



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **333669**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C09K 8/03 (2006.01)

C09K 8/467 (2006.01)

C04B 14/30 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20101299	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2010.09.17	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2010.09.17	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2012.03.19		
(45)	Meddelt	2013.08.05		
(73)	Innehaver	Elkem AS, Hoffsvæien 65B, 0377 OSLO, Norge		
(72)	Oppfinner	Frank Vidar Rostøl, Buheilia 11, 4640 SØGNE, Norge		
		Mohamed Al-Bagoury, Håkonsens vei 1A, 4616 KRISTIANSAND S, Norge		
(74)	Fullmektig	Magne Vindenes, c/o Elkem Solar AS, IP avd, Postboks 8040 Vågsbygd, 4675 KRISTIANSAND S, Norge		
(54)	Benevnelse	Slurry av manganomanganioksidpartikler og fremgangsmåte for fremstilling av slik slurry		
(56)	Anførte publikasjoner	Micromax®L, Safety Data Sheet, 215/EU/GHS, Rev.00, June 15, 2009, Elkem AS, Kristiansand, Norway [Hentet fra Internett 2011.04.08] (http://www.elkem.com/dav/6a1a8dcc74.pdf). US 2008107513 A, US 4814389 A		
(57)	Sammendrag			

En stabil, ikke-settlende slurry av vann og manganomanganioksidpartikler med en partikkelstørrelse mindre enn 10 µm. Slurryen omfatter vann og opp til 92 vekt % manganomanganioksidpartikler basert på vekten av slurryen og hvor slurryen har en pH-verdi mellom 9 og 11 og inneholder 0,05 til 0,5 vekt % av et dispergeringsmiddel basert på vekten av tørr manganomanganioksidpartikler. Dispergeringsmiddelet er valgt blant etoksyliert polykarboksylat og et salt av polyakrylsyre hvilket dispergeringsmiddel har en molekylvekt mellom 500 og 50 000 g/mol.

Teknisk område

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en slurry av manganomanganioksidpartikler og en fremgangsmåte for fremstilling av slike slurrier.

Teknisk stilling

- 5 Fra US patent nr. 5,007,480 er det kjent boreslam og oljebrønnsementslurrier for forskjellige formål slik som brønnsementering, kompletteringsvæsker, pakningsvæsker, borevæsker, isoleringsvæsker og andre relaterte væsker som inneholder manganomanganioksidpartikler som vektmiddel. Partikkelstørrelsen av manganomanganioksidpartiklene er generelt under 10 mikron
10 med en gjennomsnittlig partikkeldiameter mindre enn 1 mikron.

- En ulempe med manganomanganioksidpartiklene beskrevet i US patent nr. 5,007,480 er de dårlige flyteegenskapene for de tørre partiklene. Både offshore og onshore bruk av manganomanganioksidpartiklene ville det være hensiktsmessig å benytte siloer for håndtering og lagring. På grunn av de
15 dårlige flyteegenskapene av materialet er det imidlertid vanskelig å utmate materialet fra tankbiler, siloer på forsyningsskip og stasjonære siloer og håndteringssystemer, spesielt i nærvær av fuktighet.

- Av de samme årsaker er utmating og tilførsel av materialet til boreslam og oljebrønnsement fra siloer av enhver størrelse ved bruk av skrutransportører
20 eller vibratormatere unøyaktig og upålitelig eller noen ganger umulig.

- Manganomanganioksidpartiklene mister flytbarheten etter håndtering og kan ikke lenger flyte fritt etter å ha vært lagret, selv etter kort tid. Det kan kreve vesentlig manuelt arbeide å fjerne materialet fra en blokkert silo dersom ikke siloen er spesialkonstruert og utstyrt med spesielle og kostbare midler for å
25 håndtere klebrige materialer. I noen tilfeller kan materialet også være vanskelig å transportere over lengre strekninger ved bruk av pneumatiske transportsystemer hvilket er vanlig i industrien.

- Materiale som håndteres i big-bags viser en lignende mangel på flytbarhet og tømning av big-bags gjennom uttappingsåpning i bunnen kan bli umulig med
30 det resultat at hele bunnen av big-bags må kuttet opp for å få materialet ut.

For å løse problemene med flytbarhet og støving av manganomanganipartiklene er det foreslått i EP 1776435 B1 å spraytørke granuler ved først å fremstille en vanndig slurry (inneholdende 5-35 vekt % manganomanganioksid, vann og minst ett vannreduserende middel og/eller minst ett bindemiddel og/eller minst ett dispergeringsmiddel) og spraytørke slurryen for å fremstille granuler. Granulene kan senere re-dispergeres i vann eller olje når de anvendes i boreslam eller oljebrønnsementslurryer. Fremgangsmåten ifølge EP 1776435 har imidlertid den ulempe at spraytørkingsprosessen krever en vesentlig energimengde og at det av og til kan være vanskelig å redispergere granulene fullt ut til individuelle partikler.

Manganomanganioksidpartiklene omfatter minst 90 vekt % manganomanganioksid (Mn_3O_4), hvor resten er kalsiumoksid, magnesiumoksid og fortrinnsvis mindre enn 1 vekt % elementært mangan. Tettheten av manganomanganioksidpartiklene er mellom 4,7 og 4,9 g/cm³ og minst 98 % av partiklene har en størrelse under 10 µm.

Beskrivelse av oppfinnelsen

Det er et formål med den foreliggende oppfinnelse å fremskaffe en forbedret løsning på flyt- og støvproblemene assosiert med manganomanganioksidpartikler og å unngå energibruken ved metoden for å fremstille spraytørkede granuler beskrevet i EP 1776435.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en stabil, ikke-settlende slurry av vann og manganomanganioksidpartikler med en partikkelstørrelse mindre enn 10 µm, hvor slurryen omfatter vann og opp til 92 vekt % manganomanganioksidpartikler basert på vekten av slurryen og hvor slurryen har en pH-verdi mellom 9 og 11 og inneholder 0,05 til 0,5 vekt % av et dispergeringsmiddel basert på vekten av tørr manganomanganioksidpartikler valgt blant etoksyliert polykarboksylat og et salt av polyakrylsyre hvilket dispergeringsmiddel har en molekylvekt mellom 500 og 50 000 g/mol.

Fordelene med å anvende manganomanganioksid i slurryform sammenlignet med pulverform inkluderer:

- håndtering av et produkt i flytende form er enklere enn i pulverform;

- en slurry dispergeres mer effektivt i sement og borevæsker enn pulver;
- det trenges mindre skjærkraft for å inkorporere mangano-manganioksid i slurry i sementslurry og i borevæsker;
- 5 - kontroll av tilsatte mengder av slurry er enklere for pulver;
- håndtering av slurry er mye sikrere enn håndtering av meget fint støvende pulvermateriale;
- det trenges ingen løfting av big-bags ved bruk av slurry;
- bulk tettheten av en slurry med høyt innhold av faststoff (ca. 3,5
- 10 tonn/m³) er mye høyere enn bulk tettheten av pulver (ca. 1 tonn/ m³) og dette fører til behov for mindre dekkplass på en borerigg;
- automatiserte flytende utmatningssystemer kan benyttes under sementeringsprosessene.

15 Bruk av manganomanganioksid i henhold til oppfinnelsen med dens kjemiske og fysiske egenskaper tillater fremstilling av slurry med et høy faststoffinnhold.

Manganomanganioksid har en høy spesifikk vekt av 4,8 g/cm³, en liten partikkelstørrelse med en gjennomsnittlig D50 av ca. 1µm og et lavt spesifikt overflateareal i området 1 til 4 m²/g. En slurry med et innhold av 90 vekt % manganomanganioksid er ekvivalent til 65 volum % hvilket er under den

20 kritiske volumkonsentrasjon av faste partikler i dispersjon.

Manganomanganioksidstøv har et isoelektrisk punkt på ca. pH 6, det vil si at manganomanganioksid har et zeta potensial på null rundt pH 6. Overflaten av manganomanganioksid ved pH 6 er derfor nøytral og over denne pH vil overflaten ha en negativ ladning på grunn av akkumulering av

25 hydroksylgrupper på overflaten av Mn₃O₄. Under pH 6 blir overflaten positivt ladet på grunn av akkumulering av hydroniumioner (H₃O⁺) på overflaten av partiklene.

Det isoelektriske punktet for manganomanganioksid kan variere litt avhengig av prosessbetingelsene ved ferromanganfremstilling slik som måten ovnen drives på og kvaliteten av råmaterialene.

Tabell 1: Typisk kjemisk sammensetning av Mn_3O_4 støv estimert ved XRF metoden

Forbindelse	Innhold i vekt (%)
[Mn]	69,25
[Mn_3O_4]	96,12
[Fe_2O_3]	2,75
[SiO_2]	0,027
[PbO]	0,07
[ZnO]	0,1
[Al_2O_3]	0,004
[CaO]	0,007
[MgO]	0,21
[K_2O]	0,005
[P_2O_5]	0,077
[As_2O_3]	0,003
[Na_2O]	0,02
[SO_3]	0,016
[CoO]	0,01
[BaO]	0,002
Sp. tetthet (kg/dm^3)	4,82
Sp. overflate (m^2/g)	2,8

En typisk kjemisk sammensetning av Mn_3O_4 støv målt ved XRF metoden er vist i tabell 1. Mn_3O_4 støv inneholder varierende mengder av noen metalloksidforurensninger slik som Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO og SiO_2 etc. pH-verdien for Mn_3O_4 støv varierer innen området fra 6 til 12 avhengig av metalloksidinnholdet. Manganomanganioksidstøv oppviser en lav ladningstetthet målt ved zeta potensial sammenlignet med andre metalloksider slik som silika. Dette gjør fremstilling av

slurry av manganomanganioksid mye lettere enn andre metalloksider. Manganomanganioksidslurry oppviser bedre langtidsstabilitet på grunn av lav partikkel-partikkel interaksjon.

Forskjellige dispergeringsmidler ble testet for effektivitet ved fremstilling av stabil slurry med høyt innhold av manganomanganioksid. De som ble testet inkluderte:

1. Lignosulfonat (Borresperse Na, Ultrazine Na, Solus 5 fra Borregaard Ligno Tech), et ligningbasert anionisk dispergeringsmiddel med en bred variasjon av renhet og molekylvekt og deres salter. I tillegg til den negative ladning (som et anionisk dispergeringsmiddel), oppviser også lignosulfonat en grenstruktur som gir sterisk stabilitet;
2. Polyacrylat og polykarboksylat (Antiprex A, Antiprex 461 og Antiprex 62L fra Ciba Speciality Chemicals), en lineær anionisk polyakrylsyre type dispergeringsmiddel. Det eksisterer i form av natrium eller ammonium salter;
3. Modifisert polykarboksylat slik som polyeter polykarboksylat (Castament FS 20, Castament FS 40, Castament VP 95L, Melpers 0030, Melpers 3400, Melpers 5344, Melpers 9360 fra BASF og Geroon T36 fra Rhodia);
4. Modifisert polysakkarid (modifisert stivelseseter);
5. Kopolymer av akrylsyre og vinylfosfonsyre (Albritect CP30 fra Rhodia);
6. Nøytralisert fosfonokarboksylsyre (Mirapol A400 fra Rhodia);
7. Polyoksyetylenalkyldfosfater (Rhodafac RA600), en bionedbrytbar lineær alkoholetoksylatfosfater;

8. Sulfonert naftalen og melaminformaldehyd, vanligvis kjent som superplastifiserende middel i anleggsindustrien og vidt brukt som dispergeringsmiddel i oljebrønnsement.

De fleste av dispergeringsmidlene oppviser anionisk karakter for å øke de elektrostatisk frastøtningskreftene mellom partiklene som på sin side gir en tilstrekkelig stabilisering. Imidlertid, av de over 25 dispergeringsmidlene som ble undersøkt var det kun 2 av dispergeringsmidlene som ga en stabil 90 vekt % slurry. Disse var: Dispergeringsmiddelet Antiprex A fra Ciba Chemicals som er et natriumsalt av polyakrylsyre med en molekylvekt i området 3000 g/mol og er et anionisk dispergeringsmiddel, og dispergeringsmiddelet Melpers 9360 produsert av BASF, hvilket tilhører klassen av etoksylerte polykarboksylater, d.v.s. modifisert polykarboksylsyre med en hydrofob kjede som en sidekjede. Dette andre dispergeringsmiddelet kan anses som en graft polymer. Den negative ladningen til hovedkjeden av polymeren absorbers på overflaten av manganomanganioksidet via motionet i mediumet og den hydrofobe delen er orientert til den vanndige fase og bygger en sterisk barriere mellom partiklene.

Slurrien inneholder fortrinnsvis mer enn 80 vekt % manganomanganioksydpartikler basert på vekten av slurrien.

Innholdet av dispergeringsmiddel er fortrinnsvis mellom 0,07 og 0,15 vekt % basert på vekten av manganomanganioksidpartiklene.

Et foretrukket dispergeringsmiddel er natriumsalt av polyakrylsyre med en molekylvekt av ca. 3000 g/mol.

Et annet foretrukket dispergeringsmiddel er etoksylert polykarboksylat med en hydrofob kjede som sidekjede og med en molekylvekt av ca. 20 000 g/mol.

Med hensyn til pH området er det optimale pH området fra 9 til 11 og mere foretrukket fra 9,5 til 10,5. Det optimale pH området avhenger av overflatekjemien av manganomanganioksid og mengden av de samlede forurensningene.

For å regulere pH kan det benyttes hvilke som helst metallhydroksider, spesielt vannløselige hydroksider som natriumhydroksid (NaOH), kaliumhydroksid (KOH) og ammoniumhydroksid (NH₄OH). Fortrinnsvis benyttes natriumhydroksid. pH regulatorer kan tilsettes som pulver eller som

5 en væske.

Konsentrasjonen av dispergeringsmiddel avhenger av type dispergeringsmiddel, pH, kilde av manganomanganioksidtype og innhold av faststoff i slurryen. Dispergeringsmiddelet kan tilsettes enten som faststoff eller som væske.

- 10 Manganomanganioksidslurryer med et faststoffinnhold opp til 75 vekt % er kommersielt tilgjengelige, men den foreliggende oppfinnelse søker å øke dette vesentlig. Ved bruk av den foreliggende oppfinnelse er det mulig å fremstille slurryer med et faststoffinnhold fra 0,01 til 92 vekt %. Det er blitt funnet at for slurryer med et faststoffinnhold av <90 vekt % er det nødvendig å justere
- 15 mengden av dispergeringsmiddel for å oppnå viskositet i området av 500 mPa.s. I samsvar med oppfinnelsen er en måte å produsere stabil manganomanganioksid slurry å justere viskositeten ved å tilsette dispergeringsmiddel og justere pH ved å tilsette en alkalisk løsning for å fremskaffe en reologi som fører til en flytbar slurry og som samtidig ikke
- 20 settler. Mengden av dispergeringsmiddel og pH regulator som er nødvendig vil avhenge av faststoffinnholdet i slurryen.

- Metoden for å fremstille manganomanganioksidslurry tillater fjerning av 1 til 4 vekt % av grove partikler >45 µm via en våtsiktemetode. Grove partikler forårsaker uønskede effekter både for slurzystabilitet og for sluttbruken, særlig
- 25 i kompletteringsvæsker. Ved pumping av den fremstilte slurry gjennom et våtsiktesystem kan de store partiklene fjernes hvilket vil forbedre stabiliteten og egenskapene av slurryen.

- Oppfinnelsen vedrører videre en fremgangsmåte for fremstilling av en stabil, ikke-settlende vanndig slurry av manganomanganioksid, omfattende: Blanding
- 30 av manganomanganioksidpartikler, vann og et dispergeringsmiddel, hvor manganomanganioksid utgjør opp til 92 vekt % av slurryen og hvor

dispergeringsmiddelet utgjør 0,05 til 0,5 vekt % basert på vekten av tørre manganomanganioksidpartikler, og justering av pH for slurryen til en verdi i området 9 til 11, hvor dispergeringsmiddelet er valgt blant etoksylert polykarboksylat og et polyakrylsyresalt, og hvor dispergeringsmiddelet har en
5 molekylvekt mellom 500 og 50 000 g/mol.

Manganomanganioksidslurrien fremstilles ved å tilsette dispergeringsmiddel til vann som blandes ved en lav hastighet av 2 000 rpm. Deretter tilsettes ønsket mengde av natriumhydroksid. Manganomanganioksid tilsettes så til den flytende blandingen ved en lav blandehastighet og etter tilsats av alt
10 manganomanganioksidpulver blir blanding foretatt med høy skjærkraft ved ca. 10 000 rpm i to minutter.

For blanding i stor målestokk benyttes det en høy skjærkraft mixer utstyrt med rotor-stator eller en tannskjærplate (impeller).

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også anvendelse av slurrier ifølge
15 oppfinnelsen til oljebrønnsement og borevæske.

Kort beskrivelse av tegningene

Figur 1 viser et diagram for viskositet og pH som funksjon av lagingsid for en manganomanganioksidslurry i henhold til oppfinnelsen,

Figur 2 viser et diagram for viskositet som funksjon av skjærhastighet for en
20 manganomanganioksidslurry i henhold til oppfinnelsen,

Figur 3 viser dynamisk reologi for en manganomanganioksidslurry i henhold til oppfinnelsen, og hvor

Figur 4 viser dynamisk reologi for en annen manganomanganioksidslurry i henhold til den foreliggende oppfinnelse.

25 Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

Oppfinnelsen kan bli utført i praksis på forskjellige måter og vil i det etterfølgende bli illustrert ved spesifikke eksempler.

Eksempel 1 – Stabilitet

For å undersøke stabiliteten av en slurry i henhold til oppfinnelsen ble det fremstilt en slurry omfattende vann, 90 vekt % manganomanganioksidpartikler med egenskaper som vist i tabell 1, 0,7 vekt % basert på vekten av slurrien av Antiprex A som dispergeringsmiddel og NaOH som pH regulator i en
5 mengde tilstrekkelig til å etablere en initiell pH på 10,5. Den ønskede mengde av dispergeringsmiddel og natriumhydroksid ble tilsatt før tilsetning av manganomanganioksidpulver.

Viskositeteten av slurrien og dens pH ble målt over en periode på 6 måneder og resultatene er vist på figur 1. Som det kan ses, viste slurrien god stabilitet
10 under 6 månedersperioden.

De reologiske egenskapene ble målt ved bruk av et MCR101 Physica reometer fra Anton Paar GmbH med Couette geometri (CC27). Temperaturen ble kontrollert til 20 °C. Flyt og dynamiske reologimålinger ble foretatt. Skjærregimet som ble benyttet i denne testen var oppramping av
15 skjærhastigheten fra null til 1000s⁻¹ og så tilbake til null skjærhastighet hvorefter dette ble gjentatt én gang. Overlapping av alle kurvene (opp og ned) og de meget små hysteresesløyfene som er vist på figur 2 indikerer at slurrien hurtig gjenvinner sine reologiske egenskaper. De dynamiske kurvene (viskositetselastisitet) som vist på figurene 3 og 4 indikerer dannelse
20 av et gelnettverk ($G' > G''$). Størrelsen av lagringsmodulus G' er avhengig av antallet interaksjoner mellom komponentene i slurrien og styrken av hver interaksjon. Slike svake nettverk er tilstrekkelig til å holde store partikler suspendert i dispersjonen og til å unngå settling av slike partikler.

25 Eksempel 2 – Viskositet

Området for viskositet ble undersøkt.

Reologiske egenskaper ble målt ved hjelp av MCR101 Physica reometer med parallell plategeometri (CC27). Temperaturen ble kontrollert til 20 °C. Flyt og dynamisk reologi målinger ble foretatt. Den laveste viskositet oppnådd ved

bruk av dispergeringsmiddel og pH justering var 300mPa.s ved en skjærhastighet av 20s^{-1} målt ved bruk av Physica reometeret.

Det er kjent at lav viskositet i en dispersjon øker settlingshastigheten for store partikler.

- 5 Det ble observert at en viskositet i området 300 til 1000mPa.s ved en skjæringshastighet av 20s^{-1} er et optimalt område for Mn_3O_4 slurry for å redusere sedimenteringstendens av store partikler samtidig som slurrien forblir flytbar og pumpbar. Mengden av dispergeringsmiddel og pH verdi ble derfor justert for å oppnå en manganomanganoksidslurry med en viskositet i
- 10 området 300 til 1000mPa.s ved en skjærhastighet av 20s^{-1} . Eksempler på skjærviskositet som en funksjon av skjærhastighet av to manganomanganio-
ksidslurryer fremstilt med to forskjellige dispergeringsmidler er vist på figur 2.

- De dynamiske reologimålingene demonstrerte at i statisk tilstand oppviste slurrien en svak gelstruktur (gelnettverk) som hjelper til å suspendere de
- 15 tyngre større partiklene ($>45\text{ }\mu\text{m}$) av manganomanganio-
ksid, som vist på figur 3 og 4. Som vist på figur 3 er lagringsmodulus (elastisk)(G') på 10000Pa større enn tapmodulus (viskøs)(G'') ved lav kraft $<0,1\text{ }\%$, hvilket betyr at systemet utviser en gelstruktur som brytes ved krysningspunktet på $0,46\text{ }\%$.

20 Eksempel 3 – Oljebrønnsement

En sementeringstest ved bruk av manganomanganio-
ksidslurry i henhold til oppfinnelsen ble utført i henhold til API 10 standard.

Sammensetningen vist i tabell 2 ble benyttet for å fremstille sementslurry med en egenvekt på $2,2\text{ g/ml}$.

- 25 Tabell 2: Sammensetning av oljebrønnsement inneholdende mangano-
manganio-
ksidslurry og pulver som referanse.

<u>Komponent</u>	<u>Mengde i gram</u>	
	Micromax L	Micromax dry

Vann	145	177,9
Microblock ® slurry	124,3	124,3
Micromax L	328,8	-
Micromax dry	-	296,0
Dispergeringsmiddel	18,4	18,4
Fluid loss additiv	34,5	34,5
Retarderende middel	2,8	2,8
Silikamel	172,2	172,2
G-sement	493,4	493,4
Totalt	1320	1320

Micromax L er en slurry i henhold til oppfinnelsen omfattende 90 vekt % manganomanganioksid basert på vekten av slurryen, 0,08 vekt % Antiprex A basert på vekten av slurryen og 0,25 vekt % natriumhydroksid basert på vekten av slurryen.

Micromax dry er manganomanganioksid i pulverform

Microblock ® slurry er en slurry av vann og amorf silikapulver produsert av Elkem AS.

Følgende utstyr ble benyttet for å fremstille og karakterisere sementslurrien:

- 10 Chandler fann 35 reometer med termokopp, konsistor, utstyr for å måle fluid loss (HTHP), warring mixer med konstant hastighet, 200-250 ml målesylinder og presisjonsvekt.

Resultatene vist i tabell 3 nedenfor viser at de reologiske egenskapene av de to sementslurriene målt ved 60 °C er meget like med relativ lav plastisk viskositet for sementslurrien inneholdende manganomanganioksidslurry. Dette kan relateres til en større mengde av dispergeringsmiddel i sementslurrien. Fluid loss tapet er relativt høyere for sement med mangano-

manganioksidslurry, men kan optimaliseres til ønsket verdi ved å justere mengden av fluid loss additiv og/eller dispergeringsmiddel.

Tabell 3: Viskositet og fluid loss av oljebrønnsement målt ved 60 °C.

Viskositetsmåling	Micromax L	Micromax dry
300rpm	33	37
200rpm	23	26
100rpm	14	15
6rpm	2	2,5
3rpm	1	2
Plastisk viskositet (cp)	28,5	33
Yield point (lb/ft2)	4,5	4
Fluid loss (ml)	77	50
Fritt vann (mm)	0	0
Filterkake (mm)	42	25

5

Eksempel 4 – Borevæske

Dette eksempelet undersøker bruk av manganomanganioksidslurry i vannbaserte borevæsker.

Som vist i tabell 4 ble en vannbasert væske med en tetthet av 2,1 kg/l fremstilt ved bruk av manganomanganioksidslurry. Blandingen ble fremstilt uten vanskeligheter. Reologien av væskene før og etter varmebehandling var

10

ganske like og indikerer god væskestabilitet. Fluid loss målt ved 150 °C viste gode resultater. Resultatene var også sammenlignbare med væske inneholdende manganomanganioksidpulver.

5 Tabell 4: Sammensetning av vannbasert borevæske inneholdende manganomanganioksidslurry. Total tetthet er 2,1 g/ml.

Materialer	Verdi i gram	Miksetid (min)	Miksehastighet (prm)
Ferskvann	494		
NaHCO ₃	5	2	4000
Micromax-L	1289	5	4000
CaCO ₃ medium	50	2	4000
CaCO ₃ fin	25	2	4000
Viskositetsregulerende middel og fluid loss additive	20	5	4000
Dispergeringsmiddel	4	5	4000
Fluid loss additive	7	5	4000

Micromax-L er en slurry i henhold til oppfinnelsen som har samme smmensetning som slurryen benyttet i eksempel 3.

15 Tabell 5: Egenskaper av vannbaserte borevæsker i tabell 4 inneholdende manganomanganioksidslurry før og etter statisk varmebehandling ved 150 °C i 16 timer. Total tetthet er 2,1 g/ml.

Testresultater			Før varme- behandling	Etter varme- behandling
Temperatur / °C		°C		150
Varmebehandlingstid Statisk		Timer		16
Reologi: Temp /°C			20 °C	20 °C
	600rpm		108	103
	300 rpm		69	66
	200 rpm		54	51
	100 rpm		36	34
	6 rpm		13	10
	3 rpm		11	8
	Gels 10"	lb/100ft ²	12,5	8
	Gels 10'	lb/100ft ²	33	8
	Plastisk viskositet	cP	39	37
	Yield point	lb/100ft ²	30	29
Filtrat	Temperatur	°C	150	150
	HTHP Fluid Loss	mL water		20
	Filterkake	mm		5
Sagtest	Supernatant væske	mL		18
	Tetthet topp	g/cm ³		2
	Tetthet bunn	g/cm ³		2,15
	Sagfaktor			0,518

Utstyr benyttet for testen:

Chandler fann 35 reometer med termokopp, utstyr for måling av fluid loss (HTHP), warring mixer med konstant hastighet, høytrykksovn, varmebehandlingscelle og presisjonsvekt.

- 5 Filtrerings- og sagtestene er ikke viktige for en fersk slurry ved romtemperatur ettersom borevæsker alltid benyttes ved høyere temperaturer. Verdiene etter varmebehandling er av stor viktighet for å bedømme slamvirkning og stabilitet.

Tabell 5 viser at;

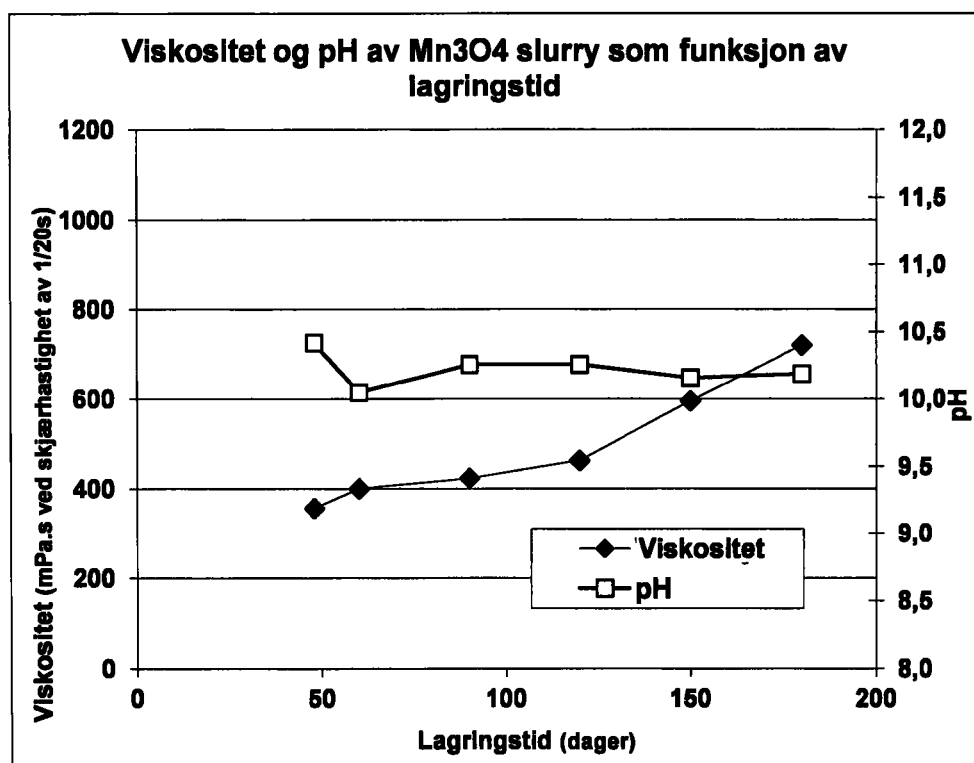
- 10 A) De vannbaserte borevæskene fremstilt med manganomangani-
 oksidslurry i henhold til oppfinnelsen oppviser god termisk
 stabilitet. Viskositetsdataene før og etter varmebehandling viser
 en termisk stabil væske.

- 15 B) De lave sagverdiene og fluid loss etter varmebehandling
 indikerer at manganomanganioksid er godt dispergert i
 borevæsken.

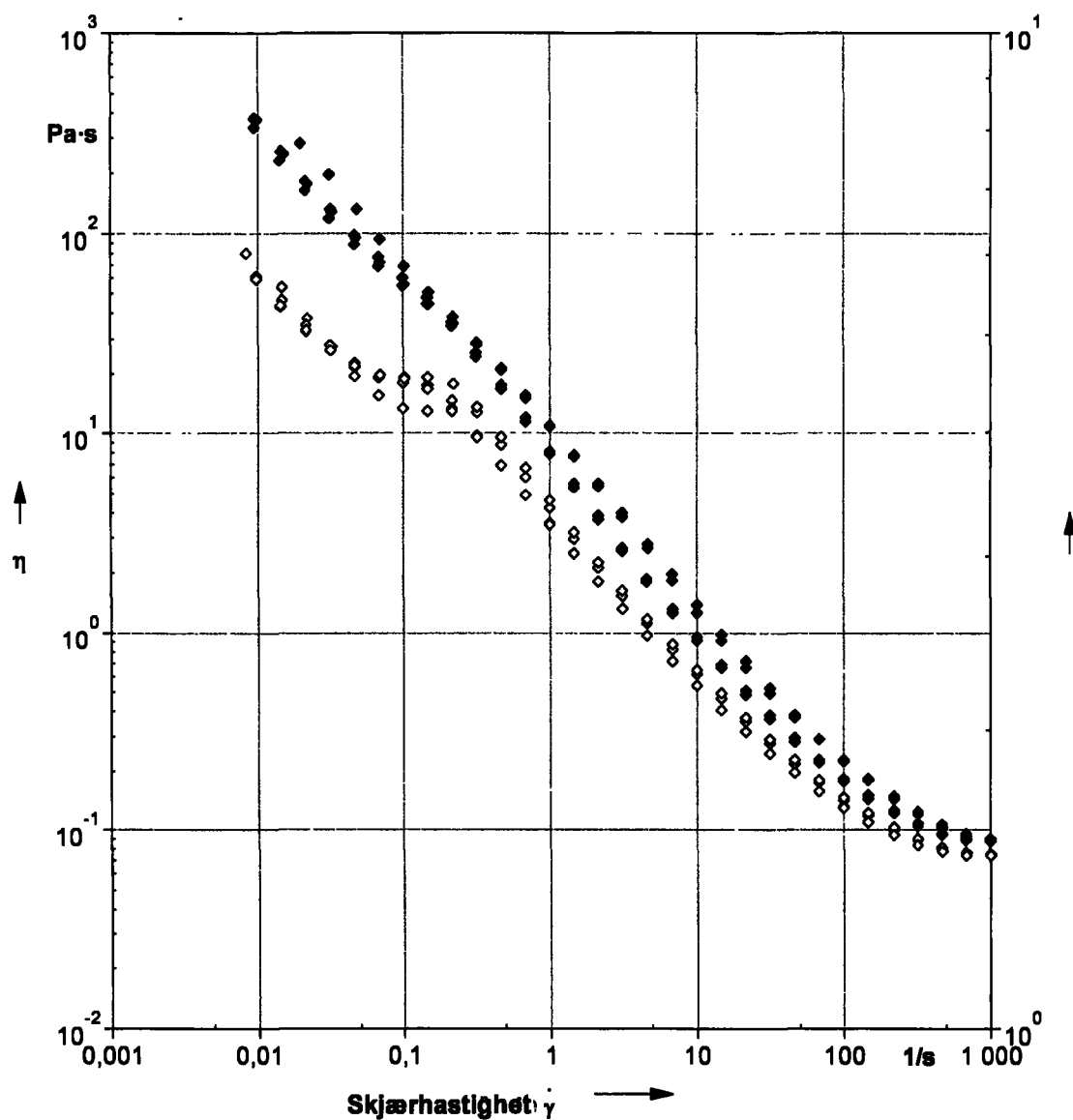
Krav

1. En stabil, ikke-settlende slurry av vann og manganomanganioksidpartikler med en partikkelstørrelse mindre enn 10 μm , k a r a k t e r i s e r t v e d at slurryen omfatter vann og opp til 92 vekt % manganomanganioksidpartikler basert på vekten av slurryen og hvor slurryen har en pH-verdi mellom 9 og 11 og inneholder 0,05 til 0,5 vekt % av et dispergeringsmiddel basert på vekten av tørr manganomanganioksidpartikler valgt blant etoksyliert polykarboksylat og et salt av polyakrylsyre hvilket dispergeringsmiddel har en molekylvekt mellom 500 og 50 000 g/mol.
2. Slurry ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at innholdet av manganomanganioksidpartikler er større enn 80 vekt % basert på vekten av slurryen.
3. Slurry i henhold til krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at innholdet av dispergeringsmiddel er i området 0,07 til 0,15 vekt % basert på vekten av tørre manganomanganioksidpartikler.
4. Slurry ifølge hvilket som helst av de foranstående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at dispergeringsmiddelet er et natriumsalt av polyakrylsyre med en molekylvekt av ca. 3000 g/mol.
5. Slurry i henhold til krav 1-3 k a r a k t e r i s e r t v e d at dispergeringsmiddelet er en etoksyliert polykarboksylat med en hydrofob kjede som sidekjede.
6. Slurry ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at molekylvekten av dispergeringsmiddelet er ca 20 000 g/mol.
7. Slurry ifølge et hvilket som helst av de foranstående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at pH er i området fra 9,5 til 10,5.
8. Slurry ifølge et hvilket som helst av de foranstående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at pH-verdien justeres med NaOH.

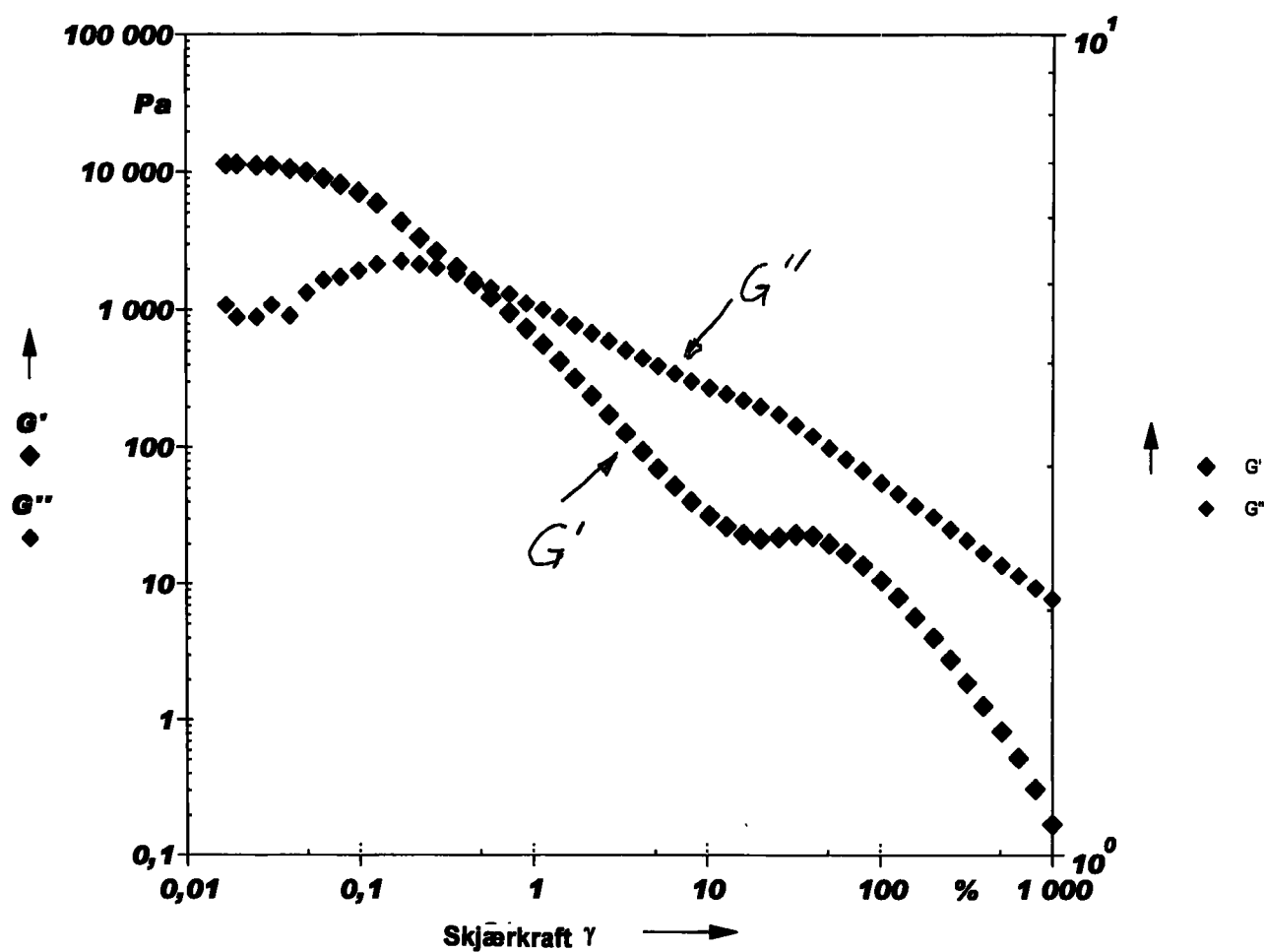
9. Fremgangsmåte for fremstilling av en stabil, ikke-settlende vanndig slurry av manganomanganioksid, omfattende blanding av manganomanganioksidpartikler, vann og et dispergeringsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at manganomanganioksid utgjør opp til 92 vekt % av slurrien og hvor
5 dispergeringsmiddelet utgjør 0,05 til 0,5 vekt % basert på vekten av tørre manganomanganioksidpartikler, og justering av pH for slurrien til en verdi i området 9 til 11, hvor dispergeringsmiddelet er valgt blant etoksylert polykarboksylat og et polyakrylsyresalt, og hvor dispergeringsmiddelet har en molekylvekt mellom 500 og 50 000 g/mol.
- 10 10. Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen utføres ved å tilsette dispergeringsmiddel til vann som blandes hvorefter natriumhydroksid tilsettes, tilsetning av manganomanganioksid til den flytende blandingen ved en lav blandehastighet og etter tilsats av alt manganomanganioksidpulver foretas blanding med høy skjærkraft.
- 15 11. Fremgangsmåte ifølge krav 9 eller 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at pH justeres ved tilsats av NaOH.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 9-11, k a r a k t e r i s e r t v e d at grove partikler med en diameter $>45\text{ }\mu\text{m}$ fjernes fra slurrien ved pumping av slurrien gjennom et siktesystem.
- 20 13. Anvendelse av manganomanganioksidslurry ifølge krav 1 til 8 som tilsatsmiddel til oljebrønnsement.
14. Anvendelse av manganomanganioksidslurry ifølge krav 1 til 8 som tilsatsmiddel til vannbasert borevæske.



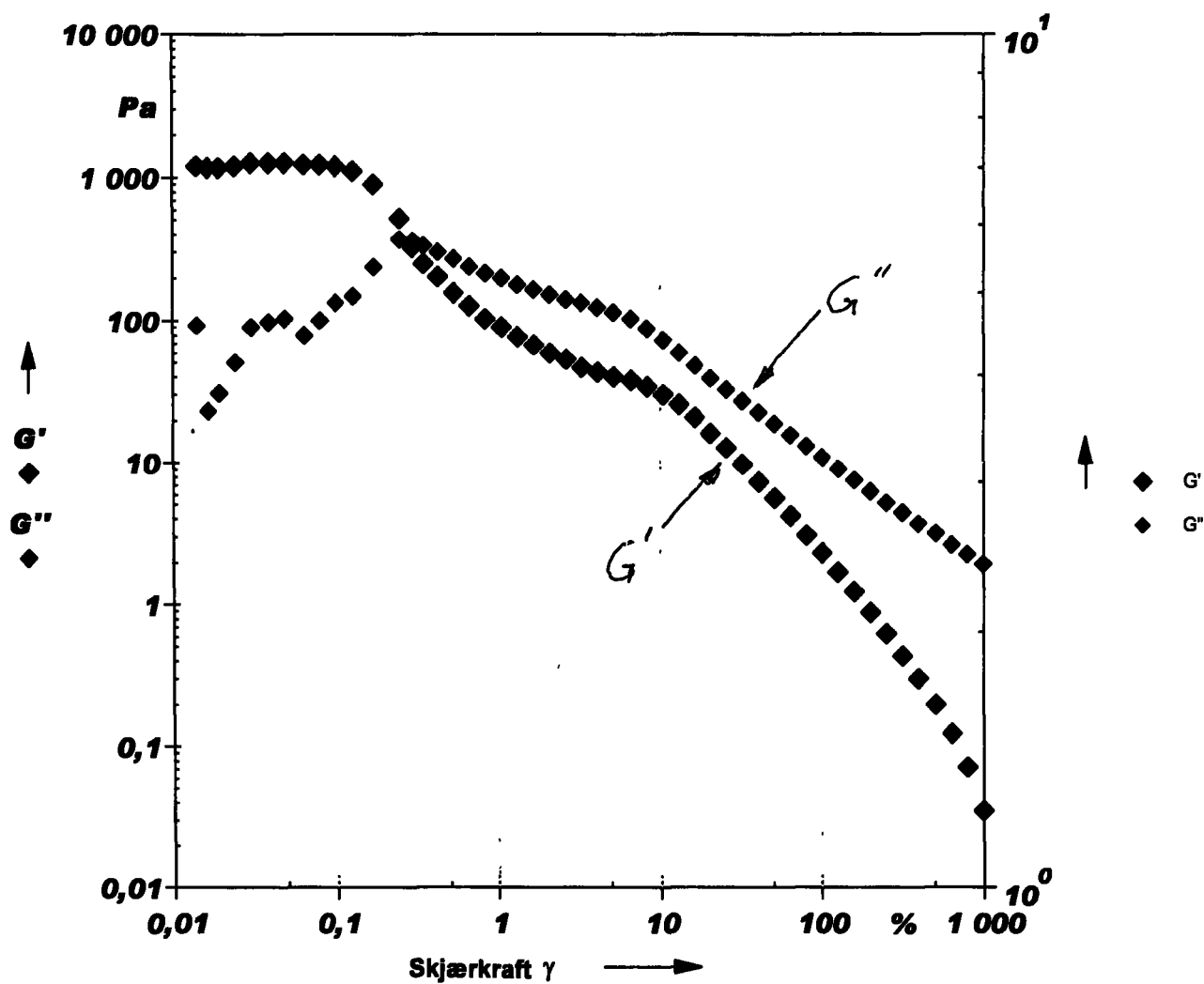
Figur 1: Viskositet og pH av manganomanganioksidslurry med et faststoffinnhold på 90 vekt % som funksjon av lagringstid. Antiprex A ble brukt som dispergeringsmiddel og NaOH ble brukt som pH regulator.



Figur 2: Viskositet av 90 vekt % manganomanganioksidslurry fremstilt ved bruk av 1,6 g Melpers 9360 (fylt symbol) og 0,8 g Antiprex A (åpent symbol) ved pH 10,5. Melpers 9360 er en vandig løsning med aktiv materialkonsentrasjon på 60 vekt %.



Figur 3: Dynamisk reologi av høyt faststoffinnholdende manganomangani-oksidslurry fremstilt ved bruk av 1,6 g Melpers 9360 ved pH 10,5. Total slurryvekt var 1 kg. Melpers 9360 er en vandig løsning med aktivt materialkonsentrasjon på 60 wt %. G' er lagringsmodul (elastisk) og G'' er tapsmodulen (viskøs).



Figur 4: Dynamisk reologi av høyt faststoffinnholdende manganomanganio-
ksoxidslurry ved bruk av 0,8g Antiprex A ved pH 10,5. Total slurryvekt var 1kg.