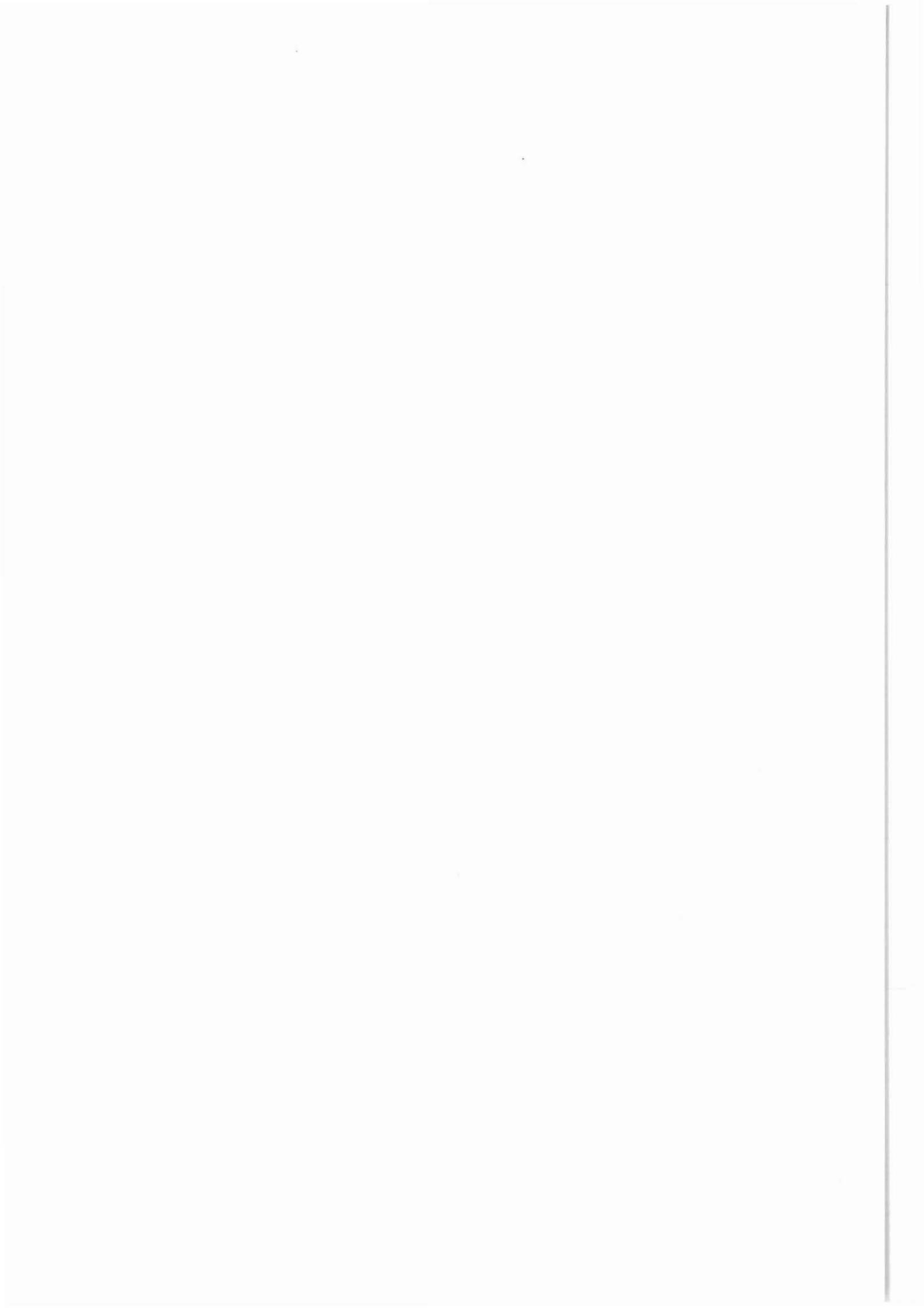


D. Spülung, Bohrlochhydraulik
und Bohrlochkontrolle



DRILLSAFE GmbH

Postfach 13 20
4460 Nordhorn

Untersuchung zum Spülungssystem für die Vorbohrung

Dipl.-Ing. M. Bründer
Dipl.-Ing. T. Tran-Viet
H. Weghold
Dr. G. Wernado

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.	Einleitung..... 426
2.	Die Bohrspülung..... 427
2.1	Aufgaben der Bohrspülung..... 427
2.2	Zusammensetzung einer Bohrspülung..... 428
2.2.1	Flüssige Phase..... 428
2.2.2	Feststoffe..... 438
2.2.2.1	Nützliche Feststoffe..... 429
2.2.2.2	Überflüssige Feststoffe..... 434
2.2.3	Polymere..... 435
3.	Anforderungen an eine Spülung beim Seil- kernbohrverfahren..... 437
3.1	Süßwasser-System..... 439
3.2	Süßwasser-Schmiermittel-System..... 439
3.2.1	Wasser-Öl-System (Öl-in-Wasser-Emulsion)..... 440
3.2.2	Wasser-Spezialschmiermittel-System..... 441
3.2.3	Einfluß verschiedener Faktoren auf das Süßwasser-Schmiermittel-System..... 442
3.2.4	Positive und negative Aspekte der Süßwasser- und Süßwasser-Schmiermittel-Systeme..... 443
3.3	Wasser-Polymer-System..... 444
3.3.1	Native Polymere..... 444
3.3.2	Halbsynthetische Polymere..... 450
3.3.3	Synthetische Polymere..... 461
3.3.4	Positive und negative Aspekte der Polymer- systeme..... 468
4.	XC-Polymer-Untersuchung..... 469
4.1	Testergebnisse..... 469
4.1.1	Fließwerte vor der Alterung..... 469
4.1.2	Fließwerte nach der Alterung..... 474
5.	Anhang..... 475
5.1	Kolloidale Lösungen..... 475
5.2	Testergebnisse und Diskussion..... 476
5.2.1	Ansatz von Testlösungen..... 476
5.2.2	Viskositätskurven bei verschiedenen Konzentrationen..... 476
5.2.3	Viskosität in Abhängigkeit zum pH-Wert..... 481
5.2.4	Viskositätsänderung durch Zugaben von Salzen... 482
5.3	Zusammenfassung des Anhangs..... 486
6.	Literaturverzeichnis..... 487

1 EINLEITUNG

Das Projekt der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) der Bundesrepublik Deutschland, bei Erbdorf eine ca. 14 000 m tiefe Bohrung abzuteufen, der eine 3 000 - 5 000 m tiefe Vorbohrung vorausgeht, dient der Grundlagenforschung. Es wird mit dem Ziel durchgeführt, neue Erkenntnisse über die chemischen und physikalischen Bedingungen und Abläufe in der Erdkruste sowie deren Aufbau zu erhalten. Dazu soll in Bereiche vorgestoßen werden, die durch bisherige Bohrungen noch nie erreicht wurden.

Bis zur voraussichtlichen geplanten Endteufe von 3 000 m soll die Vorbohrung zu 100 % im Seilkernverfahren gekernt werden. Eine derart große Kernstrecke bietet den Geowissenschaftlern eine einmalige Chance für ihre Untersuchungen, da Kerne die einzige Möglichkeit darstellen, ungestörte Proben aus der Formation zu erhalten.

Diese Ausarbeitung soll dazu beitragen, daß für die Vorbohrung die optimale Spülung zum Einsatz kommt.

2 DIE BOHRSPÜLUNG

2.1 Aufgaben der Bohrspülung

- Reinigung der Bohrlochsohle von Bohrklein und dessen Transport zur Oberfläche
- Kontrolle der Formationsdrücke
- Kühlung und Schmierung der Bohrwerkzeuge, des Bohrgestänges
- Halten des Bohrkleins in der Suspension, wenn die Zirkulation unterbrochen wird
- Stabilisierung des Bohrlochs durch Bildung eines undurchlässigen Filterkuchens auf der Bohrlochwand
- Übermittlung der hydraulischen Energie auf das Bohrwerkzeug
- Übermittlung von Bohrlochinformationen
- Vermeidung von Korrosion des Bohrgerätes

2.2 Zusammensetzung einer Bohrspülung

Bohrspülungen sind zumeist kolloide Medien, die aus verschiedenen Komponenten bestehen.

Um die beschriebenen wichtigen Funktionen zu erfüllen, muß die Bohrspülung entsprechende Eigenschaften aufweisen. Historisch gesehen haben Zwei-Phasen-Systeme (flüssig / fest) die breiteste Anwendung gefunden und insbesondere Spülungen mit Bentoniten (Montmorillonit-Tone) als Hauptkomponenten. Mehrjährige Erfahrungen haben gezeigt, daß die Präsenz von Feststoffen in Spülungen einige nützliche Eigenschaften stellt, gleichzeitig gibt es allerdings auch negative Aspekte.

Eine Bohrspülung besteht in den meisten Fällen aus folgenden Komponenten:

- Flüssige Phase
- Feststoffe
- Polymere

2.2.1 Flüssige Phase

Als flüssige Phase kommt sehr häufig Wasser, in selteneren Fällen Öl zum Einsatz. Wasser bietet aufgrund der problemloseren Beschaffung, zum Teil aus eigenen Brunnen der Bohrung, sowie aus sicherheits- und gesundheitlichen Gründen enorme Vorteile gegenüber Öl. Kann man mit Wasser als flüssige Phase die anstehenden bzw. erwarteten Probleme nicht bewältigen, so kommt Öl als flüssige Phase zum Einsatz. Dies ist gleichbedeutend mit einer totalen Umstellung der Bohrspülungschemikalien.

2.2.2 Feststoffe

In einem Spülungssystem vorhandene Feststoffe können in zwei Gruppen aufgeteilt werden:

- nützliche Feststoffe
- überflüssige Feststoffe

Beide, nützliche und überflüssige Feststoffe, können entweder aktiv (Bentonite als nützliche Feststoffe, erbohrtes Ton- oder Tongesteinbohrklein als überflüssige Feststoffe) oder inert (Beschwerungsmaterial als nützliche Feststoffe, nicht-aktives Bohrklein als überflüssige Phase) sein.

2.2.2.1 Nützliche Feststoffe

2.2.2.1.1 Aktive Feststoffe

Zu den aktiven nützlichen Feststoffen zählt man die Tone, die vorsätzlich zu einem Spülungssystem zugesetzt werden. Sie werden als Spülungstone bezeichnet und sind Verwitterungsprodukte meist saurer, vulkanischer Glastuffe, Feldspate und Serpentin. Die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Tonsuspensionen sind auf folgende Ursachen zurückzuführen:

- innerkristalline Quellfähigkeit
- struktureller Aufbau, Morphologie der Kristalle
- Kationen-Austauschvermögen

Grundsätzlich können Tone wie folgt in zwei Gruppen untergliedert werden:

- Schichtentone
- Tone mit Doppelkettenstruktur

2.2.2.1.1.1 Schichtentone

Aus der Gruppe der Schichtentone sind für die Bohrindustrie fast ausschließlich die Montmorillonite (Bentonite) für den Einsatz in Spülungen interessant.

Der Montmorillonit ist ein kristallines, schichtförmiges Aluminium-Hydrosilikat, deren Silikatlamellen aus drei Schichtlagen mit einer SiO_4 -Tetraeder-, einer Aluminiumoxidhydro-Oktaeder- und einer SiO_4 -Tetraederschicht bestehen. Der Montmorillonitkristall ist aus vielen solchen Schichtpaketen zusammengesetzt und quillt in Anwesenheit von Wasser auf, und zwar lagern sich Wassermoleküle zwischen den einzelnen Schichtpaketen ein. Der Schichtabstand zwischen zwei Montmorillonitlamellen wächst dadurch beim Ca-Montmorillonit um ca. das Doppelte.

Dieses Phänomen der innerkristallinen Quellung stützt sich auf eine unausgeglichene Ladungsverteilung innerhalb der Schichtpakete. Wenn beispielsweise ein dreiwertiges Aluminium-Ion in der Oktaederschicht isomorph durch ein zweiwertiges Magnesium-Ion ersetzt wird, enthält die Oktaederschicht eine positive Ladung weniger bzw. besitzt die Oberfläche des Schichtpaketes eine negative Überschuladung. Auch der Austausch von Si^{4+} durch Al^{3+} in der Tetraederschicht bewirkt eine negative Überschuladung.

Diese negative Überschlußladung wird durch Anlagerung austauschfähiger, positiver Ionen, meist Kalzium-, Magnesium oder Natrium-Ionen kompensiert. Die Kationen sind austauschbar, also nicht sehr fest gebunden, und befinden sich an den Rändern der Kristalle, beim Montmorillonit auch zwischen den Silikatschichten, und haben bei Anwesenheit von Wasser das Bestreben, sich zu hydratisieren.

Die Folge ist, daß Wasser zwischen die Schichten eingelagert wird und der Schichtabstand sich erweitert. Zugleich wird aber auch die Bindekraft zwischen den einzelnen Schichtpaketen durch die dazwischen liegende Wasserschicht aufgelockert, so daß die Schichten auch gegeneinander eine gewisse Beweglichkeit haben. Der Kristall ist damit kein starres Gebilde mehr, sobald Wasser eingelagert wird.

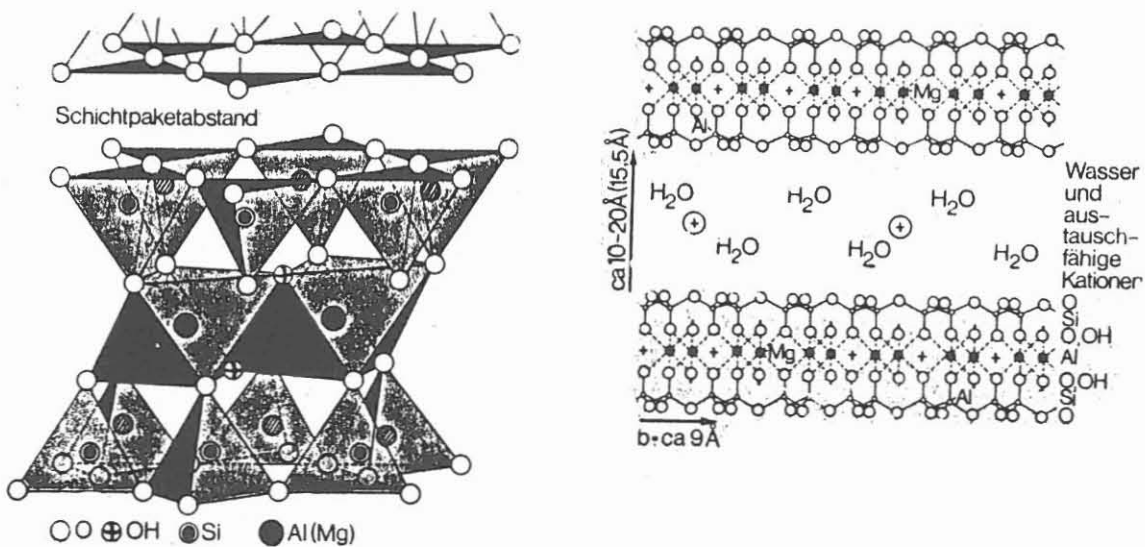


Abb. 1: Struktur von Montmorillonit

Die flachen, plättchenähnlichen Tonteilchen besitzen, wie schon gesagt, auf ihrer Oberfläche eine negative Überschlußladung, während jedoch an ihren Bruchkanten, parallel zur c-Achse des Kristallgitters, eine positive Ladung festzustellen ist.

Diese elektrischen Ladung, zusammen mit den austauschfähigen Kationen, bilden ein elektrisches Feld um das Tonteilchen, welches für die unterschiedliche Anordnung der Teilchen untereinander verantwortlich ist. Wenn austauschfähige Kationen von der Teilchenoberfläche dissoziieren, vergrößern sich die abstoßenden elektrischen Kräfte zwischen den Tonlamellen des Schichtpaketes derart, daß es bis zur völligen Dispersion kommen kann. Da aber eine komplette Dispersion sehr selten ist, muß eher mit einer Umstrukturierung der Schichtpakete gerechnet werden.

2.2.2.1.1.1.1 Der Einfluß des pH-Wertes auf eine Bentonit-suspension

Arbeitsschutz und Korrosionsschutz erfordern, daß der pH-Wert einer Spülung niemals unter 7,0 fallen darf. Daher wird hier der Effekt eines hohen pH-Wert (über 7,0) diskutiert. Innerhalb des pH-Bereiches 7,0 - 9,0 erhöht sich die Viskosität einer Wasser-Bentonit-Suspension leicht und erreicht ein Minimum bei einem pH-Wert von ca. 8,5. Das bedeutet, daß ein pH-kontrollierendes Mittel (normalerweise NaOH) als Dispergiermittel agieren kann, wenn dieses in niedrigen Konzentrationen beigelegt wird. Dieses liegt daran, daß die Hydroxid-Ionen die Bentonitteilchen anziehen und ihre gesamte negative Belastung erhöhen. In einer solchen Situation neigen diese Teilchen dazu, sich gegenseitig abzustößen und eine Verminderung der Viskosität kann beobachtet werden. Bei höheren pH-Werten (>9,0) erhöht sich die Konzentration an Hydroxid-Ionen und wahrscheinlich tritt ein Effekt der "Überlastung" an Bentonitteilchen auf. Die anziehenden Kräfte beginnen die Oberhand zu gewinnen, wodurch es zu einem drastischen Anstieg der Viskosität bei der Wasser-Bentonit-Suspension kommt.

2.2.2.1.1.1.2 Effekte wasserlöslicher anorganischer Elektrolyte auf Bentonitsuspensionen

Die Anwesenheit von wasserlöslichen anorganischen Elektrolyten in einer Bohrspülung kann verschiedene Ursachen haben. Sie können in eine Spülung gelangen, wenn Wasser mit einer hohen Gesamthärte zum Anmachen des Spülungssystems benutzt wird. Sehr oft gelangen anorganische Salze durch Zufluß von salzhaltigen Formationswässern in eine Spülung. Eine andere Quelle dieser Salze sind chemogenetische Formationen (Salz, Anhydrit, Gips) oder Zement nach Zementierungsarbeiten.

Wasserlösliche anorganische Salze werden oft vorsätzlich einer Spülung beigelegt, entweder als Inhibitoren oder als Beschwerungsmaterial. Normalerweise wird die Beständigkeit gegen Elektrolyte in zwei Gruppen aufgeteilt:

- Kontaminationen durch monovalente Ionen (Na, K)
- Kontaminationen durch divalente Ionen (Ca, Mg)

Kontamination durch monovalente Ionen

Monovalente Salze wie NaCl oder KCl haben keinen oder nur einen geringen Effekt auf Wasser-Bentonit-Suspensionen, wenn ihre Konzentration 1 Gew. % nicht überschreitet.

Kontamination durch divalente Ionen

Die Symptome der Kontaminationen durch divalente Ionen (hauptsächlich Ca^{2+} und Mg^{2+}) sind denen, die man im Fall von monovalenten Ionen beobachten kann, sehr ähnlich. So kommt es auch in ähnlicher Weise zu einer anfänglichen Gelierung des Systems, verbunden mit hohen Wasserverlusten und nachfolgender kompletter Flockung. Der Unterschied besteht darin, daß all diese Effekte im Vergleich zu den monovalenten Ionen bei viel niedrigeren Konzentrationen an divalenten Ionen auftreten. Außerdem ist der Kontaminationsprozeß anders. Der wahrscheinlichste Kontaminationsmechanismus durch divalente Ionen ist verbunden mit dem Kationenaustauschprozeß.

Die oben beschriebenen Kontaminationseffekte durch monovalente oder divalente Ionen können beobachtet werden, wenn die Ionen in eine bereits vorgequollene Wasser-Bentonit-Suspension gelangen. Die Situation stellt sich allerdings ganz anders dar, wenn einfacher Natrium-Montmorillonit-Bentonit einem Wasser beigefügt wird, das durch Ionen kontaminiert ist. Unter solchen Bedingungen schwillt einfacher Bentonit nicht an und bietet nicht die gewünschten Eigenschaften. In Fällen wie in diesen werden Tone der zweiten Gruppe, Tone mit Doppelkettenstruktur, eingesetzt.

2.2.2.1.1.2 Tone mit Doppelkettenstruktur

Wie bereits früher erwähnt, werden in manchen Fällen anorganische Elektrolyte wie NaCl, KCl, CaCl₂, Kalk oder Gips vorsätzlich einer Spülung beigelegt, entweder als Inhibitor oder als Beschwerungsmittel. In diesem Fall kann der einfache Bentonit nicht benutzt werden und eine besondere Art von Ton, der sog. Salzwasserton wie Attapulgit oder Sepiolith, kommt stattdessen zur Anwendung.

2.2.2.1.1.2.1 Attapulgit

Attapulgit baut Viskosität in jeder Art von Salzlösung auf, wenn er in trockenem Zustand beigelegt und genügend gesichert wird. Diese Art von Ton unterscheidet sich grundlegend von einfachem Bentonit. Während Bentonit plättchenförmig ausgebildet ist, ist Attapulgit nadelförmig. Der Mechanismus, durch den Attapulgit seine Viskosität aufbaut, wird durch die Bildung der sog. "Brush-Heap-Structure" bewirkt.

Attapulgituspülungen sind infolge ihres geringen Basenaustauschvermögens elektrolytbeständiger als Bentonit und bewahren ihre rheologischen Eigenschaften auch in Salzwasser.

2.2.2.1.1.2.2 Sepiolith

Wie der Attapulgit ist auch der Sepiolith nicht quellfähig und besitzt kein aufweitbares Gitter. Er wird als ein Glied der Mischungsreihe zwischen Fe, Al und Mg angesehen. Sepiolithe weisen ähnliche Eigenschaften wie Attapulgit auf und werden ebenfalls für salzbeständige Spülungen verwendet.

Erfahrungen an Geothermalbohrungen haben gezeigt, daß unter dem Gesichtspunkt der Temperaturstabilität Sepiolith im Vergleich zu anderen Tönen besser ist. Die Eigenschaften der Sepiolith-Suspension bleiben stabil bis zu Temperaturen von mind. 370 °C.

2.2.2.1.2 Inerte Feststoffe

Da der Formationsdruck in vielen Fällen mit einer Spülung der Dichte 1,10 - 1,25 kg/dm³ nicht zu beherrschen ist, werden der Bohrspülung Beschwerungsmittel zugesetzt. Beim Durchteufen von Salzen, die sich unter hohem Gebirgsdruck plastisch verhalten, beschwert man die Bohrspülung, um das Eindringen des Salzes in das Bohrloch zu verhindern. Bei diesen Beschwerungsmitteln handelt es sich um inerte nützliche Feststoffe. Diese Feststoffe dürfen die gewünschten Eigenschaften der Bohrspülung durch Reaktionen nicht nachteilig beeinflussen. Bei der Auswahl der geeigneten Beschwerungsmittel sind dessen Dichte, Korngrößenverteilung und Verunreinigungen zu berücksichtigen. Die optimale Korngröße des Beschwerungsmittels liegt zwischen 10 und 100 μ . Partikel größer als 100 μ sedimentieren leicht in der Spülung, während Partikel kleiner als 10 μ stark viskositätserhöhend wirken.

Tab. 1: In der Erdölindustrie Verwendung findende Beschwerungsmittel

Beschwerungsmittel	Chem. Formel	spez. Gew. kg/dm ³	Löslichkeit in Säure
Kreide/Calcit	CaCO ₃	2,6 - 2,7	löslich
Eisencarbonat	FeCO ₃	3,8	löslich
Schwerspat (Barit)	BaSO ₄	4,2 - 4,3	unlöslich
Hämatit (Eisenoxid)	Fe ₂ O ₃	5,2	löslich

2.2.2.2 Überflüssige Feststoffe

Als überflüssige Feststoffe in der Spülung bezeichnet man die ungewollt in das System eingebrachten Feststoffe aus der Formation, das Bohrklein. Das zutage geförderte Gestein sollte so effektiv wie möglich von der Spülung getrennt werden. Nur eine "saubere" Spülung behält ihre ursprünglichen Eigenschaften und hilft, Probleme zu vermeiden wie schlechter Bohrfortschritt, Spülungsverluste, Havarien, geschädigte Lagerstätten, hohe Behandlungskosten etc.

2.2.3 Polymere

Auf der Suche nach neuen Energieresourcen - Erdöl, Erdgas, Geothermik - werden Bohrungen in immer größere Tiefen und immer heißere Regionen der Erdkruste abgeteuft. Dadurch wachsen die Anforderungen, die sowohl an das technische Gerät als auch an die Bohrspülungen gestellt werden. Während zu Beginn dieses Jahrhunderts noch einfache Ton-Wasser-Spülungen verwendet wurden, gelangten etwa ab 1930 Polymere zur Optimierung der Spülungseigenschaften zum Einsatz.

Spülungstechnisch kommen fast ausschließlich wasserlösliche Polymere zur Anwendung. Wirklich wasserlösliche Polymere bilden reine Lösungen, und doch sollten auch jene Hydrokolloide dazugerechnet werden, die eher in Wasser dispergieren und quellen, statt sich zu lösen.

Wasserlösliche Polymere, die auch oft gleichzeitig Schutzkolloide sind, gehören heute zu den Hauptbestandteilen der Bohrspülung: Ohne sie ist eine Stabilität der feststofffreien Spülung oder eine ausreichend hohe oder schnelle Verdickung feststofffrei nicht möglich.

Die Herkunft eines Polymers kann natürlicher, modifizierter oder synthetischer Art sein. Natürliche Polymere sind jene, die ohne wichtige chemische Veränderungen der Polymerstruktur eingesetzt werden. Wenn chemische Modifikationen oder gar völlig neue Polymere durch ein oder mehrere Arten Monomere produziert werden, spricht man von Modifikationen oder synthetischen Polymeren.

Eine Klassifizierung von Polymeren kann wie folgt vorgenommen werden:

- natürliche Polymere (native)
- modifizierte natürliche Polymere (halbsynthetische)
- chemische hergestellte Polymere (synthetisch)

Im Laufe der Zeit hat sich für die in der Bohrspülung eingesetzten Polymere die Bezeichnung "Schutzkolloide" eingebürgert. Je nach ihren strukturellen Aufbau erfüllen die Polymer jedoch unterschiedliche Aufgaben.

Tab. 2: Polymertypen und ihre Funktion in Bohrspülungen

Polymertyp	Funktion
<u>Nativ:</u>	
XC-Polymer	Viskositätsregulierung / Thixotropie
Guar Gum	Viskositätsregulierung
Stärke	Filtratreduzierung
<u>Halbsynthetisch, chemisch modifiziert:</u>	
modif. Stärke	Filtratreduzierung
Na-CMC	Viskositätsregulierung / Filtratreduzierung / Schutzkolloid
CMHEC	Viskositätsregulierung / Filtratreduzierung / Schutzkolloid
HEC	Viskositätsregulierung / Filtratreduzierung / Schutzkolloid
<u>Vollsynthetisch:</u>	
Polyacrylat	Viskositätsregulierung / Filtratreduzierung / Dispergiermittel / Flockungsmittel
Polyacrylamid	Viskositätsregulierung / Filtratreduzierung / Flockungsmittel / Toninhibierung
Polyacrylnitril	Filtratreduzierung/Viskositätsstabilisierung / Dispergiermittel
Polyvinylsulfonate/Copolymere	Filtratreduzierung/Viskositätsstabilisierung / Dispergiermittel

Von Polymeren sind in der Spülungstechnik zwei Kenngrößen von wesentlichem Interesse:

- Polymerisationsgrad: Unter diesem Begriff verstehen wir die Zahl der Monomere, die in einem Polymer vereinigt sind.

Der Polymerisationsgrad ist ein Maß für die Viskosität einer Polymerlösung.

- Substitutionsgrad (Verätherungsgrad): Der Verätherungsgrad gibt die Durchschnittszahl der aktiven Anionen pro Monomer an.

3 Anforderungen an eine Spülung beim Seilkernbohrverfahren

Das Seilkernbohrverfahren ist eine sehr vorteilhafte moderne Technik, die das Ziehen eines Bohrkerns ermöglicht, ohne daß der Ausbau des Bohrgestänges mit Kernwerkzeug notwendig wird. Das komplette Bohrgestänge muß nur ausgebaut werden, wenn das Kernwerkzeug verschlissen ist und durch ein neues ersetzt werden muß. Je höher die Standzeiten des Kernwerkzeuges, um so effektiver die Arbeiten. Dieses ist insbesondere aus wirtschaftlicher Sicht von großer Bedeutung, da normalerweise sehr teure Diamantwerkzeuge benutzt werden.

Feststoffphasen wirken sich beim Seilkernverfahren wegen ihrer abrasiven Eigenschaften negativ aus. Aufgrund von Labor- und Felderfahrungen ist bekannt, daß die Lebensdauer eines Bohrwerkzeuges erheblich verlängert werden kann, wenn die Spülung gute Schmiereigenschaften aufweist und damit die Reibung zwischen Kernwerkzeug und Gestein vermindert wird. Beim Seilkernbohren ist der Ringraum zwischen Bohrgestänge und Bohrlochwand immer sehr eng. Daraus folgt, daß auch das Bohrgestänge einem erheblichen reibungsbedingten Verschleiß ausgesetzt wird. Gleichzeitig muß man berücksichtigen, daß die Drehgeschwindigkeit des Bohrstranges, die beim Seilkernbohrverfahren angewendet wird, sehr hoch ist (150 - 250 U/min). Höhere Drehgeschwindigkeiten verursachen eine schnellere Abnutzung des Bohrgestänges, weshalb ein Spülungssystem mit guten Schmiereigenschaften eingesetzt werden muß. Geringer Ringraum zwingt dem Spülungssystem auch andere Einschränkungen auf, d. h. bei einem sehr engen Ringraum sollte das Absetzen eines dicken Filterkuchens nicht ermöglicht werden. Der Filterkuchen verringert einen bereits engen Ringraum, kann so ein übermäßiges Drehmoment bewirken und erhöht das Risiko, das Gestänge festzufahren. Schmäler Ringraum kann noch ein anderes Problem in Verbindung mit dem Fließwiderstand im Zirkulationssystem hervorrufen. Beim konventionellen Bohren ist der Druckverlust im Ringraum normalerweise kleiner als im Bohrgestänge. Beim Seilkernbohrverfahren ist die Situation entgegengesetzt. Sehr enger Ringraumplatz bewirkt einen viel höheren Fließwiderstand im Ringraum als im Bohrgestänge.

Es stellt sich die Frage, welches die optimale Geschwindigkeit der Spülungsflüssigkeit in einem so engen Ringraum ist. In einer aufsteigenden Spülung werden sich die erbohrten Partikel aufwärts bewegen, wenn die Geschwindigkeit der Flüssigkeit größer ist als die Sinkgeschwindigkeit der darin befindlichen Partikel. Die Partikel sinken jedoch in der aufsteigenden Spülung nach unten, so daß die Aufstiegsgeschwindigkeit des Bohrkleins geringer ist als die Ringraumgeschwindigkeit. Die Bohrlochsäuberung kann als sog. Transportquote durch folgende Formel definiert werden:

$$\text{Transportquote} = \frac{V_c}{V_a} = 1 - \frac{V_s}{V_a}$$

$$\text{da } V_c = V_a - V_s$$

Dabei ist V_c die Aufstiegs geschwindigkeit des Bohrkleins, V_a die Ringraumgeschwindigkeit der Spülungsflüssigkeit und V_s die Sinkgeschwindigkeit des Bohrkleins.

Normalerweise sollte eine Spülung, um übermäßigen Fließwiderstand zu vermeiden, eine niedrige Viskosität haben und keine bzw. wenig Feststoffe enthalten. Das beim Seilkernen erzeugte Bohrklein ist in der Regel von geringer Größe und die Austragsverzögerung ebenfalls niedrig, so daß es eigentlich nicht notwendig ist, sich über die Tragfähigkeit Gedanken zu machen. Als Folgerung kann man empfehlen, daß grundsätzlich feststofffreie Spülungen mit guten Schmiereigenschaften in Erwägung gezogen werden sollten, wenn Bohrungen mit dem Seilkernbohrverfahren geplant werden.

Die bisherigen Ausführungen führen zu dem Schluß, daß

- Süßwasser - Systeme
- Süßwasser - Schmiermittel - Systeme
- Süßwasser - Polymer - Systeme

berücksichtigt werden sollten. Nachfolgend werden all diese Systeme diskutiert und unter dem Aspekt ihrer Haupteigenschaft miteinander verglichen.

3.1 Süßwasser-System

Wasser ist das einfachste Spülungssystem, welches in vielen Fällen die grundsätzlichen Funktionen beim Bohren erfolgreich erfüllen kann. Die wahrscheinlich vorteilhafteste Charakteristik eines Wasser-Spülungssystems besteht darin, daß dieses System einen guten Bohrfortschritt erzielt. Da Wasser fast keine Viskosität aufweist, säubert es die Oberfläche des Bohrlochs sehr effektiv und ermöglicht einen festen Kontakt des Bohrwerkzeuges auf das zu durchzuteufende Gestein. Gleichzeitig, da ein reines Wasser-System keine Feststoffe enthält, wird auch kein Filterkuchen auf dem Bohrlochboden deponiert. Demzufolge ist der Bohrfortschritt im Vergleich zu feststoffhaltigen Spülungssystemen hoch.

Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft des Wasser-Systems besteht darin, daß dieses System durch thermische Belastung nicht negativ beeinflusst wird, elektrolytbeständig ist und daher keine besondere Behandlung notwendig macht. Abschließend sei noch gesagt, daß das Wasser-System normalerweise leicht verfügbar und kostengünstig ist.

Andererseits hat dieses System eine Anzahl negativer Seiten, die seine Einsatzfähigkeit einschränken. Vor allen Dingen besitzt Wasser keine Schmierfähigkeit und kann einen sehr schnellen Reibungsverschleiß des Bohrwerkzeugs und -Gestänges nicht vermindern. Zweitens besitzt Wasser wie schon erwähnt keine Viskosität. Das ist zwar sehr vorteilhaft aus der Sicht des Bohrfortschritts, kann aber Schwierigkeiten hinsichtlich des Bohrkleintransportes im Ringraum mit sich bringen. Normalerweise müssen hohe Zirkulationsraten angewandt werden, um dieses Problem zu bewältigen. Natürlich bewirken hohe Zirkulationsraten Turbulenzen und ziemlich hohe Druckverluste im Zirkulationssystem. Das Fehlen jeglicher Thixotropie verursacht, daß die Cuttings sehr schnell absinken, wenn die Zirkulation unterbrochen oder gestoppt wird. Dies kann sowohl Probleme bei der Kernentnahme, als auch bei der Wiederaufnahme der Rotation des Bohrgestänges verursachen.

3.2 Süßwasser-Schmiermittel-System

Wie bereits erwähnt, ist es wünschenswert, daß eine fürs Seilkernen vorgesehene Spülung gute Schmiereigenschaften besitzt. Aus der Geschichte wissen wir, daß Dieselöl, emulgiert in Wasser, als erstes Schmiermittel eingesetzt wurde. Aufgrund gestiegener Anforderungen an die Schmiermittel wurden entsprechende Spezial-Schmiermittel entwickelt, die z. T. wasserlöslich und biologisch abbaubar sind.

3.2.1 Wasser-Öl-System (Öl-in-Wasser-Emulsion)

Man hat angenommen, daß der Einsatz einer Öl-in-Wasser-Emulsion als Spülung mehrere Vorteile bieten würde, wie z. B. erhöhter Bohrfortschritt, längere Lebensdauer des Bohrwerkzeuges, verminderter Verschleiß des Bohrgestänges. Die Definition eines Öl-in-Wasser-Systems besteht darin, daß das Öl die unkontinuierliche Phase bildet, während das Wasser in der externen (kontinuierlichen) Phase bleibt. Um eine solche Emulsion herzustellen, reicht es aus, Öl kräftig mit Wasser zu mischen.

Eine unter solchen Bedingungen hergestellte Emulsion wird oft als mechanische Emulsion bezeichnet. Bei einer mechanischen Emulsion wird das Öl sehr lose emulgiert und die Emulsion ist verhältnismäßig beständig, solange kräftiges Mixen (z. B. durch Zirkulation) aufrechterhalten wird. Wenn die Bewegung unterbrochen wird, neigt die Emulsion innerhalb kurzer Zeit dazu, sich wieder in Öl- und Wasserphase zu entmischen.

Eine beständigere Emulsion kann durch Emulgierung des Öls mittels chemischer Emulgatoren geschaffen werden, die sog. chemische Emulsion. Emulgatoren, auch als Netzmittel, arbeiten auf zwei verschiedene Arten:

- die Oberflächenspannung wird reduziert, um die Bildung kleiner Öltröpfchen zu erleichtern,
- die Moleküle des Emulgators bilden einen sehr festen Film um die Öltröpfchen an der Kontaktfläche mit dem Wasser.

Unter dieser Voraussetzung ist die Emulsion unter statischen Bedingungen beständig.

Ein chemischer Emulgator besteht aus einer Kette, an der sich sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppen befinden. Es werden zwei Arten von Netzmitteln als Emulgatoren eingesetzt:

- anionische Netzmittel
- nichtionische Netzmittel

Die nichtionischen Netzmittel sind vielseitiger und haben somit eine breitere Einsatzfähigkeit gefunden. Unter den nichtionischen Netzmitteln sind die bekanntesten auf Ethylenoxid und Nonylphenol basierende Verbindungen.

3.2.2 Wasser-Spezialschmiermittel-System

Es ist von Labortests und aus Felderfahrungen wohlbekannt, daß sogar die beste Öl-in-Wasser-Emulsion unzureichend ist für die Schmierung des Bohrgestänges unter extremer Belastung und hohen Drehzahlen. Auch einige andere Schmiermittel wie Graphit, Molybdänsulfit oder Silikonöle sind unter extremen Bedingungen für nicht gut genug befunden worden. Unter diesen Bedingungen muß ein Spezialschmiermittel angewendet werden, welches einen widerstandsfähigen Film auf reibenden Metalloberflächen bildet. Mehrere chemisch unterschiedliche Verbindungen können als Spezialschmiermittel benutzt werden, aber langkettige Alkohole, schwefelhaltige Fettsäuren und Mischungen von modifizierten Triglyzeriden und Alkohol haben den breitesten Anwendungsbereich gefunden. Diese Schmiermittel sind ohne den Einsatz von Emulgatoren leicht in Wasser emulgierbar. Versuche mit wasserlöslichen Polyalkylenglykolen haben ebenfalls zu sehr guten Ergebnissen bezüglich der Schmiereigenschaften geführt.

Ein paar Anmerkungen sollten auch zur Schmierfähigkeit einer Öl-in-Wasser-Emulsion gemacht werden. Felderfahrungen bestätigen alle vorher erwähnten Vorteile wie erhöhte Lebensdauer des Bohrwerkzeuges, verminderte Abnutzung des Bohrgestänges etc. Trotzdem ist es aus theoretischer Sicht ziemlich schwierig zu beweisen, daß all diese Vorteile ein Resultat der Schmierungseigenschaften des Öls sind. Man muß sich vor Augen halten, daß bei einer vernünftig emulgierten Emulsion Öl die interne Phase ist, die von Wasser umgeben ist. Einfach gesagt hat das Öl unter solchen Bedingungen keinen direkten Kontakt mit reibenden Oberflächen und daher kann eine Schmierwirkung des Öls auch nicht erwartet werden. Bis zu einem gewissen Grad ist der erwähnte Kontakt aber möglich, wenn das Öl nur leicht emulgiert ist. Diese Folgerungen sind mehrmals durch Labortests bestätigt worden. Es scheint, daß positive Felderfahrungen mit Öl-in-Wasser-Emulsionen das kombinierte Resultat mehrerer Effekte ist, wie das Vorhandensein von Öl, niedrige Oberflächenspannung, bessere Benetzbarkeit metallener Oberflächen und Schmierwirkung von Emulgatoren.

3.2.3 Einfluß verschiedener Faktoren auf das Süßwasser-Schmiermittel-System

Wie bei allen anderen Spülungen wird auch das Süßwasser-Schmiermittel-System negativen Einflüssen verschiedener Faktoren ausgesetzt.

3.2.3.1 Temperatur

Es ist allgemein bekannt, daß erhöhte Temperaturen erhöhte Mobilität der flüssigen Moleküle mit sich bringt und daher verringert sich allgemein gesagt die Beständigkeit der Öl-in-Wasser-Emulsion bei steigenden Temperaturen. Gleichzeitig bewirkt eine hohe Temperatur eine Änderung des hydrophilen Gleichgewichtes der Emulgatoren, welches darin resultiert, daß die Emulsion dazu neigt, wieder auseinanderzubrechen.

3.2.3.2 Elektrolyten

Im allgemeinen ist die Beständigkeit der Öl-in-Wasser-Emulsion gegen Elektrolyte eine Funktion des chemischen Charakters des zum Mischen der Emulsion benutzten Emulgators. Die nichtionischen Emulgatoren sind chemisch gesehen schwach reaktiv und daher tolerieren solche Emulsionen allgemeine Kontaminationen durch mono- und divalente Ionen ganz gut. Problematisch kann es bei sehr hohen Kontaminationskonzentrationen werden, da eine Ausfällung des Emulgators stattfinden kann mit nachfolgender Instabilisierung der Emulsion.

3.2.3.3 pH-Einfluß

Die Wasser-Schmiermittel-Systeme arbeiten zufriedenstellend in einem ziemlich breiten pH-Bereich, d. h. von 6 - 13.

3.2.3.4 Scherstabilität

Ein Scherstabilitätsproblem hinsichtlich Öl-in-Wasser-Emulsion ist noch nie beklagt worden. Moderne Emulgatoren haben eine hochmolekulare polymerische Struktur und könnten theoretisch einem Abbau durch hohe Scherraten in der Zirkulation ausgesetzt werden.

3.2.3.5 Biologischer Abbau

Obwohl einige Biochemiker behaupten, daß es keine chemische Substanz gibt, die nicht von bestimmten Bakterienarten "konsumiert" werden könne, werden die Emulgatoren in einer Öl-in-Wasser-Emulsion als nicht biologisch abbaubar angesehen. Der Grad des biologischen Abbaus hängt selbstverständlich von der chemischen Struktur der einzelnen Emulgatoren ab.

3.2.4 Positive und negative Aspekte der Süßwasser- und Süßwasser-Schmiermittel-Systeme

Alle bisher beschriebenen feststofffreien Systeme haben ihre bestimmten Vorteile, aber gleichzeitig auch negative Seiten. Ein reines Wasser-System hat z. B. keine Viskosität und keine Schmierung. Das Öl-in-Wasser-System hat eine bestimmte Viskosität aufgrund des Vorhandenseins von Öl, aber seine Schmierungseigenschaften sind etwas fraglich. Das Wasser-Spezialschmiermittel-System hat ohne Frage exzellente Schmiereigenschaften, dafür ist eine Viskosität so gut wie nicht vorhanden.

Die Tatsache, daß alle bisher beschriebenen Systeme keine Viskosität und überhaupt keine Thixotropie haben, ist sehr unvorteilhaft. Die Tragfähigkeit solcher Systeme ist sehr schlecht, daher müssen sehr hohe Ringraumgeschwindigkeiten angewandt werden, um einen ausreichenden Cuttings-Transport sicherzustellen. Offensichtlich verursachen sehr hohe Zirkulationsraten übermäßigen Druckverlust im Zirkulationssystem.

Im Falle einer Öl-in-Wasser-Emulsion und eines Wasser-Spezialschmiermittel-Systems ist die Gegenwart von Öl oder Spezialschmiermittel teilweise ein Schutz gegen Korrosion für die Bohrgarnitur. Das ist in einem reinen Wasser-System nicht der Fall. Der pH-Wert von Wasser, das als Spülung benutzt wird, kann von 6,5 bis 7,5 reichen, abhängig von den Typen und der Menge der darin gelösten anorganischen Elektrolyte. Ein reines Wasser-System ist daher etwas korrosiver.

3.3 Wasser-Polymer-System

Unter den feststofffreien Spülungen hat das Wasser-Polymer-System die breiteste Anwendung gefunden. Das liegt darin begründet, daß Polymere ein vielseitiges Material darstellen, welches gleichzeitig gewünschte Viskosität (rheologische Eigenschaften) und annehmbare Schmierung aufweist.

Es gibt viele Gruppen von Spülungspolymeren, die einige Verwirrung bei Klassifizierung verursachen können. In dieser Ausarbeitung werden die Polymere in drei Gruppen (Tab. 2) aufgeteilt:

- Native Polymere (Polymere natürlicher Herkunft)
- Halbsynthetische Polymere (modifizierte native Polymere)
- Synthetische Polymere (auf vollkommen synthetische Art produziert)

Zur Optimierung von wasserbasischen Bohrspülungen werden heute bevorzugt Guar Gum, Stärke, XC-Polymer, modifizierte Stärke, modifizierte Cellulose, Polyacrylate und Copolymere, sowie Vinylsulfonat/Vinylamid-Copolymere eingesetzt.

3.3.1 Native Polymere

3.3.1.1 Guar Gum

Guar Gum stammt aus dem Samen der Guar-Pflanze "Cyanopsis tetragonolobus Familie der Leguminosa". Die Studie der Guar Gum-Struktur zeigt, daß dies ein verzweigtes CoPolymer ist und das Rückgrat des Polymers aus MannoseEinheiten besteht. Jede Mannose-Einheit ist mit einem Galaktose-Zweig verbunden.

Die beiden Monomere - Mannose und Galaktose - sind einfache Kohlenhydrate. Guar Gum gehört zur Gruppe der Polysaccharide und wird fast ausschließlich als ein viskositätsbildendes Additiv eingesetzt. Schon bei geringer Einsatzkonzentration erhält man sehr hohe Viskositätserträge.

Die Viskosität eines Wasser-Guar Gum-Systems sowie die Reduktionseffekte hinsichtlich Scherverdünnung und Fließwiderstand können durch einen Vernetzungsprozeß mit Hilfe von Metallionen wie z. B. Bor, Chrom, Antimon, Titan oder Zirkonium verbessert werden. Vernetzte Guar Gum-Lösungen werden charakterisiert durch die herausragende Fähigkeit, eine Gelstruktur unter statischen Bedingungen zu entwickeln.

3.3.1.2 Stärke

Stärke ist ein polymerisches "Carboxydrat", bestehend aus Glucopyranose-Einheiten, die verbunden sind durch α -glucosidische Verbindungen.

Die chemische Formel ist $(C_6H_{10}O_5)_n$, wobei "n" von ein paar hundert bis über eine Million variiert. Stärke besteht aus Amylose (ein lineares Polymer) und Amylopektin (ein verzweigtes Polymer). Amylosemoleküle neigen dazu, sich zu orientieren und miteinander zu verbinden. Dieser Verbindungsprozeß, genannt "Retrogradation", führt zur Gelierung bei Abkühlung.

Amylopektin verbindet sich nicht geradlinig und bildet nur ein sehr schwaches Gel bei Abkühlung. Kommerzielle Quantitäten reiner Amylose oder Amylopektin sind nicht verfügbar. Alle Stärkearten sind eine Mischung der beiden Polymere. Unterschiede in den Eigenschaften, die sich auf Spülungen auswirken, sind wahrscheinlich auf Unterschiede des Amylose/Amylopektin-Verhältnisses zurückzuführen.

Wie Zellulosemoleküle sind die primären und sekundären Alkoholgruppen der Stärke in der Lage, sich Veresterungen zu unterziehen, um Carboxymethylstärke hervorzubringen oder Hydroxyethylstärke und Hydroxypropylstärke herzustellen. In der Bohrspülungstechnologie werden Stärke und ihre Derivate aus zwei Gründen eingesetzt: (1) als Filtrationskontrollmittel und (2) als Viskositätsbilder. Die Fähigkeit der Stärke, Viskosität zu bilden, ist begrenzt und im Vergleich zu anderen natürlichen Polymeren ist der Viskositätsertrag in wäßrigen Lösungen der niedrigste. Die Stärkelösungen gehören zu den pseudoplastischen Flüssigkeiten, aber ihre Pseudoplastizität ist nur schwach betont. Als Konsequenz sind Reduzierungseffekte hinsichtlich Scherverdünnung unbedeutend. Schmierungseigenschaften des Wasser-Stärke-Systems werden in vorhandener Literatur nicht erwähnt.

3.3.1.3 Xanthan Gum

Xanthan Gum, oder auch XC-Polymer, gehört zur Gruppe der Polysaccharide. XC-Polymere sind hochmolekulare Polysaccharide, produziert durch die Einwirkung von Xantomonas-Campestris-Bakterien auf Kohlenhydrate (Fermentation-Extraktion).

In der Erdöl- und Erdgasindustrie wird das XC-Polymer im Bereich Bohrspülungen sowie bei der tertiären Erdölförderung (EOR) eingesetzt.

Primäre Funktion des XC-Polymeres ist es, die Viskosität zu erhöhen, sekundär wirkt es als Filtratreduzierer.

Dieses Polymer hat mehrere einzigartige Eigenschaften, welche es von anderen Polymeren unterscheidet. Vor allen Dingen entwickelt XC-Polymer eine viel wirksamere Viskosität als andere Materialien.

Hinsichtlich seines rheologischen Charakters gehört das Wasser-XC-Polymer-System zu den pseudoplastischen Flüssigkeiten, die einen starken Scherverdünnungseffekt aufweisen.

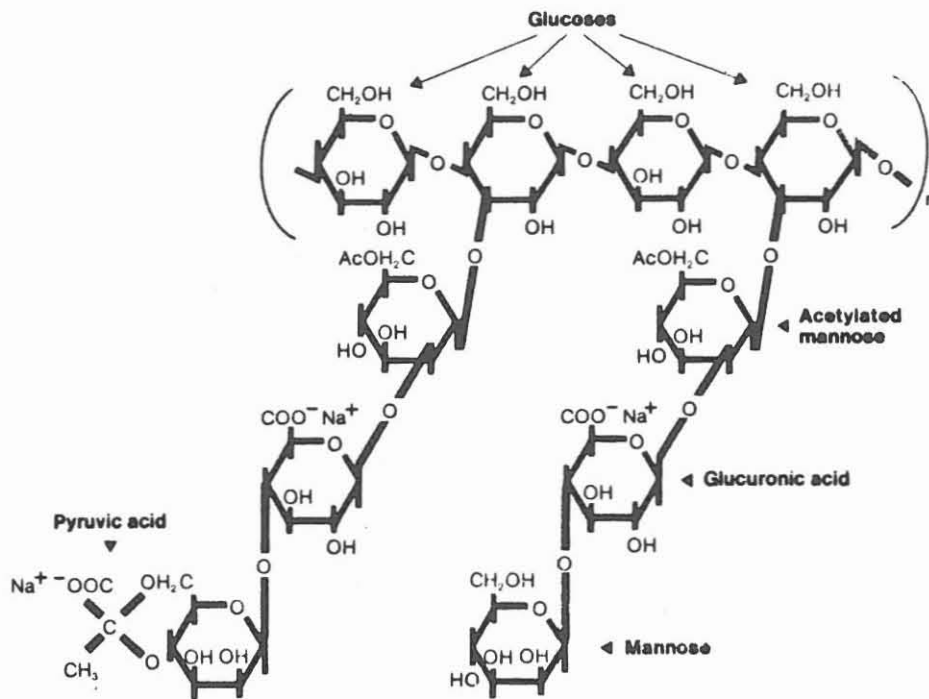


Abb. 2: Struktur von Xanthan Gum (M.G. ca. 2×10^6)

Eine weitere sehr attraktive Eigenschaft des XC-Polymeres ist seine Wirkung auf Druckverluste im Zirkulationssystem, d. h. die Fähigkeit Reibungsverlust zu reduzieren. Experimentelle Ergebnisse zeigen, daß das Wasser-XC-Polymer-System einen niedrigeren Zirkulationsdruck benötigt als das reine Wasser-System unter gleichen Strömungsbedingungen. Ferner hat das Wasser-XC-Polymer die Fähigkeit, unter statischen Bedingungen eine Gelstruktur aufzubauen. Obwohl diese Struktur mit dem stabilen Gel von Bentonit-Spülungen noch nicht zu vergleichen ist, ist es doch ein robusteres Gel als das der anderen Polymer-Systeme.

Die Viskosität und Gelstärke des Wasser-XC-Polymer-Systems kann erheblich erhöht werden durch einen sog. "Cross-Linking" Mechanismus. Dieser Mechanismus läuft in Gegenwart trivalenter Kationen wie Chrom, Bor, Aluminium ab und ist verbunden mit der Bildung eines "Olation Complexes".

3.3.1.4 Stabilitäten der nativen Polymere

3.3.1.4.1 Temperaturstabilität der nativen Polymere

Die Temperaturstabilität, oder genauer die Temperaturunbeständigkeit, ist der größte Nachteil der nativen Polymere. Der thermische Abbau der Polymere ist verbunden mit dem totalen Verlust der Viskosität und der Bildung von Korrosiven, sauer reagierenden Produkten. Der Abbau, thermische Depolymerisation, wird beschleunigt bei hohen pH-Werten und in Gegenwart von Sauerstoff.

Die thermische Depolymerisation erfolgt durch eine Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung (acetal Linkage) der Polymerkette (Abb. 3) und ist ein irreversibler Vorgang.

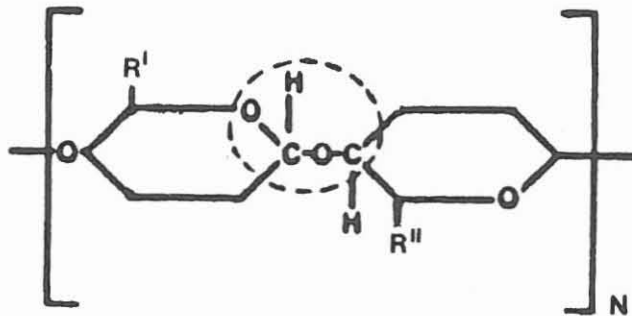


Abb. 3: Allgemeine Darstellung eines Einzelbausteines eines Polymers mit Acetal-Bindung.

Bezüglich der Grenzen der Temperaturstabilität der einzelnen nativen Polymere kann für Guar Gum 80 - 90 °C angegeben werden, Stärke und XC-Polymer sollten bei Temperaturen über 120 °C nicht mehr eingesetzt werden. Diese Werte wurden bestätigt durch zahlreiche Laborversuche und Felderfahrungen.

Die Temperaturstabilität dieser Polymer kann allerdings durch den Einsatz entsprechender Antioxidationsmittel, auch als Temperaturstabilizer bezeichnet, um bis zu 25 % gesteigert werden.

3.3.1.4.2 Elektrolytbeständigkeit der nativen Polymere

Die nativen Polymere zeigen eine außergewöhnliche Toleranz gegenüber Kontamination sowohl durch mono- als auch durch divalente Ionen. Hauptgrund für diese Eigenschaft ist der überwiegend nichtionische Charakter dieser Polymere.

Hohe Konzentrationen an gelöstem Kalzium werden weniger toleriert, vor allem bei pH-Werten die über 11 liegen. Bei Konzentrationen größer 300 g/l Kalziumchlorid und hohem pH-Wert wird z. B. Stärke ausgefällt, Guar Gum und XC-Polymer bilden ein Gel.

3.3.1.4.3 Einfluß des pH-Wertes auf die Eigenschaft der Polymere

Der optimale Viskositätsertrag von Guar Gum in wäßrigen Lösungen tritt ein bei pH-Werten zwischen 6 und 9. Bei höheren pH-Werten wird ein bestimmter Viskositätsabfall beobachtet. Dieses liegt wahrscheinlich an dem Zerbrechen der Polymeraggregate und den Veränderungen in der Geometrie der Mannose- und Galaktose-Ringe.

Das Wasser-Stärke-System arbeitet gut in dem gewöhnlich verwendeten pH-Bereich. In saurer Umgebung depolymerisieren die Stärkemoleküle sehr schnell (Hydrolyseprozeß). Leichte Spaltung der sauren Verbindungen durch Säuren resultiert in der Bildung einfacher Kohlenhydrate, deshalb sind pH-Werte im alkalischen Bereich (7 - 10) vorzuziehen. Wird dieses System allerdings über lange Zeit hohen pH-Werten (>10) ausgesetzt, führt das ebenfalls zum Abbau der Stärkemoleküle.

Der pH-Wert des Wasser-XC-Polymer-System sollte innerhalb eines Bereiches von 5,0 - 10,0 gehalten werden. Höhere Werte beschleunigen den thermischen Abbau und bewirken, daß die Kalziumkontamination weniger toleriert wird.

3.3.1.4.4 Beständigkeit der nativen Polymere gegenüber Scherkräften

Bei hohen Zirkulationsraten und hohen Drehgeschwindigkeiten des Bohrgestänges unterliegen alle Polymere mehr oder weniger einem Abbau. Das Wasser-Stärke-System überragt die anderen Polymersysteme hierbei in negativen Sinn, da es bei hohen Scherraten einen schnellen Abbau unterliegt. Das Guar-Gum-System unterliegt zwar auch einen Abbau, im Vergleich zu Stärke erhält man aber deutlich bessere Resultate. Die besten Ergebnisse erzielt man bei XC-Polymer. Die erhöhte Scherstabilität dieses Polymers kann man auf die längeren Seitenketten zurückführen, die das XC-Polymer stabilisieren. Diese Ergebnisse wurden durch Felderfahrten bestätigt.

3.3.1.4.5 Biologischer Abbau

Als natürlich produzierte Polysaccharide sind die nativen Polymere nicht toxisch und vollständig biologisch abbaubar. Da diese Polymere äußerst empfindlich gegen bakteriellen Befall sind, müssen Spülungssysteme, in denen Polymere dieser Gruppe eingesetzt werden, ständig beobachtet werden. Bakterienbefall macht sich dadurch bemerkbar, daß die Viskosität des Systems absinkt, die Filtratwerte ansteigen, sowie der pH-Wert absinkt. Ein unangenehmer Geruch der Bohrspülung ist ebenfalls zu bemerken. Ist ein Spülungssystem befallen, oder soll es vor einem Befall geschützt werden, so muß diesem System ein Bakterizid zugesetzt werden, um einer Fermentation jeder Art vorzubeugen. Spülungssysteme mit hoher Salzkonzentration oder hohem pH-Wert bieten ebenfalls einen begrenzten Schutz vor Fermentation der Polymere. Vor allem bei der Einlagerung der Spülung kann auf eine Behandlung mit Bakterizid nicht verzichtet werden.

3.3.2 Halbsynthetische Polymere

3.3.2.1 Modifizierte Stärke

In der Erdöl- und Erdgasindustrie wird als modifizierte Stärke fast ausschließlich das Natrium-Amylopektinglycolat, auch als Carboxymethylstärke (CMS) bezeichnet, eingesetzt. Das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Carboxymethylstärke ist Stärke und eine Monohalogenfettsäure.

Für die Herstellung der Carboxymethylstärke wird eine native Stärke, meist Kartoffel- oder Maisstärke, und Mono-Chlor-Essigsäure in alkalischem Milieu zur Reaktion gebracht (WILL-JAMSON-Äthersynthese). Unter diesen Bedingungen erhält man die CMS in der natürlichen Kornform der Stärke. Durch entsprechende Reinigungsvorgänge läßt sich die CMS von noch anhaftenden Chemikalien befreien und wird anschließend über Walzenstuhl oder Sprühtrockner getrocknet.

Der Substitutionsgrad der bei dieser Synthese erhaltenen Modifikationen ist relativ niedrig, er schwankt zwischen 0,1 - 0,2.

3.3.2.2 Natriumsalze der Carboxymethyl-Cellulose

Die Natriumsalze der Carboxy-Methyl-Cellulose, auch als Na-CMC bezeichnet, werden aus den Rohstoffen Cellulose und Mono-Chloressigsäure hergestellt. Diese Reaktion findet wie die Modifikation der Stärke in alkalischem Milieu statt. Je nach Kettenlänge der eingesetzten Cellulose wird niedrig-, mittel oder hochviskose Na-CMC hergestellt. Die Auswahl der Rohstoffe und des Syntheseverfahrens führen zur Herstellung verschiedener Qualitäten. Zur Zeit werden drei Qualitäten angeboten:

- technische Carboxy-Methyl-Cellulose (CMC-technisch)
- gereinigte Carboxy-Methyl-Cellulose (CMC-pure)
- Poly-Anionische-Cellulose (PAC)

Die Struktur aller drei Qualitäten ist identisch.

Bei der Synthese von Na-CMC entsteht als Nebenprodukt Natriumchlorid sowie freies Glycolat. Werden diese Nebenprodukte nicht durch einen Reinigungsprozeß entfernt, so wird diese Mischung als technische CMC bezeichnet.

Bei der Na-CMC pure handelt es sich um eine von diesen Nebenprodukten gereinigte technische CMC. Der Reinigungsprozeß bewirkt, daß das Endprodukt (CMC-pure) effektiver wirkt aufgrund der höheren Konzentration der aktiven Komponente. Die Produktion von Poly-Anionischer Cellulose erfolgt in speziellen Anlagen, in denen eine Qualität produziert werden kann, die in Lebensmitteln zum Einsatz kommt. Die hierbei verwendeten Rohstoffe werden sehr sorgfältig ausgesucht, und durch optimale Verfahrenssteuerung erreicht man eine höhere, gleichmäßigere Substitution. Na-CMC hat, wenn alle Hydroxylgruppen substituiert sind, einen Substitutionsgrad (DS) von 3,0. Gewöhnlich beläuft sich der DS auf einen durchschnittlichen Wert im Bereich von 0,70 - 0,90 für technische sowie gereinigte Na-CMC und Werten im Bereich von 0,90 - 1,2 für PAC.

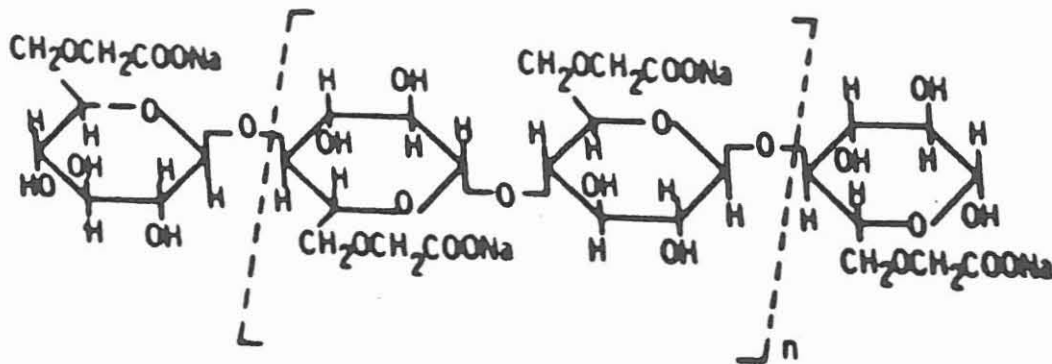


Abb. 4: Struktur einer Na-CMC mit DS = 1,0

In der Bohrspülungstechnologie wird CMC für die folgenden Zwecke eingesetzt:

- als Viskositätsbildner (Viskositätserhöhungsmittel)
- als Filtrationskontrollmittel (zur Kontrolle der Wasserabgabe aus der Spülung an die Formation)

3.3.2.3 Hydroxyethylcellulose

Hydroxy-Ethyl-Cellulose (HEC) gehört wie die Na-CMC zur Gruppe der Celluloseether, d. h. sie haben die gleiche Grundstruktur (Aufbau der Polymerkette auf Basis Cellulose). Je nach eingesetzter Rohstoff-Cellulose erhält man als Endprodukt eine niedrig-, mittel- oder hochviskose HEC.

Die Bildung eines HEC-Polymers erfolgt durch die Reaktion einer mit Natriumhydroxid versetzten Cellulose mit Ethylenoxid.

Obwohl Hydroxyethyl-Cellulose grundsätzlich auch ein Cellulosepolymer ist, unterscheiden sich seine Eigenschaften von denen einer wäßrigen CMC- oder PAC-Lösung. Bei CMC und PAC handelt es sich um Anionen-aktive-Polymere, wobei die Hydroxyethyl-Celluloseäther nichtionische Produkte sind.

Wie bei der Carboxymethyl-Cellulose besitzt ein vollständig substituiertes HEC einen Substitutionsgrad von drei. Der sog. Substitutionsgrad (DS) stellt die durchschnittliche Anzahl der Hydroxyl-Gruppen der Anhydroglucoseeinheit dar, die mit Ethylenoxid reagiert haben.

Die sehr gute und schnelle Wasserlöslichkeit wird durch einen hohen Substitutionsgrad und genau ausgewählten Reaktionsbedingungen erreicht. Die ideale Struktur eines HEC-Äthers besitzt einen DS=1,5 und MS=2 bis 2,5. In der Praxis werden HEC-Typen mit einem DS=0,9-1,0 und MS=1,8 2,5 eingesetzt. Je nach Herstellungsverfahren und eingesetztem Rohstoff kann HEC in verschiedenen Viskositätsgraden hergestellt werden. Wie beim Na-Salz der CMC unterscheidet man drei Viskositätsstufen: niedrig-, mittel- und hochviskose HEC-Polymere.

Ähnlich anderen Cellulosepolymeren wird HEC in der Bohrtechnik für die folgenden beiden Zwecke eingesetzt:

- als Viskositätsbildner (Viskositätserhöhungsmittel)
- als Filtratreduzierer (Schutzkolloid)

3.3.2.4 Carboxymethylhydroxyethylcellulose

Carboxy-Methyl-Hydroxy-Ethyl-Cellulose (CMHEC) kann als Mischäther bezeichnet werden. Sie enthält neben Hydroxyethyl-Gruppen noch Carboxymethyl-Gruppen, die diesem Polymer einen anionischen Charakter verleihen. Zur Herstellung dieser Mischäther verwendet man als Rohstoff die Cellulose, wie sie bei der Herstellung von Na-CMC und HEC eingesetzt wird. Nach der Reaktion der Cellulose mit Natriumhydroxid zu Alkalicellulose erfolgt entweder zuerst die Carboxymethylierung durch Umsetzung mit Chloressigsäure und anschließender Reaktion mit Ethylenoxid, oder man setzt zuerst Ethylenoxid ein und carboxymethyliert danach.

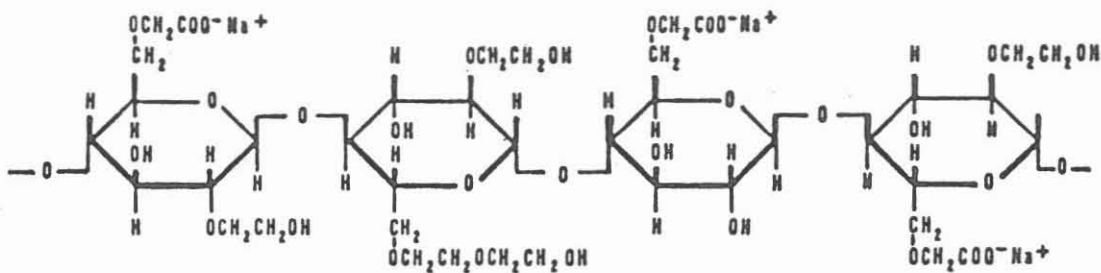


Abb. 5: Struktur einer Carboxymethylhydroxyethylcellulose

Der Verätherungsgrad an Carboxymethyl-Gruppen wird als DS bezeichnet, und gibt wie bei Na-CMC und HEC die durchschnittliche Anzahl der an der Reaktion beteiligten Hydroxyl-Gruppen einer Anhydroglucoseeinheit an. Durch die Umsetzung mit Ethylenoxid, kann wie bei der HEC eine Polymerisation zur Bildung langer Seitenketten erfolgen.

Wegen der nicht genauen Lokalisierung dieser Hydroxyethyl-Gruppen wird der Grad der Umsetzung als Massensubstitution (MS) bezeichnet. Je höher die MS, d. h. die Zahl der eingeführten Hydroxyethyl-Gruppen, desto ausgeprägter ist der hydrophile Charakter, und ein rasches Anquellen sowie die gute Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser wird dadurch erreicht.

Bei den zur Zeit in Bohrspülungen eingesetzten CMHEC-Typen handelt es sich um technische Qualitäten, die bis zu 30 % Salze enthalten. Diese Salze entstehen als Nebenprodukte bei der Äthersynthese, können aber durch entsprechende Reinigungsverfahren entfernt werden. Genau wie bei der Na-CMC und HEC kann CMHEC als niedrig-, mittel- oder hochviskoses Polymer produziert werden.

3.3.2.5 Stabilitäten der modifizierten Polymere

3.3.2.5.1 Temperaturstabilität der chemisch modifizierten Polymere

Die Viskosität der wäßrigen Polymerlösung vermindert sich langsam mit steigender Temperatur. Das ist eine normale Eigenschaft und nicht unbedingt mit dem Thermalabbau zu verbinden.

Die Wirkung eines Polymers in Lösungen oder Bohrspülungssystemen geht ganz verloren, sobald diese Lösungen oder Systeme bei Temperaturen zum Einsatz kommen, bei denen die Polymerketten gespalten werden. Der thermische Abbau der Polymerketten erfolgt am leichtesten an der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ("acetal Linkage") und wird durch hohe pH-Werte, sowie in Gegenwart von Sauerstoff beschleunigt.

Laut Theorie und nach Labortests wären Cellulosepolymere nicht für Einsätze bei denen eine Bohrlochsohlentemperatur (Bottom Hole Static Temperature, BHST) von mehr als 150 °C erwartet wird, geeignet, jedoch wurde in der Praxis z. B. Na-CMC bis 170 - 180 °C BHST mit Erfolg eingesetzt,...

- da die Zirkulationstemperatur im Bohrloch (Bottom Hole Circulating Temperature, BHCT) viel niedriger (ca. 20 - 30 °C niedriger) als die statische Temperatur im Bohrloch (BHST) ist,
- da der thermische Abbau bei erhöhter Temperatur nur einen Teil der gesamten Konzentration betrifft und man diesen durch Polymer-Zugabe übertage immer ersetzen kann,
- bei vorsorglicher Überbehandlung der Spülung, d. h. es werden höhere Konzentrationen des Polymers eingesetzt, als zum Erreichen der vorgeschriebenen Parameter nötig sind. Bei höheren Bohrlochsohlentemperaturen (BHST) verschafft man sich so eine gewisse Zeit- und Aktiv-Stoff-Reserve.

Die Temperaturbeständigkeit des Systems kann erhöht werden durch Zugabe von Antioxidanten (Sauerstoffängern) wie Natriumsulfit, Ammoniumbisulfit usw., der Einsatz von Polymerstabilizern erhöht in noch größerem Maße die Beständigkeit der Bohrspülungssysteme gegenüber thermischem Abbau.

3.3.2.5.2 Elektrolytenbeständigkeit der chemisch modifizierten Polymere

Die Beständigkeit der modifizierten Polymere gegenüber Elektrolyten hängt von der Iogenität der eingeführten Gruppen ab. Polymere, die einen stark ionischen Charakter besitzen, unterliegen einer wesentlich höheren Beeinflussung hinsichtlich ihrer Eigenschaften bis hin zum totalen Verlust. Aufgrund dieser Informationen kann man die modifizierten Cellulose-Polymere in drei Gruppen einteilen:

- Na-CMC, anionisch
- HEC, nichtionisch
- CMHEC, CMS, anionisch/nichtionisch

3.3.2.5.2.1 Na-CMC

Einige Quellen, insbesondere kommerzielle Informationen, behaupten, daß sich Na-CMC ganz gut in Gegenwart von mono- sowie divalenten Ionen bewährt. Das ist nur teilweise richtig. Die Viskosität einer wäßrigen Na-CMC Lösung wird nicht stark durch monovalente Salze wie NaCl oder KCl beeinflusst, obwohl sich der Viskositätsertrag und die Filtratreduzierung (Filtration) etwas verschlechtern, wenn die Konzentration von NaCl oder KCl 4 - 5 Gew.-% beträgt.

Ist Na-CMC vor einer Kontamination durch NaCl oder KCl vollständig in Wasser gelöst, so erhält man ein um vieles beständigeres System, als wenn nach einer Kontamination die Spülung mit Na-CMC konditioniert werden soll.

Bei Präsenz von divalenten Ionen (Ca^{2+} und Mg^{2+}) ist diese Situation aber nicht so günstig. Na-CMC hat einen anionischen Charakter in wäßrigen Lösungen und ist daher chemisch aktiv und reagiert z. B. mit Kalzium oder Magnesium durch die Bildung unlöslicher CMC-Salze. Folglich muß eine Viskositätsverminderung des Systems erwartet werden. Dieser Effekt hängt zu einem großen Teil von dem Substitutionsgrad (DS) ab, und zwar je größer der DS ist, um so größer ist die Anzahl der reaktiven Gruppen pro Einheit.

Wenn die Kalziumkontamination zum Problem wird, muß das Ca^{2+} -Ion aus dem System entfernt werden und zwar durch Ausscheidung in der Form von CaCO_3 mittels Natriumkarbonat (Soda) oder Natriumbikarbonat.

3.3.2.5.2.2 HEC

HEC ist ein Cellulosepolymer mit nichtionischem Charakter. Aufgrund dieser Tatsache hat HEC den Vorteil, daß man es in sehr vielen Salzlösungen lösen kann, in denen sich andere wasserlösliche Polymere nicht lösen. In Tab. 3 sind einige anorganische Salze angegeben, in deren Lösungen HEC eingesetzt werden kann.

Tab. 3: Salzlösungen, in denen HEC sich löst (Salzgehalt der Testlösungen: 50 % Sättigungskonzentration)

Aluminiumnitrat $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$	Eisensulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Ammoniumchlorid NH_4Cl	Magnesiumchlorid MgCl_2
Ammoniumnitrat NH_4NO_3	Natriumacetat $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$
Bariumnitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Natriumchlorid NaCl
Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	
Kalziumchlorid CaCl_2	Natriumdichromat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Kalziumnitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Silbernitrat AgNO_3
Chromnitrat $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	Zinkchlorid ZnCl_2
Chromsulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Zinnchlorid SnCl_2

3.3.2.5.2.3 CMHEC, CMS

Die Elektrolytbeständigkeit der Polymere aus der Gruppe CMHEC und CMS liegt zwischen denen der Na-CMC und der HEC. Die Stabilität der CMHEC gegenüber Elektrolyten nimmt mit steigendem MS, d.h. die Zahl der eingeführten Hydroxyäthyl-Gruppen ist hoch, zu. Ist die Zahl der Carboxymethyl-Gruppen, verantwortlich für den anionischen Charakter, gering, so erhält man ebenfalls ein elektrolytbeständiges Polymer. Bei der Produktgruppe CMS-Polymere ist der DS ein Maß für die Stabilität dieser Polymere gegenüber Elektrolyten. DS ist die Abkürzung für den Substitutionsgrad und gibt die durchschnittliche Zahl der pro Anhydroglucoseeinheit eingeführten Carboxymethyl-Gruppen an. Da der DS dieser CMS-Polymere nicht sehr hoch ist, besitzen sie keinen sehr ausgeprägten anionischen Charakter und somit eine gute bis sehr gute Beständigkeit in Gegenwart mehrwertiger Ionen.

Die CMHEC- und CMS-Polymere werden zumeist dort eingesetzt, wo mit dem Zufluß von Kalzium- und Magnesiumlaugen zu rechnen ist, oder in Systemen, bei denen der Einsatz von Kalzium- oder Magnesiumsalzen geplant ist (Mischsalzspülungen).

3.3.2.5.3 Einfluß des pH-Wertes auf die Eigenschaften der Polymere

Die modifizierten Polymere, wie sie in der Bohrindustrie eingesetzt werden, erzielen die besten Resultate bezüglich ihrer Eigenschaften im pH-Bereich 7 - 9. Sie können auch im sauren Bereich (bis pH = 2) sowie im alkalischen Bereich (pH = 10 - 11) eingesetzt werden. Bei den als Na-Salz vorliegenden Polymeren (Na-CMC, CMS, CMHEC) erfolgt ab pH = 5 eine geringe Verdickung der Lösungen (Abb. 6). Ab $\text{pH} \leq 5$ überwiegt die weniger lösliche, freie Säure und die Viskosität steigt durch die Bildung der ungelösten, gequollenen Säure an.

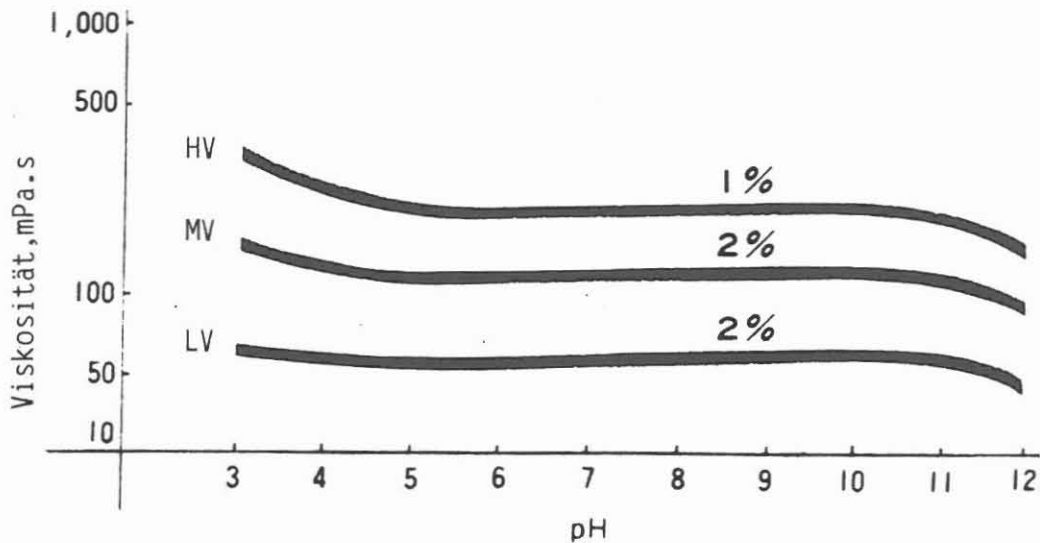


Abb. 6: Einfluß des pH-Wertes auf die Viskosität von Na-CMC-Lösungen

Ein Abbau der Celluloseketten kann durch saure Hydrolyse bei pH-Werten unter 2 erfolgen. Als Resultat erhält man wasserlösliche Polysaccharide, deren Bildung durch hohe Temperaturen beschleunigt wird. Abb. 7 zeigt am Beispiel von HEC den Viskositätsverlust einer Lösung (1 % HEC in 15 %iger Salzsäure) durch saure Hydrolyse.

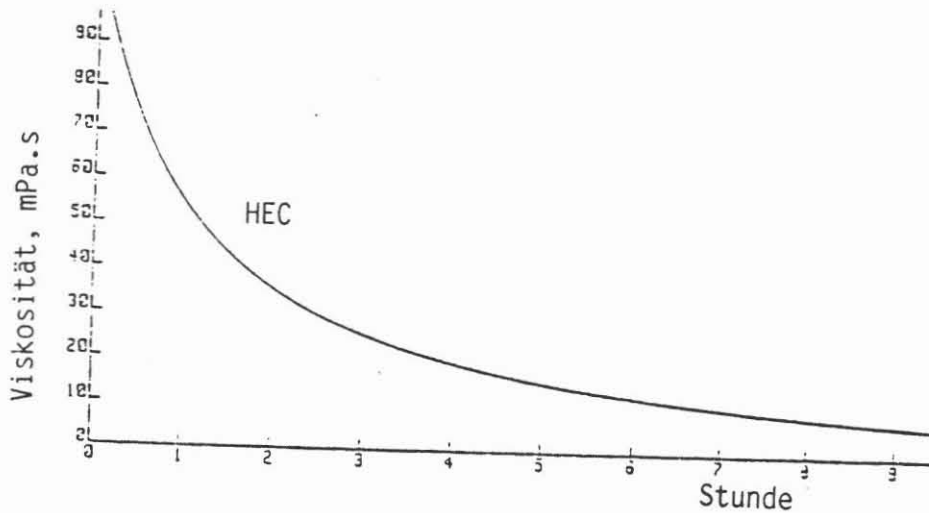


Abb. 7: Viskositätsverlust einer HEC-Lösung (1 % HEC in 15 %iger Salzsäure) durch saure Hydrolyse in Abhängigkeit von der Zeit

In hochalkalischen Systemen ($\text{pH} > 11$) erfolgt der Abbau der Celluloseketten in Gegenwart von Sauerstoff durch Oxidation. Hohe Temperaturen sowie hohe Sauerstoffkonzentrationen wirken stark beschleunigend und ein deutlicher Viskositätsabfall ist zu beobachten (Abb. 7).

3.3.2.5.4 Beständigkeit der modifizierten Polymere gegenüber Scherkräften

Fast alle Polymere, besonders die modifizierten Stärke- und Celluloseäther mit hohem Polymerisationsgrad werden durch hohe Scherkräfte, wie sie bei hohen Zirkulationsraten im System z. B. am Meißel auftreten, abgebaut. Ein deutlicher Abfall der Viskosität der Bohrspülung ist die Folge, ohne daß sich die Filtratwerte (Preßwasser) ändern. Der Grund für das Brechen der Polymerketten ist die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung (Acetal-Linkage) durch die die einzelnen Einheiten miteinander verbunden sind. Durch den Abbau der Polymerketten erhöht sich der Sauerstoffgehalt in der Bohrspülung und somit auch die Korrosionsrate.

Die Beständigkeit der Polymere läßt sich durch höhere, gleichmäßige Substitution (PAC) sowie längere Seitenketten (HEC mit hohem MS) erhöhen. Bestätigt wurde dieses durch praktische Erfahrungen, besonders bei Viskositätsmessungen im Bereich der Feststoffkontrolle (Desander, Desilter, usw.).

3.3.2.5.5 Biologischer Abbau

Durch die chemische Modifikation wird die Widerstandsfähigkeit der Polymere gegenüber mikrobiologischem Angriff deutlich erhöht. Eine Immunität, wie sie in älteren Literaturquellen zum Teil angegeben wird, erreicht man dadurch jedoch nicht. Die biologische Abbaubarkeit hängt nicht unmittelbar mit dem Angriff von Bakterien zusammen. Sie wird von Enzymen verursacht, die von den Mikroorganismen abgesondert werden. Diese Enzyme (Zellulasen) bauen die Zelluloseketten in Zuckereinheiten ab, die wiederum für das Wachstum der Bakterien verantwortlich sind. Durch das Wachstum der Bakterien werden noch mehr Enzyme produziert und der Abbau der Polymer-Ketten erfolgt immer schneller. Ein totaler Verlust der durch den Polymerzusatz erhaltenen Systemeigenschaften (Viskosität, Preßwasser, ...) ist die Folge. Wenn eine infizierte Bohrspülung über einen längeren Zeitraum nicht behandelt wird, kann durch den Abbau der Polymerketten der pH-Wert bis in den sauren Bereich absinken und es kommt zu erhöhter Korrosion.

Die Gefahr eines mikrobiologischen Angriffes (Abbau der Polymere) kann auf verschiedene Arten vermindert, bzw. verhindert werden. Da nicht substituierte Anhydroglucose-Einheiten am leichtesten biologisch angreifbar sind, wäre der erste Schritt, ein Polymer mit möglichst geringer Anzahl nicht substituiertes Anhydroglucose-Einheiten einzusetzen. Eine hohe Salzkonzentration (120 - 150 g/l) sowie hohe pH-Werte (> 11) der Bohrspülungssysteme hat ebenfalls eine Stabilisierung gegenüber biologischem Abbau zur Folge.

Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 80 - 100 °C erfolgt eine Zerstörung bzw. Desaktivierung der in die Bohrspülung eingeschleppten Zellulasen. So erreicht man bei einer Temperaturerhöhung auf 80 °C für die Dauer von ca. 30 Minuten oder 100 °C für eine Minute relativ gute Werte. Am einfachsten und erfolgreichsten ist aber immer der Einsatz von Bioziden wie Paraformaldehyd, Formaldehyd, Aldehydderivate oder quarternäre Ammoniumverbindungen. Wenn Bohrspülungen über einen längeren Zeitraum eingelagert werden sollen und Salzgehalt, pH-Wert sowie Lagertemperaturen, die zum Schutz eingehalten werden müssen, systembedingt nicht eingehalten werden können, ist es notwendig, ein Biozid hinzuzufügen. Über die genaue Anwendung sollten die Hersteller der Biozide konsultiert werden.

3.3.3 Synthetische Polymere

3.3.3.1 Polyacrylat

Die Bezeichnung "Polyacrylat" wird in dieser Studie nur für das Natriumsalz der Polyacrylsäure verwendet. Hergestellt wird Polyacrylat entweder durch radikalische Polymerisation der Acrylsäure zu Polyacrylsäure und anschließender Neutralisation mit Natriumhydroxid oder durch radikalische Polymerisation von Acrylnitril zu Polyacrylnitril. Durch Verseifung des Polyacrylnitril erhält man ebenfalls Polyacrylat.

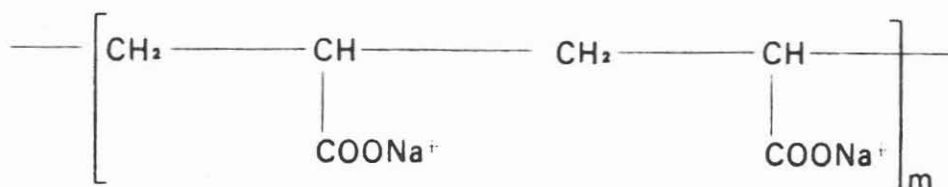


Abb. 8: Aufbau der Polyacrylatkette

Polyacrylat, ein vollkommen synthetisches Polymer wird in Bohrspülungssystemen zur Einstellung und Regulierung der Filtratwerte eingesetzt. Seine Eigenschaften als Dispergiermittel und Inhibitor gegen Ablagerungen (Scale Inhibitor) sind ebenfalls bekannt.

Polyacrylate zählen zu den anionaktiven Polymeren, sie lösen sich leicht und schnell in Wasser. Eine wäßrige Polyacrylatlösung besitzt pseudoplastischen Charakter mit der Fähigkeit, Reduzierungseffekte hinsichtlich Scherverdünnung und Druckverlust zu zeigen. Die Fähigkeit einer Acrylatlösung unter statischen Bedingungen ein Gel zu bilden ist unbedeutend, die Schmierwirkung ist mit der anderer Polymere vergleichbar.

3.3.3.2 Polyacrylnitril

Bei den in Bohrspülungen eingesetzten Polyacrylnitrilen handelt es sich um Copolymere, bestehend aus Acrylnitril und Acrylsäure. Diese Copolymere werden auch als teilweise hydrolysierte Polyacrylnitrile bezeichnet und werden in verschiedenen Spülungssystemen nach erfolgter Neutralisation mit Natriumhydroxid (Abb. 9) primär zur Kontrolle der Filtrationswerte eingesetzt.

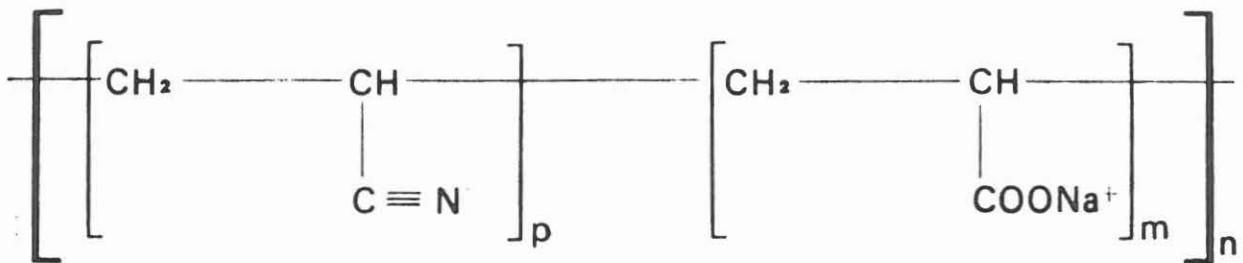


Abb. 9: Teilweise hydrolysiertes Polyacrylnitril

Je nach Kettenlänge und Hydrolysegrad werden Polyacrylnitrile auch als Dispergier- und Flockungsmittel eingesetzt. Da die chemische Struktur der von Polyacrylat ähnlich ist, unterscheiden sich die Eigenschaften der wäßrigen Lösungen nicht sehr. Wäßrige Polyacrylnitril-Lösungen besitzen wie Polyacrylatlösungen pseudoplastischen Charakter mit der Fähigkeit der Scherverdünnung und somit positive Beeinflussung der hydraulischen Werte. Die Fähigkeit, eine stabile Gelstruktur aufzubauen, ist nicht sehr ausgeprägt, wohingegen die Schmierungs-eigenschaft dieser Polymere vergleichbar mit anderen Polymer-systemen ist.

3.3.3.3 Polyacrylamid

Die am häufigsten eingesetzten synthetischen Polymere gehören zur Gruppe der Polyacrylamide und Copolymere. Hergestellt werden diese Polymere durch radikalische Polymerisation mit Molekulargewichten im Bereich von bis zu 2×10^7 . Die Viskosität einer wäßrigen Polymerlösung steigt proportional mit dem Molekulargewicht bei gleicher Einsatzkonzentration.

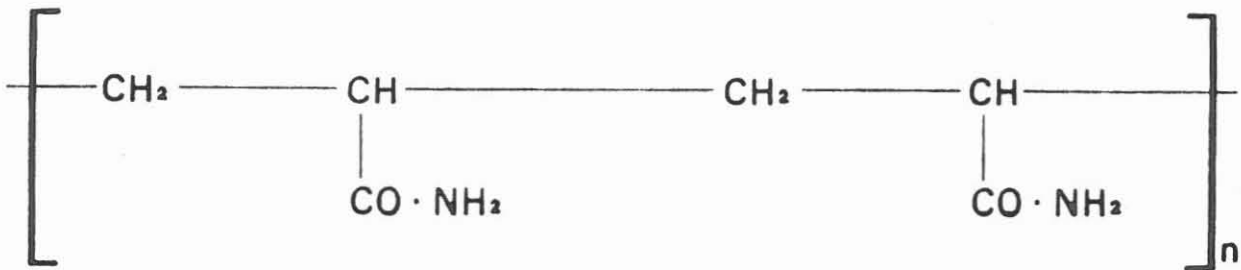


Abb. 10: Aufbau eines Polyacrylamid-Moleküls

Während der Isolierung des Polyacrylamid (Abb. 10) nach der Synthese oder in einem weiteren Verfahren findet die Hydrolyse einiger Amidgruppen statt. Durch entsprechende pH-Werteinstellung erhält man entweder Acrylamid/Acrylsäure oder Acrylamid/Acrylat-Polymerketten. Da die Polymere in Bohrspülungen mit pH-Werten im alkalischen Bereich eingesetzt werden, findet beim Einsatz von Polyacrylamid/-acrylsäure eine Neutralisation der Säure statt, so daß man beim Einsatz dieser Polymertypen allgemein von Polyacrylamid/-acrylat spricht.

Die chemische Struktur einer Polyacrylamid-/-acrylsäure-Kette ist identisch mit der von Polyacrylamid/-acrylat. Der Grad der Hydrolyse von Polyacrylamid hat einen großen Einfluß auf die Eigenschaften der wäßrigen Lösungen wie Viskosität, Adsorption an Feststoff und Bohrlochwand sowie Stabilität gegenüber Elektrolyten. Die Eigenschaften des Polyacrylamids hängen auch von seinem Molekulargewicht ab. Je nach Herstellungsmethode kann das Molekulargewicht von einigen hunderttausend bis zu mehreren Millionen variieren. Es ist offensichtlich, daß je höher das Molekulargewicht (MG) ist, desto besser ist sein Viskositätsertrag in wäßrigen Lösungen. Die Vielzahl möglicher Molekulargewichte/Hydrolysegrade bewirkt, daß in der Spülungstechnologie Polyacrylamide ein breites An-

wendungsgebiet gefunden haben. Je nach Modifikation werden Polyacrylamide und Copolymere zur Regulierung der Viskosität, zur Kontrolle der Filtratwerte, als Flockungsmittel im Bereich der Feststoffkontrolle oder als Toninhibitor eingesetzt.

Die Eigenschaft der Scherverdünnung erlaubt eine höhere Fließrate (Pumprate) und höheren hydraulischen Druck an den Meißeldüsen, was eine bessere Reinigung des Meißels und größeren Bohrfortschritt bewirkt. Zur Toninhibierung werden in Bohrspülungssystemen Polymere mit hohem Molekulargewicht ($MG = 10^6 - 10^7$) und hohem Hydrolysegrad (30 - 35 %) eingesetzt. Die Typen werden auch als "Encapsulating Polymer" bezeichnet und werden einem System in Konzentrationen von 0,5 - 1,5 g/l aktiver Substanz zugesetzt.

3.3.3.4 Spezielle synthetische Polymere

Wie bereits erwähnt sind die Polymere auf Acrylbasis die bekanntesten und am meisten eingesetzten synthetischen Polymere. Außer diesen sind aus der Literatur eine Vielzahl wasserlöslicher synthetischer Polymere bekannt, deren Einsatzmöglichkeiten aber aus verschiedenen Gründen stark begrenzt sind. Umweltschutz, Gesundheitsrisiken, Systemverträglichkeit, Produktionskapazitäten in Verbindung mit hohen Preisen schließen den Einsatz mancher Polymere aus.

Die ständig steigenden Ansprüche durch das Abteufen von Bohrungen in immer größere Teufen und damit verbundenen höheren Bohrlochsohlentemperaturen führten in den letzten fünf bis zehn Jahren verstärkt zu Studien und Untersuchungen, um wettbewerbsfähige Produkte zu finden, die ebenso gute oder noch bessere Eigenschaften hinsichtlich ihres Einsatzes in Bohrspülungssystemen aufweisen. Um die zu künftige Vermarktung dieser Produkte zu sichern, werden chemische Zusammensetzung und Struktur eines solchen Produktes von den Herstellern nicht preisgegeben oder nur allgemein beschrieben.

Zur Zeit findet die Einführung folgender synthetischer Polymere in Bohrspülungssysteme statt:

- Maleinanhydrid-Co-Polymere
- sulfonierte Polyvinyl-Co-Polymere
- sulfonierte Polystyrol-Co-Polymere

Die mit diesen synthetischen Polymeren im Feld durchgeführten Versuche zeigen sehr gute Resultate. Vor allem unter extremen Belastungen (Druck und Temperatur), bei denen die meisten anderen Polymere versagen, behielten die Spülungssysteme ihre durch die Polymere eingestellten Eigenschaften bei.

3.3.3.5 Stabilitäten der synthetischen Polymere

3.3.3.5.1 Stabilität synthetischer Polymere bei Temperaturbelastung

Die chemische Struktur der meisten synthetischen Polymere basiert auf einem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Rückgrat (Hauptkette). Diese C-C-Bindung der Polymerkette ist thermisch sehr viel schwerer abzubauen als die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung der natürlichen und chemisch modifizierten Polymere. Als Konsequenz liegt die Grenze der Temperaturbeständigkeit der Bohrspülungssysteme, deren Komponenten zum Teil aus synthetischen Polymeren bestehen, deutlich höher als beim Einsatz von natürlichen bzw. modifizierten Polymeren. Ein thermischer Abbau der Polymerketten ist verbunden mit einer unerwünschten Änderung bis hin zum totalen Verlust der Systemeigenschaften und Entstehung korrosiver, pH-Wert absenkender Zersetzungsprodukte.

Versuche im Labor, sowie praktische Felderfahrung haben gezeigt, daß synthetische Polymere auf Acrylbasis bei Temperaturen bis zu 200 °C in normalen Bohrspülungssystemen eingesetzt werden können. Spezieller aufgebaute Spülungssysteme, auf diese Polymertypen basierend, erreichen sogar Temperaturen von ca. 230 °C. Ab diesen Temperaturen müssen und werden dann spezielle synthetische Polymere eingesetzt, die diesen enormen Belastungen standhalten.

Der Abbau der Polymerketten durch Temperaturbelastung, oder, anders ausgedrückt, die Temperaturbeständigkeit eines Polymers hängt stark von folgenden Faktoren ab:

- Art und Konzentration von Feststoffen (aktive und inaktive)
- Anwesenheit und Konzentration anorganischer und organischer Salze
- pH-Wert
- Belastungsdauer (z. B. 1 oder 20 Stunden etc.)

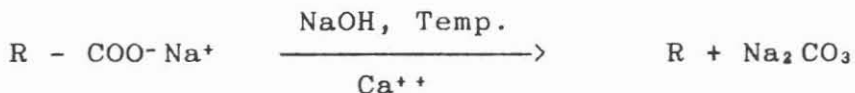
3.3.3.5.2 Elektrolytenbeständigkeit der synthetischen Polymere

3.3.3.5.2.1 Synthetische Polymere auf Basis Polyacryl

Wie bereits erwähnt, sind Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyacrylamid und Copolymere die am häufigsten eingesetzten synthetischen Polymere. Der Einfluß monovalenter Ionen auf die Eigenschaften dieser Polymere beschränkt sich auf den teilweisen Verlust an Viskosität. Ein Polymer mit hohem Hydrolysegrad, d. h. mit hohem anionischem Charakter, unterliegt einer stärkeren Beeinflussung, bis hin zu einem totalen Verlust der Viskosität. Andere Eigenschaften wie Filtratkontrolle, Schmierwirkung und Toninhibierung werden weniger beeinflusst.

Gelangen in diese "Spülungssysteme, die auf Acrylpolymeren aufbauen, höhere Konzentrationen von Kalzium- oder Magnesiumionen, wie sie durch Zufluß saliner Wässer auftreten können, dann genügt oftmals diese Konzentration um die Polymere auszufällen und bohrerspülungstechnisch unwirksam zu machen. Hierbei spielt das Kalzium eine größere Rolle als das Magnesium, da Magnesium bei $\text{pH} > 10$ als Magnesiumhydroxid gebunden wird, das Kalzium aber immer noch in ionischer Form vorliegt.

Bei Raumtemperatur ist z.B. ein Polyacrylat-/amid-Copolymer (Hydrolysegrad ca. 35 %) bei einer Kalziumkonzentration von 100 000 ppm Ca^{++} noch stabil, während bei ca. 140 °C ein Gehalt von 800 ppm Ca^{++} schon zu einer Decarboxylierung führt.



Reine Polyacrylate können in Systemen mit Kalziumkonzentrationen im Bereich > 300 ppm nicht mehr optimal eingesetzt werden. Die Grenze für Polyacrylnitril, Polyacrylamid und Copolymere liegt bei 500 - 800 ppm Ca^{++} . Die Kalziumkonzentration muß daher sorgfältig kontrolliert werden und das System notfalls mit Soda oder Bicarbonat vorbehandelt werden, um die freien Kalziumionen zu binden. Die Probleme beim Lösen der pulverförmigen Polymere in Gegenwart von Salz können durch Verwendung der flüssigen Emulsionen umgangen werden, da diese keinen zusätzlichen Lösungsaktivator oder Scherkraft benötigen.

3.3.3.5.3 Filtrierbarkeit von Polymerlösungen

Die Nachteile unerwünschter Feststoffe wurden bereits beschrieben. Ferner läßt die sofortige Entfernung der erbohrten Feststoffe eine eindeutige Zuordnung zu der gerade durchteuften Formation zu.

Theorie und Praxis zeigten, daß Bohrklein über ca. 140 μ (100 Mesh) durch ein Schüttelsieb ausgeschieden werden kann. Mit Desander und Desilter kann man dann Feststoffe mit einer Korngröße über ca. 40 μ abscheiden. Bei geringen Durchsatzmengen (Feed-Volume) kann man Feststoffe oberhalb von 10 μ und zum Teil kleiner als 10 μ mit Desilter aus dem Zirkulationsvolumen trennen. In unbeschwerter Spülung (feststoffarm) ist das Entfernen von Feststoffen bis 3 μ durch Zentrifugen möglich.

In der Praxis beim Rotary-Bohrverfahren kann man, trotz sehr effektiv eingestellter Feststoffkontrollgeräte (FGK) nie 100 % der erbohrten Feststoffe ausscheiden. Die Durchsatzmengen der FKG sind im Vergleich zu dem Zirkulationsfluß klein, z. B. beträgt der Durchsatz einer Zentrifuge beim Rotary-Bohrverfahren ca. 5 - 15 m³/Std. (83 250 l/min), wobei die Zirkulationsrate (Pumprate) von 60 - 120 m³/Std. (1 000 - 2 000 l/min) beträgt.

Anders beim Bohren im Seilkernverfahren, wo durch die geringere Pumprate von 6 - 15 m³/Std. (100 - 250 l/min) bei optimaler Planung bessere Chancen bestehen, den gesamten Zirkulationsfluß durch FKG feststoffarm zu halten.

Als Hilfe für die konventionellen FKG (wie Schüttelsieb, Desander, Desilter und Zentrifugen) sollte die Filtertechnik auch noch in Erwägung gezogen werden.

Die Effektivität der Filtertechnik hängt wie bei den FKG ab von: Durchsatzrate, Viskosität der Spülung, Öffnungsrate des Filters, Feststoffgehalt in der Spülung und der Korngrößenverteilung der Feststoffe.

Abhängig von der Art der Filtertechnik kann man die Spülung wieder fast völlig feststofffrei bekommen. Bei deren Einsatz spielt jedoch auch die Wirtschaftlichkeit eine Rolle. Dieser Punkt gehört jedoch nicht zur Thematik dieser Studie.

Polymere, die einer feststoffarmen Spülung zugegeben werden, haben die Aufgabe, die Viskosität des Wasser zu erhöhen, was gleichbedeutend ist mit der Reduzierung der Mobilität des Wassermoleküls. Die Wassermoleküle werden durch Bindung an Polymerketten "aufgefangen". Bei Anwendung der Filtrationstechnik werden folgende Probleme auftreten:

1. Die Filtrationsgeschwindigkeit der Spülung wird durch die Anwesenheit des Polymers verlangsamt.
2. Ein Großteil der Polymere wird auf dem Filterkuchen hängenbleiben und dadurch aus dem Zirkulationssystem ausgeschieden.

Bei Filtrierbarkeitsuntersuchungen - im Rahmen tertiärer Ölförderung - mit einem Filterdurchlaß von $1,2 \mu$ von verschiedenen Polymerlösungen kam man zu folgenden reproduzierbaren Ergebnissen: Polymere der Gruppe Polyacrylamid (PAA), Hydrolysiertes Polyacrylamid (HPAA) haben schlechte Filtrationseigenschaften. Mit steigendem Hydrolysegrad des PAA werden die Filtrationseigenschaften noch weiter verschlechtert. XC-Polymere zeigen ausgezeichnete Filtrationseigenschaften. Polymere der HEC-Gruppe zeichnen sich bei den Filtrationsuntersuchungen durch sehr gute Filtrationseigenschaften aus.

3.3.4 Positive und negative Aspekte der Polymer-Systeme

Ein Spülungssystem auf Grundlage wasserlöslicher Polymere besitzt wie jedes andere System seine Vor- und Nachteile. Gegenüber den in Kapitel 3.2. beschriebenen Systemen ohne Polymere bieten die feststofffreien Polymer-Systeme, d. h. wäßrige Polymerlösungen, bedeutend mehr Vorteile. Fast alle Polymer-Systeme besitzen neben einer guten Viskositätsausbeute auch Schmierungseigenschaften und in Kombination mit den erbohrten Feststoffen bildet sich ein das Bohrloch stabilisierender Filterkuchen. Da es sich bei den wäßrigen Polymerlösungen um kolloide Lösungen (Kolloiddispergierte Systeme) handelt, besitzen diese Systeme die Fähigkeit ein Gel zu bilden. Je nach Polymertyp ist diese Fähigkeit mehr oder weniger ausgeprägt. Durch die Zugabe trivalenter Kationen wird dieser Effekt der raumnetzförmigen Verbindung der Polymere verstärkt. Bei den beschriebenen Systemen besitzt das XC-Polymer die besten Thixotropieeigenschaften.

Trotz der vielen Vorteile, die ein Polymersystem bietet, gibt es zur Zeit keinen Polymertyp, der universell eingesetzt werden könnte.

4 XC-POLYMER-UNTERSUCHUNG

Aufgrund der literarischen Ausarbeitung und den Ergebnissen der Bewertung wurde das XC-Polymer auf seine rheologischen Eigenschaften untersucht.

Es gibt nach unserer Kenntnis weltweit 6 - 8 Hersteller, die spezielle XC-Polymere für die Anwendung in der Erdölindustrie produzieren.

Für unsere Untersuchungen wurde eine XC-Type ausgewählt, die sich schon jahrelang weltweit an Bohrungen bewährt hat.

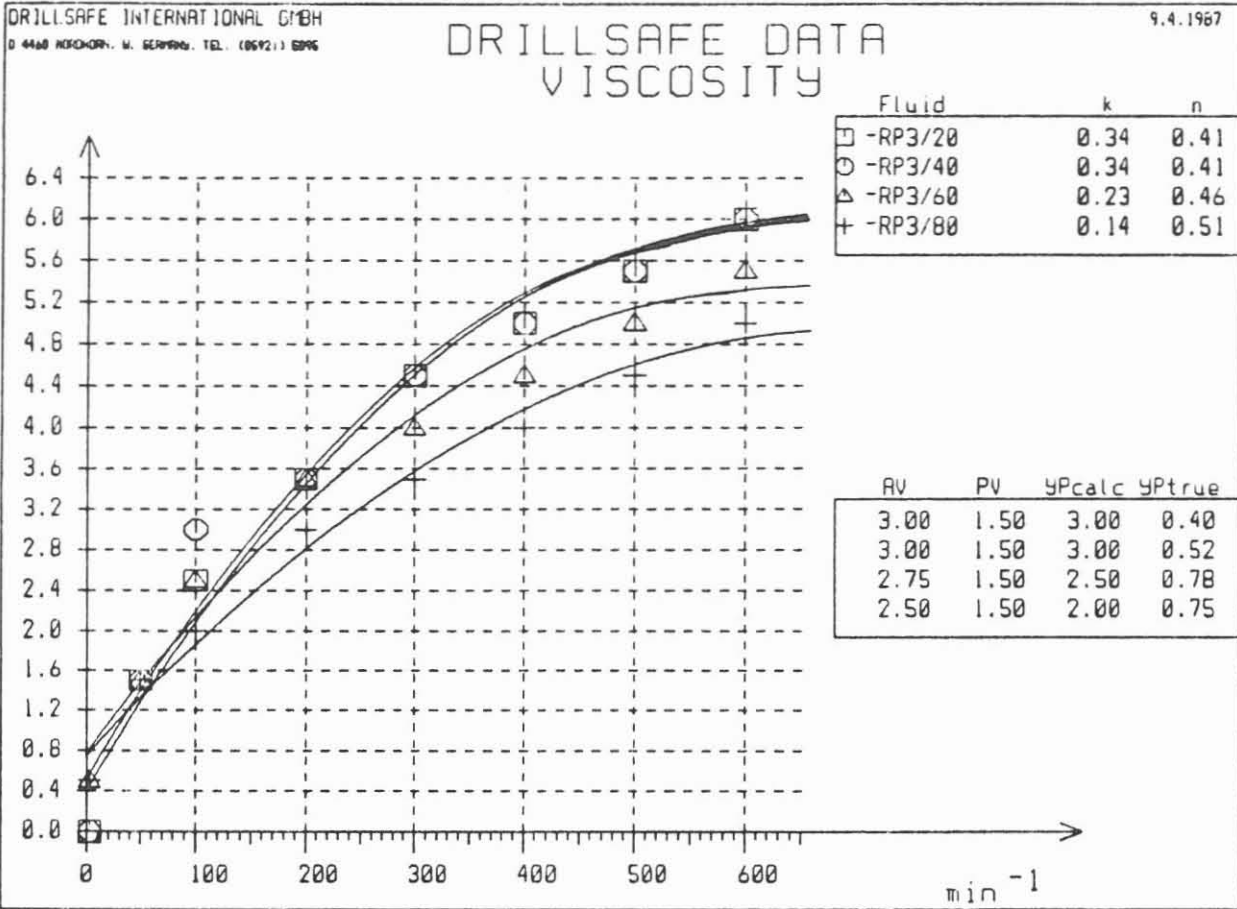
4.1 Testergebnisse

4.1.1 Fließwerte vor der Alterung

Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen die Eigenschaften des XC-Polymers, wie wir sie im theoretischen Teil schon diskutiert haben. Zusammengefaßt wurden folgende Merkmale beobachtet:

- Die scheinbare Viskosität nimmt mit steigender Temperaturbelastung ab, wobei die plastische Viskosität und die Fließgrenze ziemlich konstant bleibt.
- Die Fließwerte in CaCl_2 -Lösung sind im allgemeinen höher als in Leitungswasser, da die Mobilität der Wassermoleküle durch die Lösung von CaCl_2 vermindert wird.
- Mit zunehmender Konzentration steigt der K-Wert an und der n-Wert fällt ab.

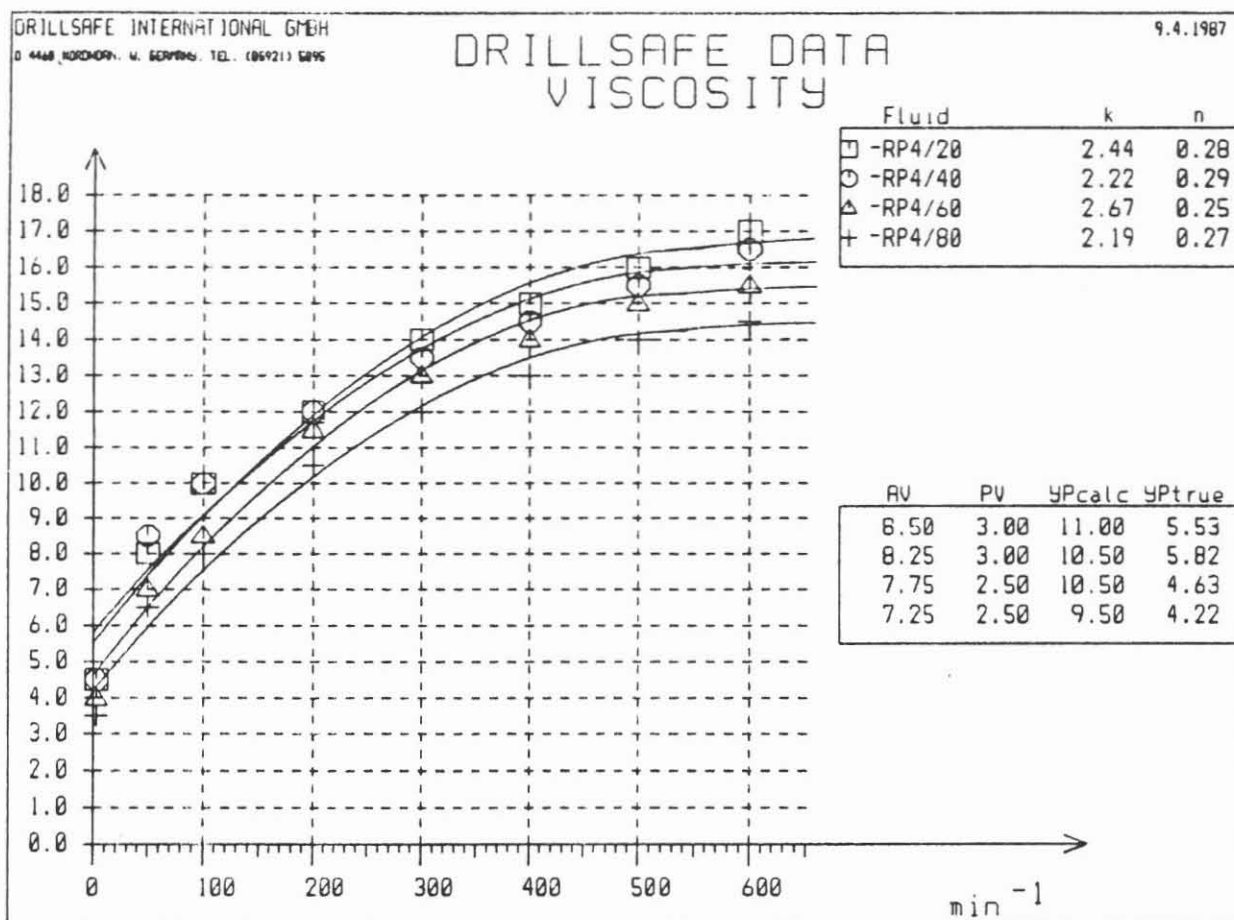
Die Meßwerte (Tab. 4 - 7) wurden mit dem Baroid-Multispeed-Viskosimeter ermittelt und per Computerprogramm graphisch dargestellt.



Tab. 4: Viskositätskurven von 0,1% XC-Polymer in Leitungswasser bei versch. Temperaturen (20, 40, 60, 80°C)

Tab. 4: 0,1% XC-Polymer in Leitungswasser

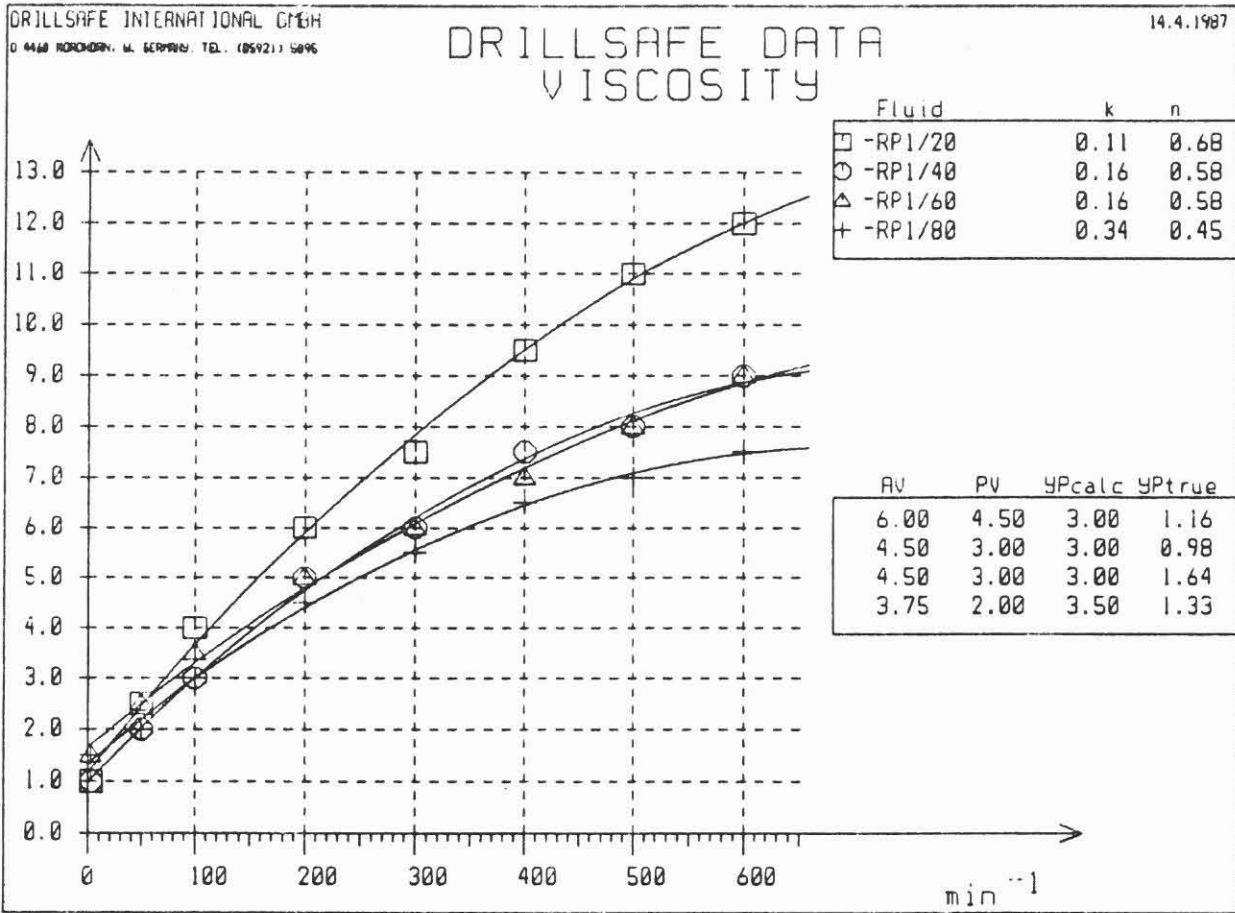
Temp. (°C)	20	40	60	80
3	1,0	1,0	1,0,5	1,0,5
6	1,0	1,0	1,0,5	1,0,5
8	1,0	1,1	1,1	1,0,5
10	1,0,5	1,1	1,1	1,0,5
15	1,1	1,1	1,1	1,1
20	1,1	1,1	1,1	1,1
30	1,1,5	1,1,5	1,1,5	1,1
50	1,1,5	1,1,5	1,1,5	1,1,5
60	1,2	1,2	1,2	1,1,5
80	1,2,5	1,2,5	1,2,5	1,2
100	1,2,5	1,3	1,2,5	1,2
125	1,3	1,3	1,3	1,2,5
150	1,3	1,3	1,3	1,2,5
175	1,3,5	1,3,5	1,3,5	1,2,5
200	1,3,5	1,3,5	1,3,5	1,3
250	1,4	1,4	1,3,5	1,3
300	1,4,5	1,4,5	1,4	1,3,5
400	1,5	1,5	1,4,5	1,4
500	1,5,5	1,5,5	1,5	1,4,5
600	1,6	1,6	1,5,5	1,5
k	0,34	0,34	0,23	0,14
n	0,41	0,41	0,46	0,51
AV	3,00	3,00	2,75	2,50
PV	1,50	1,50	1,50	1,50
YPcalc	3,00	3,00	2,50	2,00
YPtrue	0,40	0,52	0,78	0,75



Tab. 5: Viskositätskurven von 0,3% XC-Polymer in Leitungswasser bei versch. Temperaturen (20, 40, 60, 80)

Tab. 5: 0,3% XC-Polymer in Leitungswasser

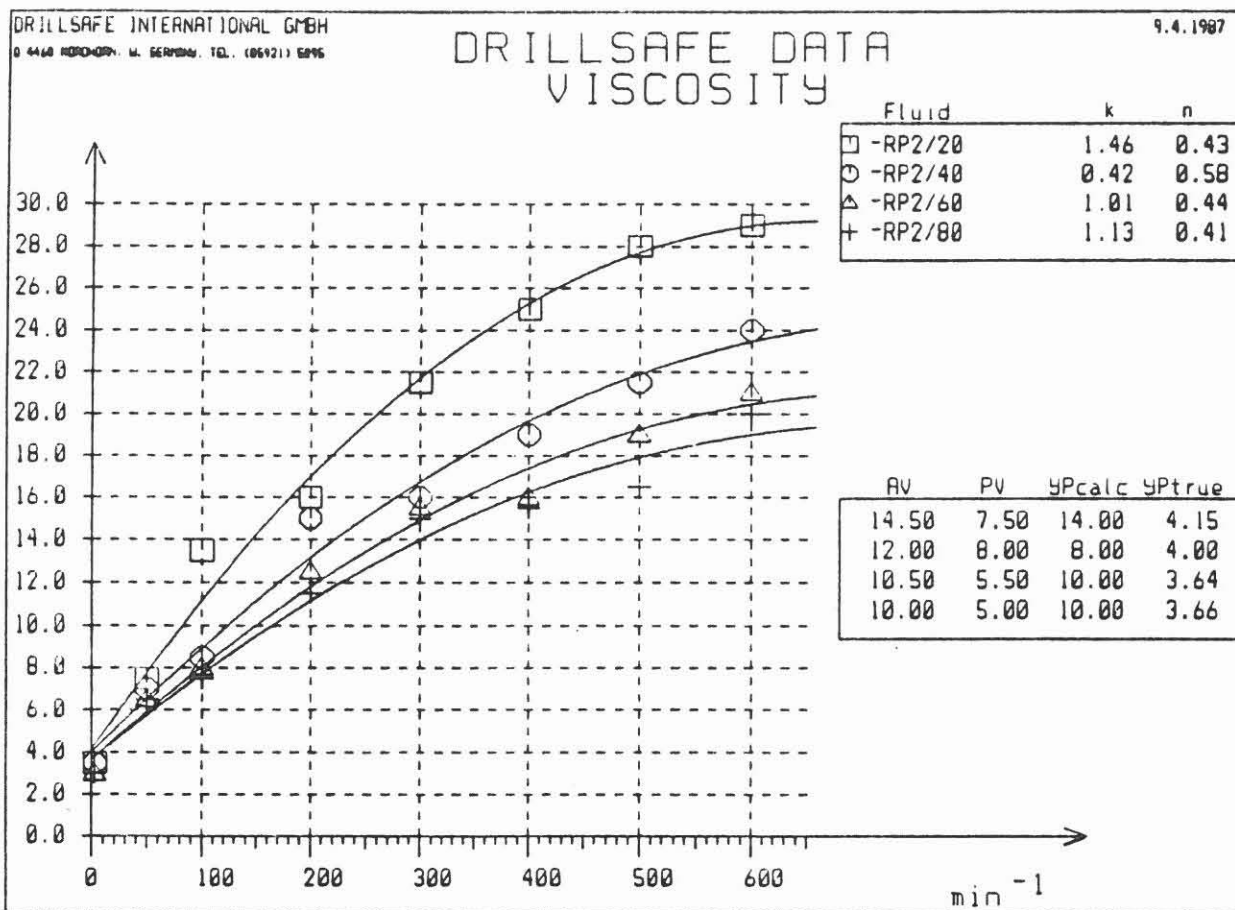
Temp.	20 C	40 C	60 C	80 C
3	4,5	4,5	4	3,5
6	5	5	4,5	4
8	5,5	5,5	4,5	4,5
10	6	5,5	5	4,5
15	6,5	6,5	5,5	5
20	7	7	6,5	5,5
30	7,5	7,5	7,5	6
50	8	8,5	7	6,5
60	8,5	9	8,5	7,5
80	9	9,5	9	8
100	10	10	8,5	8
125	10,5	10,5	10	9,5
150	11	10,5	10,5	9,5
175	11,2	11,5	11	10
200	11,2	11,2	11,5	10,5
250	11,3	11,3	11,2	11
300	11,4	11,5	11,3	11,2
400	11,5	11,5	11,4	11,3
500	11,6	11,5	11,5	11,4
600	11,7	11,6,5	11,5,5	11,4,5
k	2,44	2,22	2,67	2,19
n	0,28	0,29	0,25	0,27
AV	6,50	6,25	7,75	7,25
PV	3,00	3,00	2,50	2,50
YPcalc	11,00	10,50	10,50	9,50
YPtrue	5,53	5,82	4,63	4,22



Tab. 6: Viskositätskurven von 0,1% XC-Polymer in CaCl₂-Wasser bei versch. Temperaturen (20, 40, 60, 80)

Tab. 6: 0,1% XC-Polymer in CaCl₂-Wasser

Temp.	20 C	40 C	60 C	80 C
3	1	1	1,5	1,5
6	1	1	1,5	1,5
8	1	1	1,5	1,5
10	1,5	1,5	1,5	1,5
15	1,5	1,5	1,5	1,5
20	1,5	1,5	2	2
30	2	1,5	2	2
50	2,5	2	2,5	2
60	3	2,5	2,5	2
80	3,5	3,5	3	2,5
100	4	3	3,5	3
125	4,5	3,5	4	3,5
150	5	4	4,5	3,5
175	5,5	4,5	5	4
200	6	5	5	4,5
250	6,5	5,5	5,5	5
300	7,5	6	6	5,5
400	9,5	7,5	7	6,5
500	11	8	8	7
600	11,2	9	9	7,5
k	0,11	0,16	0,16	0,34
n	0,68	0,58	0,58	0,45
AV	6,00	4,50	4,50	3,75
PV	4,50	3,00	3,00	2,00
YPcalc	3,00	3,00	3,00	3,50
YPtrue	1,16	0,98	1,64	1,33



Tab. 7: Viskositätskurven von 0,3% XC-Polymer in CaCl₂ - Wasser bei versch. Temperaturen (20, 40, 60, 80°C)

Tab. 7: 0,3% XC-Polymer in CaCl₂ - Wasser

Temp.	20 C	40 C	60 C	80 C
3	13,5	13,5	13	13
6	14	13,5	14	14
8	14	14	14	14
10	14,5	14	14	14
15	15,5	14,5	15	14,5
20	15,5	15	15	14,5
30	16,5	16	16	15,5
50	17,5	17	16,5	16,5
60	18	17,5	17	17
80	110	18	17,5	17,5
100	113,5	18,5	18	17,5
125	114,5	110	19	18
150	115	111,5	110	19
175	115,5	114	111	110
200	116	115	112,5	111,5
250	119	115,5	115	114,5
300	121,5	116	115,5	115
400	125	119	116	115,5
500	128	121,5	119	116,5
600	129	124	121	120

k	1,46	0,42	1,01	1,13
n	0,43	0,58	0,44	0,41
AV	114,50	112,00	110,50	110,00
PV	7,50	8,00	5,50	5,00
YPcalc	114,00	8,00	110,00	110,00
YPtrue	4,15	4,00	3,64	3,66

4.1.2 Fließwerte nach der Alterung

Nach dem Ansatz wurde die Spülung 24 Stunden bei gewünschter Temperatur gealtert. Danach wurde sie abgekühlt auf Zimmertemperatur und die Fließwerte gemessen.

Tab. 8: Spülungswerte vor und nach Rollenofen

	XC-Polymer in Leitungswasser			
	0,1 %		0,3 %	
	PV mPa·s	FG lbs/100 ft ²	PV mPa·s	FG lbs/100 ft ²
vor Rollenofen	2,5	2	5	6
nach Rollenofen				
- bei 80 °C	3	0,5	5	5
- bei 100 °C	1	1	3	1
- bei 120 °C	1	1	2	2

	XC-Polymer in CaCl ₂ -wasser			
	0,1 %		0,3 %	
	PV mPa·s	FG lbs/100 ft ²	PV mPa·s	FG lbs/100 ft ²
vor Rollenofen	6	3	12	8
nach Rollenofen				
- bei 80 °C	6	1	10	9
- bei 100 °C	7	0	8	13
- bei 120 °C	5	3	8	9

Obwohl manche Daten in Tab. 8 nicht in die Reihe passen, kann man jedoch den Trend erkennen, daß:

- der Viskositätsabbau durch die langfristige thermische Belastung bei den in Leitungswasser angesetzten Spülungen größer ist als bei den in CaCl₂-Wasser angesetzten Spülungen,
- die Grenze der Temperaturstabilität des XC-Polymers allgemein zwischen 80 und 100 °C festgesetzt werden kann.

5 ANHANG

Zweck der KTB-Vorbohrung bzw. -Hauptbohrung ist die umfangreiche Untersuchung der Gesteinsproben und den darin enthaltenen Fluids unter anderem auch auf Kohlenwasserstoffe, daher ist die Anforderung des Geochemikers an den Praktiker/Bohrer, nach Möglichkeit keine Spülungsadditive, die auf Kohlenwasserstoffe basieren oder sie enthalten, während des Bohrens zu verwenden, um die Analysen nicht zu verfälschen. Aufgrund dessen wurden uns Proben eines kolloidalen anorganischen Verdickungsmittels zwecks rheologischer Untersuchung kurzfristig vor der Abgabe dieser Ausarbeitung zur Verfügung gestellt.

5.1 Kolloidale Lösungen

In der Bohrspülungstechnologie ist schon seit einiger Zeit bekannt, daß man mit anorganischen Lösungen, wie Kieselsäure-Dispersionen, Wasserglas-Lösungen etc., die Viskosität und das Preßwasser in positiver Weise beeinflussen kann.

Kolloidale Lösungen erbringen Viskosität und Fließgrenze durch ihren Feststoffanteil, der in sehr feinen Korngrößen in der Lösung vorhanden ist. Der Vorteil von solchen Lösungen ist die gute Schmiereigenschaft, verursacht durch die zumeist kugelförmigen Kolloide, die ähnlich dem Kugellager-Prinzip in flüssigen Medien arbeiten.

Da die zu untersuchenden Lösungen bzw. deren Inhaltsstoffe zu der Zeit, als die Ausarbeitung durchgeführt wurde, patentamtlich angemeldet wurden, haben wir keine Informationen über die chemische Zusammensetzung und deren Korngrößen hier vorliegen.

Es wurden folgende Testreihen durchgeführt:

- Grundviskosität des zu untersuchenden Produktes bei verschiedenen Konzentrationen in Leitungswasser und CaCl_2 -Lösung (350 g/l CaCl_2)
- Viskosität in Abhängigkeit vom pH-Wert
- Viskositätsänderungen bei Zugabe von Salzen (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , K_2CO_3)

5.2 TESTERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.2.1 Ansatz von Testlösungen

Das Produkt liegt in Pulverform vor. Zum Ansatz wurde es in vorgelegtem Wasser oder CaCl_2 -Lauge angesetzt und mit dem "Turbo Turax"-Dispergator für mindestens eine Stunde gerührt. Es wurden jeweils erst 2,5 % Stammlösung angesetzt, bei niedrigeren Konzentrationen wurde die Stammlösung entsprechend verdünnt.

Laut Hersteller und auch nach unseren Erfahrungen im Labor benötigt das Produkt sehr hohe Scherung beim Ansatz. Je länger es geschert wurde, desto höher war die Viskosität. Die "End"-Viskositäten waren aufgrund der erhöhten Lösungs-Temperaturen - bedingt durch die höheren Umdrehungen des "Turbo Turax" - nicht eindeutig feststellbar. Es kam noch dazu, daß die 2,5 %ige Lösung sehr schnell Gelstärken aufbaute, wodurch die Messung der Viskosität nach der Abkühlung nicht identisch mit der während des Rührens entstandenen Viskosität sein kann.

5.2.2. Viskositätskurven bei verschiedenen Konzentrationen

Aufgrund der oben genannten Eigenschaft - schneller Aufbau von Gelstruktur - wurden bei der Aufnahme von Viskositätskurven Werte bei steigenden (auf) sowie zurückgehenden Drehzahlen (ab) des Viskosimeters abgelesen.

In Leitungswasser zeigten die Lösungen mit einer Konzentration ab 0,5 % gute Fließwerte (mit echten Fließgrenzen). Bei Konzentrationen von 0,3 % und 0,1 % erhielt man kaum höhere Werte als bei reinem Wasser. Eine echte Thixotropie (Differenz zwischen 10" und 10' Gelstärken) wurde nur bei länger stehenden Lösungen optisch beobachtet. Es wurde beobachtet, daß die erste Gelstärke bei 2,5 %iger Lösung (10 Sekunden) sehr hoch war, jedoch die zweite Gelstärke (10 Minuten) fast identisch damit war.

In CaCl_2 -Lösung verliert das Produkt weitgehend seine Viskosität. Bei längerem und stärkerem Rühren war optisch zu erkennen, daß ein Viskositätsaufbau stattfand.

Das Fließverhalten der kolloidalen Lösung wird laut Hersteller durch das Modell von Casson gut beschrieben:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{FG} - \sqrt{PV} \cdot \sqrt{D}$$

τ = Schubspannung
 FG = Fließgrenze
 PV = Plastische Viskosität
 D = Schergefälle

Tab. 9: Viskositätswerte von anorganischen Verdickern bei verschiedenen Konzentrationen in Leitungswasser

Fann-Werte	Kolloidale Lösungen				
	2,5 %	0,8 %	0,5 %	0,3 %	0,1 %
3	71	5	3,5	0	0
6	73	6	3,5	0	0
100	95	9	4	0	0
200	95	10,5	6	1,5	0,5
300	95	11	7,5	1,5	1,5
600	95	15	12	3	2,5
600	95	16	12	3	2,5
300	95	12	7,5	2	2
200	94	11	5	1,5	1
100	89	10	4	0,5	1
6	78	8	4	0	0
3	77	8	3,5	0	0
PV, mPa·s	0	4	4,5	1,5	1
FG, lbs/100 ft ²	95	7	3	0	0,5
Gelstärke, "	75/79	8/9	3,5/3,5	0/0	0/0
pH	9,89	9,25	8,57	7,99	7,75
n, -	/	0,45	0,68	1	0,74
K, lb·s ⁿ /ft ²	/	0,45	0,68	1	0,74

Tab. 10: Viskositätswerte von anorganischen Verdickern bei verschiedenen Konzentrationen in CaCl₂-Lauge

Fann-Werte	Kolloidale Lösungen				
	2,5 %	0,8 %	0,5 %	0,3 %	0,1 %
3	0	0	0,5	0	0
6	0	0	0,5	0	0
100	3	1	2	1	0
200	4	1,5	2,5	1,5	0,5
300	5	3	2,5	2,5	1
600	9	5	5	4	3,5
600	9	5	5	4	3,5
300	5,5	3,5	3,5	2,5	2
200	4	2,5	3	2	1,5
100	3,5	2	2,5	1	1
6	1,5	1	1	0	0
3	1	1	0,5	0	0
FG, lbs/100 ft ²	1	1	0	1	0
Gelstärke, "	2/2	2/2	1/1,5	0/0	0/0
pH	7,16	7,48	7,85	7,8	7,92
n, -	0,85	0,74	1	0,68	1,81
K, lb·s ⁿ /ft ²	0,025	0,03	0,005	0,036	0,00001

Die Werte aus Tabelle 9 und 10 wurden in den Abbildungen 12 und 13 graphisch dargestellt.

Drillsafe Data Viscosity

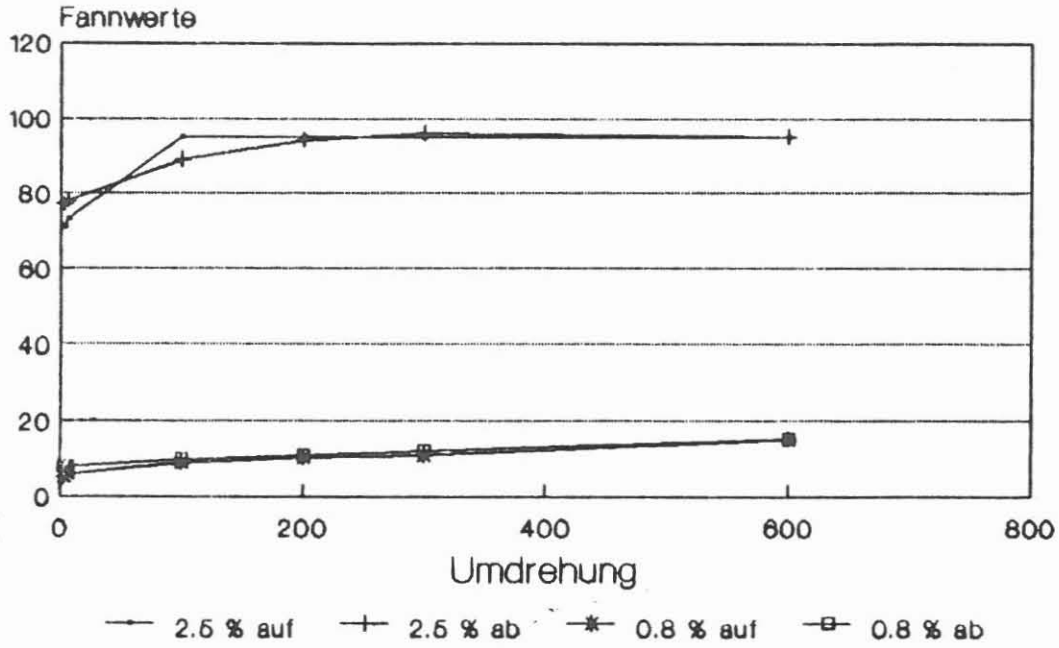


Abb. 11 : Fließkurven von kolloidalen Lösungen (2,5% & 0,8%)
in Leitungswasser

Drillsafe Data Viscosity

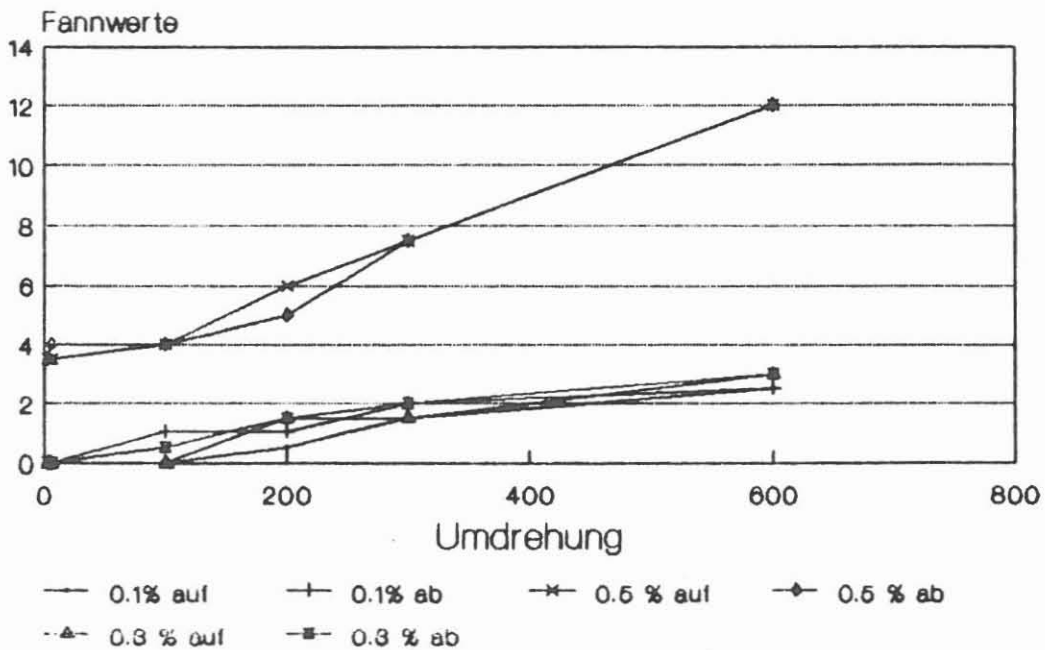


Abb. 11 : Fließkurven von kolloidalen Lösungen (0,5&0,3&0,1%)

Drillsafe Data Viscosity

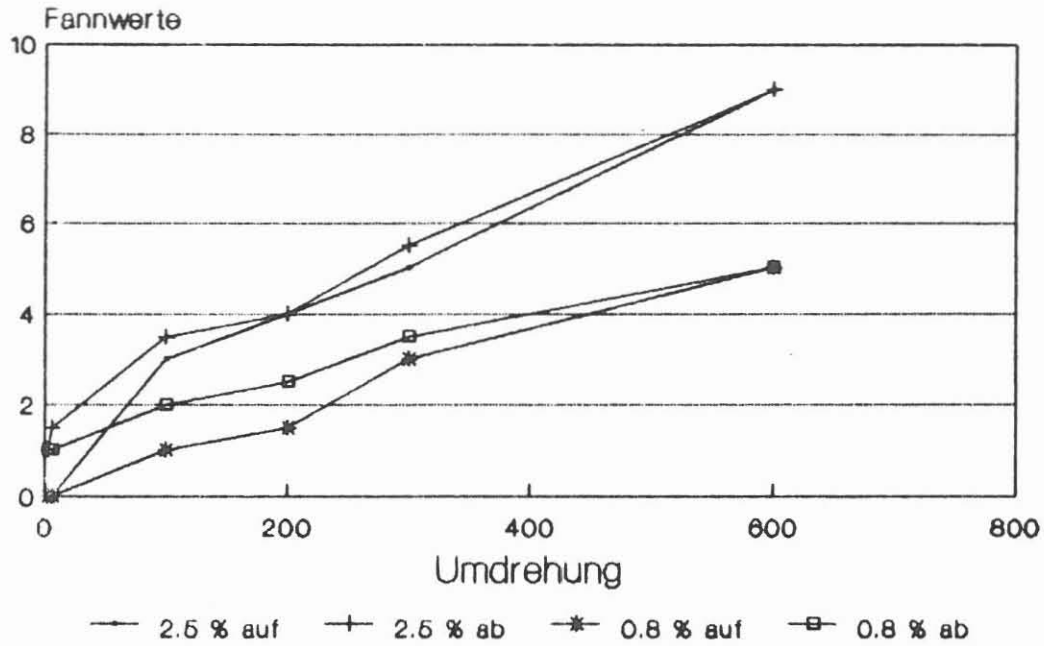


Abb. 12 : Fließkurven von kolloidalen Lösungen in CaCl_2 - Wasser
(2,5% und 0,8%)

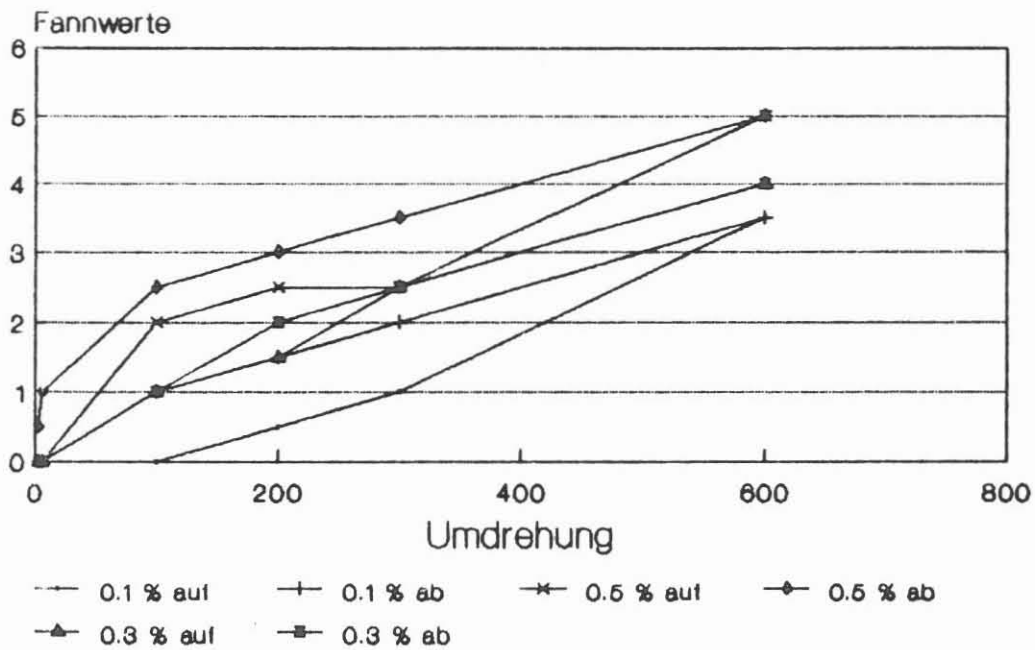


Abb. 12 : Fließkurven von kolloidalen Lösungen in CaCl_2 - Wasser
(0,5% , 0,3% und 0,1%)

5.2.3 Viskosität in Abhängigkeit vom pH-Wert

Um den Einfluß des pH-Wertes auf die untersuchte kolloidale Lösung zu ermitteln, wurde der pH-Wert durch Zusatz von HCl bzw. NaOH-Lösung zu einer 0,8 %igen Kolloid-Lösung variiert.

Tab. 11: Viskositätswerte von 0,8 %iger Lösung eines anorganischen Verdickers in Abhängigkeit vom pH-Wert

pH	600	300	200	100	3	PV mPa·s	FB lbs/ 100 ft ²	n	K lbs/ 100 ft ²
0,1	5,5	4	3	2	2	1,5	2,5	0,46	0,228
1,2	9	5	4	3	2	4	1	0,85	0,025
3,4	10	6	5	3	2	4	2	0,74	0,061
5,5	16	10	8	6	4	6	4	0,68	0,146
9,08	17	15	13	10	8	2	13	0,18	4,87
orig.									
10,1	11	7,5	6	5	2	3,5	4	0,55	0,23
11,1	12	8	6,5	4,5	3,5	4	4	0,58	0,21
13,08	9	5,5	4	2,5	0	3,5	2	0,71	0,066
13,97	6,5	3,5	2	0	0	3	0,5	0,89	0,013

Die angesetzte Lösung (mit Leitungswasser) hat einen pH-Wert von ca. 9. Bei pH-Werten unter 5 und über 10 zeigte sich deutlich eine starke Viskositätsabnahme. Bei pH-Werten von 8 bis 9 kann man wahrscheinlich die optimale Viskosität erhalten. Obwohl in der Praxis beim normalen Bohrvorgang kaum pH-Wert-"Bewegung" stattfindet, sollte man sich aber vorsorglich Gedanken darüber machen, daß durch Zementationen, Neutralisierung von H₂S etc. mit extrem hohen pH-Werten (über 11) gerechnet werden muß.

Es entbehrt jeder Grundlage weiterer Diskussionen über die Viskositätsänderung in Abhängigkeit vom pH-Wert, da uns, wie erwähnt, keinerlei Informationen über den Chemismus des Produktes vorliegen.

5.2.4 Viskositätsänderung durch Zugabe von Salzen

Es ist kaum damit zu rechnen, daß man während des Abteufens der Vorbohrung Salzformationen antreffen wird. Jedoch ist es möglich, über die Zugabe von Salz das spez. Gewicht der Spülung zu steuern, um bei drückenden Formationen oder Zufluß das Spülgewicht dem Druckgradienten anzupassen.

Es wurden vier typische wasserlösliche Salze: NaCl, CaCl₂, MgCl₂ und K₂CO₃ ausgewählt. Die Basis-Spülung war wie bei der vorherigen Testreihe eine 0,8 %ige Lösung in Leitungswasser. Die Salze wurden in Stufen von 50, 100 und 150 g/l zugegeben (siehe Tab. 12).

Es ist klar zu erkennen, daß die zweiwertigen Elektrolyte (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺) eine stärkere Reduzierung der Viskositäten bewirken als die einwertigen (Na⁺, K⁺), wobei man die Beeinflussung (von leicht zu stark) wie folgt ordnen kann: K₂CO₃, NaCl, MgCl₂, CaCl₂. Das Produkt ist auf jeden Fall stark elektrolytempfindlich, nur bei 50 g/l K₂CO₃ zeigte es kaum Einfluß auf die Rheologie (Abb. 13 - 16).

Drillsafe Data Viscosity

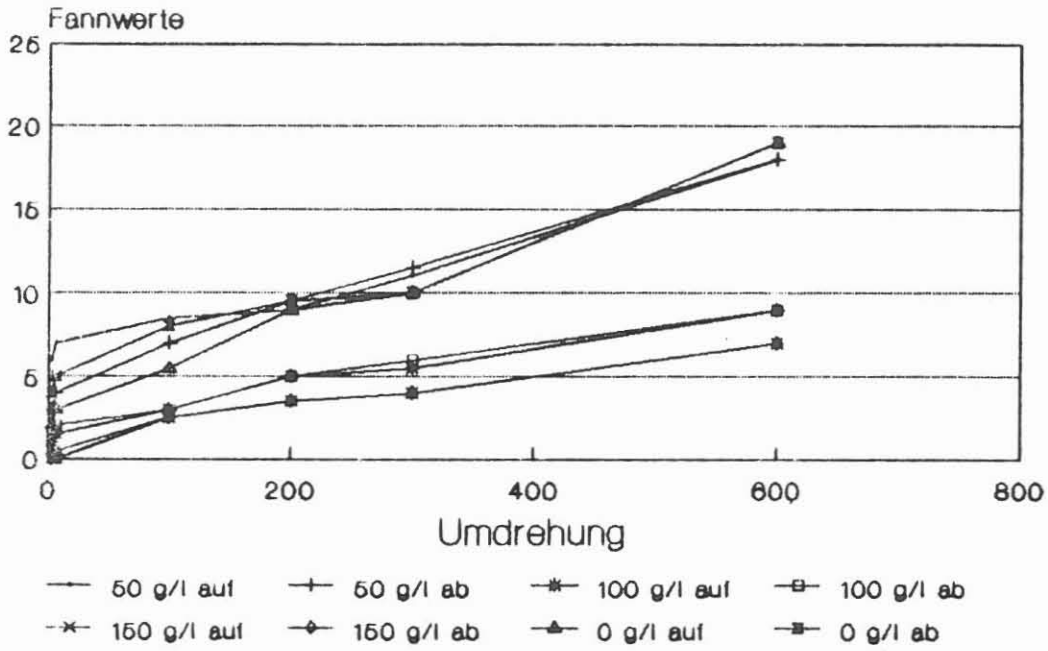


Abb. 13 : Änderung der Fließkurven einer 0,8%-igen kolloidalen Lösung bei Zugabe von K_2CO_3 (0, 50, 100, 150 g/l)

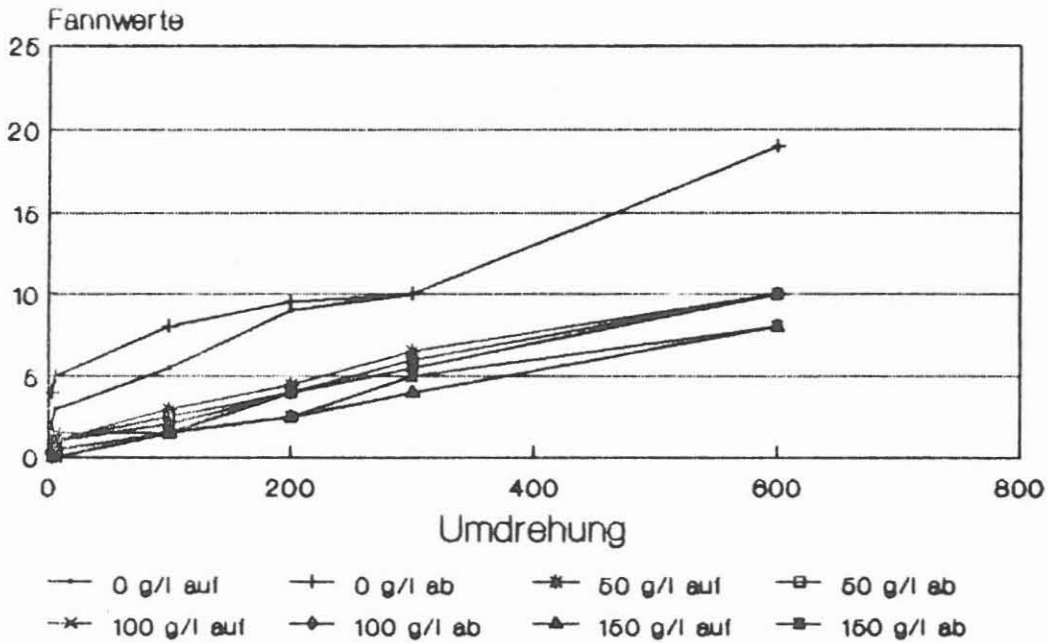


Abb. 14: Änderung der Fließkurven einer 0,8%-igen kolloidalen Lösung bei Zugabe von NaCl (0, 50, 100, 150 g/l)

Drillsafe Data Viscosity

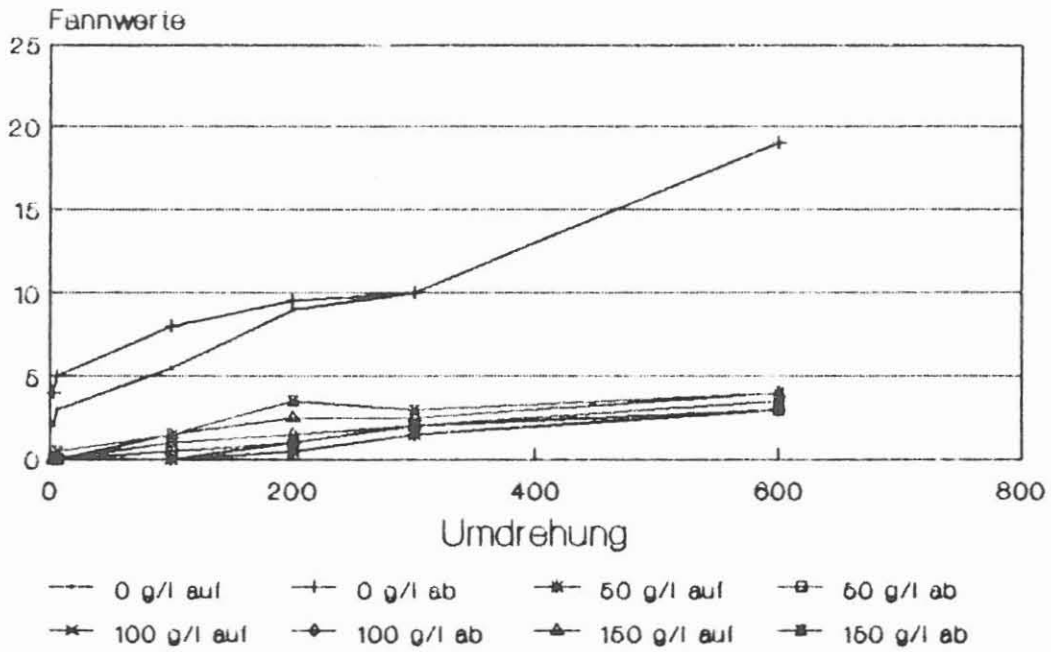


Abb. 15 : Änderung der Fließkurven einer 0,8%-igen kolloidalen Lösung bei Zugabe von CaCl_2 (0,50,100,150 g/l).

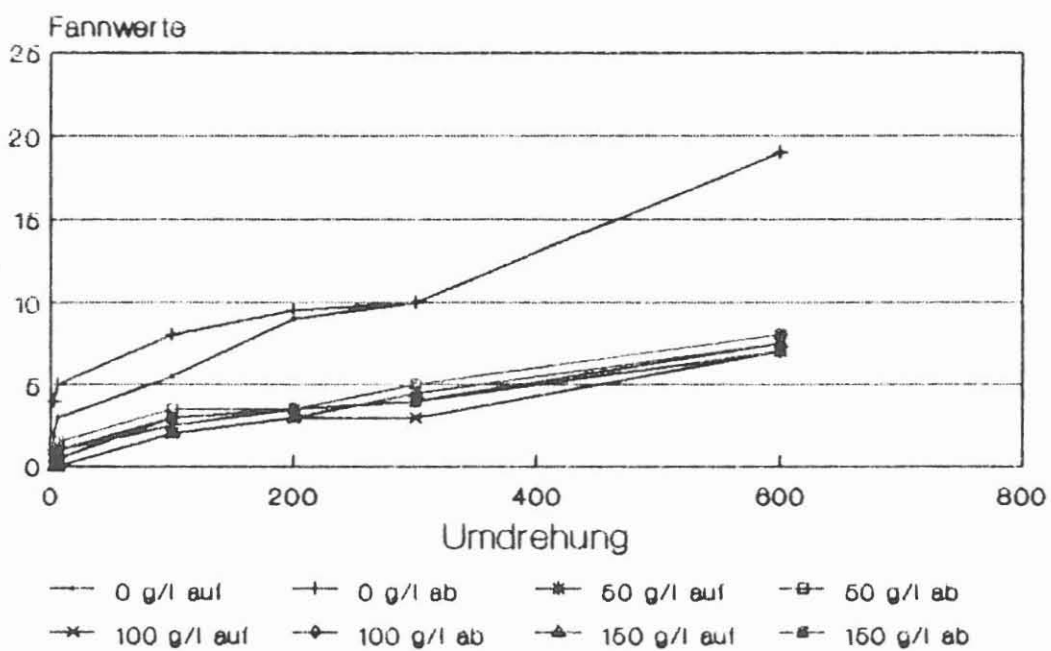


Abb. 16 : Änderung der Fließkurven einer 0,8%-igen kolloidalen Lösung bei Zugabe von MgCl_2 (0,50,100,150 g/l)

5.3 ZUSAMMENFASSUNG DES ANHANGS

Kolloidale Lösungen weisen folgende Merkmale auf:

- a) Sie enthalten keine Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die die Analytik der Geowissenschaftler belasten könnten.
- b) Sie haben eine exzellente Schmierwirkung; dadurch wird eine längere Lebensdauer der Bohrwerkzeuge und bessere Bohrfortschrittsleistung (weniger Tripzeiten etc.) erzielt.
- c) Das Produkt kann bei der Herstellung uniform (einheitlich) gehalten werden, um Schwankungen bei der Auswertung der geochemischen Analytik zu vermindern.
- d) Sie sind biologisch immun, d. h. das Problem des bakteriellen Abbaus ist nicht gegeben.
- e) Sie sind besser scher- und temperaturbeständig als Polymere.
- f) Ihre Viskosität ist pH-Wert-abhängig. Bei pH-Werten unter 5 und über 11 nimmt die Viskosität stark ab, was in manchen Fällen von Nachteil sein kann.
- g) Thixotropie und Fließgrenze treten erst bei höheren Konzentrationen und längeren Stillstandszeiten auf.
- h) Sie sind salzempfindlich, besonders gegenüber zweiwertigen, lediglich bei K_2CO_3 ist eine Konzentration bis ca. 50 g/l ohne Einfluß auf die Viskosität.
- i) Sie benötigen beim Ansetzen eine sehr hohe Scherkraft.

Es gibt viele Anhaltspunkte, die dafür sprechen, daß solche Produkte bei der Vorbohrung eingesetzt werden könnten. Andererseits sind auch noch Punkte offen, die auch nach der Abgabe dieser Studie aufgrund der z. Z. geringen verfügbaren Grundinformationen noch abgeklärt werden müssen.

Noch geklärt werden sollten z. B. Korngrößen, Verträglichkeit mit anderen Spülungsadditiven oder die Wechselwirkung mit den in der Formation vorkommenden Substanzen, Chemismus des Produktes etc.

Da das Produkt quasi neu auf dem Markt und noch nie in Feldversuchen gefahren worden ist, bedarf es, wie üblich, umfangreicherer und genauerer Untersuchungen, um jedes eventuell auftretende Risiko ausschalten zu können.

6 LITERATURVERZEICHNIS:

- AKSTINAT, M.H. (1978): Viskose Fluidmedien für die tertiäre Erdölgewinnung in hochsalinaren Systemen - Auswahlverfahren, Testmethoden und Versuchsergebnisse; Dissertation, TU Clausthal
- CHATTERJI, J., BORCHARDT, J.K. (Nov. 1981): Application of Water Soluble Polymer in the Oil Field; (J. Petr. Techn. 35, S. 2042 - 2056.
- CHILINGARIAN, V.G., VORABUTR, P. (1981): Drilling and Drilling Fluids; Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, Oxford, New York.
- GRAY, G.R., DARLEY, H.C.H., ROGERS, W.F. (1980): Composition and Properties of Oil Well drilling Fluids; Gulf Publ. Company, Book Division, Houston, London, Paris, Tokio.
- MOHNAT, S.M. (Sept. 1985): Characterization and Controll of fine Particles involved in Drilling; J. Petr. Techn., S. 1622 - 1632.
- MOORE, P.L. (1974): Drilling Practices Manual; The Petroleum Publ. Co., Tulsa.
- RANNEY, M.W. (1979): Crude Oil Drilling Fluids; Noyes Data Corporation USA.
- THOMAS, D.C. (April 1982): Thermal Stability of Starch and Carboxymethyl Cellulose-based Polymer used in Drilling Fluids; J. Petr. Techn. 22, S. 171 - 180.
- N.N. (EXLOG STAFF) (1985): Theory and Application of Drilling Fluid Hydraulics; D. Reidel Publishing Company, Holland.
- N.N. (1979): Manual of Drilling Fluids Technology; NL Baroid (NL Industries).
- N.N. (1966): Mud Engineering Handbook; Magnet Cove Barium Corporation.
- N.N. (1981): Spülungshandbunch; Drillsafe GmbH, Nordhorn.
- N.N.: Diverse Informationsschriften von Polymerherstellern
- N.N.: Diverse interne Berichte, Mitteilungen, Ausarbeitungen der Fa. Drillsafe, Nordhorn.
- N.N.: Technical Manual for Drilling, Completion and Workover Fluids, International Drilling Fluids.