.

**[0003]** Während der zementierende Schlamm vorbereitet und dann so in das Bohrloch eingespritzt wird, dass er in die Zone gelangt, die zu zementieren ist, muss er eine verhältnismäßig niedrige Viskosität aufweisen und rheologische Eigenschaften besitzen, die praktisch gleich bleibend sind. Ein idealer Zement würde jedoch, sobald er an Ort und Stelle ist, rasch eine hohe Druckfestigkeit entwickeln, so dass es möglich ist, weitere Arbeiten an dem Bohrloch, das gerade geschaffen wird, schnell wieder aufzunehmen und vor allem das Bohren fortzusetzen.

**[0004]** Die Dichte des Zements muss so eingestellt sein, dass der Druck am unteren Ende des Bohrlochs wenigstens den Porendruck in den geologischen Formationen, durch welche die Bohrung verläuft, kompensiert, so dass jegliche Gefahr eines Ausbruchs beseitigt ist. Genauso wie diesen unteren Grenzwert der Dichte gibt es auch einen oberen Grenzwert. Dieser obere Grenzwert ist dadurch bestimmt, dass der hydrostatische Druck, der durch die Zementsäule erzeugt wird, zuzüglich der Druckverluste durch die Zirkulation der abgepumpten Fluida unter dem Druck bleiben muss, der ein Zerbrechen des Gesteins in dem zu zementierenden Abschnitt bewirken würde. Bestimmte geologische Formationen sind sehr leicht zerbrechlich und erfordern Dichten nahe jener von Wasser oder noch niedriger.

**[0005]** Die Gefahr eines Ausbruchs verringert sich mit der Säulenhöhe, so dass dann die zur Kompensation des Porendrucks erforderliche Dichte niedriger ist. Außerdem ist ein Zementieren einer Säule großer Höhe vorteilhaft, da es ermöglicht, die Anzahl der Abschnitte, die zu zementieren sind, zu verringern. Nachdem ein Abschnitt zementiert worden ist, muss das Bohren mit einem kleineren Durchmesser wieder aufgenommen werden, so dass eine große Anzahl von Abschnitten das Bohren eines Lochs erforderlich macht, das nahe der Oberfläche einen großen Durchmesser aufweist, wodurch die Kosten auf Grund des großen Gesteinvolumens, das ausgebohrt werden muss, und auf Grund des großen Gewichts des Stahls, der für die Futterrohrabschnitte gebraucht wird, wenn diese mit großen Durchmessern verwirklicht werden, übermäßig ansteigen.

**[0006]** All diese Faktoren sprechen für die Verwendung von Zementschlämmen mit einer sehr niedrigen Dichte.

**[0007]** Die Zementschlämme, deren Einsatz am weitesten verbreitet ist, haben Dichten von ungefähr 1900 kg/m<sup>3</sup>, was ungefähr der doppelte Wert der Dichte ist, die für bestimmte Sedimente angestrebt wird. Das einfachste Verfahren, um sie leichter zu machen, ist, die Wassermenge zu erhöhen, während dem Schlamm gleichzeitig stabilisierende Additive zugesetzt werden (als "Füllstoffe" bekannt), um zu verhindern, dass sich Partikel absetzen und/oder freies Wasser an der Oberfläche des Schlamms ausbildet. Offenkundig kann dieses Verfahren nicht auf eine Dichte nahe 1000 kg/m<sup>3</sup> herunterkommen. Außerdem haben ausgehärtete Zemente, die aus solchen Schlämmen gebildet sind, eine stark verminderte Druckfestigkeit, einen hohen Durchlässigkeitsgrad und ein schlechtes Adhäsionsvermögen. Deshalb kann dieses Verfahren nicht angewendet werden, um Dichten zu erreichen, die niedriger als ungefähr 1300 kg/m<sup>3</sup> sind, während noch eine gute Trennung zwischen den geologischen Schichten erhalten bleibt und für eine ausreichende Verstärkung des Futterrohrs gesorgt wird.

**[0008]** Ein weiteres Verfahren besteht darin, den Zementschlamm durch Einblasen von Gas (im Allgemeinen Luft oder Stickstoff) in diesen leichter zu machen, bevor er abbindet. Die Menge der zugegebenen Luft oder des zugegebenen Stickstoffs ist derart, dass die erforderliche Dichte erzielt wird. Sie kann derart sein, dass ein Zementschaum gebildet wird. Dieses Verfahren liefert Leistungsmerkmale, die geringfügig besser als bei dem vorherigen Verfahren sind, da die Dichte des Gases niedriger als jene von Wasser ist, so dass weniger davon zugegeben werden muss. Trotzdem bleibt bei Anwendungen in der Erdölindustrie die Dichte in der Praxis auf

Werte größer als  $1100 \text{ kg/m}^3$  beschränkt, selbst wenn von Schlämmen ausgegangen wird, die schon mit Wasser leichter gemacht worden sind. Oberhalb einer bestimmten "Schaumgüte", d. h. eines bestimmten Verhältnisses des Gasvolumens zum Volumen des aufgeschäumten Schlamms, nimmt die Stabilität des Schaums sehr schnell ab, die Druckfestigkeit des Schaums wird, nachdem er ausgehärtet ist, zu niedrig und seine Durchlässigkeit wird zu hoch, wodurch die Beständigkeit in einem heißen, wässrigen Medium, das Ionen enthält, die den Zement mehr oder weniger angreifen, gefährdet ist.

**[0009]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, zementierende Schlämme zu schaffen, die sich vor allem für ein Zementieren von Ölbohrlöchern oder dergleichen eignen, wobei sie sowohl eine niedrige Dichte als auch eine niedrige Porosität haben und ohne Gas einzubringen erzielt werden.

**[0010]** Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe mittels eines Zementschlamms zum Zementieren eines Ölbohrlochs oder dergleichen gelöst, wobei der Schlamm eine Dichte aufweist, die im Bereich von  $0,9 \text{ g/cm}^3$  bis  $1,3 \text{ g/cm}^3$ , insbesondere im Bereich von  $0,9 \text{ g/cm}^3$  bis  $1,1 \text{ g/cm}^3$ , liegt, durch einen Festkörperanteil und einen Flüssigkeitsanteil gebildet ist und eine Porosität (Volumenanteil der Flüssigkeit) besitzt, die im Bereich von 38% bis 50% liegt und bevorzugt geringer als 45% ist.

**[0011]** Der Festkörperanteil ist vorzugsweise aus einer Mischung gebildet, umfassend:

- 60 bis 90 Vol.-% leichte Partikel mit einer mittleren Größe, die im Bereich von 20 Mikrometern ( $\mu\text{m}$ ) bis 350  $\mu\text{m}$  liegt;
- 10 bis 30 Vol.-% Mikrozement mit einem mittleren Partikeldurchmesser, der im Bereich zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$  liegt;
- 0 bis 20 Vol.-% Portland-Zement, der Partikel mit einem mittleren Durchmesser besitzt, der im Bereich von 20  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$  liegt; und
- 0 bis 30 Vol.-% Gips.

**[0012]** Die erzielten niedrigen Porositäten ermöglichen, die mechanischen Eigenschaften und die Durchlässigkeit zu optimieren. Da der ultraleichte Zement mechanische Eigenschaften, die viel besser als jene herkömmlicher leichter gemachter Systeme sind, und geringere Durchlässigkeiten aufweist, sind folglich die Dichtungs- und Adhäsionseigenschaften sowie die Widerstandsfähigkeit derartiger Produktformulierungen gegenüber chemischen Angriffen viel besser als bei den gegenwärtig für niedrige Dichten verwendeten Systemen, obgleich die Erfindung ermöglicht, Dichten zu erzielen, die außergewöhnlich niedrig sind, und vor allem Dichten, die niedriger als die Dichte von Wasser sind. Außerdem erfordern die Schlämme der Erfindung kein Gas, wodurch es möglich ist, die Logistik, die ansonsten für die Herstellung von geschäumten Zementen erforderlich ist, zu vermeiden.

**[0013]** Das Verfahren der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass partikuläre Additive in den Zementschlamm eingebettet werden, derart, dass sie in Kombination miteinander oder mit den anderen partikulären Komponenten des Schlamms und vor allem mit den Partikeln des Mikrozements (oder eines vergleichbaren hydraulischen Bindemittels) eine Korngrößenverteilung entstehen lassen, welche die Eigenschaften des Schlamms signifikant verändert. Die genannten partikulären Additive sind organisch oder anorganisch, wobei sie wegen ihrer niedrigen Dichte ausgewählt sind.

**[0014]** Die niedrige Dichte wird durch Kombinieren von leichten Partikeln mit Zement (oder einem vergleichbaren hydraulischen Bindemittel) erzielt. Trotzdem werden die rheologischen und mechanischen Eigenschaften nur dann zufrieden stellend sein, wenn die Größe der Partikel und ihre Volumenverteilung in der Weise gewählt sind, dass die Kompaktheit der Feststoffmischung größtmöglich wird.

**[0015]** Bei einer Feststoffmischung aus zwei Komponenten (den leichten Partikeln und dem Mikrozement) wird diese größtmögliche Kompaktheit im Allgemeinen mit einem Volumenverhältnis der leichten Partikel zu dem Mikrozement erreicht, das im Bereich von 70:30 bis 85:15 und vorzugsweise im Bereich von 75:25 bis 80:20 liegt, wobei die leichten Partikel so ausgewählt sind, dass sie eine Größe haben, die wenigstens einhundert Mal ungefähr der Größe der Partikel des Mikrozements gleich ist, d. h. im Allgemeinen mit Partikeln, die größer als 100  $\mu\text{m}$  sind. Diese Werte können variieren, insbesondere in Abhängigkeit von der stärkeren oder schwächeren Streuung der Korngrößenverteilung der leichten Partikel. Es können auch Partikel mit einer mittleren Größe von mehr als 20 Mikrometern verwendet werden, wobei aber dann die Leistungsparameter nicht so gut sind. Partikel, die größer als 350 Mikrometer sind, werden auf Grund der geringen Breite der Ringspalte, die zu zementieren sind, im Allgemeinen nicht verwendet.

**[0016]** Es werden Mischungen aus drei oder mehr Komponenten bevorzugt, da sie ermöglichen, eine größere

Kompaktheit zu erzielen, wenn die mittleren Größen der verschiedenen Komponenten signifikant verschieden sind. Es ist beispielsweise möglich, eine Mischung aus leichten Partikeln, die eine mittlere Größe von 150 Mikrometern besitzen, leichten Partikeln, die eine mittlere Größe von 30 Mikrometern besitzen und Mikrozemement in einem Volumenverhältnis zu verwenden, das nahe bei 55:35:10 liegt oder geringfügig von diesen optimalen Verhältnissen abweicht, wobei die Mischung aus 50 bis 60 Vol.-% der ersten leichten Partikel mit einem mittleren Durchmesser, der im Bereich zwischen 100 µm bis 400 µm liegt, 30 bis 45 Vol. % der zweiten leichten Partikel mit einem mittleren Durchmesser, der im Bereich zwischen 20 µm bis 40 µm liegt, und 5 bis 20 Vol.-% Mikrozemement besteht. Je nach Anwendung kann der Anteil der leichten Partikel mittlerer Größe durch Portland-Zement mit Partikeln üblicher Größe, insbesondere durch Portland-Zement der Klasse G, ersetzt werden.

**[0017]** Der Ausdruck "Mikrozemement" wird bei der Erfindung verwendet, um ein hydraulisches Bindemittel zu bezeichnen, das aus Partikeln mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 µm besteht und keine oder wenigstens keine wesentliche Menge an Partikeln enthält, die größer als 10 µm sind. Sie haben eine spezifische Oberfläche pro Gewichtseinheit, die bei Bestimmung mittels des Luftdurchlässigkeitstests im Allgemeinen ungefähr 0,8 m<sup>2</sup>/g beträgt.

**[0018]** Der Mikrozemement kann im Wesentlichen aus Portland-Zement bestehen, insbesondere aus Portland-Zement der Klasse G, der typisch ungefähr 65% Kalk, 25% Kieselerde, 4% Tonerde, 4% Eisenoxide und weniger als 1% Manganoxid enthält, oder genauso gut aus einer Mischung aus Portland-Mikrozemement mit Mikroschlacke, d. h. aus einer Mischung, die im Wesentlichen Zusammensetzungen verwendet, die aus Schlacke hergestellt sind und 45% Kalk, 30% Kieselerde, 10% Tonerde, 1% Eisenoxide und 5% bis 6% Manganoxid enthalten (wobei hier nur die wichtigsten Oxide angeführt worden sind und sich diese Konzentrationen selbstverständlich je nach Zulieferer geringfügig unterscheiden können). Für Anwendungen bei sehr niedrigen Temperaturen (< 30°C) wird Portland-Mikrozemement wegen seiner Reaktivität gegenüber einer Mischung aus Mikrozemement und Schlacke bevorzugt. Wenn ein Aushärten unter rechten Winkeln erforderlich ist, kann Gips für alle Partikel mittlerer Größe oder einen Teil davon verwendet werden.

**[0019]** Die leichten Partikel haben typisch eine Dichte von weniger als 2 g/cm<sup>3</sup> und im Allgemeinen von weniger als 0,8 g/cm<sup>3</sup>. Beispielsweise ist es möglich, hohle Mikrokugeln zu verwenden, insbesondere aus Siliciumaluminat, die als Cenokugeln bekannt sind, wobei es sich um einen Rückstand handelt, der bei der Kohleverbrennung erhalten wird und einen mittleren Durchmesser von ungefähr 150 µm aufweist. Außerdem ist es möglich, Kunststoffe zu verwenden, wie etwa hohle Glasperlen, wobei Perlen aus Natrium-Calcium-Borsilikatglas, die eine hohe Druckfestigkeit aufweisen, oder gar Mikrokugeln aus einer Keramik, z. B. des Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Typs, stärker bevorzugt werden. Diese leichten Partikel können auch Partikel aus einem Plastwerkstoff sein, wie etwa Polypropylen-Perlen.

**[0020]** Im Allgemeinen wird die Dichte des Schlamms im Wesentlichen in Abhängigkeit davon eingestellt, welche leichten Partikel ausgewählt sind, aber es ist auch möglich, das Verhältnis von Wasser zu Feststoff (wobei es im Bereich von 38 bis 50 Vol.-% gehalten wird), die Menge an Mikrozemement oder einem vergleichbaren hydraulischen Bindemittel (im Bereich von 10% bis 30%) zu verändern und Portland-Zement üblicher Korngröße anstelle eines Teils der leichten Partikel zuzugeben.

**[0021]** Selbstverständlich kann der Schlamm auch ein oder mehrere Additive der folgenden Typen umfassen: Dispergiermittel, Gefrierschutzmittel, Wasserrückhaltemittel, Zementhärtungsbeschleuniger oder -verzögerer und/oder Schaumstabilisatoren, wobei dieses Additive gewöhnlich der flüssigen Phase zugesetzt werden oder auf geeignete Weise in die Feststoffphase eingebettet werden.

**[0022]** Produktformulierungen, die gemäß der Erfindung hergestellt sind, weisen mechanische Eigenschaften auf, die deutlich besser als jene von geschäumten Zementen gleicher Dichte sind. Die Druckfestigkeiten sind sehr hoch und die Porositäten sehr gering. Dies hat zur Folge, dass die Durchlässigkeiten um mehrere Größenordnungen geringer als jene von geschäumten Zementen der gleichen Dichte sind, wodurch derartigen Systemen außergewöhnliche Härteeigenschaften verliehen werden.

**[0023]** Das Verfahren der Erfindung vereinfacht das Zementieren um einiges, da es jeden Bedarf an Logistik der Art, wie sie für ein Schäumen erforderlich ist, umgeht.

**[0024]** Gemäß der Erfindung hergestellte Schlämme weisen außerdem den Vorteil auf, dass sie, anders als geschäumte Schlämme, bei denen bestimmte Parameter an dem Schlamm nur vor dem Einblasen von Gas gemessen werden können (Abbindezeit), ermöglichen, alle Eigenschaften des Schlamms (Rheologie, Abbindezeit, Druckfestigkeit,...) zu bestimmen, bevor der Schlamm in das Bohrloch eingebracht wird.

**[0025]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne ihren Schutzbereich einzuschränken.

#### BEISPIEL 1

**[0026]** Schlämme mit niedriger Dichte und geringer Porosität können aus Mischungen von Partikeln zweier oder dreier (oder noch mehr) verschiedener Größen erzielt werden, solange der Packungsvolumenanteil (PVA) optimal ist.

**[0027]** Es werden die Eigenschaften von drei gemäß der Erfindung hergestellten Schlämmen beschrieben und mit jenen eines herkömmlichen, mit Füllstoffen gestreckten Schlamms geringer Dichte und eines geschäumten Systems verglichen.

**[0028]** Schlamm A: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 55 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern (volumenbezogene Masse 0,75); 35 Vol.-% Glas-mikrokugeln mit einer mittleren Größe von 30 Mikrometern und 10 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0029]** Die verwendeten Mikrokugeln werden von 3M™ unter dem Namen Scotchlite S60/10,000 verkauft. Diese Mikrokugeln haben eine Dichte von 0,6 g/cm<sup>3</sup> und eine solche Korngrößenverteilung, dass 10 Vol.-% der Partikel eine Größe von weniger als 15 µm, 50 Vol.-% von weniger als 30 µm und 90 Vol.-% von weniger als 70 µm haben. Diese Partikel wurden insbesondere wegen ihrer hohen Druckfestigkeit ausgewählt (90% der Partikel widerstehen einer isostatischen Kompression von 68,9 MPa oder 10 000 psi).

**[0030]** Mit diesem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass sichergestellt war, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 42% betrug: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure (AMPS) mit 0,2% (Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pulvers, d. h. auf die Gesamtheit der festen Partikel (Mikrozement, Mikrokugeln und Cenokugeln bei diesem Schlamm A)), ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger (d.h. ein Plastiziermittel) auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,07 Gallonen pro Sack Pulver. Es sollte beachtet werden, dass ein Sack Pulver in Analogie zu den Zementsäcken als ein Sack definiert ist, der 45,359 kg der Mischung enthält, mit anderen Worten: Auf ein kg der Mischung kommen 1 gpb = 0,03834 Liter Additiv.

**[0031]** Schlamm B: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 78 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern und einer Dichte von 0,63 g/cm<sup>3</sup> und 22 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0032]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 42% betrug: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Pulver, Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,1 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0033]** Schlamm C: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 78 Vol.-% Scotchlite-Glas-mikrokugeln mit einer mittleren Größe von 30 Mikrometern und 22 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0034]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 45% betrug: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Pulver, ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,145 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0035]** Schlamm D: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 78,4 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern (Dichte 0,72 g/cm<sup>3</sup>) und 21,6 Vol.-% Portlandzement der Klasse G.

**[0036]** Mit dem Pulver wurden Wasser und das nachfolgend angegebene Additiv so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 57% betrug: ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0037]** Schlamm E: Es wurde ein herkömmlicher Schlamm mit einer Dichte von 1900 kg/cm<sup>3</sup> auf der Basis von Portland-Zement der Klasse G hergestellt.

**[0038]** Der Schlamm wurde mit einer Menge von 50% Schaum aufgeschäumt, so dass ein Schlamm erhalten wurde, dessen endgültige Dichte 950 kg/m<sup>3</sup> betrug.

Schlamm	A	B	C	D	E
Dichte	924 (7,7)	1068 (8,9)	1056 (8,8)	1130 (9,4)	950 (7,9)
Porosität	42 %	42 %	45 %	57 %	78 %*
PV	87	68	65		
Ty	3,7 (7,7)	8,6 (18)	3,4 (7,2)		
CS	11,7 (1700)	19,3 (2800)	14,5 (2100)	2,48 (360)	4,62 (670)

\*In diesem Fall wurde die Porosität als Gasvolumen + Wasservolumen geteilt durch das Gesamtvolumen des Schlammes berechnet.

**[0039]** Die Dichten sind in kg/m<sup>3</sup> (und in Klammern in Pfund pro Gallone) angegeben. Die Rheologie findet in der Fließgrenze Ty in Pascal (und in Klammern in Pfund pro 100 Quadratfuß) und in der plastischen Viskosität in mPa-s oder Centipoise, wobei das Bingham-Fluidmodell benutzt wird, Ausdruck. Diese Parameter wurden bei Raumtemperatur bestimmt. CS bedeutet Druckfestigkeit nach 24 Stunden für den bei 60°C (140°F) und einem Druck von 6,9 MPa (1000 psi) abbindenden Zement und ist in MPa (und in Klammern in Pfund pro Quadratfuß) angegeben.

**[0040]** Es ist ersichtlich, dass bei den gemäß der Erfindung hergestellten Schlämmen die Druckfestigkeit für Dichten, die so niedrig sind, besonders hoch ist und dass diese Schlämme trotz ihrer geringen Porosität eine ausgezeichnete Rheologie aufweisen.

## BEISPIEL 2

**[0041]** Bei Schlämmen mit einer Dichte, die größer als 8 Pfund pro Gallone (ppg) ist, kann ein Teil der leichten Partikel durch Zement der Klasse G ersetzt werden.

**[0042]** Schlamm A: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 55 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern, 35 Vol.-% Scotchlite-Glasmikrokugeln mit einer mittleren Größe von 30 Mikrometern und 10 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0043]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 42 betrug: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Pulver, ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,07 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0044]** Schlamm B: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 55 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern, 25 Vol.-% Scotchlite-Glasmikrokugeln mit einer mittleren Größe von 30 Mikrometern, 10 Vol.-% eines Portland-Zements der Klasse G und 10 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0045]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass ein Volumenanteil von 42% Flüssigkeit in dem Schlamm erhalten wurde: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2% Gew.-%, bezogen auf das Pulver, ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,01 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0046]** Schlamm C: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 55 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern, 20 Vol.-% Scotchlite-Glasmikrokugeln mit einer mittleren Größe von 30 Mikrometern, 15 Vol.-% Portland-Zement der Klasse G und 10 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0047]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 42 betrug: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2% Gew.-%, bezogen auf das Pulver, ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,01 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0048]** Schlamm D: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 55 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern, 15 Vol.-% Scotchlite-Glasmikrokugeln mit einer mittleren Größe von 30 Mikrometern, 20 Vol.-% Portland-Zement der Klasse G und 10 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0049]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass ein Volumenanteil von 42% Flüssigkeit in dem Schlamm erhalten wurde: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2% Gew.-%, bezogen auf das Pulver, ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,01 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0050]** Die Dichten sind in kg/m<sup>3</sup> (und in Klammern in Pfund pro Gallone) angegeben. Die Rheologie findet in der Fließgrenze Ty in Pascal (und in Klammern in Pfund pro 100 Quadratfuß) und in der plastischen Viskosität PV in mPa-s oder Centipoise, wobei das Bingham-Fluidmodell benutzt wird, Ausdruck. Diese Parameter wurden bei Raumtemperatur bestimmt. CS bedeutet Druckfestigkeit nach 24 Stunden und nach 48 Stunden für den bei 60°C und einem Druck von 6,9 MPa (1000 psi) abbindenden Zement und wird in MPa (und in Klammern in Pfund pro Quadratfuß) angegeben.

Schlamm	A	B	C	D
Dichte	924 (7,7)	1068 (8,9)	1140 (9,5)	1218 (10,15)
Porosität	42 %	42 %	42 %	42 %
PV	87	90	100	109
Ty	7,7	8,8	9,0	11,2
CS (24 h)	7,58 (1100)	18,3 (2650)	19,7 (2850)	20,7 (3000)
CS (48 h)	9,0 (1300)	19,0 (2750)	29,7 (4300)	28,3 (4100)

**[0051]** Das Hinzufügen von Portland-Zement als ein Anteil mit Partikeln "mittlerer Größe" ermöglicht, den gesamten Bereich der Dichten von 8 ppg bis 11 ppg abzudecken, und verbessert die Druckfestigkeit wesentlich. Dieses Hinzufügen stört keineswegs die guten Theologischen Eigenschaften.

### BEISPIEL 3

**[0052]** Bei Schlämmen mit einer Dichte, die größer als 8 ppg ist, kann ein Teil der leichten Partikel durch Mikrozement oder durch eine Mischung aus Mikrozement und Schlacke ersetzt werden.

**[0053]** Schlamm A: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 55 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern, 30 Vol.-% Scotchlite-Glasmikrokugeln mit einer mittleren Größe von 30 Mikrometern und 15 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0054]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 42 betrug: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2% Gew.-%, bezogen auf das Pulver, ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,07 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0055]** Schlamm B: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 55 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern, 25 Vol.-% Scotchlite-Glasmikrokugeln mit einer mittleren Größe von 30 Mikrometern und 20 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke

mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0056]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 42% betrug: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Pulver, ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,07 Gallonen pro Sack Pulver.

Schlamm	A	B
Dichte	990 (8,25)	1056 (8,8)
Porosität	42 %	42 %
CS (24 h)	11,2 (1630)	21,4 (3100)
CS (48 h)	11,7 (1700)	22,1 (3200)

**[0057]** Die Dichten sind in  $\text{kg/m}^3$  (und in Klammern in Pfund pro Gallone) angegeben. CS bedeutet Druckfestigkeit nach 24 Stunden und 48 Stunden für den bei 60°C und einem Druck von 6,9 MPa (1000 psi) abbindenden Zement, angegeben in MPa (und in Klammern in Pfund pro Quadratfuß).

**[0058]** Ein Erhöhen des Anteils der Mischung aus Mikroazement und Schlacke führt zu einer außerordentlichen Druckfestigkeit bei 9 ppg.

#### BEISPIEL 4

**[0059]** Je nach den angestrebten mechanischen Eigenschaften (Geschmeidigkeit, Widerstandsfähigkeit gegenüber hohen Drücken), können verschiedene leichte Partikel verwendet werden, solange der Packungsvolumenanteil optimal ist.

**[0060]** Schlamm A: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 55 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern, 30 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 45 Mikrometern und 15 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikroazement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0061]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 42% betrug: Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2% Gew.-%, bezogen auf das Pulver, ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,07 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0062]** Schlamm B: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 55 Vol.-% Partikel aus Polypropylen mit einer mittleren Größe von 300 Mikrometern, 30 Vol.-% Scotchlite-Glasmikrokugeln mit einer mittleren Größe von 30 Mikrometern und 15 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikroazement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0063]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 42 betrug: ein Hemmstoff auf der Basis von raffinierten Lignosulfonaten mit 0,22 Gew.-%, bezogen auf das Pulver, ein Wasserrückhaltemittel auf der Basis von AMPS-Polymer mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Pulver, und ein Superverflüssiger auf der Basis von Polynaphthalensulfonat mit 0,05 Gallonen pro Sack Pulver.



Schlamm	A	B
Dichte	990 (8,25)	1068 (8,9)
Porosität	42 %	42 %
PV	93	116
Ty	20	9,3
CS (24 h)	18,3 (2640)	10,3 (1500)*
CS (48 h)	18,7 (2700)	22,1 (3200)*

Druckfestigkeit nach 24 Stunden für bei 104°C (220°F) und einem Druck von 20,7 MPa (3000 psi) abbindenden Zement, ausgedrückt in MPa und in Klammern in psi.

**[0064]** Die Dichten sind in kg/m<sup>3</sup> (und in Klammern in Pfund pro Gallone) angegeben. Die Rheologie findet in der Fließgrenze Ty in Pascal (und in Klammern in Pfund pro 100 Quadratfuß) und in der plastischen Viskosität PV in mPa·s oder Centipoise, wobei das Bingham-Fluidmodell benutzt wird, Ausdruck. Diese Parameter wurden bei Raumtemperatur bestimmt. CS bedeutet Druckfestigkeit nach 24 Stunden und nach 48 Stunden für den bei 60°C und einem Druck von 6,9 MPa (1000 psi) abbindenden Zement, ausgedrückt in MPa (und in Klammern in Pfund pro Quadratfuß).

#### BEISPIEL 5

**[0065]** Für Anwendungen bei niedrigen Temperaturen kann die Mischung aus Mikrozement und Schlacke durch reinen Mikrozement ersetzt werden, oder es kann Gips zugesetzt werden, der die mittelgroßen Partikel ersetzt.

**[0066]** Die Produktformulierung der Erfindung ist mit einer Produktformulierung einer geschäumten Gipsmasse verglichen worden.

**[0067]** Schlamm A: Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 42,7 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 150 Mikrometern, 20 Vol.-% Hohlkugeln aus Cenokugeln mit einer mittleren Größe von 45 Mikrometern, 27,3 Vol.-% Gips und 10 Vol.-% einer Mischung aus Portland-Mikrozement und Schlacke mit einer mittleren Größe von ungefähr 3 Mikrometern.

**[0068]** Mit dem Pulver wurden Wasser und die nachfolgend angegebenen Additive so vermischt, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Schlamm 42% betrug: ein Hemmstoff auf der Basis von raffinierten Lignosulfonaten mit 0,05 Gallonen pro Sack Pulver; das Wasserrückhaltemittel des Beispiels mit 0,04 Gallonen pro Sack Pulver und ein Entschäumer mit 0,03 Gallonen pro Sack Pulver.

**[0069]** Schlamm B (Referenz): Dieser Schlamm entspricht dem Stand der Technik. Es wurde eine Mischung aus Pulvern hergestellt. Sie enthielt 40 Vol.-% Zement der Klasse G und 60 Vol.-% Gips. Mit dem Pulver wurden Wasser und Additive so vermischt, dass die Dichte des Schlamms 1900 kg/m<sup>3</sup> (15,8 ppg) betrug.

**[0070]** Um diesen Schlamm aufzuschäumen, wurden ausschließlich herkömmliche Benetzungsmittel zugesetzt: D138 und F052.1 in einem Verhältnis von 1:1. Die zugesetzte Menge hängt von der Schaumgüte ab. Sie war so eingestellt, dass ein Schlamm mit einer Dichte von 1320 kg/m<sup>3</sup> (11 Pfund pro Gallone) erzielt wurde.

Dichten		1320 (11)	1218 (10,15)
Schlamm A (der Erfindung)	Q		0
	PV		112
	Ty		6,7
	CS (nach 12 Stunden für bei 4 °C unter 6,9 MPa abbindenden Zement)		2,41 (350)
	CS (nach 24 Stunden für bei 25 °C unter 6,9 MPa abbindenden Zement)		14,8 (2150)
Schlamm B (Referenz)	Q	30 %	
	CS (nach 24 Stunden für bei 18 °C unter Atmosphärendruck abbindenden Zement)	2,96 (430)	
	CS (nach 48 Stunden für bei 18 °C unter Atmosphärendruck abbindenden Zement)	4,55 (660)	

**[0071]** Die Dichten sind in kg/m<sup>3</sup> (und in Klammern in Pfund pro Gallone) angegeben. Die Rheologie findet in der Fließgrenze Ty in Pascal (und in Klammern in Pfund pro 100 Quadratfuß) und in der plastischen Viskosität PV in mPa·s oder Centipoise, wobei das Bingham-Fluidmodell benutzt wird, Ausdruck.

**[0072]** Diese Parameter wurden bei Raumtemperatur bestimmt. CS bedeutet Druckfestigkeit unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen, ausgedrückt in MPa (und in Klammer in Pfund pro Quadratfuß).

### Patentansprüche

1. Zementschlamm zum Zementieren eines Ölbohrlochs oder dergleichen, wobei der Schlamm
  - eine Dichte aufweist, die im Bereich von 0,9 g/cm<sup>3</sup> bis 1,3 g/cm<sup>3</sup> liegt;
  - durch einen Festkörperanteil und einen Flüssigkeitsanteil gebildet ist und eine Porosität (Volumenanteil der Flüssigkeit), die im Bereich von 38% bis 50% liegt, besitzt, und
  - einen Festkörperanteil aufweist, der 60 bis 90 Vol.-% leichte Partikel mit einer mittleren Größe, die im Bereich von 20 Mikrometer (µm) bis 350 µm liegt, sowie Zement umfasst;**dadurch gekennzeichnet**, dass der Festkörperanteil umfasst:
  - 10 bis 30 Vol.-% Mikroazement mit einem mittleren Partikeldurchmesser, der im Bereich von 0,5 µm bis 5 µm liegt;
  - 0 bis 20 Vol.-% Portland-Zement, der Partikel mit einem mittleren Durchmesser besitzt, der im Bereich von 20 µm bis 50 µm liegt; und
  - 0 bis 30 Vol.-% Gips.
2. Zementschlamm nach Anspruch 1, wobei der Schlamm eine Porosität von weniger als 45% hat.
3. Zementschlamm nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die leichten Partikel eine Dichte von weniger als 2 g/cm<sup>3</sup> haben.
4. Zementschlamm nach Anspruch 3, bei dem die leichten Partikel eine Dichte von weniger als 0,8 g/cm<sup>3</sup> haben.
5. Zementschlamm nach einem vorhergehenden Anspruch, bei dem die leichten Partikel aus hohlen Mikrokugeln, Kunststoffen, keramischen Mikrokugeln und Kunststoffperlen ausgewählt sind.

6. Zementschlamm nach Anspruch 5, bei dem die hohlen Mikrokugeln Siliciumaluminat-Mikrokugeln oder Cenokugeln umfassen.
7. Zementschlamm nach Anspruch 5, bei dem die Kunststoffe hohle Glasperlen oder Natrium-Calcium-Borsilikat-Glas umfassen.
8. Zementschlamm nach Anspruch 5, bei dem die keramischen Mikrokugeln Materialien des Silicioxid-Aluminiumoxid-Typs umfassen.
9. Zementschlamm nach Anspruch 5, bei dem der Kunststoff Polypropylen-Perlen umfasst.
10. Zementschlamm nach einem vorhergehenden Anspruch, der ferner ein oder mehrere Additive der folgenden Typen umfasst: Dispersionsmittel, Gefrierschutzmittel, Wasserrückhaltemittel, Zementhärtungsbeschleuniger oder -verzögerer sowie Schaumstabilisatoren.
11. Zementschlamm nach einem vorhergehenden Anspruch, bei dem der Festkörperanteil des Schlamms durch leichte Partikel mit einem Durchmesser, der im Bereich von 100 µm bis 350 µm liegt, und durch Mikrozementpartikel gebildet ist, wobei das Verhältnis der leichten Partikel zu dem Mikrozement im Bereich von 70:30 bis 85:15 liegt.
12. Zementschlamm nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Festkörperanteil des Gemisches durch 50 bis 60 Vol.-% erster leichter Partikel mit einem mittleren Durchmesser, der im Bereich von 100 µm bis 400 µm liegt, durch 30 bis 45% zweiter leichter Partikel mit einem mittleren Durchmesser, der im Bereich von 20 µm bis 40 µm liegt, und durch 5 bis 20% Mikrozement gebildet ist.
13. Verwendung des Schlamms nach einem vorhergehenden Anspruch beim Zementieren von Öl-, Gas- oder ähnlichen Borlöchern.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen