



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 04 986 T2** 2004.03.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 175 378 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 04 986.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/00015**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 900 234.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/63134**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.01.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **26.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **03.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.03.2004**

(51) Int Cl.7: **C04B 28/02**

C04B 24/12, C04B 38/10, E21B 33/13

(30) Unionspriorität:

294234 19.04.1999 US

(73) Patentinhaber:

**Halliburton Energy Services, Inc., Duncan, Okla.,
US**

(74) Vertreter:

Weisse und Kollegen, 42555 Velbert

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**CHATTERJI, Jiten, Duncan, US; CROMWELL, S.,
Roger, Walters, US; ZAMORA, Frank, Duncan, US;
KING, J., Bobby, Duncan, US**

(54) Bezeichnung: **SCHLÄMME, ZUSATZMITTEL UND VERFAHREN FÜR GESCHÄUMTEM BOHRLOCHZEMENT**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf aufgeschäumte Bohrlochzementschlamm, Zuschlagstoffe für das Aufschäumen und das Stabilisieren derselben aufgeschäumten Zementschlamm, und auf Methoden für das Anwenden solcher Schlamm.

Beschreibung des aktuellen Standes der Technik

[0002] Hydraulische Zementschlamm werden gewöhnlich bei der Komplettierung von und bei Reparaturverfahren innerhalb von Untergrundbohrlöchern angewendet. Solche hydraulischen Zementschlamm werden zum Beispiel für primäre Zementierverfahren angewendet, bei welchen Rohrketten wie zum Beispiel Verrohrungen und Futterrohre in Bohrlöcher einzementiert werden. Während eines solchen primären Zementierverfahrens wird ein hydraulischer Zementschlamm in den ringförmigen Hohlraum zwischen den Wänden eines Bohrlochs und den Aussenoberflächen der darin befindlichen Rohrketten hinein eingepumpt. Der Zementschlamm härtet dann innerhalb dieses ringförmigen Hohlrums aus und formt auf diese Weise innerhalb desselben eine ringförmige Schicht eines ausgehärteten und zum Großteil undurchlässigen Zementes. Diese Zementschicht stützt das Rohr innerhalb des Bohrlochs physisch und positioniert dasselbe, und verbindet weiter die Aussenoberflächen des Rohres mit den Wänden des Bohrlochs, wobei eine unerwünschte Migration von Flüssigkeiten zwischen verschiedenen Zonen oder Formationen, welche von dem Bohrloch penetriert werden, verhindert wird.

[0003] Das Durchführen eines solchen primären Zementierverfahrens sowohl wie das Reparieren von Zementierarbeiten innerhalb eines Bohrlochs setzt voraus, dass die angewendeten Zementschlamm oft sehr leicht sein müssen, um das Auferlegen eines übergroßen hydrostatischen Drucks auf Untergrundformationen zu verhindern, welche von dem Bohrloch penetriert werden. Als ein Resultat wurden bis heute eine Reihe von besonders leichten Zementschlämm entwickelt und angewendet, welche aufgeschäumte Zementschlamm einschliessen.

[0004] Zusätzlich zu dem vorgenannten leichten Gewicht weist ein aufgeschäumter Zementschlamm ein komprimiertes Gas auf, welches die Fähigkeit desselben Schlamms, einen Druck aufrecht zu erhalten und den Durchfluß von Formationsflüssigkeiten in den Schlamm hinein und durch denselben hindurch während der Übergangszeit desselben zu verhindern, verbessert; d. h. während der Zeit, in welcher sich der Zementschlamm von einem wirklichen Schlamm in eine feste, ausgehärtete Masse verwandelt. Aufgeschäumte Zementschlamm weisen den weiteren Vorteil auf, dass sie über besonders geringe Flüssigkeitsverlusteigenschaften verfügen.

[0005] Obwohl die hier weiter oben aufgeführten aufgeschäumten Zementschlamm verschiedene oberflächenaktive Mittel einschliessen, welche als Schaumbildungsmittel für das Aufschäumen von Zementschlämm bekannt sind, wenn ein Gas mit denselben gemischt wird, und obwohl verschiedene weitere oberflächenaktive Mittel dem Fachmann schon als Schaumstabilisierer für das Verhindern eines vorzeitigen Zersetzens des aufgeschäumten Zementschlamms in seine Schlamm- und Gaskomponente bekannt sind, treten immer wieder verschiedene Probleme bei der Anwendung solcher oberflächenaktiven Mittel auf.

[0006] Wenn zum Beispiel Salzwasser für das Aufschäumen eines Zementschlamms angewendet wird, und wenn dieses Salzwasser eine Menge von Salz beinhaltet, die ungefähr 18% des Gesamtgewichts übersteigt und bis an den Sättigungspunkt ansteigt, war es bis heute oft notwendig, ein bestimmtes Schaumbildungsmittel und einen bestimmten Schaumstabilisierer anzuwenden, um auf diese Weise einen aufgeschäumten Zementschlamm mit einer relativ kurzen Aushärtungszeit zu produzieren. US-Anmeldung 5.147.565 von Bour u. a. vom 15. September 1992 offenbart zum Beispiel aufgeschäumte hydraulische Zementschlamm, welche Salzwasser und ein Schaumbildungsmittel beinhalten, welches aus einem oberflächenaktiven Mittel mit der Formel $R-(OR')_n-OSO_3-X^+$ und einem getrennten Schaumstabilisierer wie zum Beispiel einem Glycol mit der Formel $CH_3O-(CH_2CH_2O)_nH$ oder aus einem betainhaltigen oberflächenaktiven Mittel besteht. Obwohl die in dieser Anmeldung beschriebenen aufgeschäumten Zementschlamm sich für das Durchführen von Verfahren in salzhaltigen Untergrundformationen eignen und relativ schnell aushärten, senkt die Gegenwart des oben beschriebenen Schaumbildungsmittels und des Schaumstabilisierers in den aufgeschäumten Zementschlämm dennoch die kompressive Stärke der Schlamm nach dem Aushärten derselben.

[0007] Vor Kurzem wurde nun ein einziger verbesserter universaler Zuschlagstoff für das Aufschäumen und Stabilisieren eines Zementschlamms entwickelt, erhältlich, und angewendet, welcher Frischwasser oder Salzwasser beinhaltet, und dieser repräsentiert den Gegenstand unserer ausstehenden weiteren Anmeldung 08/899.043, welche am 23. Juli 1997 eingereicht wurde. Der dort beschriebene und geoffenbarte Zuschlagstoff für das Aufschäumen und Stabilisieren eines Zementschlamms besteht zu ungefähr 2 Anteilen des Gesamtgewichts aus einem oberflächenaktiven alphaolefinischen Sulfonat mit der folgenden Formel: $H(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_mS_3Na$ wobei n und m individuelle Ganzzahlen innerhalb eines Bereichs von ungefähr 6 bis 16 repräsentieren, und wobei ungefähr 1 Anteil des Gesamtgewichts eines oberflächenaktiven Betains

die folgende Formel aufweist: $R\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ wobei R eine aus einer Gruppe von Decylen, Hexadecylen, Oleylen, Laurylen und Cocoylen ausgewählte Radikale repräsentiert.

[0008] Obwohl der weiter oben beschriebene Zuschlagstoff sich für das Aufschäumen und Stabilisieren von Zementschlammen als effektiv erwiesen hat besteht dennoch weiter ein Bedarf für verbesserte universale Aufschäumungs- und Stabilisierungszuschlagstoffe für Zementschlamm, welche in Bohrlochkompositionen effektiv sind, die verschiedene Arten von Zement und Wasser beinhalten, und welche auch bei niedrigen Konzentrationen besonders stabile aufgeschäumte Zementschlamm formen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung bietet verbesserte, aufgeschäumte Bohrlochzementschlamm, verbesserte Zuschlagstoffe für das Aufschäumen und Stabilisieren derselben Zementschlamm, und Methoden für die Anwendung derselben Zementschlamm, welche die weiter oben schon eingehender beschriebenen Anforderungen erfüllen und die Nachteile derselben nach dem aktuellen Stand der Technik überkommen. Die verbesserten aufgeschäumten Zementschlamm bestehen grundsätzlich aus einem hydraulischen Zement, aus einer ausreichend großen Menge von Wasser für das Formen eines pumpbaren Schlamm, einer ausreichend großen Menge von Gas für das Formen eines Schaums, und einer effektiven Menge eines einzigen Zuschlagstoffes für das Aufschäumen und Stabilisieren des Schlamm, welcher aus einem oberflächenaktiven, ethoxylierten Alkoholethersulfat mit der folgenden Formel besteht: $\text{H}(\text{CH}_2)_a(\text{OC}_2\text{H}_4)_b\text{OSO}_3\text{NH}_4^+$ wobei a einen Ganzzahl innerhalb eines Bereichs von ungefähr 6 bis ungefähr 10 repräsentiert, und wobei b einen Ganzzahl innerhalb eines Bereichs von ungefähr 3 bis ungefähr 10 repräsentiert, und wobei das oberflächenaktive Mittel in einer Menge von ungefähr bis ungefähr 64 Anteilen des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff vorhanden ist, und wobei ein oberflächenaktives alkylen oder alkenes Amidopropylbetain über die folgende Formel verfügt: $R\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ wobei R eine aus einer Gruppe von Decylen, Cocoylen, Laurylen, Hexadecylen und Oleylen ausgewählte Radikale repräsentiert, und wobei das oberflächenaktive Mittel in einer Menge von ungefähr 30 bis ungefähr 33 Anteilen des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff vorhanden ist, und wobei ein oberflächenaktives alkylen oder alkenes Amidopropyldimethylaminoxid über die folgende Formel verfügt: $R\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$ wobei R eine aus einer Gruppe von Decylen, Cocoylen, Laurylen, Hexadecylen und Oleylen ausgewählte Radikale repräsentiert, und wobei das oberflächenaktive Mittel in einer Menge von ungefähr 3 bis ungefähr 10 Anteilen des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff vorhanden ist.

[0010] Der verbesserte Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung für das Aufschäumen und Stabilisieren eines Zementschlamm besteht aus einem einzigen Zuschlagstoff, welcher mit Zementschlammen angewendet werden kann, die Frischwasser oder Salzwasser sowohl wie eine Reihe verschiedener anderer Komponente enthalten. Der Zuschlagstoff umfasst grundsätzlich ungefähr 63.3 Anteile des Gesamtgewichts des weiter oben schon eingehender beschriebenen oberflächenaktiven, ethoxylierten Alkoholethersulfates, 31.7 Anteile des Gesamtgewichts des weiter oben beschriebenen, oberflächenaktiven alkylen oder alkenen Amidopropylbetains, und ungefähr 5 Anteile des Gesamtgewichts des weiter oben beschriebenen, oberflächenaktiven alkylen oder alkenen Amidopropyldimethylaminoxids. Der Zuschlagstoff besteht vorzugsweise aus einer wasserhaltigen Lösung der obig beschriebenen oberflächenaktiven Mittel, welche beliebig mit einem Zementschlamm gemischt werden können.

[0011] Die Methoden der vorliegenden Erfindung umfassen die folgenden Stufen: das Formen eines aufgeschäumten Zementschlamm der vorliegenden Erfindung, welcher einen hydraulischen Zement, eine ausreichend große Menge Wasser für das Formen eines pumpbaren Schlamm, eine ausreichend große Menge Gas für das Formen eines Schaums, und eine effektive Menge des oben beschriebenen Zuschlagstoffs für das Aufschäumen und Stabilisieren des Zementschlamm umfasst; das Platzieren des aufgeschäumten Zementschlamm in eine Untergrundzone durch ein Bohrloch hindurch, welches dieselbe Zone penetriert; und das darauffolgende Aushärten des aufgeschäumten Zementschlamm zu einer harten, undurchlässigen Masse innerhalb derselben.

[0012] Es ist deshalb ein allgemeines Ziel der vorliegenden Erfindung, verbesserte aufgeschäumte Bohrlochzementschlamm, Zuschlagstoffe und Methoden zu bieten.

[0013] Andere und weitere Ziele, Eigenschaften und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden dem Fachmann auf diesem Gebiet während des Lesens der hierfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungen der vorliegenden Erfindung eindeutig klar werden.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungen

[0014] Die verbesserten aufgeschäumten Zementschlamm der vorliegenden Erfindung eignen sich besonders für das Durchführen von verschiedenen Komplettierungs- und Reparaturverfahren in Untergrundformationen. Die aufgeschäumten Zementschlamm der vorliegenden Erfindung bestehen grundsätzlich aus einem hydraulischen Zement, aus einer ausreichend großen Menge Wasser für das Formen eines pumpbaren

Schlamm, einer ausreichenden großen Menge Gas für das Formen eines Schaums, und einer effektiven Menge des verbesserten Zuschlagstoffs der vorliegenden Erfindung für das Aufschäumen und Stabilisieren des Schlamm, welcher aus einem oberflächenaktiven, ethoxylierten Alkoholethersulfats besteht, welches über die folgende Formel verfügt: $H(CH_2)_a(OC_2H_4)_bOSO_3NH_4^+$ wobei a einen Ganzzahl innerhalb eines Bereichs von ungefähr 6 bis ungefähr 10 repräsentiert, und wobei b einen Ganzzahl innerhalb eines Bereichs von ungefähr 3 bis ungefähr 10 repräsentiert, und wobei das oberflächenaktive Mittel in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 60 bis ungefähr 64 Anteile des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff vorhanden ist, und wobei ein oberflächenaktives Alkyl- oder alkenes Amidopropylbetain über die folgende Formel verfügt: $R-CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ wobei R eine aus einer Gruppe von Decylen, Cocoylen, Laurylen, Hexadecylen und Oleylen ausgewählte Radikale repräsentiert, und wobei das oberflächenaktive Mittel in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 30 bis ungefähr 33 Anteile des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff vorhanden ist, und wobei ein oberflächenaktives Alkyl- oder alkenes Amidopropyldimethylaminoxid über die folgende Formel verfügt: $R-CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2O$ wobei R eine aus einer Gruppe von Decylen, Cocoylen, Laurylen, Hexadecylen und Oleylen ausgewählte Radikale repräsentiert, und wobei das oberflächenaktive Mittel in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 3 bis ungefähr 10 Anteilen des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff vorhanden ist.

[0015] Eine Reihe von verschiedenen hydraulischen Zementen kann gemäß der vorliegenden Erfindung angewendet werden, und diese schließen solche Zemente ein, die Kalzium, Aluminium, Silikon, Sauerstoff und/oder Schwefel beinhalten, und die sich durch eine Reaktion mit Wasser verfestigen und aushärten. Solche hydraulischen Zemente schließen Portland-Zemente, Pozzolana-Zemente, Gipszemente, Zemente mit einem hohen Aluminiumgehalt, Quartszemente, Zemente mit einer hohen Alkalinität und Hüttenzemente ein. Diese Zemente können aus gewöhnlichen Partikelgrößen bestehen, oder sie können auch aus ultrafeinen Partikelgrößen bestehen. Portland-Zemente werden jedoch für Anwendungen gemäß der vorliegenden Erfindung allgemein bevorzugt. Portland-Zemente des in der API-Spezifikation für Materiale für und das Testen von Bohrlochzement, d. h. in der API-Spezifikation 10,5. Ausgabe vom 1. Juli 1990 des American Petroleum Institute definierten Typs haben sich als besonders geeignet erwiesen. Solche bevorzugten API Portland-Zemente schließen die Klassen A, B, C, G und H ein, wobei die API-Klassen G und H wiederum am meisten bevorzugt werden, und wobei die Klasse G die am meisten bevorzugte Klasse repräsentiert.

[0016] Das in den Zementschlammen enthaltene Wasser kann aus Frischwasser oder aus Salzwasser bestehen. Die Bezeichnung "Salzwasser" wird hier in dem Sinne angewendet, in welchem sie ungesättigte und gesättigte Salzlösungen einschliesslich von Solen und Meereswasser bedeutet. Das Wasser ist innerhalb des Zementschlammes im allgemeinen in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 38% bis ungefähr 56% des Gesamtgewichts des Zementes enthalten.

[0017] Das für das Formen der aufgeschäumten Zementschlamme der vorliegenden Erfindung angewendete Gas kann aus Luft oder aus Stickstoff bestehen, wobei Stickstoff bevorzugt wird. Dieses Gas ist in einer ausreichend großen Menge für das Aufschäumen des Zementschlammes vorhanden, und im allgemeinen in einer Menge innerhalb des Bereichs von ungefähr 50% bis ungefähr 80% des Volumens des Zementschlammes.

[0018] Die vorliegende Erfindung bietet deshalb verbesserte, einzelne universale Zuschlagstoffe für das Aufschäumen und Stabilisieren von Zementschlammen, welche Frischwasser oder Salzwasser beinhalten. Die mit diesen Zuschlagstoffen geformten aufgeschäumten Zementschlamme der vorliegenden Erfindung sind besonders stabil und produzieren aufgeschäumte Zementschlamme, welche im Vergleich mit Zuschlagstoffen gemäß dem aktuellen Stand der Technik auch bei niedrigen Konzentrationen des Zuschlagstoffs nach dem Aushärten eine besonders hohe kompressive Stärke aufweisen.

[0019] Die Zementschlammaufschäumungs- und Stabilisierungszuschlagstoffe der vorliegenden Erfindung bestehen grundsätzlich aus einem oberflächenaktiven ethoxylierten Alkoholethersulfates mit der folgenden Formel: $H(CH_2)_a(OC_2H_4)_bOSO_3NH_4^+$ wobei a einen Ganzzahl innerhalb eines Bereichs von ungefähr 6 bis ungefähr 10 repräsentiert, und wobei b einen Ganzzahl innerhalb eines Bereichs von ungefähr 3 bis ungefähr 10 repräsentiert, und wobei ein oberflächenaktives Alkyl- oder alkenes Amidopropylbetain über die folgende Formel verfügt: $R-CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ wobei R eine aus einer Gruppe von Decylen, Cocoylen, Laurylen, Hexadecylen und Oleylen ausgewählte Radikale repräsentiert, und wobei ein oberflächenaktives Alkyl- oder alkenes Amidopropyldimethylaminoxid über die folgende Formel verfügt: $R-CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2O$ wobei R eine aus einer Gruppe von Decylen, Cocoylen, Laurylen, Hexadecylen und Oleylen ausgewählte Radikale repräsentiert. Das oberflächenaktive ethoxylierte Alkoholethersulfat ist allgemein in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 60 bis ungefähr 64 Anteilen des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung vorhanden. Das oberflächenaktive Alkyl- oder alkenes Amidopropylbetain ist allgemein in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 30 bis ungefähr 33 Anteilen des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung vorhanden, und das oberflächenaktive Alkyl- oder alkenes Amidopropyldimethylaminoxid ist allgemein in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 3 bis ungefähr 10 Anteilen des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung vorhanden. Der Zuschlagstoff kann in der Form einer Mischung der weiter oben beschriebenen oberflächen-

aktiven Mittel auftreten, wobei der Zuschlagstoff jedoch vorzugsweise Frischwasser in einer ausreichend großen Menge für das Auflösen des oberflächenaktiven Mittels beinhaltet, wodurch dasselbe einfacher mit einem Zementschlamm kombiniert werden kann.

[0020] Ein besonders bevorzugter Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung besteht aus einem oberflächenaktiven ethoxylierten Alkoholethersulfat, wobei das "a" der weiter oben aufgeführten Formel desselben einen Ganzzahl innerhalb eines Bereichs von 6 bis 10 repräsentiert, und wobei das oberflächenaktive Mittel in einer Menge von ungefähr 63.3 Anteilen des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff vorhanden ist, und wobei das oberflächenaktive Alkyle oder Alkene Amidopropylbetain aus einem Cocoyl-Amidopropylbetain besteht, welches in einer Menge von ungefähr 31.7 Anteilen des Gesamtgewichts in dem Zuschlagstoff vorhanden ist, und wobei das in dem Zuschlagstoff enthaltene oberflächenaktive Alkyle oder Alkene Amidopropyldimethylaminoxid aus einem Cocoyl-Amidopropyldimethylaminoxid besteht und in einer Menge von ungefähr 5 Anteilen des Gesamtgewichts vorhanden ist.

[0021] Der aufschäumende und stabilisierende Zuschlagstoff ist allgemein in einem aufgeschäumten Zementschlamm der vorliegenden Erfindung in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 1% bis ungefähr 4% des Volumens des Wassers innerhalb des Zementschlammes enthalten, bevor derselbe aufgeschäumt wird.

[0022] Zusätzlich zu dem Wasser für das Auflösen des oberflächenaktiven Mittels kann der Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung andere Komponente wie zum Beispiel ein oder mehrere Gefrier- und Fließpunktunterdrückungsmittel beinhalten, welche das Einfrieren desselben während der Aufbewahrung oder der Handhabung in kalten Wetterbedingungen verhindern und den Gießpunkt desselben heruntersetzen. Solche Unterdrückungsmittel sollten vorzugsweise aus einer Gruppe von Ethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycol, Natriumchlorid, Isopropylalkohol, und Mischungen derselben gewählt werden. Das oder die angewendeten Unterdrückungsmittel sind in der Zuschlagstofflösung allgemein in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 10% bis ungefähr 30% des Gesamtgewichts derselben Lösung vorhanden.

[0023] Die aufgeschäumten Zementschlamme der vorliegenden Erfindung können nach den Vorschriften einer dem Fachmann ausreichend bekannten Mischtechniken aufbereitet werden. Bei einer bevorzugten Methode wird eine bestimmte Menge von Wasser in einen Zementmischer eingeführt, wonach der angewendete hydraulische Zement hinzugefügt wird. Die Mischung wird dann für eine ausreichend lange Zeitspanne gerührt, um einen pumpbaren, nicht aufgeschäumten Schlamm zu formen. Der Schlamm wird dann in das Bohrloch eingepumpt, und der Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung für das Aufschäumen und Stabilisieren des Schlammes, und dann das angewendete Gas, werden darauffolgend während dieses Verfahrens in den Schlamm injiziert. Wenn der Schlamm und das Gas durch das Bohrloch hindurch zu dem Standort fließen, an welchem die resultierende aufgeschäumte Zementkomposition platziert werden soll, wird der Schlamm aufgeschäumt und stabilisiert. Weitere, möglicherweise angewendete flüssige Zuschlagstoffe werden dann zu dem Wasser hinzugefügt, bevor der hydraulische Zement mit demselben und mit anderen, möglicherweise angewendeten trockenen Feststoffen vermischt wird, welche dem Wasser und dem Zement vor diesem Mischverfahren hinzugefügt werden.

[0024] Die Methoden der vorliegenden Erfindung des Zementierens einer Untergrundzone, welche von einem Bohrloch penetriert wird, umfassen grundsätzlich die folgenden Stufen: das Formen eines aufgeschäumten Zementschlammes der vorliegenden Erfindung, das Einpumpen des aufgeschäumten Zementschlammes durch das Bohrloch hindurch in die Untergrundzone, die zementiert werden soll, und das darauffolgende Aushärten des aufgeschäumten Zementschlammes in eine harte, undurchlässige Masse innerhalb derselben.

[0025] Zum besseren Verständnis dieser verbesserten Zementschlamme, der Zuschlagstoffe und der Methoden der vorliegenden Erfindung beziehen wir uns nun hierfolgend auf die folgenden Beispiele:

Beispiel 1

[0026] Testproben von aufgeschäumten Zementschlammen, welche aus Portland-Zement der Klasse G sowohl wie aus Frischwasser oder Salzwasser und Luft bestehen, wurden zunächst vorbereitet. Für jede Testprobe wurde mit Hilfe eines Mischgerätes zunächst ein nicht aufgeschäumter Zementschlamm vorbereitet. Vorbestimmte Mengen des resultierenden Schlammes wurden dann in Mischbecher mit feststehenden Volumen platziert, welche für das Empfangen einer Montage mit übereinander angeordneten Flügeln adaptiert wurden. Der Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung für das Stabilisieren und Aufschäumen einer Zementkomposition wurde dann zu einigen der Testproben hinzugefügt, und zwei Zuschlagstoffe gemäß des aktuellen Standes der Technik, welche aus Mischungen von Schaumbildungsmitteln und Schaumstabilisierern bestanden, wurden den anderen Proben hinzugefügt.

[0027] Der Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung bestand hier zu 63.3 Anteilen des Gesamtgewichts aus einem oberflächenaktiven ethoxylierten Hexanoethersulfat, zu 31.7 Anteilen des Gesamtgewichts aus einem oberflächenaktiven Cocoyl-Amidopropylbetain, und zu 5 Anteilen des Gesamtgewichts aus einem oberflächenaktiven Cocoyl-Amidopropyldimethylaminoxid. Der erste Zuschlagstoff gemäß des aktuellen Standes der

Technik mit der Bezeichnung "Mischung A gemäß dem aktuellen Stand der Technik" bestand aus einer Mischung von 2 Anteilen des Gesamtgewichts eines oberflächenaktiven Alphaolefinsulfonates, und aus 1 Anteil des Gesamtgewichts eines oberflächenaktiven Cocoyl-Amidopropylbetains. Der zweite Zuschlagstoff gemäß dem aktuellen Standes der Technik mit der Bezeichnung "Mischung B gemäß dem aktuellen Stand der Technik" bestand aus einer Mischung von 2 Anteilen des Gesamtgewichts eines oberflächenaktiven ethoxylierten Hexanolethersulfates, und aus 1 Anteil des Gesamtgewichts eines oberflächenaktiven Cocoyl-Amidopropylbetains. Nach Hinzufügen des Zuschlagstoffs der vorliegenden Erfindung sowohl wie den Zuschlagstoffen gemäß dem aktuellen Stand der Technik zu den in den Bechern enthaltenen Testproben wurde der Inhalt jeweils bei hoher Geschwindigkeit gemischt. Dieses Hochgeschwindigkeitsmischen mit Hilfe der übereinander angeordneten Flügel verursachte ein Aufschäumen eines jeden Schlamms mit Luft. Die Dichte der nicht aufgeschäumten Zementschlamm, die Dichte der aufgeschäumten Zementschlamm, die Menge der aufschäumenden und stabilisierenden Zuschlagstoffe in Kombination mit den Zementschlammen, die für das Erreichen eines stabilen Schaums innerhalb von 10 Sekunden oder weniger erforderlich waren, und die Mengen von Salz (Natriumchlorid), welche zu dem Wasser hinzugefügt wurden, um den jeweiligen Zementschlamm zu formen, sind weiter unten in Tabelle I aufgeführt.

[0028] Die aufgeschäumten Testproben wurden dann 24 Stunden lang bei 140°F (60°C) unter atmosphärischem Druck ausgehärtet, wonach sie einem kompressiven Druck ausgesetzt wurden. Danach wurden Verdickungszeittests gemäß der in der weiter oben schon erwähnten API-Spezifikation 10 aufgeführten Verfahren durchgeführt. Die Resultate dieser Tests sind auch in Tabelle I aufgeführt.

TABELLE I
Mit verschiedenen oberflächenaktiven Mischungen aufgeschäumte Portland-Zementschlamm

Schlamm Nr.	angewendete oberflächenaktive Mischung	nicht aufgeschäumter Zementschlamm, Dichte, lb/Gal ⁴	Aufgeschäumter Zementschlamm, Dichte, lb/Gal ⁴	Menge von angewendeter oberflächenaktiver Mischung, % des Vol. von Wasser	Zeit erforderlich für das Formen eines stabilen Schaums, Sek.	Menge von angewendetem Natriumchlorid in Wasser, % des Gesamtgewichts von Wasser	24-Stunden kompressive Stärke bei 140°F (60°C), psi	Verdickungszeit bei 140°F (60°C), Std:Min
1	vorliegende Erfindung ¹	15.8 (1893)	11.2 (1342)	2	<10	0	1103	3:05
2	vorliegende Erfindung ¹	15.95 (1911)	11 (1318)	2	<10	5	900	-
3	vorliegende Erfindung ¹	16.2 (1941)	11 (1318)	2	10	10	1220	-
4	vorliegende Erfindung ¹	16.59 (1988)	11.5 (1378)	2	10	18	1013	-
5	vorliegende Erfindung ¹	17.51 (2098)	11.2 (1342)	2	10	37	625	5:45
6	Misch. A / Stand der Technik ²	15.8 (1893)	11.2 (1342)	2.5	10	0	505	3:00
7	Misch. A / Stand der Technik ²	15.95 (1911)	11 (1318)	2.5	10	5	710	-
8	Misch. A / Stand der Technik ²	16.2 (1941)	11 (1318)	2.5	10	10	725	-
9	Misch. A / Stand der Technik ²	16.59 (1988)	11.5 (1378)	2.5	10	18	780	3:15
10	Misch. A / Stand der Technik ²	17.51 (2098)	11.2 (1342)	2.5	10	37	460	-
11	Misch. B / Stand der Technik ³	15.8 (1893)	11.2 (1342)	2.5	10	0	759	2:45
12	Misch. B / Stand der Technik ³	15.95 (1911)	11 (1318)	2.5	10	5	1328	-13
13	Misch. B / Stand der Technik ³	16.2 (1941)	11 (1318)	2.5	10	10	1123	2:45
14	Misch. B / Stand der Technik ³	16.59 (1988)	11.5 (1378)	2.5	10	18	1081	3:30
15	Misch. B / Stand der Technik ³	17.51 (2098)	11.2 (1342)	2.5	10	37	581	6:15

¹ 19 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Alkoholethersulfat, 9.5 Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain, und 1.5

Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Armidopropylidimethylaminoxid

² 2 Anteile des Gesamtgewichts von Alphaolefinsulfonat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain

³ 2 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Hexanolethersulfat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain

⁴ Zahlen in Klammern repräsentieren kg/m³

[0029] Es ist aus Tabelle I eindeutig ersichtlich, dass die oberflächenaktive Mischung der vorliegenden Erfindung innerhalb von 10 Sekunden oder weniger bei niedrigeren Konzentrationen als den Konzentrationen, welche für Mischungen nach dem aktuellen Stand der Technik verwendet werden, welche innerhalb von 10 Se-

kunden stabile aufgeschäumte Zementschlamm produzieren, einen stabilen Zementschlamm produzierte. Es ist allgemein akzeptiert, dass ein Zuschlagstoff unter Feldbedingungen vor Ort nicht akzeptabel sein wird, wenn ein Schaumbildungs- und Stabilisierungszuschlagstoff im Labor mehr als 10 Sekunden benötigt, um einen stabilen Schaum zu produzieren. Die kompressive Stärke des ausgehärteten aufgeschäumten Zementschlammes mit dem Zuschlagstoff der vorliegenden Erfindung erwies sich weiter allgemein als besser als die kompressiven Stärken der ausgehärteten aufgeschäumten Zementschlamm, welche Zuschlagstoffe gemäß dem aktuellen Stand der Technik enthielten. Die Gegenwart von Salz in dem Zementschlamm-Mischwasser beeinflusst die Leistung der oberflächenaktiven Mischung der vorliegenden Erfindung ausserdem auf keinerlei Art und Weise.

Beispiel 2

[0030] Das weiter oben unter Bezugnahme auf Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde hier wiederholt, wobei jedoch anstelle der Standardgröße der Partikel des Portland-Zements ein Portland-Zement mit einer ultrafeinen Partikelgröße verwendet wurde. Dieser Zement mit der ultrafeinen Partikelgröße, welcher kommerziell von Halliburton Energy Services in Duncan, Oklahoma unter dem Markennamen "MICRO MATRIX" erhältlich ist, verfügt über eine durchschnittliche Partikelgröße von ungefähr 7.5 Mikron. Die Resultate dieser Tests sind weiter unten in Tabelle II aufgeführt.

TABELLE II
Mit verschiedenen oberflächenaktiven Mischungen aufgeschäumte ultrafeine Zementschlamm

Schlamm Nr.	angewendete oberflächenaktive Mischung	nicht aufgeschäumter Zementschlamm, Dichte, lb/Gal ⁴	aufgeschäumter Zement-schlamm, Dichte, lb/Gal ⁴	Menge angewendeter oberflächen-aktiver Mischung, % des Vol. von Wasser	Zeit erforderlich für das Formen eines stabilen Schaums, Sek.	Menge von angewendetem Natriumchlorid in Wasser, % des Gesamt-gewichts von Wasser	24-Stunden kompressive Stärke bei 140°F (60°C), psi	Verdickungszeit bei 140°F (60°C), Std:Min
16	vorliegende Erfindung ¹	12.03 (1441)	10 (1198)	1	<10	0	835	1:00
17	vorliegende Erfindung ²	12.26 (1469)	10 (1198)	1	<10	5	830	-
18	vorliegende Erfindung ¹	12.58 (1507)	10 (1198)	1	10	10	820	-
19	vorliegende Erfindung ¹	13.09 (1569)	10 (1198)	1.5	10	18	720	0:50
20	vorliegende Erfindung	14.32 (1716)	10 (1198)	2.5	10	37	619	-
21	Misch. A / Stand der Technik ²	12.03 (1441)	10 (1198)	2.5	10	0	467	1:00
22	Misch. A / Stand der Technik ²	12.26 (1469)	10 (1198)	2.5	10	5	312	-
23	Misch. A / Stand der Technik ²	12.58 (1507)	10 (1198)	2.5	10	10	819	-
24	Misch. A / Stand der Technik ²	13.09 (1569)	10 (1198)	2.5	10	18	634	-
25	Misch. A / Stand der Technik ²	14.32 (1716)	10 (1198)	2.5	20	37	564	0:45
26	Misch. B / Stand der Technik ³	12.03 (1469)	10 (1198)	2.5	10	0	795	1:00
27	Misch. B / Stand der Technik ³	12.26 (1469)	10 (1198)	2.5	10	5	946	-
28	Misch. B / Stand der Technik ³	12.58 (1507)	10 (1198)	2.5	10	10	875	0:43
29	Misch. B / Stand der Technik ³	13.09 (1569)	10 (1198)	2.5	10	18	852	-
30	Misch. B / Stand der Technik ³	14.32 (1716)	10 (1198)	2.5	15	37	839	0:48

¹ 19 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Alkoholethersulfat, 9.5 Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain, und 1.5

Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropyl-dimethylaminoxid

² 2 Anteile des Gesamtgewichts von Alphaolefinsulfonat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain

³ 2 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Hexanolethersulfat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain.

⁴ Zahlen in Klammern repräsentieren kg/m³

[0031] Es ist aus Tabelle II eindeutig ersichtlich, dass die oberflächenaktive Mischung der vorliegenden Erfindung innerhalb von 10 Sekunden oder weniger bei niedrigeren Konzentrationen als den Konzentrationen, welche für oberflächenaktive Mischungen nach dem aktuellen Stand der Technik verwendet werden, einen stabilen Zementschlamm produzierte. Die Gegenwart von Salz in dem Zementschlamm-Mischwasser beeinflusst die Leistung der oberflächenaktiven Mischung der vorliegenden Erfindung ausserdem auf keinerlei Art und Weise.

Beispiel 3

[0032] Die weiter oben unter Bezugnahme auf Beispiel 1 beschriebenen Tests und Verfahren wurden hier wiederholt, wobei jedoch anstelle des Portland-Zements ein Hüttenzement verwendet wurde. Die Resultate dieser Tests sind weiter unten in Tabelle III aufgeführt.

TABELLE III
Mit verschiedenen oberflächenaktiven Mischungen aufgeschäumte Hüttenzementschlamm

Schlamm Nr.	angewendete oberflächenaktive Mischung	nicht aufgeschäumter Zement-schlamm, Dichte, lb/Gal ⁴	aufgeschäumter Zement-schlamm, Dichte, lb/Gal ⁴	Menge angewendeter oberflächenaktiver Mischung, % des Vol. von Wasser	Zeit erforderlich für das Formen eines stabilen Schaums, Sek.	Menge von angewendetem Natriumchlorid in Wasser, % des Gesamt-gewichts von Wasser	24-Stunden kompressive Stärke bei 140°F (60°C), psi	Verdickungszeit bei 140°F (60°C), Std:Min
31	vorliegende Erfindung ¹	15.03 (1801)	12 (1438)	2	<10	0	2250	1:20
32	vorliegende Erfindung ¹	15.18 (1819)	12 (1438)	2	10	5	-	-
33	vorliegende Erfindung ¹	15.42 (1848)	12 (1438)	2	10	10	-	-
34	vorliegende Erfindung ¹	15.80 (1893)	12 (1438)	2	10	18	-	-
35	vorliegende Erfindung ¹	16.71 (2002)	12 (1438)	3.5	10	37	1588	0:40
36	Misch. A / Stand der Technik ²	15.03 (1801)	12 (1438)	3.5	-----	schäumte nicht	-----	-----
37	Misch. A / Stand der Technik ²	15.18 (1819)	12 (1438)	3.5	-----	schäumte nicht	-----	-----
38	Misch. A / Stand der Technik ²	15.42 (1848)	12 (1438)	3.5	-----	schäumte nicht	-----	-----
39	Misch. A / Stand der Technik ²	15.80 (1893)	12 (1438)	3.5	-----	schäumte nicht	-----	-----
40	Misch. A / Stand der Technik ²	16.71 (2002)	12 (1438)	3.5	-----	schäumte nicht	-----	-----
41	Misch. B / Stand der Technik ³	15.03 (1801)	12 (1438)	3.5	10	0	1715	1:15
42	Misch. B / Stand der Technik ³	15.18 (1819)	12 (1438)	3.5	10	5	2340	-
43	Misch. B / Stand der Technik ³	15.42 (1848)	12 (1438)	3.5	10	10	1597	-
44	Misch. B / Stand der Technik ³	15.80 (1893)	12 (1438)	3.5	20	18	1692	-
45	Misch. B / Stand der Technik ³	16.71 (2002)	12 (1438)	3.5	30	37	1338	0:37

¹ 19 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Alkoholethersulfat, 9.5 Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain, und 1.5

Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropyl-dimethylaminoxid

² 2 Anteile des Gesamtgewichts von Alphaolefinsulfonat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain

³ 2 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Hexanolethersulfat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain

⁴ Zahlen in Klammern repräsentieren kg/m³

[0033] Es ist auch aus Tabelle III wieder eindeutig ersichtlich, dass die oberflächenaktive Mischung der vorliegenden Erfindung bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen als den Konzentrationen der oberflächenaktiven Mischungen nach dem aktuellen Stand der Technik innerhalb von 10 Sekunden oder weniger einen sta-

bilen Schaum produzierte.

Beispiel 4

[0034] Die weiter oben unter Bezugnahme auf Beispiel 1 beschriebenen Tests und Verfahren wurden hier wiederholt, wobei die oberflächenaktiven Mischungen hier jedoch zu Zementschlammen mit einer besonders niedrigen Temperatur hinzugefügt wurden, welche aus einem Portland-Zement der Klasse A mit standardgemäßer Partikelgröße bestand, welcher mit dem unter Beispiel 2 weiter oben schon beschriebenen Portland-Zement mit der ultrafeinen Partikelgröße in einer Menge von 18% des Gesamtgewichts von ultrafeinem Zement gemischt wurde, wobei dieselbe Mischung weiter 2% des Gesamtgewichts der Zementmischung von Kalziumchlorid, 0.055% des Gesamtgewichts der Zementmischung von trockenen, freifliessenden Zuschlagstoffen, und eine ausreichend große Menge von Meereswasser für das Formen von Zementschlammen mit einer Dichte beinhaltete, welche weiter unten in Tabelle IV aufgeführt ist. Auch die Resultate dieser Tests sind weiter unten in Tabelle IV aufgeführt.

TABELLE IV
Mit verschiedenen oberflächenaktiven Mischungen bei niedriger Temperatur aufgeschäumte Zementschlamme

Schlamm Nr.	angewendete oberflächenaktive Mischung	nicht aufgeschäumter Zementschlamm, Dichte, lb/Gal ⁴	aufgeschäumter Zement, Dichte, lb/Gal ⁴	Menge angewendeter oberflächenaktiver Mischung, % des Vol. von Wasser	Zeit erforderlich für das Formen eines stabilen Schaums, Sek.	24-Stunden kompressive Stärke bei 140°F (60°C), psi	Verdickungszeit bei 140°F (60°C), Std.:Min
46	Misch. B / Stand der Technik ³	15.17 (1818)	12 (1438)	2.25	10	348	4:03
47	Misch. A / Stand der Technik ²	15.17 (1818)	12 (1438)	1	10	345	2:45
48	vorliegende Erfindung ¹	15.24 (1826)	12 (1438)	1	<10	381	4:00

- 1 19 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Alkoholethersulfat, 9,5 Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain, und 1,5 Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylidimethylaminoxid
- 2 2 Anteile des Gesamtgewichts von Alphaolefinsulfonat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain
- 3 2 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Hexanoethersulfat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain
- 4 Zahlen in Klammern repräsentieren kg/m³

[0035] Es ist auch aus Tabelle IV wieder eindeutig ersichtlich, dass die oberflächenaktive Mischung der vorliegenden Erfindung bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen als den Konzentrationen der oberflächenaktiven Mischungen nach dem aktuellen Stand der Technik einen stabilen Schaum produzierte.

Beispiel 5

[0036] Eine Reihe der gemäß unter Beispiel 1 weiter oben schon eingehender beschriebenen Verfahren geformten aufgeschäumten Zementschlammte wurde dann gemäß der in der weiter oben schon erwähnten ARI-Spezifikation 10 aufgeführten Verfahren mit Bezug auf ihre rheologischen Eigenschaften getestet. Die Resultate dieser Tests sind weiter unten in Tabelle V aufgeführt.

TABELLE V
Rheologische Eigenschaften von aufgeschäumten Zementschlammen

Schlamm Nr.	angewendete oberflächenaktive Mischung	Viskosität bei Zimmertemperatur, cp					
		600 upm	300 upm	200 upm	100 upm	6 upm	3 upm
1	vorliegende Erfindung ¹	118	75	63	50	21	14
3	vorliegende Erfindung ¹	90	54	42	35	18	15
8	Misch. A / Stand der Technik ²	78	48	36	26	13	12
10	Misch. A / Stand der Technik ²	78	50	42	32	17	14
11	Misch. B / Stand der Technik ³	150	88	80	68	24	18
16	vorliegende Erfindung ¹	6	54	48	40	24	20
18	vorliegende Erfindung ¹	75	56	51	40	25	21
23	Misch. A / Stand der Technik ²	76	44	35	26	14	12
28	Misch. B / Stand der Technik ³	79	53	42	35	20	16
33	vorliegende Erfindung ¹	69	54	47	38	24	20
43	Misch. B / Stand der Technik ³	68	55	49	40	25	22

¹ 19 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Alkoholethersulfat, 9,5 Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain, und 1,5 Anteile des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylidimethylaminoxid

² 2 Anteile des Gesamtgewichts von Alphaolefinsulfonat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain

³ 2 Anteile des Gesamtgewichts von ethoxyliertem Hexanolethersulfat, und 1 Anteil des Gesamtgewichts von Cocoyl-Amidopropylbetain

[0037] Es ist aus Tabelle V eindeutig ersichtlich, dass der aufgeschäumte Zementschlamm, welcher die oberflächenaktive Mischung der vorliegenden Erfindung beinhaltet, anscheinend über niedrige Viskositäten verfügt, welches andeutet, dass die Platzierung solcher aufgeschäumten Zementschlamme in Untergrundformationen

nicht in einem Abbruch der Formation aufgrund von hohen, derselben auferlegten Pumpdrucken resultieren wird.

Beispiel 6

[0038] Portland-Zementschlamm der Klasse G, welche mit Frischwasser geformt wurden und über Dichten von 15.9 Pfund pro Gallone (1905 kg/m^3) verfügen, wurden mit Hilfe der oberflächenaktiven Mischung der vorliegenden Erfindung auf Dichten von 11 Pfund pro Gallone (1318 kg/m^3) aufgeschäumt, wobei die oberflächenaktiven Mischungen zu diesem Zweck wie bei Beispiel 1 weiter oben als Mischung A nach dem aktuellen Stand der Technik sowohl wie als Mischung B nach dem aktuellen Stand der Technik ausgewiesen wurden. Die Schaumschlamm wurden dann bei 140°F (60°C) 72 Stunden lang ausgehärtet. Die drei ausgehärteten aufgeschäumten Zementschlamm wurden daraufhin mit Hilfe eines elektronischen Scanner-Mikroskops und einer Vergrößerung von 60x fotografiert. Die Aufnahme des ausgehärteten aufgeschäumten Zementschlamm mit der oberflächenaktiven Mischung der vorliegenden Erfindung wird in **Fig. 1** geoffenbart. Der ausgehärtete aufgeschäumte Zementschlamm mit der oberflächenaktiven Mischung, die als Mischung A nach dem aktuellen Stand der Technik identifiziert wurde, ist in **Fig. 2** geoffenbart. Der ausgehärtete aufgeschäumte Zementschlamm mit der oberflächenaktiven Mischung, die als Mischung B nach dem aktuellen Stand der Technik identifiziert wurde, ist in **Fig. 3** geoffenbart.

[0039] Es ist dem Fachmann allgemein bekannt, dass nicht stabile aufgeschäumte Zementschlamm in einer Struktur von Poren resultieren, welche nicht sphärisch und miteinander verbunden sind. Dieses Phänomen tritt auf, während der Zement aushärtet, und es wird durch das Platzen nicht stabiler Gasblasen verursacht, was wiederum in einer Koaleszenz und der Formation von größeren Gasblasen resultiert. Solche nicht stabilen aufgeschäumten Zementschlamm härten deshalb zu schwammigen Massen mit niedrigeren kompressiven Stärken, höheren Durchlässigkeiten, und schlechteren Verbundeigenschaften aus. Stabile Schaumzementstrukturen weisen jedoch sphärische, diskrete und nicht miteinander verbundenen Struktur von Poren innerhalb einer gut definierten Zementmatrize auf. Stabile Schäume verfügen ausserdem über einheitliche Blasenseiten.

[0040] Eine Überprüfung der **Fig. 1-3** zeigt, dass der ausgehärtete aufgeschäumte Zementschlamm mit der oberflächenaktiven Mischung der vorliegenden Erfindung (**Fig. 1**) über beinahe sphärische Blasen verfügt, welche durch ziemlich dicke Schichten getrennt sind. Dies deutet an, dass dieser aufgeschäumte Zementschlamm stabil war. Im Vergleich dazu weisen die in **Fig. 2** und **3** geoffenbarten ausgehärteten aufgeschäumten Zementschlamm mit der oberflächenaktiven Mischung A nach dem aktuellen Stand der Technik sowohl wie der oberflächenaktiven Mischung B nach dem aktuellen Stand der Technik jeweils miteinander verbundene, nicht sphärische Porenstrukturen auf, welche andeuten, dass diese aufgeschäumten Zementschlamm nicht stabil waren.

Patentansprüche

1. Ein Zuschlagstoff für das Aufschäumen und das Stabilisieren eines Zementschlamm, welcher Frischwasser oder Salzwasser beinhaltet, wobei der vorgenannte Zuschlagstoff das Folgende umfasst: zwischen 60 und 64 Anteile des Gesamtgewichts eines oberflächenaktiven, ethoxylierten Alkoholethersulfats mit der folgenden Formel: $\text{H}(\text{CH}_2)_a(\text{OC}_2\text{H}_4)_b\text{OSO}_3\text{NH}_4^+$ wobei a einen Integer zwischen 6 bis 10 repräsentiert, und wobei b einen Integer zwischen 3 und 10 repräsentiert; zwischen 30 und 33 Anteile des Gesamtgewichts eines alkylen oder alkenen oberflächenaktiven Amidopropylbetains mit der folgenden Formel: $\text{R-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ wobei R eine Decyl-, Cocoyl-, Lauryl-, Cetyl-, oder eine Oleylgruppe repräsentiert; und zwischen 3 und 10 Anteile des Gesamtgewichts eines oberflächenaktiven alkylen oder alkenen Amidopropyldimethylaminoxid mit der folgenden Formel: $\text{R-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$ wobei R eine Decyl-, Cocoyl-, Lauryl-, Cetyl-, oder eine Oleylgruppe repräsentiert.

2. Ein Zuschlagstoff nach Anspruch 1, bei welchem "a" in der vorgenannten Formel des vorgenannten oberflächenaktiven ethoxylierten Alkoholethersulfats innerhalb eines Bereichs von 6 bis 8 liegt, und wobei das vorgenannte oberflächenaktive Mittel in einer Menge von ungefähr 63.3 Anteilen des Gesamtgewichts in dem vorgenannten Zuschlagstoff vorhanden ist.

3. Ein Zuschlagstoff nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem "R" in der vorgenannten Formel des vorgenannten oberflächenaktiven alkylen oder alkenen Amidopropylbetain aus einem Cocoyl besteht, und wobei das vorgenannte oberflächenaktive Mittel in einer Menge von ungefähr 31.7 Anteilen des Gesamtgewichts in dem vorgenannten Zuschlagstoff vorhanden ist.

4. Ein Zuschlagstoff nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei welchem "R" in der vorgenannten Formel des vorgenannten oberflächenaktiven alkylen oder alkenen Amidopropylaminoxid aus Cocoyl besteht, und wobei das

vorgenannte oberflächenaktive Mittel in einer Menge von ungefähr 5 Anteilen des Gesamtgewichts in dem vorgenannten Zuschlagstoff vorhanden ist.

5. Ein Zuschlagstoff nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, welcher weiter Wasser in einer solchen Menge umfasst, die für das Lösen der vorgenannten oberflächenaktiven Mittel ausreicht.

6. Ein aufgeschäumter Zementschlamm für das Zementieren eines Bohrlochs, welcher das Folgende beinhaltet: einen hydraulischen Zement; eine ausreichende Menge von Wasser für das Formen eines pumpbaren Schlamms; eine ausreichende Menge von Gas für das Formen eines Schaums; und eine effektive Menge eines Zuschlagstoffs gemäß einer der obigen Ansprüche 1 bis 5.

7. Ein Schlamm nach Anspruch 6, bei welchem der vorgenannte hydraulische Zement aus einem Portland-Zement, Hüttenzement, Possolana-Zement, Gipszement, einem Zement mit einem hohen Aluminagehalt, einem Quartszement, oder aus einem Zement mit einem hohen Alkaligrad besteht.

8. Ein Schlamm nach Anspruch 6 oder 7, bei welchem das vorgenannte Wasser aus Frischwasser, oder aus einer ungesättigten oder einer gesättigten wässrigen Salzlösung besteht.

9. Ein Schlamm nach Anspruch 6, 7 oder 8, bei welchem das vorgenannte Wasser in einer Menge von 38% bis 56% des Gesamtgewichts des darin enthaltenen hydraulischen Zements vorhanden ist.

10. Ein Schlamm nach Anspruch 6, 7, 8 oder 9, bei welchem das vorgenannte Gas aus Luft oder Stickstoff besteht.

11. Ein Schlamm nach Anspruch 6, 7, 8, 9 oder 10, bei welchem das vorgenannte Gas in einer Menge von 50% bis 80% des Volumens des vorgenannten Zementschlammes vorhanden ist.

12. Eine Methode für das Zementieren einer Untergrundzone, welche von einem Bohrloch penetriert wird, wobei dieselbe Methode das Platzieren eines aufgeschäumten Zementschlammes gemäß einer der obigen Ansprüche 6 bis 11 in die vorgenannte Untergrundzone durch das vorgenannte Bohrloch hindurch umfasst; und das Aushärten des vorgenannten aufgeschäumten Zementschlammes zu einer harten, undurchlässigen Masse.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

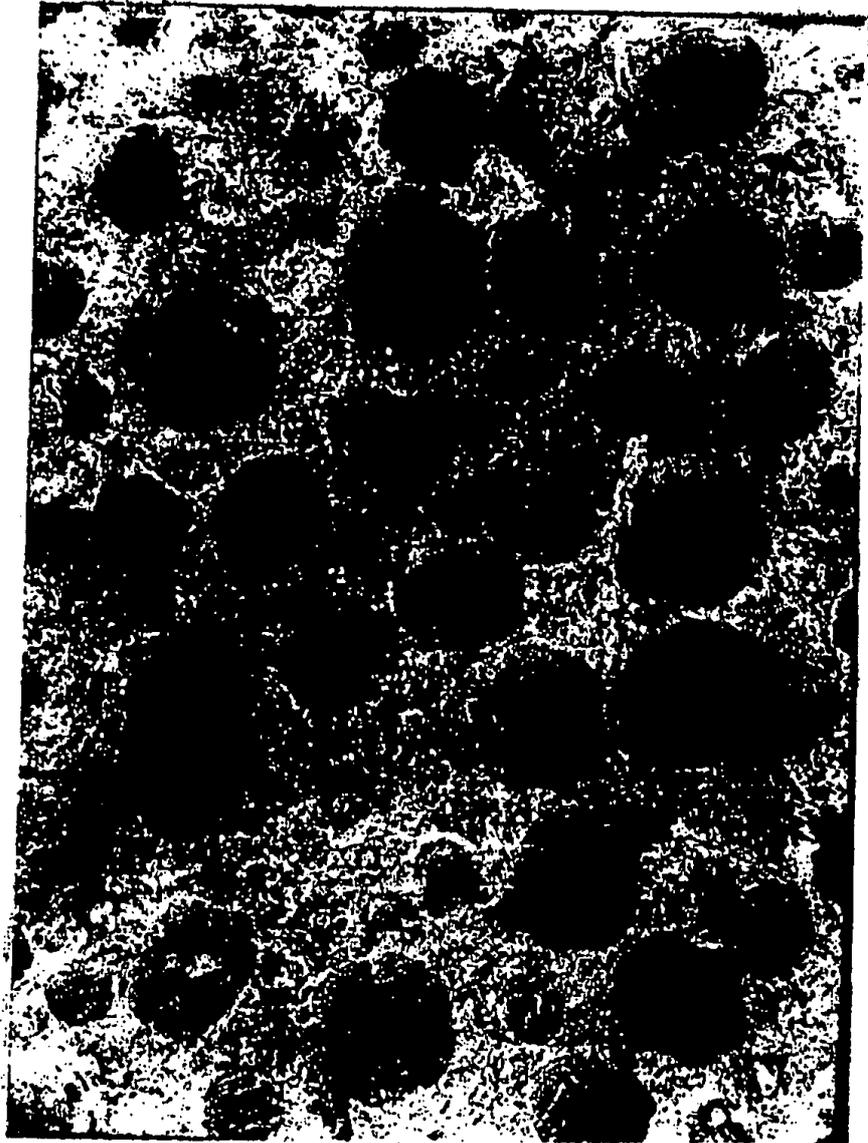


FIG. 1

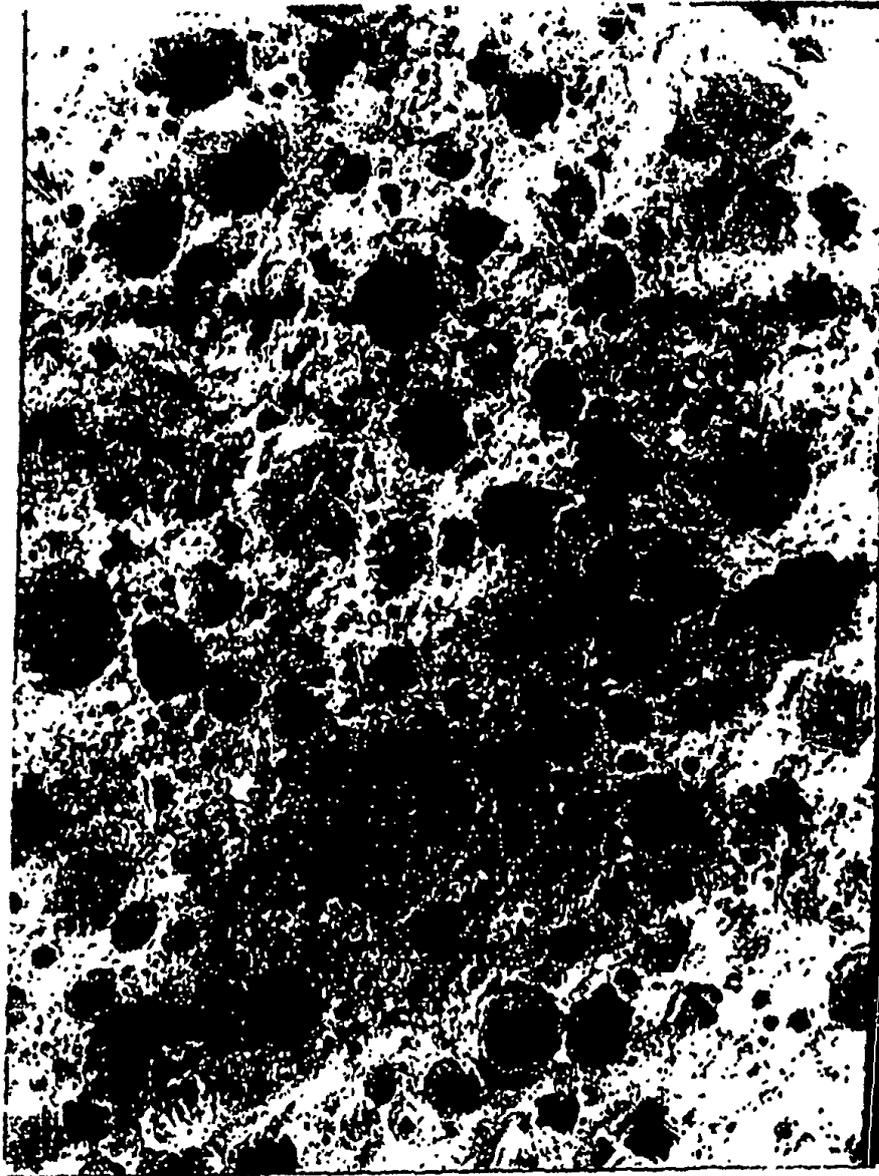


FIG. 2



FIG. 3